

FAMAF

TESIS DE DOCTORADO

---

# Agregados moleculares de Pre-Nucleación en la Atmósfera

---

*Autor:*  
Paolo SEBASTIANELLI

*Director:*  
Dr. Rodolfo G. PEREYRA



*Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación como parte de los requerimientos para la obtención del grado de Doctor en Física*

*de la*

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA  
Grupo de Física de la Atmósfera



*Agregados moleculares de Pre-Nucleación en la Atmósfera se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional.*

©FaMAF – UNC 2020

*«Che cosa é il silenzio fratello? Un gran casino nella testa.»*

Elvio Sebastianelli

FaMAF

# Resumen

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación  
Grupo de Física de la Atmósfera

Doctor en Física

## Agregados moleculares de Pre-Nucleación en la Atmósfera

por Paolo SEBASTIANELLI

Los mecanismos de formación de partículas atmosféricas desde la fase gaseosa todavía no han sido descriptos de forma satisfactoria. Dado el tamaño mínimo que los distingue y la consecuente inaccesibilidad experimental, los agregados de pocas moléculas, que anteceden a los procesos de nucleación y crecimiento, vienen principalmente estudiados desde el punto de vista teórico computacional. En este contexto de investigación se ha registrado una falta de sistematización de los resultados. Por esta razón, en primer lugar, se ha realizado un estudio sistemático de agregados bimoleculares compuestos por uno de los más importantes agentes atmosféricos nucleantes, el ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y otros tipos de moléculas, llamadas *partners* (AY), de relevancia en la físico-química atmosférica.

Las moléculas que constituyen estos sistemas moleculares interactúan entre sí a través enlaces de tipo no covalente, principalmente por medio de puentes de hidrógeno. De forma sistemática han sido modificadas las estructuras de las moléculas AY con el fin de estudiar las variaciones de los parámetros físicos como la energía de interacción (*binding*) o la termoquímica de asociación. Los resultados logrados, aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), han mostrado que los Orbitales Moleculares de Frontera (FMOs) juegan un papel muy importante antes y después de la formación de los agregados moleculares.

Sobre la base de los resultados obtenidos en la primera fase de estudio se ha creado un método de investigación fundamentado en el estudio de los orbitales de frontera HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) inter e intramoleculares, llamado método DOHL (proveniente de los términos Delta-Orbital-HOMO-LUMO). Este método tiene la ventaja de muestrear las configuraciones moleculares iniciales de cálculo sobre la base de un criterio de tipo no estadístico y esto lleva de manera más eficiente al descubrimiento de los mínimos de energía sobre la Superficie de Energía Potencial (PES). La aplicación de DOHL sobre agregados moleculares de tres moléculas ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{AY} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ha permitido reproducir los resultados ya brindados en la bibliografía y el estudio de nuevos sistemas de interés.

Finalmente se ha aplicado el método ideado a una tipología de agregados moleculares que son muy importantes en la ciencia en general y que complementan los estudios que los investigadores de Física de la Atmósfera han producido en contextos específicos de investigación. Ellos son los agregados moleculares formados por sólo moléculas de agua  $(\text{H}_2\text{O})_n$  con  $n \leq 6$ . Los resultados han demostrado que DOHL permite encontrar las geometrías de mínimo global rápidamente y que se pueden detectar caminos de agregación molecular, todavía no investigados, que hay que tener en cuenta en los estudios de nucleación homogénea de agua.

# Abstract

The formation mechanisms of atmospheric molecular clusters, from the gas phase, are still an opened field of investigation. In fact, these processes are principally characterized by computational simulations since their minimum size prevent any experimental measure to be carried out. In this computational context, however, a lack of a systematized process of result analysis has been registered.

For this reason, a systematic study of bimolecular systems was performed computationally as the first step of this investigation. The systems were formed by sulfuric acid (AS), which is one of the most important nucleating agents in the atmosphere, and partner molecules (AY) of relevance to atmospheric science. Non-covalent interactions characterize these kinds of molecular clusters, firstly hydrogen bonds. In order to study the thermochemical behaviours and the physics parameters variations, such as the binding energies, the AY structures were modified applying a systematic criterium. The results obtained applying the Density Functional Theory (DFT) showed that the Frontier Molecular Orbitals of the cluster's components play a very important role before and after the association processes occur.

Based on this evidence, a new research method was developed. The method has been called DOHL (*Delta Orbital HOMO LUMO*) as it is based on two of the Molecular Orbitals that the systems have: the HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and the LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). The advantage is that this method samples the Potential Energy Surface (PES) according to a non-statistics approach which leads to the global energy minimum structures more efficiently. The DOHL method was applied on the trimolecular systems  $AS \cdot AY \cdot H_2O$  in the second part of the investigation. The obtained equilibrium structures were compared with those accepted as the global minimum energy structures and the results showed that the DOHL can lead to the same conclusions.

Due to the scientific importance of water clusters, a small group of them was studied:  $(H_2O)_n$  with  $n \leq 6$ . As in the study of trimolecular systems the DOHL method showed its potentiality leading to the determination of the global minimum energy structures. Moreover, the use of this method has highlighted the importance of investigating other unexplored association's paths which could be of great significance to complement the description of the homogeneous nucleation of water.

## *Agradecimientos*

He intentado ya como diez veces escribir los agradecimientos, pero me resulta tan difícil hacerlo oportunamente.

Sé seguramente por donde iniciar.

Por mi familia.

Por mi esposa Lilián, mi luz. Gracias mi amor por estar, por aguantar, por suportarme (y soportame). Me perdonaste miles de faltas, y no sé si alcanzan estos agradecimientos para decirte lo valioso que fue tu apoyo. Gracias!!

Por mi hijo, Pedro, que por ser como es me llena el corazón de fuerza. Sigamos creciendo juntos querido hijo mio.

Estos logros no se obtienen sin el apoyo de quien nos ama y nos cuida.

Por eso quiero pasar a agradecer en primer lugar a mis padres, todos: mi papá Elia, que a la distancia y a su manera siempre me lleva en su corazón; mi bellos suegros Héctor y Sara (y todos sus amigos!!), tan amables y tan generosos. Gracias por haberme adoptado como un hijo. A mis cuñados Martín, Inés, Celina, Laura y a mis sobrinos Zacarías, Esteban, Elias, Abraham y Elena. Muchos momentos de felicidad juntos, gracias por el aguante.

Agradecer a los amigos es tan difícil, especialmente cuando te das cuenta de tener la fortuna de tener un gran número de bella gente alrededor.

Quiero agradecer a los amigos Argentinos, con los cuales he transcurrido los últimos 10 años. Gracias Dani por tu tiempo y por prestarme oído en todo momento. Gracias Hernán, por los km hechos juntos caminando y tu inmensa cordialidad, mi querido prof!. Gracias Juan Pablo (y a tu maravillosa familia), siempre presente y siempre tan considerado especialmente en estos últimos días en los cuales sacaste de la galera tiempo para mi. Gracias Nicolás y Belu, Daniela por las charlas y el apoyo en toda mi estadía cordobesa y no sólo. A los amigos "nuevos" que han tenido la fuerza de entrar en mi vida por la puerta principal, como Darío (y su bella familia) que inesperadamente me sacaba de casa para ir a tomar una cerveza en la noche santaroseña. A los amigos de siempre Susan y Carlitos (los quiero mucho!), Juan, Victor, Mauro y Moni, Sol, Noe, el Flaco, Damián y Adelina, Juan y Euge; si habrán escuchado mis palabras y aguantado mis caras! Gracias!

Voglio ringraziare, in Italiano, i miei amici lontani ma sempre così vicini: Valentina, Giorgio, Omar, il compare Francesco C. e il Francesco M., Giacomino, la mia amica volante Francesca (son solo più di 30 anni che ci conosciamo!), Angelo, Lella, Valeria e Antonio, Alessio e Alexandra, Gianluca, Piergiulio.

Después, pero solo en orden de escritura, están los hermanos en Cristo con los cuales se comparte la Unidad y se comunica de otra forma: Santiago, Ramiro, Mario, Javier, Ricardo y sus hermosas familias. El tiempo y las oraciones que me dedicaron fueron fundamentales. Mil gracias!

Quiero agradecer a todo el grupo de Física de la Atmósfera. En primer lugar aquellos que

me han dado la oportunidad de iniciar este camino: Rodolfo y Eldo. Gracias a mi director de tesis Rodolfo (Rolito!) por haberme acompañado con toda tu paciencia en este feliz trayecto! Por fin llegamos! Gracias Eldo por tus consejos.

Como no agradecer a todo el grupo: Charlie, Guille, Analía, Jose, Lau, Rodrigo, Melina y "*chi ne ha piú ne metta*" se dice en Italiano, por los mates, las charlas y la buena onda. Gracias a Marcelo y su ayuda.

Un Grazie de corazón a Antonio Russo, Jerome Vienne y Andrea Scagliarini. Sin ustedes todo esto hubiera sido mucho más difícil.

...y después miras atrás esperando que aparezca alguien que ya no está y que sabes que donde sea que ella esté, está orgullosa de ti. Al mismo tiempo piensas en tu hermano y a cuanto lo extrañas. Grazie fratello mio, grazie Elvio per tutto l'appoggio nei momenti difficili.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>II</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>IV</b>
<b>1. Agregados moleculares de pre-nucleación</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción . . . . .	1
1.2. Definición . . . . .	3
1.3. Estado del Arte . . . . .	3
1.4. Importancia del estudio de los mecanismos de formación de los agregados moleculares . . . . .	4
<b>2. Preguntas de investigación e Hipótesis</b>	<b>6</b>
2.1. Análisis Sistemático . . . . .	6
2.2. Descriptores físicos . . . . .	6
2.3. Caminos de asociación de agregados de agua . . . . .	7
<b>3. Marcos Metodológico y Teórico</b>	<b>8</b>
3.1. Análisis Sistemático . . . . .	8
3.1.1. Sistemas bimoleculares: Ácido sulfúrico como molécula <i>pivot</i> . . . . .	8
3.1.2. Elección de los sistemas moleculares . . . . .	8
3.1.3. Caracterización de los procesos de agregación y objetivos del análisis . . . . .	10
3.1.4. Sistemas Trimoleculares . . . . .	10
3.1.5. Agregados moleculares de agua . . . . .	12
3.2. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	12
3.2.1. Fundamentos . . . . .	12
3.2.2. Funcional, <i>basis set</i> y <i>softwares</i> utilizados . . . . .	14
3.2.3. Energía de <i>binding</i> y cantidades termoquímicas . . . . .	15
3.3. Orbitales Moleculares de Frontera (FMO): HOMO y LUMO . . . . .	16
3.3.1. Aplicación de la TD-DFT ( <i>Time-Dependent DFT</i> ) . . . . .	21
3.4. Análisis Atoms in Molecules (QTAIM) . . . . .	23
3.5. Construcción de un nuevo método de investigación: método DOHL . . . . .	25
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>27</b>
4.1. Sistemática Bimolecular . . . . .	27
4.1.1. Energía de <i>binding</i> ( $E_b$ ) . . . . .	28
4.1.2. Parámetros Geométricos . . . . .	29

4.1.3.	Termoquímica . . . . .	31
4.1.4.	Análisis AIM . . . . .	33
4.1.5.	Análisis de los Orbitales Moleculares (MO) . . . . .	37
4.1.6.	Desplazamiento de las frecuencias de <i>stretching</i> . . . . .	41
4.1.7.	Evidencias . . . . .	43
4.2.	Sistemas trimoleculares . . . . .	44
4.2.1.	Aplicación del método DOHL a los sistemas AS · AY · H <sub>2</sub> O . . . . .	44
4.2.2.	Descripción de los Orbitales de Frontera (FMO) . . . . .	44
4.2.2.1.	Moléculas aisladas . . . . .	44
4.2.2.2.	Sistemas bimoleculares . . . . .	48
4.2.2.3.	Agregados AS · AY · H <sub>2</sub> O . . . . .	54
4.2.2.4.	Consideraciones computacionales y evidencias investigativas	62
4.3.	Agregados moleculares de agua (Water Clusters) . . . . .	63
4.3.1.	Dímero de agua (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> . . . . .	64
4.4.	Trímero de agua (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . . . . .	66
4.5.	Tetrámero de agua (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> . . . . .	69
4.6.	Pentámero de agua (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> . . . . .	75
4.7.	Hexámero de agua (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> . . . . .	80
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>85</b>
<b>A.</b>	<b>Nucleación</b>	<b>89</b>
<b>B.</b>	<b>Coordenadas XYZ</b>	<b>92</b>
B.1.	Estructuras de <i>guess</i> y optimizadas . . . . .	92
<b>C.</b>	<b>Publicaciones</b>	<b>110</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>113</b>



# Índice de figuras

3.1. Ejemplo de interacción bimolecular AS · AY . . . . .	9
3.2. $\Delta G$ como función del camino de asociación . . . . .	11
3.3. Ecuación Salem-Klopman (SK): visualización de los conceptos . . . . .	18
3.4. Interacción <i>directa</i> . . . . .	20
3.5. Estabilización Energética . . . . .	21
3.6. Conceptualización del cálculo de energía del orbital LUMO . . . . .	23
3.7. <i>Atoms in Molecules</i> : ejemplo de la molécula de benceno . . . . .	24
3.8. Análisis QTAIM de un sistema AS · AY . . . . .	24
4.1. <i>Grafos</i> moleculares de los sistemas AS · AY . . . . .	28
4.2. Relación $E_b$ vs $A\#$ . . . . .	28
4.3. Relación $E_b$ vs $d_{HB}$ . . . . .	29
4.4. Tendencias de $\Delta G$ , $\Delta H$ , $T\Delta S$ para los sistemas AS · AY . . . . .	33
4.5. Relación $d_{HB}$ vs $\rho_{BCP_{HB}}$ . . . . .	36
4.6. Mapas de densidad electrónica sobre el plano HB . . . . .	36
4.7. Relación $\rho_{BCP_{HB}}$ vs $E_b$ . . . . .	37
4.8. Energías de los FMOs de moléculas aisladas . . . . .	38
4.9. Relación de $\rho_{BCP_{HB}}$ y $E_b$ con $\Delta E_{HL_{Inter}}$ . . . . .	39
4.10. Orbital LUMO del ácido sulfúrico . . . . .	40
4.11. Espectro IR calculado por la molécula AS . . . . .	41
4.12. Representación de los FMOs de las moléculas AY . . . . .	45
4.13. Estructuras de los sistemas AS · AY y H <sub>2</sub> O · AY . . . . .	48
4.14. Comparación AS · NH <sub>3</sub> vs AS · H <sub>2</sub> O . . . . .	50
4.15. Orbital LUMO de la molécula HF: cambio de fase sobre el enlace H-F . . . . .	50
4.16. Sistema AS · CH <sub>3</sub> SH: diferentes estructuras de <i>guess</i> . . . . .	51
4.17. Sistemas O1 y S1: comparación de tamaño atómico de A (S > O) y distancias $d_{HB}$ . . . . .	51
4.18. Sistemas S1: diferentes geometrías de equilibrio . . . . .	52
4.19. Sistemas N0 y P2: comparación del tamaño atómico de A y de las $d_{HB}$ . . . . .	53
4.20. FMOs de los sistemas bimoleculares . . . . .	54
4.21. Aplicación del método DOHL al caso CH <sub>3</sub> OH · AS . . . . .	56
4.22. Análisis de caminos de asociación posibles para obtener AS · H <sub>2</sub> O · NH <sub>3</sub> . . . . .	58
4.23. Importancia de la secuencias de asociación . . . . .	60
4.24. Comparación de estructuras por el caso AS · H <sub>2</sub> O · CH <sub>3</sub> OH . . . . .	61
4.25. Estructuras optimizadas de los sistemas trimoleculares. . . . .	62
4.26. Dímero: interacción HOMO/LUMO entre dos moléculas de agua . . . . .	64

4.27. Estructuras 2Cs del dímero de agua . . . . .	64
4.28. FMOs del dímero de agua . . . . .	65
4.29. Orbital molecular <i>extendido</i> para el caso $(\text{H}_2\text{O})_2$ . . . . .	65
4.30. Proceso $2\text{Cs}+\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	66
4.31. Estructura 3UUU . . . . .	67
4.32. Asociación en un único acto de tres moléculas de agua . . . . .	67
4.33. Diagrama de energía libre de Gibbs: formación del trímero . . . . .	68
4.34. Tendencias de las variaciones de energía libre de Gibbs con la temperatura . . . . .	69
4.35. FMOs de la estructura 3UUD . . . . .	70
4.36. Estructura 4Ci . . . . .	70
4.37. Proceso $3\text{UUD} + \text{H}_2\text{O}$ en punto extremo de la zona A . . . . .	71
4.38. Estructura 4S4 . . . . .	71
4.39. Diagrama de energía libres de Gibbs: formación del tetrámero . . . . .	72
4.40. ¿Se puede obtener la estructura 4S4 a partir de un proceso $2\text{Cs}+2\text{Cs}$ ? . . . . .	73
4.41. Corrida de simulación del proceso $2\text{Cs} + 2\text{Cs}$ . . . . .	73
4.42. Diagrama de energía libre de Gibbs: proceso $2\text{Cs}+2\text{Cs}$ . . . . .	74
4.43. Estructuras de mínimo extraída del artículo de Shields . . . . .	74
4.44. FMOs de los agregados que participan en la formación de los pentámeros de agua . . . . .	76
4.45. LUMO de la estructura 4S4 . . . . .	77
4.46. Proceso $4\text{S4} + \text{H}_2\text{O}$ en la esquina del tetrámero . . . . .	77
4.47. Formación de la estructura 5FR-B a desde $4\text{S4}+\text{H}_2\text{O}$ en zona 2 . . . . .	77
4.48. Proceso $4\text{S4} + \text{H}_2\text{O}$ en la zona 3: cuatro corridas de simulación . . . . .	78
4.49. Estructura 5CYC: obtención a través del proceso $2\text{Cs}+3\text{UUD}$ . . . . .	79
4.50. Estructura distorsionada del pentámero de agua . . . . .	79
4.51. FMOs de la estructura 5CYC . . . . .	81
4.52. Hexámero de agua: simulaciones efectuadas . . . . .	81
4.53. Proceso $2\text{Cs} + 4\text{S4}$ : obtención de la estructura 6CA. . . . .	82
4.54. Estructura 6PR . . . . .	82
4.55. Comparación de estructuras: 5FR-B contra 6PR. . . . .	83
4.56. Proceso $\text{H}_2\text{O} + 5\text{FR-B}$ : obtención de la estructura de mínimo global 6PR. . . . .	83
4.57. Comparación de resultados . . . . .	84
A.1. Crecimiento y evaporación de un agregado molecular . . . . .	89
A.2. Variación de la energía libre de Gibbs para el crecimiento de un agregado molecular de radio $r$ . . . . .	91

# Índice de Tablas

3.1. Valores obtenidos del análisis termoquímico (como de <i>output</i> del Gamess) . . .	16
3.2. Valores de la Energía de <i>Binding</i> y funciones termodinámicas asociadas a la formación de $(\text{H}_2\text{O})_2$ . . . . .	16
4.1. Agregados Bimoleculares AS · AY: etiquetas de identificación . . . . .	27
4.2. Parámetros Geométricos de los AS · AY . . . . .	30
4.3. Funciones Termodinámicas $\Delta G$ , $\Delta H$ , $T\Delta S$ . . . . .	32
4.4. Análisis AIM de los sistemas AS · AY . . . . .	34
4.5. Desplazamiento de las frecuencias de estiramiento de $\text{OH}_I$ y $\text{OH}_{II}$ . . . . .	42
4.6. Moléculas aisladas: Energías de los orbitales HOMO y LUMO . . . . .	46
4.7. Sistemas bimoleculares: Energética HOMO/LUMO y valores de $\Delta G$ . . . . .	49
4.8. Sistemas bimoleculares: determinación de las interacciones <i>directas</i> para llegar a AS · AY · $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	55
4.9. Asociaciones trimoleculares: Energética de formación . . . . .	57
4.10. Procesos de formación de $(\text{H}_2\text{O})_2$ y $(\text{H}_2\text{O})_3$ : energética de formación . . . . .	68
4.11. Proceso $3\text{UUUD} + \text{H}_2\text{O}$ : energética de formación . . . . .	72
4.12. Energética del proceso $2\text{Cs} + 2\text{Cs}$ para la formación de $4\text{S4}$ . . . . .	73
4.13. Pentámero $(\text{H}_2\text{O})_5$ : energética de posibles procesos de asociación. . . . .	75
4.14. Formación de $(\text{H}_2\text{O})_5$ : energética de formación. . . . .	80
4.15. Hexámero $(\text{H}_2\text{O})_6$ : energética de formación. . . . .	80

*A mi familia*

## Capítulo 1

# Agregados moleculares de pre-nucleación

### 1.1. Introducción

Desde cuando Aitken en 1887 [1, 2] mostró evidencias de la formación de partículas en la atmósfera a partir de la fase gaseosa, el estudio de la formación y los experimentos de caracterización físico-química de aerosoles se han intensificado a nivel global [3]. Los aerosoles son ubicuos en la atmósfera [4] y pueden influenciar la calidad de la vida terrestre de varias formas, en lo que concierne a la salud humana y al clima terrestre. En las zonas urbanas las partículas ultra-finas son responsables de enfermedades como el asma, patologías cardiovasculares, cáncer de los pulmones, etc.. Participan a nivel global en los cambios de los patrones climáticos [5] y de los ciclos hidrológicos [6, 7]. Mediante la dispersión y absorción de las radiaciones solares y térmicas, contribuyen directamente a la variación de la distribución de la intensidad de radiación que llega a la superficie terrestre (o la que emite) [8]. De forma indirecta, cuando actúan como Núcleos de Condensación de Nube (CCN, *Cloud Condensation Nuclei*) o como Núcleos de Congelamiento (IN, *Ice Nuclei*), pueden afectar el balance radiativo terrestre modificando las características físico-químicas de las nubes. Por ejemplo, a un aumento del número de pequeñas partículas en las nubes corresponde una mayor cantidad de radiación reflejada. La eficiencia de precipitación de las nubes será menor si están caracterizadas por partículas de pequeño diámetro, aumentando su tiempo de vida. Desde el punto de vista termodinámico, las gotas de nube de menor diámetro respecto al habitual retardan la formación de cristales de hielo. Como también un aumento del espesor óptico de los aerosoles y las nubes reduce la cantidad neta de radiación solar que llega a la superficie terrestre [9].

La descripción de los mecanismos de formación de nuevas partículas atmosféricas, a nivel molecular, es todavía un campo abierto de investigación. Es muy importante descubrir la manera en que ocurren estos eventos dada la estrecha relación que hay entre la química atmosférica y los aerosoles. Los nuevos modelos climáticos, que han sido mejorados con el agregado de módulos para la descripción de la química atmosférica y las acciones directas e indirectas de los aerosoles, hoy en día se utilizan con diferentes objetivos, como en las predicciones meteorológicas a corto plazo o en las simulaciones de cambios climáticos en épocas pasadas o futuras. Hay grupos de investigación [10] que hace tiempo, por ejemplo, intentan encontrar las relaciones entre la formación de aerosoles, los rayos cósmicos y las nubes en búsqueda de una mejor descripción de eventos terrestres ocurridos en el pasado (por ejemplo: las excursiones geomagnéticas) que coinciden con cambios climáticos y extinciones de especies.

La mayor cantidad de aerosoles atmosféricos, sean ellos partículas sólidas o gotas de líquido, se forman vía nucleación desde la fase gaseosa en la cual se quedan suspendidos

[11]. La asociación de moléculas nucleantes desde la fase gaseosa puede ocurrir por auto-agregación de las mismas (nucleación homogénea) o sobre la superficie de otras partículas atmosféricas preexistentes (nucleación heterogénea). (véase Apéndice A). Esto ocurre en un contexto donde el agua, que es el constituyente condensable dominante, no autonuclea por sí misma. El análisis experimental [12-14] de la distribución y composición de los aerosoles atmosféricos ya ha resaltado la presencia casi ubicua de algunas especies químicas como: el ácido sulfúrico, los LVOCs (*Low Volatile Organic Compounds*), HOM (*Highly Oxygenated Molecules*), las aminas, etc., y lógicamente el agua. Los procesos de formación de agregados moleculares son entonces multicomponentes. Los estudios teóricos han sido realizados para determinar el rol de estas especies como agentes nucleantes [15-19]. Las evidencias muestran como la mayoría de estos compuestos, por sí mismos o en sinergia con los otros, tienen todas las potencialidades físico-químicas para facilitar los mecanismos de asociación y llevar los agregados moleculares a la fase de crecimiento con consecuente formación de nuevos CCN y IN.

Para implementar modelos de simulación climática globales que puedan predecir con mayor exactitud los eventos futuros (o describir aquellos ocurridos en el pasado) faltan todavía varias piezas. Una entre ellas es la descripción de los eventos iniciales de la pre-nucleación atmosférica [20]. Estos determinan los caminos de agregación y el destino atmosférico de los agregados moleculares que se van formando.

En este campo de investigación, lo que se puede resaltar desde el estudio bibliográfico es la falta de un enfoque sistemático del problema. La mayoría de los estudios teóricos apuntan a la caracterización termoquímica de los procesos, es decir, al cálculo de las variaciones de la Entalpía, Entropía y Energía libre de Gibbs asociadas a la formación de los complejos moleculares. De esta forma, es posible entender si los procesos de asociación son espontáneos o no y discriminar entre ellos cuáles son los más favorables. Consecuentemente se pueden hipotetizar mecanismos descriptivos de complejación que ayudan a interpretar los datos de composición experimentales.

Lo que sigue faltando en estos tipos de estudios es justamente una explicación del porqué algunos procesos de agregación son más favorables que otros. Este trabajo de tesis tiene como propósito abordar el tema de la formación de los agregados moleculares (AM) en la atmósfera de forma sistemática en búsqueda de las variables físicas y químicas que causan y guían estos tipos de procesos. De esta manera se quiere construir un método de investigación innovador que pueda ayudar a los investigadores durante el estudio sobre los mecanismos de pre-nucleación de AM en la atmósfera. Una de las ventajas en determinar cuáles son las razones de estos mecanismos es que, desde el punto de vista de las simulaciones computacionales, se obtiene un conjunto de criterios que permite elegir más fácilmente las estructuras de entrada iniciales (en los programas de cálculo) y analizar las estructuras de equilibrio finales. El objetivo principal es encontrar cuál o cuáles pueden ser las variables o descriptores físicos que, en fase gaseosa, determinan los procesos de asociación molecular entre las especies ya reconocidas como responsables de los procesos de formación de nuevas partículas atmosféricas. En este ámbito, se debe tener en cuenta que los procesos de asociación en fase gaseosa están caracterizados por la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares y otros enlaces de tipo no covalente [3, 21]. Teniendo en cuenta todos los aspectos mencionados se han planteado cinco preguntas de investigación, fundamentadas en tres hipótesis. Las respuestas a las preguntas planteadas pueden ayudar en el diseño futuro, ad hoc, de agentes atmosféricos nucleantes o anti-nucleantes. Dichas preguntas serán introducidas en el Capítulo 2.

## 1.2. Definición

En términos de composición química y tamaño, no todos los agregados moleculares presentes en la atmósfera son significativos para la nucleación y subsecuente crecimiento de nuevas partículas [22]. No obstante, todos los AM que anteceden a la formación de núcleos críticos (i.e. que tienen radio menor que el radio crítico), llamados *agregados moleculares de pre-nucleación*, tienen que ser estudiados para poder predecir cuáles serán los caminos de nucleación y crecimiento más favorables. Además, como entes físicos, tienen su propio rol en los eventos de dispersión y absorción que determinan el balance radiativo terrestre [8].

## 1.3. Estado del Arte

El tema de formación de agregados moleculares, o *clusters*, abarca diferentes campos de la ciencia moderna: la biomedicina, la electrónica, la ciencia de los materiales y la física de la atmósfera ([21] y sus referencias).

El interés hacia estos tipos de sistemas moleculares nace por varias razones:

- En primer lugar, como nanopartículas constituyen el estado de la materia intermedio entre las moléculas individuales y la materia condensada. Las primeras tienen estados de energía (electrónicos, vibracionales etc.) claramente definidos, mientras que en el segundo caso se habla de *continuum* o bandas de energía. De la caracterización de los agregados moleculares se puede entender cómo, en función de sus propiedades, se desarrollan aquellas que definen el material de *bulk*.

- En segundo lugar los agregados moleculares son importantes por derecho propio, ya que en el intervalo de dimensiones que los caracterizan, los efectos de tamaño finito (*finite-size effects*) pueden conferirles propiedades electrónicas, magnéticas y otras bastante diferentes respecto de aquellas de las moléculas individuales o el material de *bulk*.

- Finalmente, y no último por importancia, pueden ser utilizados como componentes de nanodispositivos.

El estudio de los AM, en las diferentes disciplinas científicas, permite entonces construir un puente entre la caracterización de las moléculas individuales y la investigación de la materia condensada.

En lo que concierne la física y química de la atmósfera, a partir de los años 90 las evidencias experimentales han mostrado cómo los ácidos en fase gaseosa, por ejemplo, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [23-25], son unos de los responsables de la formación de agregados moleculares en los eventos de pre-nucleación. Las primeras etapas de formación de AM han sido investigadas en varios proyectos y con diferentes tipologías de análisis: espectrometría de masa a ionización química [12], contadores de partículas de condensación [13], o a través de grupos de instrumentos como en el reciente proyecto CLOUD del CERN [14]. Las evidencias, en estos estudios, muestran que la formación de los AM no involucra exclusivamente moléculas de ácidos y agua, si no también compuestos orgánicos de baja volatilidad (LVOCs), aminas, iones y moléculas orgánicas oxigenadas.

En el campo de la nucleación de nuevas partículas atmosféricas, los AM de radio crítico pueden tener tamaño sorprendentemente pequeño y por eso pueden ser investigados a través de la utilización de métodos mecánico cuánticos [26]. Entre ellos, la aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [27, 28] muestra ventajas computacionales frente a otros métodos, en lo que concierne la relación entre los "costos" de recursos y tiempos computacionales y la exactitud (y precisión) de los resultados conseguidos. Por esta razón, juntos con los

métodos Hartree-Fock (HF), Moeller-Plesset (MP), los métodos basados en la DFT son aquellos que tienen los niveles de teoría preferidos para la optimización de las geometrías de AM de tamaño medio/grande.

El objetivo principal de los estudios computacionales es la investigación de los momentos iniciales de formación de agregados moleculares que son inaccesibles desde el punto de vista experimental. Los primeros estudios teóricos hechos a partir cálculos con DFT u otros métodos mecánico cuánticos estuvieron enfocados principalmente a la descripción de los mecanismos de formación de hidratos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y los cuantificadores termodinámicos asociados a estos procesos [15, 16]. Posteriormente, la exploración fue ampliada incluyendo el análisis de los efectos de estabilización producidos por los otros tipos de moléculas que se han mencionado anteriormente. Inicialmente, Kurtén y colaboradores [29, 30] han predicho que el amoníaco y las alquilaminas pueden estabilizar los agregados que contienen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (y  $\text{H}_2\text{O}$ ) a través la formación de sales de amonio. Berndt y colaboradores [31, 32] han estimado experimentalmente el aumento de la velocidad de nucleación en presencia de tert-butilamina y confirmado los resultados teóricos calculados por Loukonen [33], según los cuales las aminas son más eficientes que el amoníaco para estabilizar los AM que contienen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A pesar de la innumerable cantidad de trabajos experimentales y teóricos realizados, el estudio bibliográfico muestra que los resultados útiles están esparcidos en varias publicaciones sin un hilo conductor que lleve al entendimiento exhaustivo de los procesos de asociación molecular en fase gaseosa. Al estado actual entonces falta una visión de conjunto y una caracterización computacional sistemática de los procesos de agregación molecular en la atmósfera.

## 1.4. Importancia del estudio de los mecanismos de formación de los agregados moleculares

El modelado de las condiciones meteorológicas y climáticas, a nivel regional y mundial está en un proceso constante mejora. Esto se debe a varios factores: la llegada de las supercomputadoras que permite estudios de mayor resolución espacial, descripciones experimentales de mayor exactitud, teorías descriptivas más satisfactorias, etc.

Los modelos de simulación, especialmente aquellos dirigidos al estudio del clima global, han avanzado con el agregado de módulos aptos para la descripción de procesos específicos tales como el del ciclo de vida de los aerosoles atmosféricos, ya que ellos interactúan con la atmósfera, la criósfera, la biósfera y los océanos. Estos módulos toman en cuenta varios aspectos dentro de las dinámicas atmosféricas y oceánicas: la emisión a la atmósfera de los aerosoles, el transporte, las reacciones químicas, las fuentes primarias y secundarias y los sumideros. Entre ellos, la caracterización físico-química de los mecanismos de formación es el aspecto que genera más incertidumbre en los estudios de caracterización del forzado climático debido a los aerosoles [[20] y sus referencias].

Los procesos de nucleación (véase Apéndice A) pueden ser caracterizados según tres tipologías de planteamientos teóricos: fenomenológico, cinético y en escala molecular. En el primer caso, se quiere determinar la energía libre de formación del núcleo crítico a partir de parámetros macroscópicos. Una teoría que se usa para describir los eventos de nucleación homogénea de un componente y multicomponentes es la Teoría de Nucleación Clásica (CNT). Con el enfoque cinético, el objetivo es determinar la distribución de los tamaños de los AM para calcular las tasas de nucleación, sin pasar por el cálculo de las energías libres de formación derivadas de parámetros macroscópicos. A nivel molecular, las dinámicas de



los procesos pueden ser caracterizadas con cálculos MD (Dinámica Molecular) o con simulaciones MC (Monte Carlo), como también se pueden buscar las estructuras de equilibrio de los AM y sus energías libre de formación aplicando la teoría DFT. Por su simpleza, la CNT muestra ventajas operativas respecto de los otros enfoques de caracterización, ya que provee expresiones analíticas fundamentadas sobre parámetros físicos medibles experimentalmente. Desafortunadamente la CNT falla en el cálculo de las tasas de nucleación a bajas y altas temperaturas, ya que las subestima o sobrestima, respectivamente. Además, se encuentran problemas de cálculo de los valores de sobresaturación cuando las especies analizadas son vapores fuertemente asociados, como puede ser el caso de los ácidos carboxílicos orgánicos [3]. Una de las razones de estos bajos rendimientos, está en el hecho que se quieren caracterizar sistemas moleculares utilizando parámetros de *bulk*, o sea describir lo microscópico asumiendo que las propiedades físicas sean iguales a aquellas del material macroscópico. Por ejemplo, los valores de tensión superficial y de volumen molecular determinados para el *bulk* no son directamente aplicables a agregados de pocas moléculas. El estudio de los mecanismos de formación de AM entonces es fundamental para determinar los caminos más probables de asociación y una mejor estimación de los valores de variación de energía libre de formación que se utilizan en algunas teorías, como por ejemplo en la CNT. Estos tipos de sistemas moleculares están caracterizados por enlaces internos de tipo no covalente, como pueden ser los puentes de hidrógeno. En este contexto las teorías mecánico cuánticas tienen en cuenta directamente de estos tipos de interacciones. Entre las posibilidades de cálculo, la DFT muestra varias ventajas. En primer lugar, en lo que respecta a las energías de interacción y las variaciones de energía libre de Gibbs, con la ampliación de los funcionales utilizables para describir las interacciones de tipo no covalente [34], los resultados se hacen cada día más cercanos a los valores experimentales. Además, desde el punto de vista computacional se requiere menos tiempo y recursos para la obtención de los resultados.

## Capítulo 2

# Preguntas de investigación e Hipótesis

### 2.1. Análisis Sistemático

Si bien existe un gran número de trabajos experimentales y teóricos (como se ha descrito en la Sección 1.1), se puede destacar que en el ámbito de la físico-química atmosférica, la descripción de los momentos iniciales de nucleación muestra aspectos aún no resueltos: por ejemplo la determinación de los mecanismos de acción de otros vapores atmosféricos que participan junto con el ácido sulfúrico en la formación de nuevos agregados moleculares de pre-nucleación [35]. A esta situación se agrega también el hecho de que los datos disponibles están divididos y esparcidos en una multitud de estudios sin un aparente hilo conductor.

De esta última consideración nace la primera pregunta de investigación:

P1) ¿Puede un análisis o **enfoque sistemático** ayudar en el desarrollo de **nuevos conocimientos** sobre la contribución de los precursores ácidos en la formación de nuevas partículas atmosféricas, ya que éstos son los protagonistas de estos tipos de procesos?

La hipótesis 1 (H1) asociada a esta pregunta P1 es que una caracterización sistemática de las interacciones entre agua, especies ácidas y otros tipos de moléculas puede permitir descifrar cuáles son los causantes físico-químicos de los procesos de agregación molecular en fase gaseosa. De esta forma se puede **entender por qué algunos mecanismos son más favorecidos que otros**. La metodología aplicada será descrita en el Capítulo 3.

### 2.2. Descriptores físicos

Los agregados moleculares sin cargas que participan en los eventos de nucleación atmosférica se asocian entre sí principalmente a través de la creación de enlaces de tipo no covalente, en primer lugar a través de los puentes de hidrógeno.

La segunda pregunta de investigación que se ha planteado es la siguiente:

P2) Si se modifica en forma **sistemática** a las estructuras de las especies químicas participantes: ¿Cómo se afecta a la energía de esta tipología de interacciones y la variación de la energía libre de Gibbs de formación del agregado? (¿Qué cambios hacen más o menos favorable un proceso?)

Hay dos momentos clave en los procesos de agregación de formación de complejos de

pre-nucleación: las interacciones electrostáticas antes de producirse el enlazamiento, y la redistribución de densidad electrónica en el sistema molecular final.

P3) ¿Se puede desarrollar un método de análisis fundado sobre las interacciones entre HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) que permita encontrar las estructuras de equilibrio de mínima energía y que ayude en entender los mecanismos de formación de agregados moleculares de pre-nucleación?

La hipótesis 2 (H2) que está detrás de los interrogantes P2 y P3 es que se cree que la razón física de los mecanismos asociativos reside en la energética y forma espacial de los Orbitales Moleculares de Frontera (FMOs): HOMO y LUMO.

### 2.3. Caminos de asociación de agregados de agua

El agua es el principal agente nucleante en la atmósfera. Por esta razón, si la construcción de un nuevo método de investigación basado en la interacción HOMO/LUMO fuese exitosa:

P4) ¿Podría este método reemplazar o **complementar** los métodos de muestreo estadísticos (que serán descritos más adelante) utilizados para generar las estructuras iniciales, o de propuesta (*guess*), que sirven para lanzar los cálculos de optimización?

P5) ¿Se podrán **encontrar las estructuras de mínimo global** explorando la Superficie de Energía Potencial (PES) de esta manera?

La hipótesis 3 (H3) en este caso, que fundamenta las preguntas P4 y P5, es que orientar inicialmente los sistemas moleculares pensando en la mejor interacción HOMO/LUMO (desde el punto de vista energético y de solapamiento entre orbitales) permitirá encontrar las estructuras de mínimo global (en energía) más fácilmente (i.e. con menos gastos computacionales y temporales).

## Capítulo 3

# Marcos Metodológico y Teórico

En este capítulo se explicarán las estrategias de investigación aplicadas para el análisis de la problemática anteriormente descrita. Además, a lo largo del texto se desarrollará el marco teórico necesario para la comprensión de las teorías utilizadas.

### 3.1. Análisis Sistemático

Los sistemas moleculares que se quieren analizar son de tres tipos: bimoleculares, trimoleculares y agregados de moléculas de agua  $(\text{H}_2\text{O})_n$  con  $n \leq 6$ . Los primeros dos sistemas son heterogéneos<sup>1</sup>. Todas las especies químicas involucradas son electroneutras<sup>2</sup>.

#### 3.1.1. Sistemas bimoleculares: Ácido sulfúrico como molécula *pivot*

La molécula *pivot*, alrededor de la cual se desarrolla la sistemática bimolecular es el ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (AS), que, como se ha mencionado anteriormente, es uno de los protagonistas en la formación de nuevas partículas atmosféricas.

Se llama molécula *partner* (AY) a la molécula que se asocia con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para formar el agregado bimolecular  $\text{AS} \cdot \text{AY}$ . El ácido sulfúrico, que se muestra en la Figura 3.1, puede donar átomos de hidrógeno a moléculasceptoras (en este caso  $\text{H}_2\text{O}$ ), como por ejemplo alguna base. Además, a través de los grupos  $\text{S} = \text{O}$  o  $\text{S} - \text{OH}$  (*moieties*), puede protagonizar interacciones multipunto de tipo no covalente, como los puentes de hidrógeno (HB). Estos últimos se describen habitualmente con la siguiente simbología:  $\text{D}-\text{H} \cdots \text{A}$ . En estos tipos de interacciones hay, de hecho, un Donador de átomo de hidrógeno H y un Aceptor que puede coordinar el átomo H que hace de puente.

#### 3.1.2. Elección de los sistemas moleculares

Para investigar el rol que juega A (átomo aceptor), de la molécula *partner* AY, sobre las energías de interacción, más específicamente y de ahora en más, llamadas energías de *binding* (es el término en inglés del proceso de formación de agregados moleculares) de los sistemas bimoleculares se ha elegido cambiar el átomo aceptor A según un criterio de periodicidad química. Esto quiere decir que se han elegidos seis diferentes átomos A aceptores de hidrógeno, tres del segundo periodo de la tabla de los elementos, y tres del tercero. Los átomos elegidos son: N, O, F y P, S, Cl. Al hacerlo se pueden diferenciar, según las propiedades<sup>3</sup> de

<sup>1</sup>Formados por diferentes especies químicas.

<sup>2</sup>Sin carga.

<sup>3</sup>Como electronegatividad, afinidad prótonica, configuración electrónica externa y tamaño atómico (y consecuentemente de sus orbitales).

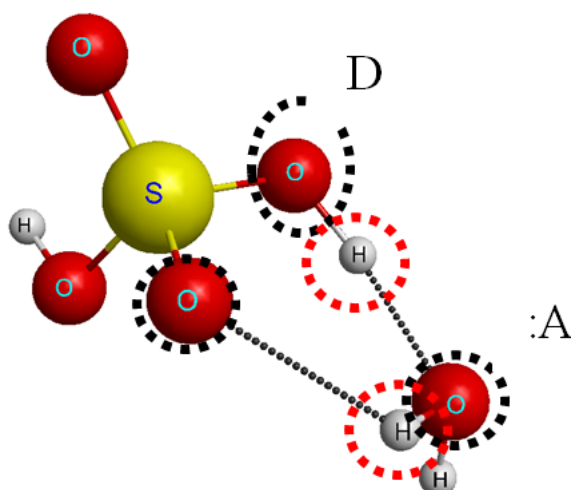


FIGURA 3.1: Interacción entre una molécula de ácido sulfúrico y una molécula de agua. La letra A significa aceptor y la D se refiere a la molécula donadora de un átomo de hidrógeno. Como se puede ver hay un puente de hidrógeno principal HB (entre  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}-\text{OS}$ ) y una interacción secundaria de tipo no covalente (descrita con línea de puntos)  $\text{S}-\text{O}\cdots\text{HOH}$

A, los efectos que estos átomos tienen sobre los puentes de hidrógeno (y las otras interacciones de tipo no covalente) que AY forma con AS. En principio entonces, esta estrategia de investigación se implementa para buscar posibles patrones de mecanismos de asociación.

Las moléculas *partners* que se eligen, para un primer acercamiento al problema, son las siguientes: agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ), fosfina ( $\text{PH}_3$ ), ácido sulfhídrico ( $\text{HS}$ ) y ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ). Como se puede ver en sus estructuras moleculares, estas especies químicas pueden actuar como aceptores de átomos de hidrógeno (con  $\text{A} = \text{N}, \text{O}, \text{F}, \text{P}, \text{S}$  y  $\text{Cl}$ ) y también como donadores de H en otras posibles interacciones.

En todos estos casos los Y de la nomenclatura AY corresponden a átomos de hidrógeno (según el estado de oxidación de A).

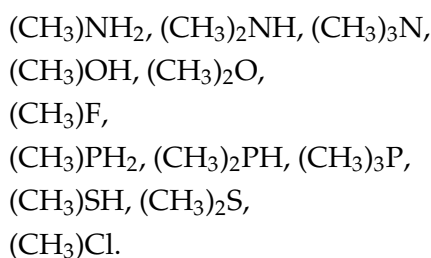
Las asociaciones  $\text{AS}\bullet\text{AY}$  producen cambios estructurales en ambas moléculas, AS y AY. Estos cambios pueden ser caracterizados a través del cálculo de las variaciones de los parámetros geométricos (i.e. distancias de enlace, ángulos de enlace etc.). Como primer paso de análisis se quiere definir la entidad del *binding* entre moléculas a través de la determinación de los valores de densidad electrónica en las zonas de interacciones, primariamente en HB.

Teniendo como punto de referencia los datos obtenidos del análisis de este primer grupo de AY, se quiere modificar las estructuras de las moléculas *partners* de manera tal que la densidad en HB cambie y determinar las posibles relaciones con las variaciones de energía libre de Gibbs.

Para lograr este propósito se elige sustituir los hidrógenos moleculares del primer grupo de AY por nuevos grupos metilos  $-\text{CH}_3$ . Se adopta esta estrategia porque los grupos  $-\text{CH}_3$ , según la química orgánica y su nomenclatura, son grupos a efecto inductivo positivo +I. Esto quiere decir que pueden brindar densidad electrónica al átomo (o al grupo atómico) a ellos enlazados a través del enlace *sigma*  $\sigma$ . De hecho, la sustracción o donación de electrones por

parte de un grupo molecular, en una molécula orgánica, está regulada por dos efectos o procesos que se suman o se restan entre sí: de resonancia ( $\pm R$ ) e inductivo ( $\pm I$ ). En el caso del grupo  $-\text{CH}_3$  el resultado final es una donación electrónica hacia el heteroátomo<sup>4</sup> A enlazado. Hablando en términos de grado de sustitución, algunas moléculas, entre aquellas elegidas, tienen sólo un átomo de hidrógeno sustituible, como, por ejemplo, HF, HS o HCl, y por lo tanto se dice que se saturan después de la primera sustitución. El agua tiene dos hidrógenos que pueden ser sustituidos por otros grupos funcionales como el  $-\text{CH}_3$ , mientras que el  $\text{NH}_3$  es tri-sustituible. Ya que el efecto de sustitución es aditivo, cuantos más grupos  $-\text{CH}_3$  haya en la molécula, mayor será la contribución electrónica hacia A.

En consecuencia se han estudiado otros doce sistemas bimoleculares  $\text{AS} \cdot \text{AY}$  con el siguiente nuevo grupo de moléculas AY:



En total los sistemas moleculares estudiados son dieciocho (los seis primeros, anteriormente mencionados, más estos nuevos doce).

### 3.1.3. Caracterización de los procesos de agregación y objetivos del análisis

Se quieren caracterizar los procesos de agregación a través diferentes tipos de variables: geométricas, termodinámicas, espectroscópicas, derivadas del análisis de los FMOs (Sección 3.3) y del análisis AIM (*Atoms In Molecules*, Sección 3.4). Todos los datos se calculan aplicando la DFT, la cuál será descrita en la sección siguiente. En la sección Resultados y Discusión (4) será explicada en detalle la simbología utilizada.

Dependiendo de los diferentes propósitos, las variables que se calcularán sirven para caracterizar o determinar los siguientes aspectos:

- La energía de *binding* y sus variaciones.
- La espontaneidad de los procesos.
- Los efectos de la asociación sobre los parámetros geométricos de las moléculas.
- Los causantes físicos de las asociaciones espontáneas (o de la no asociación).
- La razón física de las modalidades de *binding*, desde el punto de vista orientacional.

### 3.1.4. Sistemas Trimoleculares

Para seguir en la sistematización del estudio, una vez analizados los sistemas bimoleculares  $\text{AS} \cdot \text{AY}$  se dirige la atención a los sistemas trimoleculares  $\text{AS} \cdot \text{AY} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La investigación

<sup>4</sup>En química orgánica es un cualquier átomo que no sea hidrógeno o carbono.

de estos tipos de sistemas permite iniciar la recolección de información sobre dos tipos de procesos:

- i) La hidratación de los sistemas AS · AY
- ii) La estabilización (o desestabilización) de los hidratos de AS · (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> por la acción de AY <sup>5</sup>.

La información que se extrae depende del enfoque que uno le da al análisis para estudiar uno u otro proceso. La geometría final de equilibrio AS · AY · H<sub>2</sub>O correspondiente al mínimo global es una sola. A ella se puede llegar a través de diferentes caminos de asociación.

La Figura 3.2 visualiza algunas posibilidades de camino a lo largo de alguna coordenada de reacción.

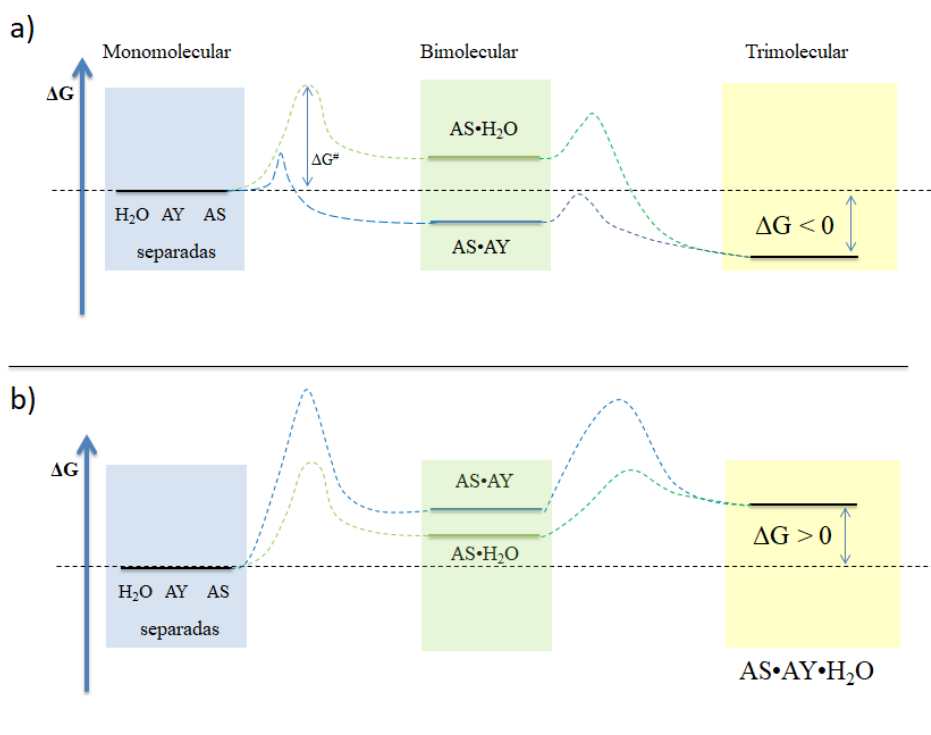


FIGURA 3.2: Descripción de las variaciones de energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , para diferentes caminos de asociación. Los diagramas dibujados en la figura son cualitativos y muestran sólo algunos de los casos posibles. La geometría asociada al sistema trimolecular final de mínimo global puede ser obtenida con un proceso espontáneo ( $\Delta G < 0$ ) o no ( $\Delta G > 0$ ), respecto de las moléculas separadas. Las partes a) y b) muestran estos dos casos. Cada paso de asociación estará caracterizado por su propia barrera de activación  $\Delta G^\#$ , que sea cuesta abajo o cuesta arriba en energía. Las líneas de puntos, azules o verdes identifican el valor de  $\Delta G$  a lo largo del camino de asociación respecto de la situación inicial de moléculas separadas. Los picos en las curvas definidas por las líneas de puntos son justamente las energías de activación, o barreras energéticas, que los sistemas tienen que superar para acceder a la nueva situación de equilibrio.

Respecto de las tres moléculas separadas la asociación del agregado final de mínimo

<sup>5</sup>El primer caso es justamente AS · H<sub>2</sub>O + AY, luego se puede seguir agregando moléculas de agua para construir hidratos más grandes.

global  $AS \cdot AY \cdot H_2O$  podría ser, o no, un proceso espontáneo (i.e.  $\Delta G < 0 > 0$  como se ve en Figura 3.2). Durante el proceso asociativo de las tres moléculas el sistema molecular podría pasar por la formación de subsistemas bimoleculares ( $AS \cdot H_2O$  o  $AS \cdot AY$ ) (superando algunas barreras de activación  $\Delta G^\ddagger$ ) y luego llegar a un producto final termodinámicamente accesible o no. Cada camino (i.e.  $AS \cdot AY + H_2O$  o  $AS \cdot H_2O + AY$ ) sería caracterizado por sus propias variaciones de energía libres de Gibbs. Nótese como la Figura 3.2 muestra estas posibles situaciones.

Esto es un punto que se ha querido estudiar: caracterizar, desde el punto de vista energético, la secuencia de asociación molecular dado un cierto punto de partida (por ejemplo moléculas aisladas) y un cierto punto de llegada (por ejemplo complejo trimolecular).

Una vez estudiados los sistemas trimoleculares se puede, en el futuro, seguir agregando, de a una, moléculas de agua a los sistemas  $AS \cdot AY \cdot H_2O$  que se transformarán en  $AS \cdot AY \cdot (H_2O)_n$ . En ese momento, los datos obtenidos podrán ser comparados con los resultados brindados por otros autores sobre los sistemas  $AS \cdot (H_2O)_n$  y determinar qué tipo de acción realiza AY sobre ellos. Al mismo tiempo, cambiando de enfoque, se podrán interpretar estos procesos también para ver los cambios de los sistemas  $AS \cdot AY$  al aumentar el número de las moléculas de agua.

### 3.1.5. Agregados moleculares de agua

Como últimos conjuntos de sistemas moleculares a analizar, se eligen agregados de moléculas de agua  $(H_2O)_n$  con  $n \leq 6$ . Mientras que desde el punto de vista estructural estos sistemas han sido ampliamente estudiados, en lo que concierne a los caminos de agregación que puedan explicar por qué algunas geometrías son más probables que otras, todavía quedan aspectos sin caracterizar. De estos agregados se conocen además de las geometrías de equilibrio [36] también las termoquímicas de formación [37], pero no se conoce la causa por la que se llega a los resultados obtenidos teórica y experimentalmente. Habitualmente, desde el punto de vista de las teorías de nucleación que existen, se estudia la termodinámica de formación de los procesos  $(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow (H_2O)_n$ . Se cree que las geometrías de equilibrio encontradas por otros autores son el producto de otros caminos de asociación, y no sólo el resultado de la adición de una molécula de agua a un agregado de n-1 moléculas ya formado.

El estudio de los  $(H_2O)_n$  abre las puertas a la descripción de la transición de fase hacia el agua líquida y puede ayudar en interpretar las anomalías físico-químicas que esta molécula muestra [38]. Existe, por ejemplo, un interesante modelo de agua líquida desarrollado por Frank y Wen [39, 40] en el cual se describe al líquido de la sustancia agua como un conjunto de *flickering clusters*, los cuales son grupos de moléculas de agua transitorios unidos entre ellos a través de puentes de hidrógeno. Dicho de otra forma, regiones tipo hielo interconectados por puentes de hidrógeno. Como éste hay otros modelos propuestos [41], pero hay que respaldarlos con el estudio de los agregados de pocas moléculas.

## 3.2. Teoría del Funcional de la Densidad

### 3.2.1. Fundamentos

Han pasado más de cincuenta años desde que Hohenberg y Kohn [27] desarrollaron el formalismo de la DFT, hecho posterior a las intuiciones de Thomas y Fermi que habían ya sugerido a la densidad electrónica total del sistema analizado como variable clave para el tratamiento del problema electrónico de muchos cuerpos.



La DFT se basa en la demostración dada por Kohn y Hohenberg (*Teorema I de KH*) de que la energía electrónica  $E$  del estado fundamental del sistema está completamente determinada por la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  del mismo (la variable  $\mathbf{r}$  representa a las tres coordenadas espaciales). En términos de funcionales se puede escribir que  $E[n(\mathbf{r})]$ . Esta teoría ha atraído a la comunidad científica porque pensar en términos de  $n(\mathbf{r})$  en lugar de  $\Psi$  (función de onda solución de la ecuación de Schrödinger) es más simple, ya que la primera depende sólo de las tres coordenadas espaciales, mientras que la función de onda  $\Psi$  del sistema es  $3N$ -dimensional (con  $N$  = número de electrones en el sistema).

Aunque KH demostraron la existencia del funcional  $E[n(\mathbf{r})]$ , el teorema en sí mismo no dice cuál es ese funcional. Hace falta invocar el segundo teorema (*Teorema II de KH*) desarrollado por los mismos autores, según el cual: la función de la densidad electrónica que minimiza el funcional es la función de densidad electrónica que corresponde a la solución total  $\Psi$  de la ecuación de Schrödinger. Se puede reformular este enunciado diciendo que si fuera conocido el "verdadero" funcional  $E[n(\mathbf{r})]$ , podríamos hacer variar  $n(\mathbf{r})$  hacia la minimización de la energía del sistema, y esto nos daría una receta para entender cuál es efectivamente la densidad electrónica relevante. En la práctica lo que se hace es utilizar un funcional aproximado para calcular la primera expresión de  $n(\mathbf{r})$ , y luego se sigue en la búsqueda de minimización de la energía en acuerdo con el principio variacional según el cual  $E[n(\mathbf{r})] > E[n_0(\mathbf{r})] = E_0$ , con  $E_0$  energía del estado fundamental.

El funcional  $E[n(\mathbf{r})]$ , conceptualmente, puede ser pensado como formado por dos partes: una conocida  $E_{known}[n(\mathbf{r})]$  y una llamada de correlación-intercambio  $E_{XC}$ . En la parte conocida residen los términos de energía cinética de los electrones, las interacciones coulombianas entre electrones y núcleos, entre parejas de núcleos y entre parejas de electrones.

$$E_{known}[\{\Psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion} \quad (3.1)$$

Donde  $\Psi_i$  son funciones de onda de un electrón individual. El  $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$  es desconocido y hay que encontrar una forma aproximada para tenerlo en cuenta.

La belleza de los logros mostrados en los trabajos de estos autores está en el hecho que encontrando la solución auto-consistente de un conjunto de ecuaciones de partícula única, como la que se muestra a continuación, se puede minimizar la energía del funcional de energía.

$$\left[ \frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

donde:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (3.3)$$

es el Potencial de Hartree que describe la repulsión de Coulomb entre el electrón considerado en una de las ecuaciones de Kohn-Sham y la densidad total de electrones definida por todos los electrones en el problema y

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.4)$$

es el potencial de correlación-intercambio.

Existe un caso por el cual ese funcional  $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$ , que hay que especificar, puede ser derivado exactamente: el caso de un gas de electrones uniforme [42]. En esta situación la densidad electrónica es constante en todos puntos en el espacio,  $n(\mathbf{r}) = \text{cte}$  y se puede asumir que

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = V_{XC}^{electron\ gas}[n(\mathbf{r})] \quad (3.5)$$

En este caso estaríamos hablando de la *Local Density Approximation* (LDA). Si se incluye también el gradiente local de la densidad electrónica en el tratamiento del problema (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) [43, 44] la exactitud y precisión de los cálculos mejoran. En la próxima sección se especifica qué funcional se ha elegido para los cálculos descritos en este trabajo de tesis.

### 3.2.2. Funcional, *basis set* y softwares utilizados

Los agregados moleculares estudiados en este trabajo de tesis están caracterizados por interacciones internas de tipo no covalente. Siguiendo los trabajos de evaluación comparativa hechos por Elm y colaboradores [19], al principio han sido utilizados los funcionales B3LYP, PW91 y  $\omega$ B97X-D por sus satisfactorias prestaciones para describir las tipologías de interacciones mencionadas. El B3LYP y PW91 han sido abandonados casi inmediatamente debido a las prestaciones superiores del  $\omega$ B97X-D en reproducir los valores experimentales de comparación. El  $\omega$ B97X-D [34] es un funcional de tipo híbrido *Long-range Corrected* (LC) que contiene una corrección empírica de la llamada dispersión átomo-átomo. Debido a que inicialmente el trabajo de investigación ha tenido un enfoque cualitativo, se ha elegido utilizar junto con este funcional el *basis set* 6-311++(2d,2p), con el fin de obtener un equilibrio entre el esfuerzo computacional y la exactitud/precisión de los cálculos. La elección ha sido motivada por otro artículo de Elm y colaboradores [35] en el cual se muestra cómo reduciendo el *basis set* de 6-311++G(3df,3pd) a 6-31++G(d,p) se gana un aumento de la velocidad de computación y se aporta sólo un pequeño aumento del error en el cálculo de la contribución térmica a la energía libre de Gibbs. No fueron aplicados ningún método CP (*Counterpoise*), BSSE (*Basis Set Superposition Error*) ni factor de escala, para el cálculo de las frecuencias vibracionales ya que el *basis set* ha demostrado ser lo suficientemente extendido y el estudio inicial, en sí mismo, era de tipo cualitativo-comparativo. Para confirmar que los puntos estacionarios encontrados fueran punto de mínimo se realizó un análisis de las frecuencias vibracionales. No obstante a los compromisos elegidos, como se podrá ver en la Sección 4, los valores calculados han mostrado niveles de exactitud satisfactorios también desde el punto de vista cuantitativo (i.e. comparándolos con los valores experimentales).

Los *softwares* de análisis elegidos son los siguientes:

- Para implementar las simulaciones computacionales en DFT: GAMESS [45, 46], que es la contraparte *opensource* de Gaussian.

- MacMolPlt [47] ha sido utilizado para la caracterización de los parámetros geométricos de las estructuras de mínimo encontradas y la evaluación de la energía del orbital de frontera HOMO, ya que lee los *outputs* de GAMESS de forma automática.

- Una vez calculadas las funciones de onda del sistema molecular con GAMESS, el análisis AIM ha sido realizado con el programa MultiWFN [48].

### 3.2.3. Energía de *binding* y cantidades termoquímicas

Una vez optimizadas las estructuras y calculadas las energías de los estados fundamentales de las moléculas aisladas y de los agregados moleculares, se ha implementado el estudio de las funciones termodinámicas asociadas a los procesos de *binding* para determinar sus variaciones. El estudio ha sido realizado con el fin de establecer si los eventos en cuestión son no espontáneos (i.e.  $\Delta G < 0$  es espontáneo).

La energía de *binding*  $E_b$  ha sido calculada como si los procesos fueran siempre de dos cuerpos. Por ejemplo, en el caso de una asociación bimolecular la expresión para el cálculo de  $E_b$  es:

$$E_b = |E_{CB} - (E_{AS} + E_{AY})|, \quad (3.6)$$

donde  $E_{CB}$  es la energía del complejo binario,  $E_{AS}$  es la energía asociada a  $H_2SO_4$  y  $E_{AY}$  es la energía de la molécula *partner* (A = átomo aceptor = N, O, F, P, S, Cl).

Mientras que para el caso de una asociación trimolecular la  $E_b$  asume el siguiente valor:

$$E_b = |E_{CT} - (E_{CB} + E_X)|, \quad (3.7)$$

donde  $E_{CT}$  es la energía del complejo ternario,  $E_{CB}$  es la energía del complejo binario y  $E_X$  es la energía de la molécula X adicional.

Las variaciones de energía libre de Gibbs han sido calculadas, a  $T = 298.15$  K y  $P = 1$  atm, como sigue:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.8)$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + \Delta nRT \quad (3.9)$$

$$\Delta E = E_b + \Delta E_{thermal} \quad (3.10)$$

$$\Delta E_{thermal} = \Delta ZPVE + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} + \Delta E_{tras} \quad (3.11)$$

donde los símbolos G, H, T, S, P, V y E son las habituales variables termodinámicas: energía libre de Gibbs, entalpía, temperatura, entropía, presión, volumen y energía interna.

Dentro de  $\Delta E_{Thermal}$  se contemplan la energía de punto cero  $\Delta ZPVE$  (*Zero Point Vibrational Energy*) y las contribuciones vibracional  $\Delta E_{vib}$ , rotacional  $\Delta E_{rot}$  y traslacional  $\Delta E_{tras}$  de la molécula. Los cálculos han sido implementados considerando el proceso como un evento entre dos cuerpos así que la variación del número de moles es siempre  $\Delta n = n_{finales} - n_{iniciales} = (1-2) = -1$  (En caso de ser tres será  $1-3=-2$ ).

A título ejemplificativo se muestra el caso del estudio de una posible formación del dímero de agua  $(H_2O)_2$ . Los cómputos muestran que es un proceso exotérmico no espontáneo.

En la Tabla 3.1 se pueden leer los valores de *output* conseguidos después haber optimizado los sistemas H<sub>2</sub>O y (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. En la Tabla 3.2 se dan los valores calculados de  $E_b$  y funciones termodinámicas.

TABLA 3.1: Valores obtenidos del análisis termoquímico (como de *output* del Gamess)

E (Hartrees)	ZPVE (kcal/mol)	$E_{Tras}$ (kcal/mol)	$E_{Rot}$ (kcal/mol)	$E_{Vib}$ (kcal/mol)	TS (kcal/mol) T = 298.15 K
H <sub>2</sub> O NUCLEAR ENERGY = 9.197 ELECTRONIC ENERGY = -85.634 TOTAL ENERGY = -76.437	13.651	0.889	0.889	13.653	0.046
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> NUCLEAR ENERGY = 36.777 ELECTRONIC ENERGY = -189.658 TOTAL ENERGY = -152.883	29.545	0.889	0.889	31.375	0.070

TABLA 3.2: Valores de la Energía de *Binding* y funciones termodinámicas asociadas a la formación de (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

$E_b$	-5.419	
$\Delta E$	-3.18	
$\Delta S$	-0.023	-T $\Delta S$ a T = 298.15K
$\Delta H$	-3.720	Exotérmico
$\Delta G$	3.211	Endoergónico (no espontáneo)

Todos los valores están en kcal/mol

### 3.3. Orbitales Moleculares de Frontera (FMO): HOMO y LUMO

La teoría de los orbitales moleculares (MOT, *Molecular Orbital Theory*) [49] es utilizada ampliamente por los físico-químicos, especialmente los físico-químicos orgánicos interesados en describir las estructuras de los estados fundamentales de las moléculas, o entender las reacciones a un nivel más físico. Por ejemplo, a través del estudio de los MO, se puede entender cuáles son los caminos de reacción preferenciales y determinar la *selectividad*<sup>6</sup> química de algunas reacciones.

Cuando se habla de los FMOs, se consideran sólo algunos de los MO que caracterizan el sistema en estudio: el orbital ocupado más alto en energía HOMO y el más bajo desocupado LUMO. La teoría de los FMOs se basa en el tratamiento perturbativo de la teoría de los MO introducido por Coulson y Longuet-Higgins [50]. Luego Fukui le ha dado el nombre definitivo de Teoría de los Orbitales de Frontera [51, 52].

La utilidad de este enfoque perturbativo reside en la posibilidad de entender cómo los MO de las moléculas involucradas en la reacción pueden influenciar el “camino” de reacción, en particular el estado de transición, como también de sacar algunas conclusiones sobre los productos finales de reacción, como se verá a lo largo de este trabajo de tesis.

Cuando dos sistemas moleculares entran en contacto para una posible reacción química (o solamente en interacción recíproca) habrá una variación de energía del sistema total debida a dicho acercamiento. Desde el punto de vista matemático la ecuación de Salem-Klopman

<sup>6</sup>i.e. el por qué algunos caminos son preferidos respecto de otros.

[53-55] cuantifica este cambio de energía  $\Delta E_{SK}$ . Cada sistema molecular involucrado en el proceso asociativo tiene su propio conjunto de orbitales. Un sistema puede ser analizado según sus orbitales atómicos, o moleculares.

Durante la interacción entre un sistema que llamaremos  $r$  y otro  $s$ , la ecuación de Salem-Klopman contempla tres aspectos:

- Cómo tener en cuenta las repulsiones entre orbitales atómicos ocupados de  $r$  con aquellos ocupados de  $s$ .
- Cómo definir las interacciones de tipo Coulombiano entre átomos.
- Pesar la contribución de interacción entre orbitales llenos de un sistema con los no ocupados del otro.

Esta es la formulación matemática a la cual los autores han llegado:

$$\Delta E_{SK} = \pm \sum_{ab} (q_a + q_b) + \sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} + \sum_r \sum_s^{occ \ unocc} \pm \sum_s \sum_r^{occ \ unocc} \frac{2(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})}{E_r - E_s} \quad (3.12)$$

En la ecuación 3.12 (SK) hay varias sumatorias que se describen a continuación.

La primera tiene índices  $a$  y  $b$  para identificar que se tienen en cuenta los orbitales atómicos ocupados de un sistema y del otro. La segunda está realizada sobre todos los átomos del sistema total y define la sumatoria sobre todas las interacciones de parejas atómicas, donde cada átomo tendrá su carga  $Q$  (en este caso se usan los índices  $k$  y  $l$  para diferenciar a los átomos). Las terceras tienen como índices  $a$  y  $b$ , para tener en cuenta los orbitales atómicos que participan a la construcción de los MO (cada uno con su propio coeficiente  $c$ ), y por último los índices  $r$  y  $s$  que se refieren a los dos sistemas  $r$  y  $s$ .

La simbología puede ser resumida de esta forma:

-  $q_a$  y  $q_b$  son las poblaciones electrónicas (habitualmente llamadas imprecisamente densidades electrónicas) en los orbitales atómicos  $a$  y  $b$ .

-  $\beta$  y  $S$  son los integrales de resonancia y solapamiento (*overlap*).

-  $Q_k$  y  $Q_l$  son las cargas totales sobre los átomos  $k$  y  $l$ .

-  $\epsilon$  es la constante dieléctrica.

-  $R_{kl}$  es la distancia entre el átomo  $k$  y  $l$ .

-  $c_{ra}$  es el coeficiente del orbital atómico  $a$  en el orbital molecular  $r$ , donde  $r$  se refiere a los MO sobre una molécula mientras que  $s$  se refiere a aquellos sobre la otra molécula.

-  $E_r$  y  $E_s$  son la energía del orbital molecular  $r$  y  $s$ , respectivamente.

En la Figura 3.3, que se ha extraído del libro de Fleming [49], se muestra el ejemplo de la molécula de hidrógeno  $H_2$  para explicar la simbología que aparece en la fórmula. A cada átomo de hidrógeno <sup>7</sup> está asociada una función de onda  $\phi_i$  que describe el orbital atómico 1s. De las combinaciones lineales de estos 1s, surgen los orbitales moleculares enlazante y antienlazante, que se indican con la letra  $\sigma$ . A lado del diagrama MO se puede apreciar el cálculo del integral de solapamiento  $S$  y de resonancia  $\beta$ .

En la parte inferior de la Figura 3.3 están dibujadas también dos moléculas de agua en interacción para brindar un ejemplo de sistema molecular con más de un átomo. Como se puede observar, están ubicados en las estructuras de  $H_2O$  algunos orbitales atómicos (con una transparencia menor, en negro, amarillo y rojo) como ejemplos y también los orbitales HOMO y LUMO que se considera que entran en solapamiento.

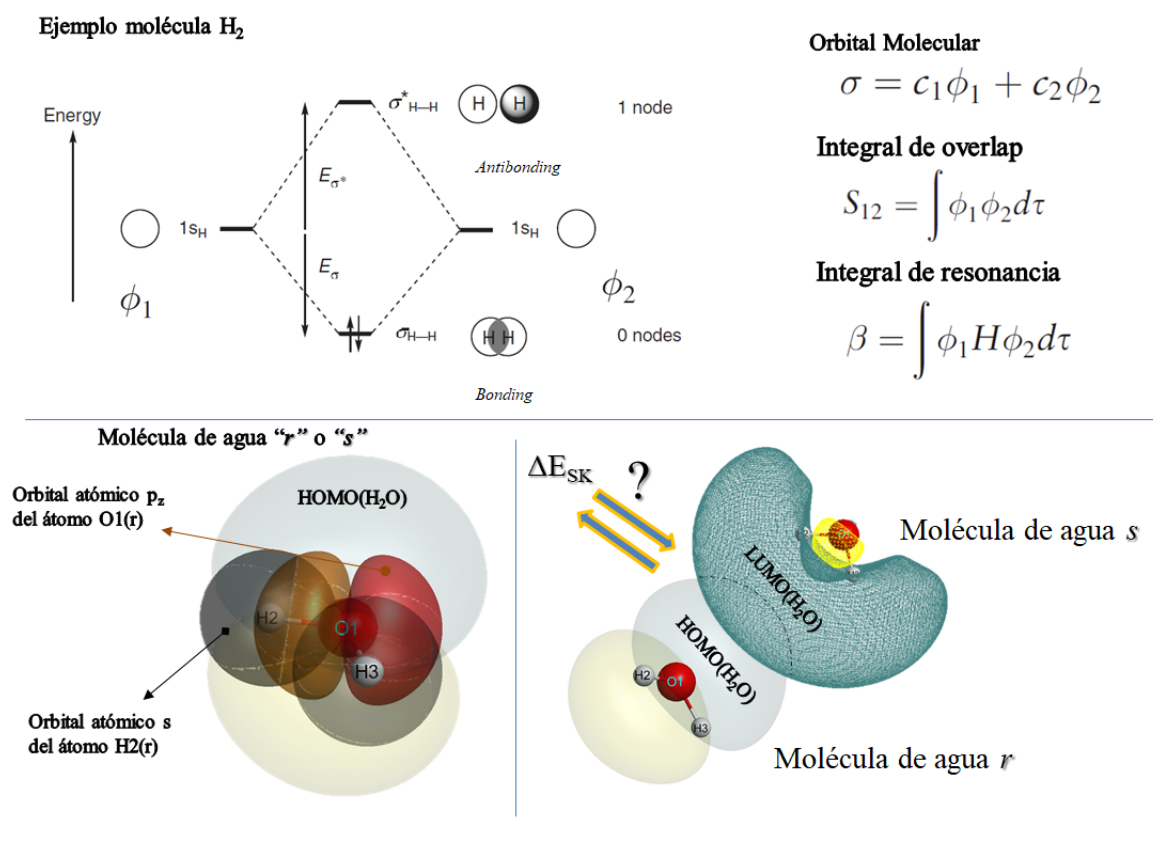


FIGURA 3.3: Visualización de los parámetros de la ecuación 3.12. El diagrama de los orbitales moleculares del sistema  $H_2$  se ha extraído del libro de Fleming [49]

Profundizando el significado de los tres términos se puede comentar lo siguiente:

El primer término (*close-shell repulsion*) viene de la interacción entre los orbitales llenos de una molécula con los orbitales llenos de la otra. Cuando la investigación que se conduce tiene como objetivo utilizar la teoría FMOs para describir una reactividad diferencial, este término

<sup>7</sup>Se puede asumir, por ejemplo, que el átomo  $H_1$  es el átomo  $r$  de la ecuación SK, y el  $H_2$  el átomo  $s$

no se tiene en cuenta ya que las principales diferencias están dictadas principalmente por los otros dos.

El segundo término es el término de repulsión o atracción Coulombiana, que permite tomar en cuenta la contribución a la asociación debida a la interacción de cargas.

El tercer término representa la interacción entre todos los orbitales llenos de la molécula  $r$  con todos los desocupados en la molécula  $s$  (que tengan la simetría orbital correcta) y viceversa. En este término los FMOs, HOMO y LUMO son aquellos que tienen los valores de  $E_r$  y  $E_s$  más cercanos (i.e.  $E_r - E_s$ , al denominador, más pequeño).

Acá es donde se destaca la importancia de los FMO. Entre todas las posibles interacciones entre orbitales llenos y no ocupados, la HOMO/LUMO es la más contribuyente.

Un conjunto de principios que conciernen a la colisión entre dos sistemas moleculares puede ser resumida en:

- Los MO ocupados de un sistema repelen a los ocupados en el otro sistema (*filled-filled repulsion*).

- Cada carga positiva de un sistema atrae cada carga negativa del otro (y repele las positivas).

- Los MO ocupados (especialmente el HOMO) de cada sistema, interactúan con los desocupados (especialmente el LUMO) del otro causando atracción entre los sistemas moleculares.

En este trabajo de tesis se ha elegido caracterizar dos intervalos energéticos en particular, asumiendo que los procesos de asociación son de dos cuerpos (A y B):

$$\Delta E_{HL_{Intra}} = |E_{HOMO_X} - E_{LUMO_X}| \quad \text{con } X = A, B \text{ o } AB \quad (3.13)$$

$$\Delta E_{HL_{Inter}} = E_{HOMO_A} - E_{LUMO_B} \quad (3.14)$$

En el primer caso,  $\Delta E_{HL_{Intra}}$ , el intervalo se refiere a la distancia en energía entre el HOMO y el LUMO dentro del mismo sistema X molecular ( $E_{HOMO_X}$  y  $E_{LUMO_X}$ ), con X que puede ser A, B o AB. Mientras que el  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  está asociado al intervalo energético entre el HOMO de un sistema A ( $E_{HOMO_A}$ ) y el LUMO de un sistema B ( $E_{LUMO_B}$ ).

Como se intuye, en la interacción de dos cuerpos que ha sido hipotetizada, existen dos vías de interacción:  $HOMO(A) \rightarrow LUMO(B)$  o  $HOMO(B) \rightarrow LUMO(A)$ . Cada caso se puede caracterizar con un  $\Delta E_{HL_{Inter}}$ .

La interacción HOMO/LUMO entre los dos sistemas que está caracterizada por el valor menor de  $\Delta E_{HL_{Inter}}$ , se la llama *directa* (i.e. aquella que pesa más en la sumatoria del tercer término de la ecuación 3.12).

Esta diferenciación es la base del criterio de disposición espacial inicial de los constituyentes del sistema molecular. En principio los sistemas moleculares han sido dispuestos inicialmente en el espacio de manera tal que se garantice, entre sí, la interacción HOMO/LUMO *directa*, posiblemente con el mejor solapamiento orbital. La Figura 3.4 resume este aspecto con un ejemplo de interacción entre  $NH_3$  y  $H_2SO_4$ . Los orbitales ocupados están descriptos con

colores llenos, mientras que los orbitales LUMO están representados en modo de estructura de red difusa (*wireframe mode*). En este caso, la interacción HOMO/LUMO caracterizada por el menor  $\Delta E_{HL_{inter}}$ , es la HOMO(NH<sub>3</sub>)  $\rightarrow$  LUMO (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nótese como con este método de muestreo, las configuraciones espaciales iniciales, que sirven para el subsecuente cálculo de optimización, se generan a través un enfoque físico y no de tipo estadístico. Los MO no ocupados, hasta cuando no están ocupados por electrones, por más que se puedan calcular, no existen. Igualmente pueden ser pensados como “recipientes” en los cuales volcar el contenido electrónico, siempre y cuando se cumplan dos cosas: una cercanía en energía entre los ocupados y los no ocupados y la compatibilidad de simetría orbital tal que el solapamiento sea constructivo.

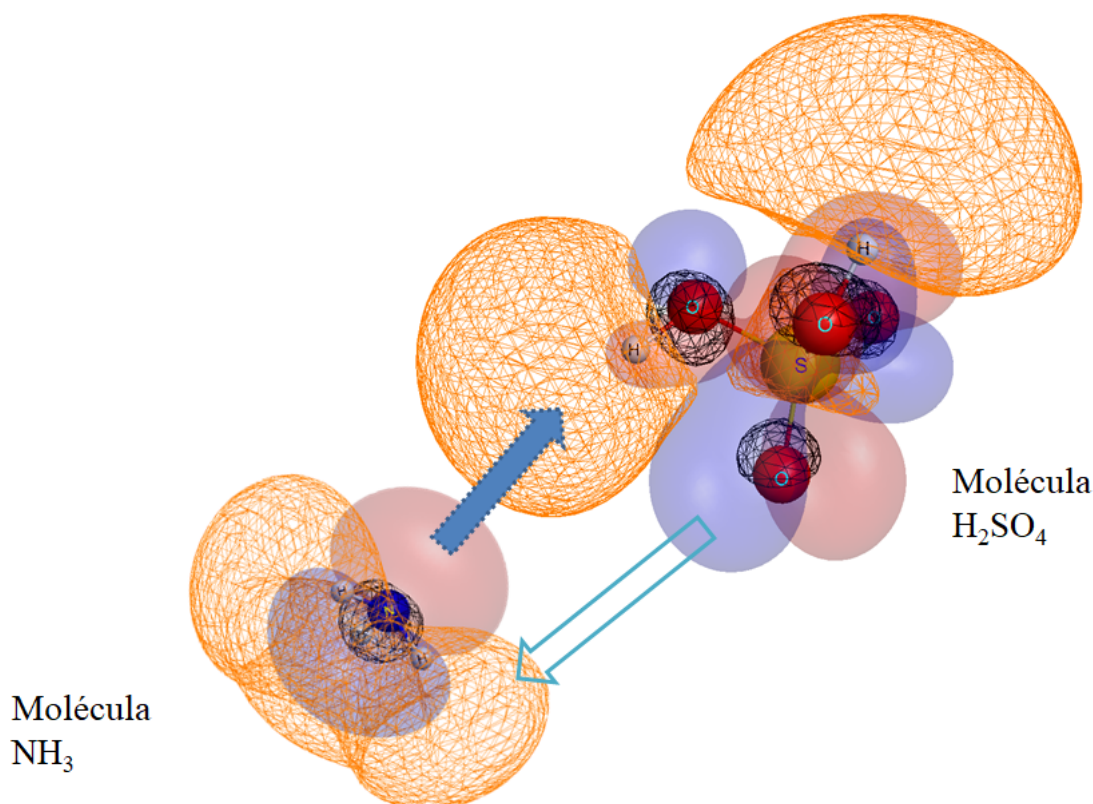


FIGURA 3.4: Sistema AS•NH<sub>3</sub>: Los orbitales HOMO de las dos moléculas están dibujados con colores llenos, mientras que los orbitales LUMO están representados en modalidad *wireframe*. Los colores azul y rojo de los orbitales HOMO corresponden a las dos posibles fases. Las flechas indican la dirección y sentido de interacción de un orbital HOMO (que cede) con un orbital LUMO (que recibe). En este caso la interacción *directa*, caracterizada por el menor valor de  $\Delta E_{HL_{inter}}$ , es la HOMO(NH<sub>3</sub>)  $\rightarrow$  LUMO(AS), descrita con la flecha azul.

En este contexto, se ha planteado que hay que entender bien no sólo el “antes” si no también el “después” de la asociación. Es razonable pensar que para que el proceso de asociación sea espontáneo, el agregado molecular final tiene que llevar a una estabilización energética.

En términos de  $\Delta E_{HL_{inter}}$  y  $\Delta E_{HL_{intra}}$ , significaría lo siguiente: al principio, antes de la asociación cada sistema molecular está caracterizado por su propio  $\Delta E_{HL_{intra}}$ , pero en el momento



de interacción el proceso no es más (o no sólo) intramolecular sino también intermolecular, y hay que pensar en términos de  $\Delta E_{HL_{Inter}}$ . Efectivamente es razonable creer que los canales más probables de “circulación” electrónica se abran sobre las interacciones HOMO/LUMO intermoleculares por estar estas caracterizadas por los menores intervalos energéticos (véase tercer término de 3.12).

Una vez enlazados, se pueden pensar a los dos sistemas iniciales como uno solo resultante caracterizado por su propio  $\Delta E_{HL_{Intra}}$ . La estabilización energética tendría que ser manifestada a través un nuevo  $\Delta E_{HL_{Intra}}(AB)$  mayor en módulo respecto del  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  inicial. La Figura 3.5 visualiza el concepto. Esto se puede obtener o estabilizando el HOMO del sistema (a valores más bajos de energía), o alejando el LUMO a valores más altos en energía, o ambas cosas al mismo tiempo.

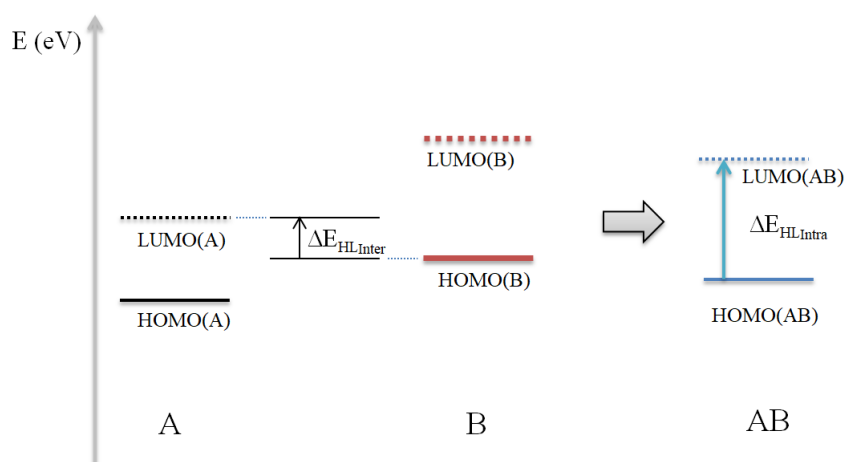


FIGURA 3.5: Visualización del concepto de estabilización energética: de un  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  a un  $\Delta E_{HL_{Intra}}$  mayor. A y B son dos sistemas moleculares en general, AB es el agregado final. Las líneas llenas identifican los niveles de energías de los orbitales HOMO, las punteadas aquellas relativas a los LUMO. Entre el sistema A y el B se muestra la diferencia en energía para el cálculo de  $\Delta E_{HL_{Inter}}$ . Se puede apreciar como el proceso de asociación lleva a un  $\Delta E_{HL_{Intra}}(AB) > \Delta E_{HL_{Inter}}$ .

### 3.3.1. Aplicación de la TD-DFT (*Time-Dependent DFT*)

El formalismo de la TD-DFT ha sido introducido por Runge y Gross en el año 1984 [56]. Estos autores han realizado una extensión del primer teorema de HK al dominio temporal a partir de algunas hipótesis. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo define un mapa por el cual cada potencial externo  $v(\mathbf{r},t)$  produce una función de onda  $\Psi(t)$ , dado un estado inicial  $\Psi_0$ . Un segundo mapa genera una densidad electrónica  $n(\mathbf{r},t)$  desde la  $\Psi(t)$ .

$$v(\mathbf{r}, t) \xrightarrow[\text{fixed } \psi_0]{i\delta\psi/\delta t = \hat{H}(t)\psi} \psi(t) \xrightarrow{\langle \psi(t) | \hat{n} | \psi(t) \rangle} n(\mathbf{r}, t) \quad (3.15)$$

Runge y Gross han propuesto que describir las dinámicas en términos de  $\Psi(t)$  o  $n(\mathbf{r},t)$  es equivalente, demostrando que existe una relación uno a uno entre las densidades dependientes del tiempo y los potenciales.

Las energías de los estados excitados  $E_n$  en un sistema de muchos cuerpos, se pueden formalmente expresar como funcionales de la densidad del estado fundamental  $n_0$ . La posibilidad de calcular las energías de excitación se basa sobre la teoría de respuesta lineal [57]. Esta teoría se puede aplicar siempre y cuando se esté considerando la respuesta del sistema a una perturbación débil, como en el caso de los experimentos de espectroscopía que sondan el estado fundamental del sistema.

Para el cálculo de los orbitales de frontera HOMO y LUMO y sus energías, se toman en cuenta los siguientes aspectos <sup>8</sup>:

- La energía del HOMO es una buena aproximación del valor negativo experimental del potencial de ionización ( $E_{HOMO} \approx -IP$ ).

- Para el caso de un sistema N-electrónico la afinidad electrónica (EA) puede ser considerada como el valor negativo de la energía de LUMO ( $EA \approx -E_{LUMO}$ , asumiendo que los orbitales no relajan).

- El cálculo de las energías de HOMO y LUMO con los funcionales clásicos de DFT no es tan exacto y que el mayor problema se encuentra en la determinación de la energía de LUMO.

- La extensión del *basis set* influye sobre la calidad de las simulaciones. Un *basis set* “grande” con funciones difusas devuelve resultados esúreos en lo que concierne a los LUMOs. Dada la naturaleza cualitativa del estudio, ha sido elegido un *basis set* intermedio, como el 6-311++(2d,2p), para lograr un equilibrio entre esfuerzo computacional y calidad de los datos.

En lo que concierne a la confiabilidad de los resultados, debido a todo lo expuesto anteriormente, los valores de las energías de los orbitales HOMO calculados en DFT han sido comparados con aquellos experimentales presentes en la literatura (i.e. en la mayor parte de los casos son valores de potencial de ionización vertical)[62]. A través los cálculos de TD-DFT sobre los sistemas ya optimizados geoméricamente, se han calculado las energías de primera excitación  $E_1$  que les corresponden.

Estas energías han sido utilizadas para el cálculo de las energías de LUMO (véase Figura 3.6):

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_1 \quad (3.16)$$

Hay que destacar que el software GAMESS no permite calcular TD-DFT con el funcional  $\omega$ B97X-D, y que, por esta razón, dichos cálculos se realizan con el funcional B3LYP. También en este caso, en la medida de lo posible (i.e. si hay disponibles), los valores calculados han sido comparados con los experimentales.

<sup>8</sup>Las primeras dos afirmaciones nacen del teorema de Koopman [58] en el marco de la teoría de Hartree-Fock (HF) para el caso *closed-shell*. Este teorema tiene también una contraparte en la teoría DFT [57, 59-61], y por esta razón se usa en este trabajo de tesis.

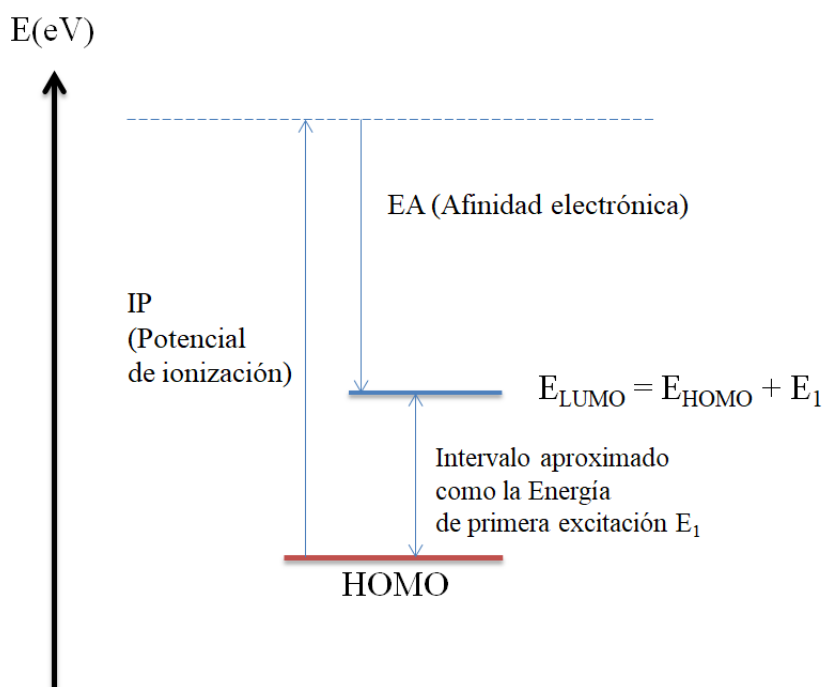


FIGURA 3.6: Conceptualización del cálculo de energía del orbital LUMO.

### 3.4. Análisis Atoms in Molecules (QTAIM)

La teoría *Quantum Theory Atoms in Molecules* (QTAIM) ha sido desarrollada por Bader a partir de los años sesenta [63]. Gracias a su esfuerzo de reorganización de conceptos mecánico-cuánticos, este autor ha puesto en marcha una teoría que, hasta hoy, ha permitido analizar las interacciones átomo-átomo en los enlaces covalentes o no-covalentes en varios contextos: en las moléculas [64, 65], en clusters moleculares [66], pequeños cristales moleculares [67], proteínas [68], en el *stacking* [69] y *paring* [70] de bases de DNA etc .

A través el uso de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  del sistema molecular, el conjunto de principios brindados en la QTAIM permite estudiar entonces la naturaleza del *bonding* o *binding* en o entre sistemas moleculares.

De hecho, la topología mostrada por la distribución de la densidad electrónica en un sistema molecular es la manifestación de las fuerzas que actúan dentro del mismo sistema [71]. Entre ellas las dominantes son las de atracción núcleo-electrón, debido a la naturaleza local de la carga nuclear. En la Figura 3.7 se muestra a modo de ejemplo ilustrativo, y bajo diferentes formas de dibujo, cómo es el campo escalar de la densidad electrónica. En esta figura es posible apreciar la presencia de puntos máximos, mínimos y puntos de silla, también llamados puntos críticos (CP). Estos CP se pueden determinar con las estrategias básicas del cálculo matemático, procesando las derivadas primeras y segundas de la función de densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ . En la descripción de las tipología de enlaces, lo que juega un papel muy importante, junto con  $n(\mathbf{r})$  es su Laplaciano  $\nabla^2 n(\mathbf{r})$ .

Las *shared interactions* (o sea los enlaces covalentes) se caracterizan por tener en sus puntos críticos valores de  $n(\mathbf{r}_{CP})$  relativamente grandes y  $\nabla^2 n(\mathbf{r}_{CP}) < 0$ .

A la inversa, interacciones de tipo no covalentes (que son las que se describen en este trabajo de tesis) se caracterizan por pequeños valores de  $n(\mathbf{r}_{CP})$  y una curvatura positiva de

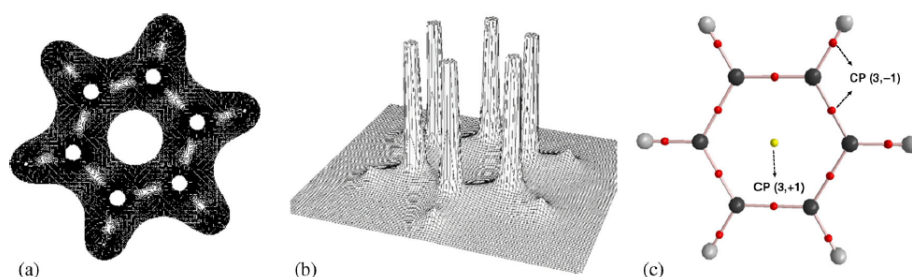


FIGURA 3.7: *Atoms in Molecules*. Caso de la molécula de benceno: a) *Countour map* de la densidad electrónica, b) Mapa de relieve (donde se pueden ver punto de máximos de mínimos y de silla), c) *Grafo* molecular (en el cual se distinguen las localizaciones de los diferentes puntos críticos CP). Imagen extraída del artículo del autor Kumar [72].

la densidad electrónica a lo largo del camino de enlace (*bond path*), y esto quiere decir que  $\nabla^2 n(\mathbf{r}_{CP}) > 0$ .

Como se verá en el Capítulo 4 de Resultados y Discusión los enlaces de hidrógenos primarios, juntos con las otras interacciones de tipo no covalente, juegan un papel muy importante en el proceso de asociación. Por esta razón, en la descripción de estos tipos de *bonds* se puede utilizar un criterio adicional: el criterio de Popelier [73]. Según este criterio, la densidad electrónica y su Laplaciano, en el caso de un puente de hidrógeno, asumen valores desde 0.002 a 0.04  $e/\text{bohr}^3$  y desde 0.024 a 0.139  $e/\text{bohr}^5$ , respectivamente.

La Figura 3.8, muestra gráficamente el ejemplo de interacción AS · H<sub>2</sub>O (uno de los agregados moleculares estudiados).

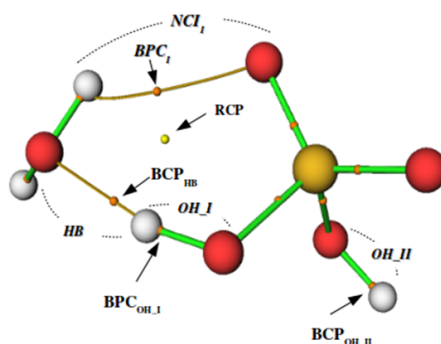


FIGURA 3.8: Este es un ejemplo de interacción entre las moléculas AS y AY (en este caso agua). HB es el puente de hidrógeno principal;  $NCI_1$  identifica un segundo enlace de tipo no covalente. Las siglas NCI provienen de *Non Covalent Interaction*.  $OH_1$  es el enlace covalente entre los átomos de oxígeno e hidrógeno (en AS) involucrados en la interacción de puente de hidrógeno principal, mientras que  $OH_{II}$  es el correspondiente al otro enlace O-H del ácido sulfúrico que queda libre. Los enlaces de color verde identifican los tipos covalentes. Las líneas de color naranja muestran las interacciones de tipo no covalente. En cada interacción, covalente o no covalente, se puede localizar un punto crítico, de color naranja. Cuando el círculo electrónico se cierra aparecen puntos críticos de anillo, llamados RCP (*Ring Critical Point*), (de color amarillo). La posición de los RCP es relativa a la estabilidad de los enlaces. En este caso por estar más cerca de  $NCI_1$  caracteriza esta interacción como menos estable respecto de HB.

Las líneas entre átomos aparecen exclusivamente en el caso que los átomos involucrados sean partícipes en una interacción, y que los valores asociados a esa interacción superen un valor umbral. Los puntos naranjas que identifican las posiciones de aquellos, se denominan puntos críticos de estos enlaces o BCPs (*Bond Critical Points*). Mayores detalles de la descripción de esta figura, se encuentran al pie de la misma.

### 3.5. Construcción de un nuevo método de investigación: método DOHL

Todos los procesos asociativos estudiados en este trabajo de tesis han sido pensados como procesos de dos cuerpos:  $A + B$ . A y B pueden ser dos moléculas, una molécula y un agregado molecular o dos agregados moleculares. Se ha elegido esta estrategia porque, a pesar del hecho que durante (i.e. teniendo en cuenta la variable tiempo) los procesos de *binding* hay redistribución electrónica y cambios en los orbitales, se cree que lo que “abre la puerta” a las asociaciones espontáneas es, en principio, la compatibilidad energética y de simetría entre los FMOs de A y B. Una vez iniciado el proceso de asociación entran en juego otros factores que pueden revertir, o seguir permitiendo, el camino hacia el equilibrio de la agregación molecular.

Los siguientes pasos resumen el método DOHL (Delta Orbital HOMO LUMO) ideado para la búsqueda de los mínimos (energéticos) globales de AB:

- 1) Optimización de A y B para la determinación de las estructuras geométricas de equilibrio y caracterización de sus termoquímicas de formación.
- 2) Cálculo de las energías de HOMO(A), LUMO(A), HOMO(B), LUMO(B),  $\Delta E_{HL_{Intra}}$  (A),  $\Delta E_{HL_{Intra}}$  (B),  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  (A-B) y caracterización de las formas espaciales de los orbitales de frontera.
- 3) Determinación de la interacción HOMO(X)  $\rightarrow$  LUMO(Y) *directa* (i.e. menor  $\Delta E_{HL_{Inter}}$ )
- 4) Disposición recíproca de A y B en el espacio de manera tal que la HOMO(X)  $\rightarrow$  LUMO(Y) *directa* sea garantizada, en la medida de lo posible con el mejor solapamiento entre orbitales.
- 5) Optimización del sistema AB y caracterización de su termoquímica de formación.
- 6) Cálculo de HOMO(AB), LUMO(AB) y  $\Delta E_{HL_{Intra}}$  (AB).

Los objetivos de esta metodología son múltiples:

- i) Fundamentar el método de muestreo (*sampling*) de las estructuras iniciales sobre una cantidad medible como el  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  y sobre la distribución espacial de los orbitales HOMO y LUMO.
- ii) Explorar la PES (Superficie de Energía Potencial) con un método no-estadístico.

- iii) Relacionar  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  (A-B) y  $\Delta E_{HL_{Intra}}$  (AB) con  $E_b$  y el  $\Delta G$  de formación de AB.
- iv) Complementar el análisis termoquímico con otros descriptores.
- v) Disminuir los esfuerzos y tiempos computacionales de cálculo.

## Capítulo 4

# Resultados y Discusión

### 4.1. Sistemática Bimolecular

Para contestar a la primera pregunta de investigación (P1), las geometrías iniciales de cálculos han sido elegidas según intuición química y en acuerdo con los resultados propuestos por otros autores. Los sistemas estudiados se resumen en la siguiente Tabla 4.1, en la cual se puede apreciar la explicación de las etiquetas utilizadas.

TABLA 4.1: Agregados Bimoleculares AS · AY: etiquetas de identificación

	Grupo N	Grupo O	Grupo F	Grupo P	Grupo S	Grupo Cl
No-Sustituídas	<b>N0</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · NH <sub>3</sub>	<b>O0</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	<b>F0</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · HF	<b>P0</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · PH <sub>3</sub>	<b>S0</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> S	<b>Cl0</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · HCl
Mono-Sustituídas	<b>N1</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · (CH <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub>	<b>O1</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> OH	<b>F1</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> F	<b>P1</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · (CH <sub>3</sub> )PH <sub>2</sub>	<b>S1</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> SH	<b>Cl1</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> Cl
Bi-Sustituídas	<b>N2</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	<b>O2</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O		<b>P2</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	<b>S2</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	
Tri-Sustituídas	<b>N3</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N			<b>P3</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P		

Los agregados bimoleculares han sido indexados según el átomo aceptor A y el grado de sustitución (i.e. número de grupos -CH<sub>3</sub>).

La etiqueta de identificación que se ha dado a los agregados bimoleculares es del tipo **A#**: **A** identifica el átomo aceptor de hidrógeno en la molécula *partner* **AY** y **#** es el número de grupos -CH<sub>3</sub> que caracterizan a **AY** (e.g. **N2** es la simbología utilizada para etiquetar el sistema AS · (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH).

Como es posible ver a continuación en la Figura 4.1, las interacciones entre AS y AY son HB y  $NCI_I$  (véase la Sección Marcos Teórico y Metodológico 3). Estas interacciones determinan el *binding* entre las dos moléculas.

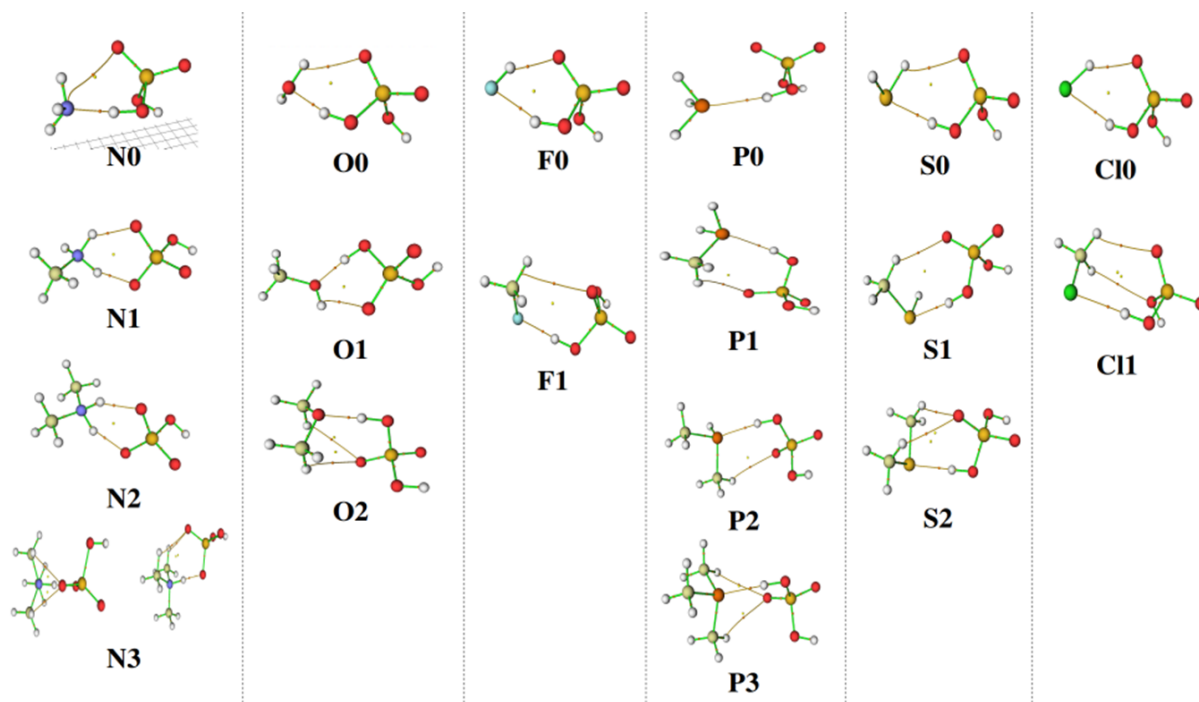


FIGURA 4.1: Gráfos moleculares de los sistemas AY · AS de mínima energía. La molécula de ácido sulfúrico se encuentra a la derecha de cada complejo bimolecular. El significado de la representación se ha discutido en la Sección 3.4 con la Figura 3.8.

#### 4.1.1. Energía de *binding* ( $E_b$ )

El gráfico de Figura 4.2 muestra las tendencias calculadas para las energías de *binding*  $E_b$

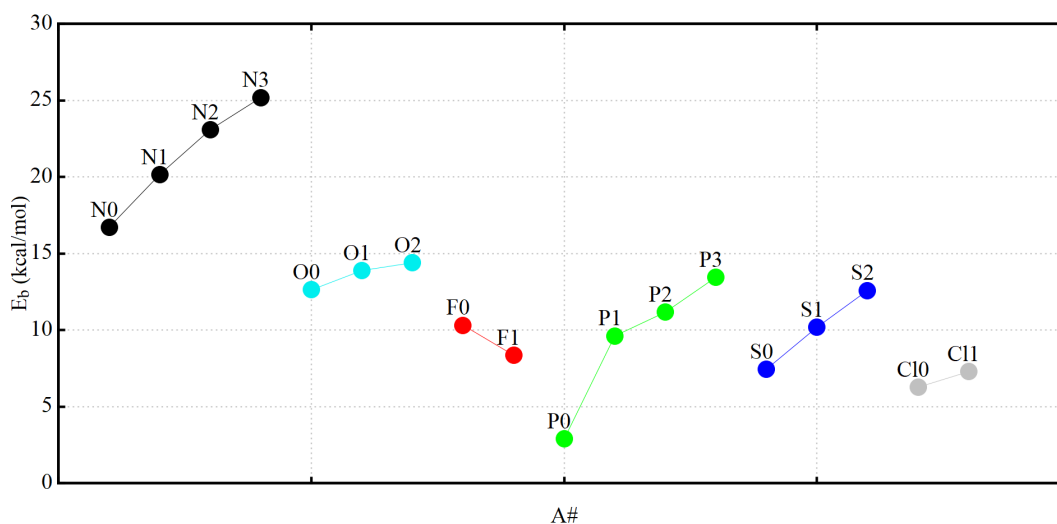


FIGURA 4.2: Relación  $E_b$  vs A#. Se puede ver cómo la energía de *binding* aumenta al aumentar el grado de sustitución. Hay únicamente una excepción al pasar de F0 a F1.



Al aumentar del grado de sustitución<sup>1</sup> en AY se nota cómo la energía de *binding* aumenta en todos los casos, con excepción del conjunto de moléculas AY con A = F (i.e. F0 y F1).

Considérense ahora las moléculas AY que presentan el mismo grado de sustitución y el átomo A que pertenece al mismo grupo químico (por ejemplo H<sub>2</sub>O con H<sub>2</sub>S, o (CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub> con (CH<sub>3</sub>)PH<sub>2</sub>).

Con este enfoque se puede notar que  $E_b$  de los procesos AS · AY decrece cuando A varía a lo largo del mismo grupo químico (de arriba para abajo ↓). Al bajar un grupo químico<sup>2</sup> en la tabla periódica, de hecho, los átomos se hacen más grandes y la extensión espacial de sus orbitales es mayor. Esto se traduce en un menor porcentaje de solapamiento entre orbitales e interacciones más débiles. Si se filtran los resultados según una escala de electronegatividad<sup>3</sup> de A se puede notar que las mayores  $E_b$ , para átomos A que pertenecen al mismo grupo, se encuentran con aquellos que tienen mayor electronegatividad (por ejemplo N contra P).

#### 4.1.2. Parámetros Geométricos

Una primera relación se puede destacar entre la  $E_b$  y la distancia del puente de hidrógeno  $d_{HB}$ . La Figura 4.3 muestra la relación lineal entre estos dos parámetros y el "salto" debido al cambio de periodo químico del átomo A. Hay que considerar que en este gráfico no están contemplados los casos N1, N2 y N3 ya que el HB no existe como tal en estos agregados. Como se puede apreciar en la Figura 4.1 en estos casos (N1, N2 y N3) ha habido extracción del átomo de hidrógeno desde la molécula de AS y por esta razón se ha formado un nuevo enlace covalente en las moléculas del agregado N#. Desde el punto estructural los agregados bimoleculares que han mostrado los valores de  $E_b$  mayores son aquellos que se caracterizan por HB más cortos.

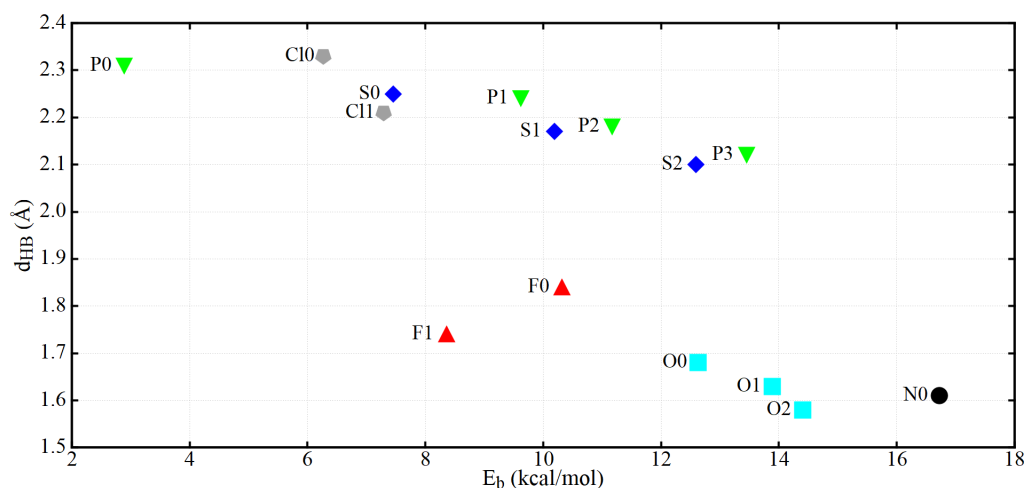


FIGURA 4.3: Relación  $d_{HB}$  vs  $E_b$ . Se puede apreciar una relación lineal entre los dos parámetros, especialmente adentro del mismo grupo A#, y también el "salto" debido al cambio de periodo químico de A. Solamente el caso del grupo F muestra una tendencia opuesta.

<sup>1</sup>Al aumentar del número de grupos CH<sub>3</sub> que han sustituido los átomos de hidrógeno (por ejemplo de H<sub>2</sub>O a (CH<sub>3</sub>)OH se ha sustituido un H por un CH<sub>3</sub>).

<sup>2</sup>Se recuerda la pertenencia de los átomos a los varios grupos: Grupo V: N y P, Grupo VI: O y S, Grupo VII: F y Cl.

<sup>3</sup>Capacidad de un átomo de atraer a sí mismo electrones (cuando se instaura un enlace atómico). En la tabla periódica la electronegatividad disminuye de derecha a izquierda y de arriba para abajo.

Las distancias de puente de hidrógeno  $d_{HB}$ , que han sido calculados en este trabajo de tesis, se muestran en la Tabla 4.2. Los valores de ellas se pueden dividir en dos intervalos, que corresponden al cambio de periodo químico en el átomo aceptor de hidrógeno A:  $1,05(N2) < d_{HB} < 1,84(F0)$  y  $2,10(S2) < d_{HB} < 2,33(C10)$  respectivamente (en Å). En cada caso, el aumento del grado de sustitución en AY provoca una disminución de la longitud de  $d_{HB}$ . En la teoría de los enlaces químicos un enlace más corto corresponde a una densidad electrónica mayor en la zona interatómica.

TABLA 4.2: Parámetros Geométricos de los AS · AY

ID	$d_{HB}$	$d_{OH_I}$	$\Delta d_{OH_I}$	$d_{OH_{II}}$	$\Delta d_{OH_I}$	$d_{NCl_I}$
<b>SA</b>		0.964		0.964		
<b>N0</b>	1.610	1.030	0.064431	0.962	-0.001569	3.070
<b>N1</b>	1.060	1.610	0.643431	0.961	-0.002569	1.774
<b>N2</b>	1.050	1.680	0.719431	0.961	-0.002569	1.715
<b>N3</b>	1.080	1.500	0.533431	0.961	-0.002769	2.411
<b>O0</b>	1.680	0.990	0.029431	0.963	-0.000569	2.215
<b>O1</b>	1.630	1.000	0.036431	0.963	-0.000569	2.268
<b>O2</b>	1.580	1.010	0.041431	0.963	-0.000669	2.720
<b>F0</b>	1.840	0.980	0.013455	0.964	0.000414	1.791
<b>F1</b>	1.740	0.980	0.013485	0.963	-0.000262	2.768
<b>P0</b>	2.310	0.980	0.020741	0.963	-0.000368	
<b>P1</b>	2.240	0.990	0.029156	0.963	-0.000453	2.724
<b>P2</b>	2.180	1.000	0.037427	0.963	-0.000599	2.715
<b>P3</b>	2.120	1.010	0.048243	0.963	-0.000723	2.813
<b>S0</b>	2.250	0.980	0.019611	0.963	-0.000226	2.606
<b>S1</b>	2.170	0.990	0.027761	0.963	-0.000292	2.492
<b>S2</b>	2.100	1.000	0.036731	0.963	-0.000439	2.550
<b>Cl0</b>	2.330	0.980	0.013168	0.964	0.000271	2.050
<b>Cl1</b>	2.210	0.980	0.014431	0.964	-0.000054	2.972

Todos los valores en Å

En el  $H_2SO_4$  el enlace  $OH_I$  calculado es de 0.964 Å. Luego de la formación del agregado bimolecular el enlace  $OH_I$  se estira y la entidad de este estiramiento puede ser considerada como otro indicador de la fuerza de enlace del HB (como se verá luego).

La variación de  $OH_I$ , que se ha llamado  $\Delta d_{OH_I}$ , asume valores entre un mínimo de 0.0132 Å(Cl0) y un máximo de 0.0644 Å(N0). En lo que respecta a N1, N2 y N3 la variación  $\Delta d_{OH_I}$  adquiere valor más grande (0.6434, 0.7194 y 0.5334 Å, respectivamente), sugiriendo la ruptura del  $OH_I$ . La misma conclusión puede ser deducida si se analizan los valores de  $d_{HB}$  de estos tres casos:  $d_{HB_{N1}} = 1.06$ ,  $d_{HB_{N2}} = 1.05$ ,  $d_{HB_{N3}} = 1.08$  Å. Estos valores de longitud de enlace son valores relativos a enlaces de tipo covalente y no a interacciones de puente de hidrógeno. Entonces, cuando el átomo aceptor es A = N el proceso de agregación, para N1, N2 y N3

lleva a una efectiva extracción del protón del grupo  $OH_I$ . Como consecuencia se produce la formación de sales de hidrogenosulfato de alquilamonio (es decir  $((CH_3)NH_3)^+(HSO_4)^-$ ).

Nótese cómo la segunda interacción  $NCI_I$  se caracteriza en casi todos los casos por longitudes  $d_{NCI_I}$  más largas respecto de las  $d_{HB}$ . Esto significa que son interacciones más débiles. En lo que concierne F0, se observa un comportamiento opuesto y esto significa que efectivamente la interacción  $NCI_I(F0)$  es más fuerte que el HB(F0). El Flúor es el átomo más electronegativo en la tabla periódica. Es razonable pensar entonces que en este equilibrio de interacciones sea más favorable para la molécula HF ceder un átomo de H, como si se tuviera que formar el anión  $F^-$ , que brindar electrones para formar un posible catión  $H_2F^+$ .

Si, como se ha escrito anteriormente, se toma la distancia  $d_{OH_I}$  como parámetro para cuantificar la fuerza del HB (i.e. a un estiramiento mayor de  $OH_I$  corresponde un HB más fuerte, o un  $d_{HB}$  más corto) lo que llama la atención es cómo la molécula  $(CH_3)_3P$  sea capaz de estirar  $d_{OH_I}$  hasta un valor de 1.010 Å estando más alejada de AS que las otras moléculas (i.e.  $d_{HB}(P3) = 2.120$  Å y  $d_{NCI_I}(P3) = 2.715$  Å).

En la molécula AS existen dos grupos funcionales<sup>4</sup> OH, al segundo grupo se lo llama  $OH_{II}$ . Formado el agregado, en la mayoría de los casos se observa un decremento de la longitud de  $d_{OH_{II}}$  (i.e.  $d_{OH_{II}} < 0$ ). Los casos F0 y Cl0 son las dos excepciones encontradas:  $\Delta d_{OH_{II}}(F0) = + 0.0004$  Å y  $\Delta d_{OH_{II}}(Cl0) = + 0.0003$  Å. Esto sugiere que, durante el proceso de agregación los haluros<sup>5</sup> de alquilo actúan de forma diferente con respecto a las otras moléculas AY. Dado que, para estos casos F0 y Cl0, los valores calculados de  $\Delta d_{OH_{II}}$  son muy pequeños es necesario validar la conjetura analizando otros parámetros físico-químicos relativos a  $OH_{II}$  (como por ejemplo la densidad electrónica en los  $BCP_{OH_{II}}$ ).

### 4.1.3. Termoquímica

Si bien la energía de *binding* brinda información útil sobre el tipo de interacción intermolecular, para saber si los procesos de agregación ocurren de forma espontánea, o no, hay que implementar el estudio de la termoquímica asociada a estos eventos.

Para que un proceso de asociación ocurra en la atmósfera, a una cierta temperatura y presión, hace falta, como primera condición, que la variación de energía libre de Gibbs sea negativa,  $\Delta G < 0$  (i.e. por un proceso espontáneo). Sin embargo, esto no necesariamente implica que los procesos de nucleación a cargo de estas especies ocurran. Las especies involucradas tienen que estar en condición de sobresaturación para que puedan pasar de la fase gaseosa a la condensada cuando se den las condiciones.

Como se puede observar de la Tabla 4.3 casi todos los procesos, a temperatura y presión ambiente, son espontáneos (en **negrita**). Sólo aquellos que llevan a la formación de P0, S0, Cl0 y Cl1 son procesos que no ocurren espontáneamente a 298.15K y 1 atm.

Una primera explicación del por qué estos agregados no se forman espontáneamente puede ser encontrada en las distancias de interacción y en el grado de sustitución. Siendo el átomo A de AY, en estos casos, perteneciente al tercer periodo de la tabla periódica, sus tamaños son mayores que aquellos del segundo periodo, con el consecuente agrandamiento de todos sus orbitales. P0, S0 y Cl0 no presentan sustitución de los H en las estructuras de AY (i.e.  $PH_3$ ,  $H_2S$  y  $HCl$ ) y esto puede significar una insuficiente cantidad de densidad electrónica que pueden brindar a la zona de HB. Probablemente tampoco en el caso Cl1 la contribución debida al efecto +I del grupo  $CH_3$  en la molécula  $CH_3Cl$  es suficiente a garantizar una interacción tan fuerte como para que el proceso sea espontáneo.

<sup>4</sup>En química orgánica un grupo funcional es un grupo específico de átomos que es responsable de algunas de las propiedades químicas de la molécula que lo contiene.

<sup>5</sup>Tienen elementos del grupo VII

TABLA 4.3: Funciones Termodinámicas  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $T\Delta S$ 

ID	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$T\Delta S$ (kcal/mol)
N0	<b>-7.33</b>	-17.07	-8.94
N1	<b>-9.43</b>	-19.35	-9.93
N2	<b>-11.46</b>	-22.58	-11.12
N3	<b>-13.87</b>	-24.33	-10.46
O0	<b>-3.32</b>	-12.77	-9.45
O1	<b>-4.43</b>	-14.14	-9.70
O2	<b>-4.05</b>	-14.60	-10.55
F0	<b>-1.88</b>	-10.80	-8.92
F1	<b>-0.41</b>	-8.76	-8.36
P0	0.89	-7.06	-7.96
P1	<b>-0.29</b>	-10.18	-9.89
P2	<b>-4.11</b>	-13.65	-9.53
P3	<b>-3.58</b>	-14.16	-10.59
S0	2.15	-8.21	-8.36
S1	<b>-1.49</b>	-10.76	-9.26
S2	<b>-3.26</b>	-13.28	-10.02
Cl0	1.06	-7.12	-8.19
Cl1	0.66	-7.84	-8.50

En **negrita** los procesos espontáneos

En la Figura 4.4 se muestran las tendencias de las funciones termodinámicas asociadas a los procesos de interacciones a  $T = 298.15$  K y  $P = 1$  atm.

El gráfico de Figura 4.4 ha sido organizado según un orden decreciente de  $\Delta G$ . Si se considera el hecho de que son todos procesos de asociación bimolecular de AY con la misma molécula *pivot* AS, se entiende cómo las contribuciones entrópicas ( $T\Delta S$ ) son prácticamente comparables en todos los casos (círculos de color violeta). La contribución entálpica es aquella que determina la espontaneidad de los procesos (círculos de color naranja). Considerando que la formación de los agregados bimoleculares está caracterizada en cada caso por un  $\Delta nRT$  ( $\Delta n = -1$ ;  $T = 298.15$  K) = - 0.5925 kcal/mol, la contribución entálpica se debe principalmente al cambio de energía interna. Nótese la relación lineal entre  $\Delta H$  y  $\Delta G$  que se muestra en el gráfico insertado en la misma Figura 4.4. Se recuerda que en el cálculo de  $\Delta H$  está involucrada  $E_b$  (véase Marco Metodológico 3).

En la medida de lo posible, los valores de esta tesis han sido comparados con los datos de bibliografía. Por ejemplo, el cambio  $\Delta G_{O0} = -3.31$  kcal/mol es comparable con el valor experimental de -3.6 kcal/mol brindado por los autores Eisele y Hanson [74]. Los resultados obtenidos para los casos N0, N1, N2 y N3 se pueden comparar con aquellos brindados por Elm y coautores [75]. Ellos han optimizado las geometrías N0, N1, N2 y N3 con un *basis set* 6-31++G(d,p) con diferentes niveles de teorías DFT: M06-2X, PW91 y  $\omega$ B97X-D. Las energías

reportadas por estos autores son relativas a cálculos de CCSD(T)-F12a/VDZ-F12. Ellos brindaron los siguientes valores de  $\Delta G$ , a  $T = 298,15\text{K}$  y  $P = 1\text{ atm}$ :  $\Delta G_{N0} = -5.2$ ,  $\Delta G_{N1} = -8.2$ ,  $\Delta G_{N2} = -11.9$ ,  $\Delta G_{N3} = -12.2\text{ kcal/mol}$ .

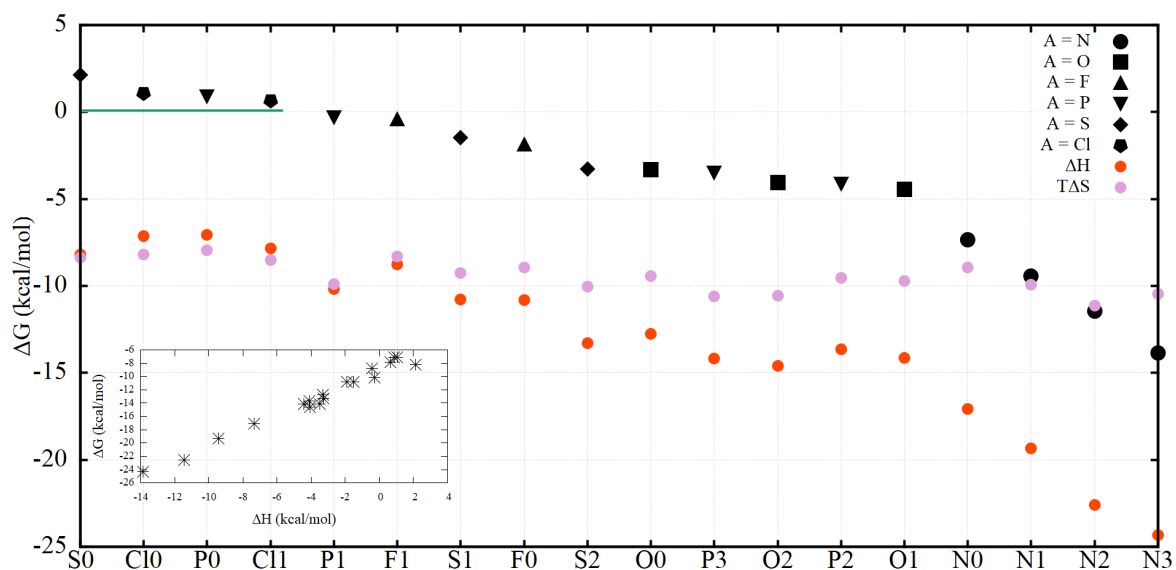


FIGURA 4.4: Los valores calculados de  $\Delta G$  han sido ordenados en sentido decreciente. En el mismo gráfico se encuentran los valores de entropía y entalpía. Los símbolos de color negro se relacionan con los  $\Delta G$ . Los círculos de color violeta corresponden a la contribución entrópica, mientras que aquellos de color naranja son relativos a la contribución entálpica. En el gráfico incrustado en la figura se puede apreciar la relación casi lineal entre  $\Delta H$  y  $\Delta G$ .

En este trabajo de tesis, los valores de  $\Delta G$  calculados para N0, N1, N2, N3, O1 y O2 muestran tendencias comparables con aquellas brindadas por Elm y coautores, no obstante no se hayan considerado el error BSSE (*Basis set superposition error*), aplicado el método CP (*CounterPoise*) o un factor de *scaling* a las frecuencias vibracionales calculadas. Hasta donde se tiene conocimiento, no existen cálculos de termodinámica que hayan sido realizados sobre los restantes sistemas moleculares elegidos.

#### 4.1.4. Análisis AIM

La densidad electrónica en las zonas interatómicas determina la fuerza de cohesión entre los núcleos positivos de los átomos. Con la intención de confirmar que los HB más cortos son aquellos caracterizados por valores de densidad electrónica interatómica mayor, se ha realizado un análisis AIM sobre todas las estructuras de equilibrio calculadas. Se vuelven a repetir las condiciones que determinan si un enlace puede ser considerado covalente o no covalente, cambiándole de etiqueta a la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  (introducida en Marcos Teórico y Metodológico 3) con  $\rho(\mathbf{r})$  para que no se confundan las notaciones de aquí en adelante.

Las interacciones compartidas (enlaces covalentes) están caracterizadas por altos valores de  $\rho_{BCP}$  y Laplacianos  $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$ . Mientras que las interacciones de tipo no covalente están caracterizadas por valores menores de  $\rho_{BCP}$  y Laplacianos  $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$  [73].

Como se ve en la Tabla 4.4 los únicos casos en los cuales el  $\nabla^2 \rho_{BCP}$  toma valores negativos en el punto crítico de HB son N1, N2 y N3, o sea los casos en los cuales ha habido

extracción del protón ácido de AS y formación de un nuevo enlace covalente en AY. En todos los otros casos los valores de  $\nabla^2 \rho_{BPC_{HB}}$  son positivos lo que confirma que se trata de interacciones de tipo no covalente. La misma conclusión se puede sacar con  $NCI_I$  y  $NCI_{II}$ .

TABLA 4.4: Análisis AIM de los sistemas AS · AY

ID	$\rho_{BPC_{HB}}$	$\nabla^2 \rho_{BPC_{HB}}$	$\rho_{NCI_I}$	$\rho_{NCI_{II}}$	$\rho_{RCP_I}$	$\rho_{RCP_{II}}$	$\rho_{OH_I}$	$\rho_{OH_{II}}$
<b>SA</b>							0.3665	0.3655
<b>N0</b>	0.0683	0.0744	0.0097		0.0097		0.2921	0.3683
<b>N1</b>	0.3209	-0.1830	0.2994	0.0588	0.0169		0.0402	0.3705
<b>N2</b>	0.3154	-1.8090	0.3195	0.0494	0.0167		0.0459	0.3707
<b>N3</b>	0.2857	-1.5500	0.0118	0.0118	0.0087	0.0087	0.0775	0.3711
<b>O0</b>	0.0462	0.1241	0.0151		0.0119		0.3282	0.3671
<b>O1</b>	0.0553	0.1300	0.0151		0.0124		0.3183	0.3672
<b>O2</b>	0.0599	0.1351	0.0062	0.0063	0.0056	0.0058	0.3151	0.3678
<b>F0</b>	0.0283	0.0982	0.0341		0.0140		0.3477	0.3655
<b>F1</b>	0.0326	0.1160	0.0067		0.0050		0.3476	0.3670
<b>P0</b>	0.0253	0.0383					0.3415	0.3296
<b>P1</b>	0.0312	0.0373	0.0059		0.0054		0.3309	0.3675
<b>P2</b>	0.0361	0.0340	0.0060		0.053		0.3218	0.3678
<b>P3</b>	0.0417	0.0281	0.0049	0.0053	0.0052		0.3107	0.3680
<b>S0</b>	0.0263	0.0469	0.0081		0.0069		0.3416	0.3670
<b>S1</b>	0.0324	0.0473	0.0087		0.059		0.3322	0.3672
<b>S2</b>	0.0390	0.0445	0.0078	0.0078	0.0052	0.0051	0.3222	0.3674
<b>Cl0</b>	0.0184	0.0503	0.0205		0.0090		0.3527	0.3659
<b>Cl1</b>	0.0244	0.0577	0.0082	0.0033			0.3476	0.3669

Los valores de densidad electrónica están en  $e/\text{bohr}^3$ , el laplaciano en  $e/\text{bohr}^5$

Los casos N0, O0, O1, O2, y P3 muestran valores más grandes que los máximos contemplados en el criterio de Popelier anteriormente mencionado en la sección 3.4 (i.e. la densidad electrónica y su Laplaciano, en el caso de un puente de hidrógeno, asumen valores desde 0.002 a 0.04  $e/\text{bohr}^3$  y desde 0.024 a 0.139  $e/\text{bohr}^5$ , respectivamente). Esto significa que los HB asociados a estos agregados bimoleculares son más fuertes que aquéllos estudiados para la definición del criterio mismo.

Los resultados correspondientes a los casos O2 y S2 pueden ser comparados con aquellos brindados por los autores Tang y Du [76, 77]. Tang y colaboradores han investigado los puentes de hidrógeno O–H...O y O–H...S que se forman en los complejos entre un alcohol y el óxido de etileno<sup>6</sup> (EO) y los complejos entre un alcohol y el sulfuro de etileno<sup>7</sup> (ES) en fase gaseosa, a través de espectroscopía FTIR (*Fourier Transform Infrared*). Ellos realizaron

<sup>6</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O

<sup>7</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S

también cálculos DFT para determinar las estructuras estables y las energías de interacción de los complejos, utilizando el funcional  $\omega$ B97X-D y el *basis set* aug-cc-pVTZ por todos los átomos excepto el de azufre. Du y colaboradores eligieron metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ , etanol  $(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  y 2,2,2-trifluoretanol (TFE) como donadores de hidrógenos y DME<sup>8</sup>, DMS<sup>9</sup> como aceptores de átomos de hidrógeno.

Ellos compararon la fuerza de interacción entre  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  y  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$  y la fuerza de los complejos al cambiar el donador del más débil ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) al más fuerte (TFE). Ellos también implementaron un estudio DFT con funcional  $\omega$ B97X-D y el *basis set* aug-cc-pVTZ por todos los átomos menos el azufre.

El análisis AIM que se brinda en este trabajo de tesis muestra resultados en acuerdo con los resultados de Tang y Du tanto como las tendencias de las energías de *binding*: los valores más grandes de  $\rho_{BCP_{HB}}$  y  $E_b$  corresponden a los casos  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ .

Esto tipo de análisis demuestra que la densidad electrónica en los HB aumenta, por efecto +I, al aumentar el número de grupos  $-\text{CH}_3$  en AY, como lo auspiciado. Además, la tendencia supuesta en el párrafo anterior se manifiesta en la mayoría de los casos; es decir, una densidad electrónica mayor en un punto crítico de enlace corresponde a un enlace más corto (véase por ejemplo HB o  $\text{OH}_{II}$ ).

El análisis AIM de el sólo punto crítico  $BCP_{HB}$  resulta ser parcial. Para complementar estos datos se ha realizado un mapeo de la densidad electrónica sobre el plano HB definido por los átomos  $\text{A}\cdots\text{H}-\text{O}$ .

La Figura 4.6 muestra ejemplos descriptivos. En la parte superior se grafican los casos P1, P2 y P3 para mostrar como el aumento del número de  $-\text{CH}_3$  en AY lleva a un aumento de densidad electrónica en la zona del HB. Es un resultado general que ocurre en cada caso estudiado. La parte inferior de la Figura 4.6 muestra una comparación entre sistemas bimoleculares sobre el mismo periodo químico: N0 contra O2 y P3 contra S2. Estos agregados bimoleculares son los aductos caracterizados por el más alto grado de sustitución de AY. El análisis de las regiones muestra el orden decreciente  $N0 > O2 > P3 > S2$  en lo que concierne a la densidad electrónica en la zona de puente de hidrógeno. Esto es coherente con los resultados de densidad electrónica  $\rho_{BCP_{HB}}$ :  $0.0683 > 0.0599 > 0.0417 > 0.0390 e/\text{bohr}^3$ .

Si bien la energía de *binding* es el resultado global de la formación de los enlaces de interacción entre AS y AY, graficando la densidad electrónica  $\rho_{BCP_{HB}}$  en el punto crítico  $BCP_{HB}$  en función de la  $E_b$  se encuentra una relación casi lineal (Figura 4.7). Entonces, en primera aproximación se puede decir que los agregados moleculares formados por puentes de hidrógeno más fuertes (i.e. con mayor densidad electrónica en  $BCP_{HB}$ ) llevan a un *binding* más significativo. Desde el punto de vista operativo de la ingeniería de la nucleación atmosférica de nuevas partículas, el objetivo sería modificar AY de forma tal que se logren interacciones intermoleculares más fuertes, con la intención de aumentar significativamente el tiempo de vida de los agregados de pre-nucleación. Esto llevaría, estadísticamente, a una nucleación y crecimiento más eficaz de las partículas.

---

<sup>8</sup> $(\text{CH}_3)_2\text{O}$

<sup>9</sup> $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$

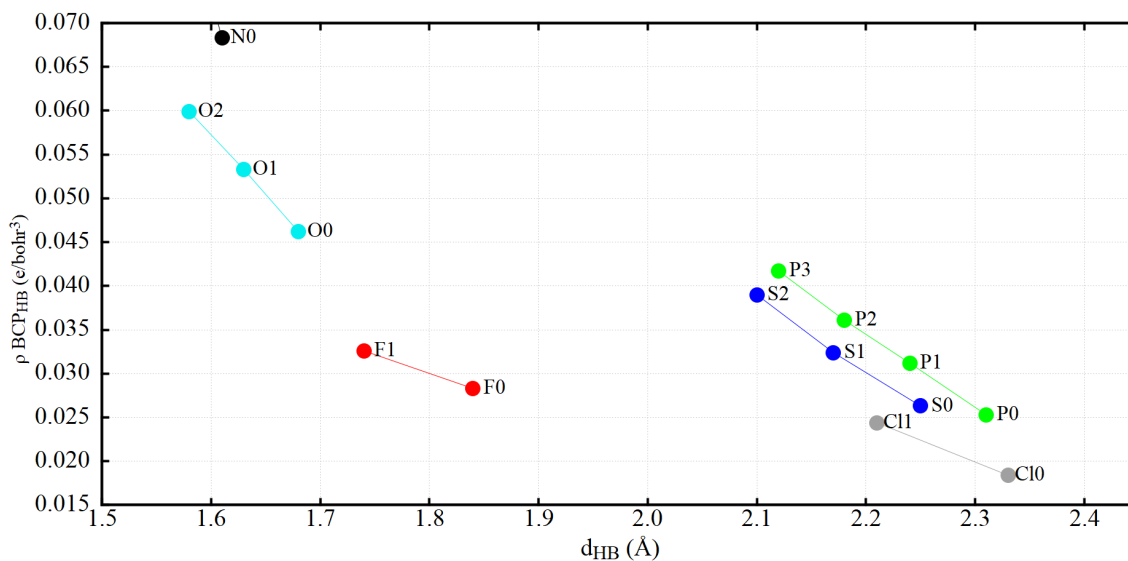


FIGURA 4.5: Relación entre  $d_{HB}$  y  $\rho_{BCP_{HB}}$ . Se puede observar una subdivisión según el periodo químico de  $A\#$ : a la izquierda los grupos del segundo ( $N\#$ ,  $O\#$ ,  $F\#$ ), a la derecha los grupos del tercero ( $P\#$ ,  $S\#$ ,  $Cl\#$ ). Dentro del mismo grupo  $A\#$ , los puentes de hidrógeno más cortos son aquellos que presentan más densidad electrónica en el punto crítico de HB.

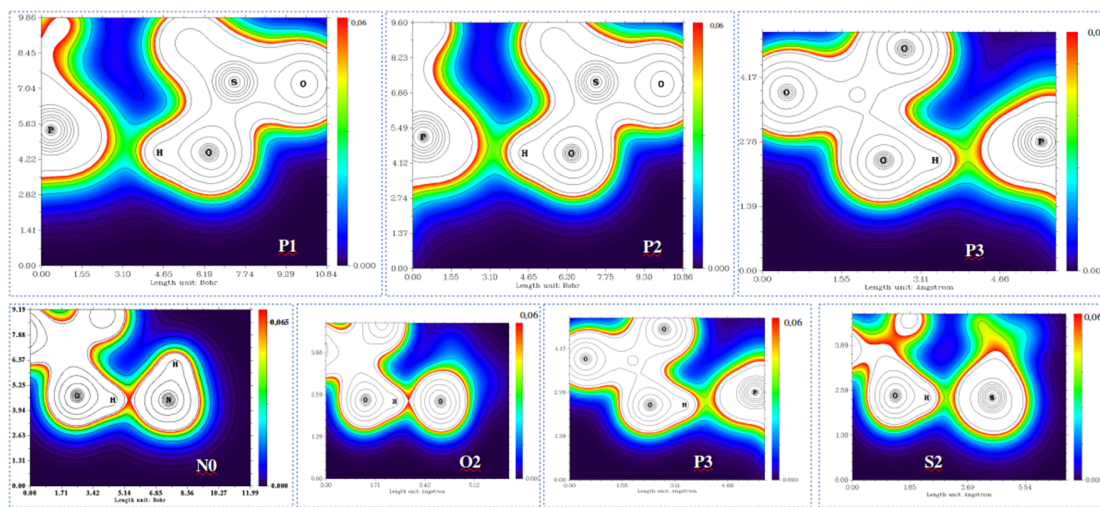


FIGURA 4.6: Mapa de densidad electrónica sobre los planos definidos por el HB. Los gráficos se refieren a diferentes casos  $AS \cdot AY$ . A lado de cada gráfico se puede ver la escala de colores que varía de a 0 (negro) a 0.060 (rojo intenso)  $e/bohr^3$  (Sólo el caso  $N0$  tiene un valor de máximo diferente ( $0.065 e/bohr^3$ )). Los valores mayores a ese número no se encuentran coloreados. Las líneas negras, son las líneas de isodensidad. En la parte superior se puede observar como, pasando de  $P1$  a  $P3$ , aumenta el valor de densidad electrónica en la zona HB (i.e. de verde a amarillo). En la segunda línea se destaca que el caso  $N0$  es el que muestra más densidad electrónica en la zona HB.



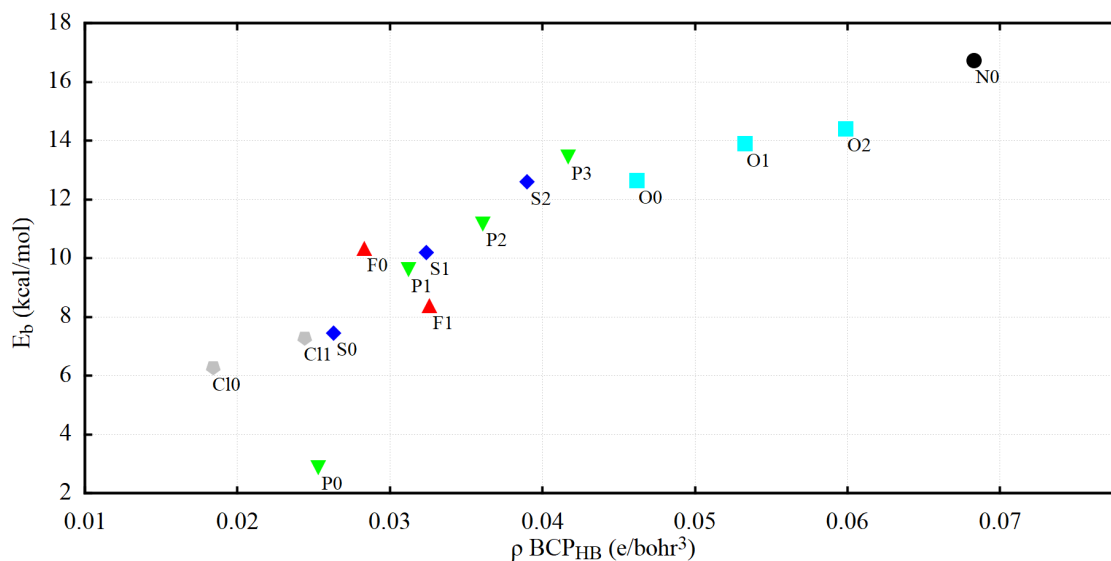


FIGURA 4.7: Relación entre la densidad electrónica  $\rho_{BCP_{HB}}$  y  $E_b$

Hasta este punto, se puede destacar que el ácido sulfúrico en la atmósfera, con su natural capacidad ácida de poner a disposición átomos de hidrógeno, se asocia, a temperatura y presión ambiente, espontáneamente con una amplia variedad de moléculas, especialmente aquellas que pueden “llenar electrónicamente” las zonas de puentes de hidrógeno de forma más significativa.

#### 4.1.5. Análisis de los Orbitales Moleculares (MO)

Dado que los procesos de agregación del ácido sulfúrico con las moléculas *partners* que han sido estudiados son mediados por interacciones de tipo no covalente y la mayor contribución se debe a la formación del HB, se puede tomar en cuenta el “rompecabezas H-bond” propuesto por Gilli y colaboradores [78]. Luego haber estudiado ampliamente esta tipología de enlace los autores se han preguntado: “¿Cuál es el parámetro físico, entre todos los intercorrelacionados, que es la variable independiente que determina la fuerza del HB y a su vez todas las otras propiedades a ello asociadas?”. En su trabajo resumieron que “... los resultados muestran que la variable independiente que guía el proceso de formación del HB tiene que ser identificada entre aquellas que son, en la interacción ácido-base, indicadores del donador y aceptor (i.e. afinidad protónica en fase gaseosa y las constantes de disociación ácido-base en solución).”

Los primeros resultados, relativos a las densidades electrónicas en la zona de interacción y las energías de *binding*, han fortalecido la base de la hipótesis H2 según la cual el  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  causa y determina las dinámicas de asociación y redistribución electrónica. Entonces, en el intento de confirmar o refutar dicha conjetura se ha iniciado el análisis de las interacciones HOMO/LUMO presuponiendo que la transferencia electrónica entre AS y AY arranca de la especie que brinda electrones (i.e. AY con su HOMO) para la formación del HB<sup>10</sup>.

La Figura 4.8 muestra las distancias en energía entre el LUMO(AS) y los HOMO(AY) así como se pueden extraer de los cálculos de DFT en una corrida de simulación utilizando GAMESS.

<sup>10</sup>Como primera suposición.

El orbital HOMO(AY) generalmente está caracterizado por grandes lóbulos sobre el átomo A independientemente del número de grupos metilos que caracterizan la molécula AY (véase ejemplos en la Figura 4.8). Este es un resultado general con excepción del grupo caracterizado por A = F.

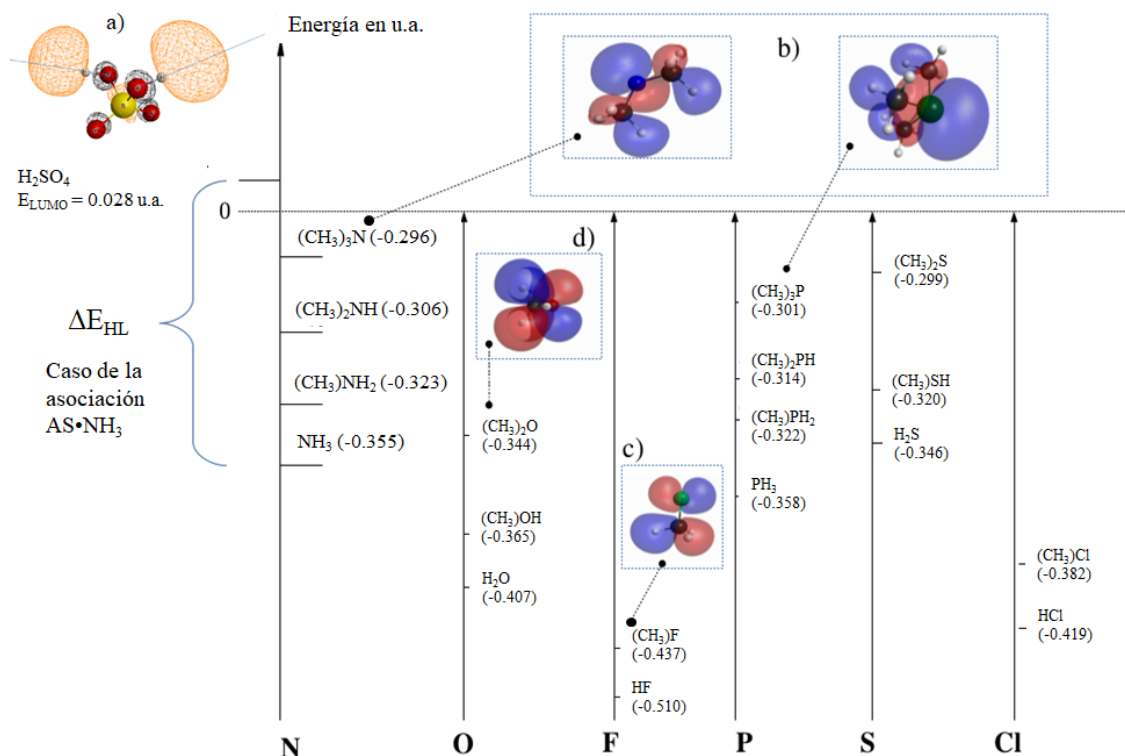


FIGURA 4.8: Diagrama de energía relativo a los orbitales de frontera de las moléculas aisladas. En la parte a) está dibujado el orbital HOMO de AS y su energía (la sigla u.a. significa 'unidades arbitrarias' y en este caso particular 1 u.a. es equivalente a 1 Hartree = 27.2114 eV). El ácido sulfúrico está caracterizado por los siguientes valores energéticos de los orbitales de frontera:  $E_{LUMO}(AS) = 0.028$  u.a. y  $E_{HOMO}(AS) = -0.429$  u.a. En b) se puede apreciar una comparación entre orbitales HOMO de dos moléculas con A = N y P, pertenecientes al mismo grupo químico. Nótese la similitud en la forma de los orbitales. El gráfico c) se refiere al HOMO de la molécula CH<sub>3</sub>F y d) muestra el HOMO de la molécula (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O. El enfoque sistemático permite subrayar, también con este tipo de análisis, cómo en cada sub-grupo, el aumento del número de grupos metilos -CH<sub>3</sub> en AY se asocia a una reducción del  $\Delta E_{HL_{Inter}}$ .

Únicamente para los casos de A = N y P este lóbulo se desarrolla frontalmente a A. Este aspecto puede justificar el mejor solapamiento orbital HOMO/LUMO y la fuerza de puente hidrógeno para estos grupos de AY. El HOMO(CH<sub>3</sub>F) que se muestra en la Figura 4.8, tiene los lóbulos orbitales más grandes sobre los hidrógenos del grupo -CH<sub>3</sub>, un aspecto que no favorece la formación del puente de hidrógeno SO-H...F(CH<sub>3</sub>). El grupo F0 y F1 es el único en el cual no se manifiesta la relación de proporcionalidad inversa entre  $E_b$  y  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  al modificar el grado de sustitución de AY. Se ha visto durante la discusión de la caracterización de los parámetros geométricos que la segunda interacción de tipo no covalente  $NCI_I$  presente en agregado bimolecular F0 es más fuerte que el HB. Cuando el átomo H de HF se sustituye con

un grupo  $\text{CH}_3$  se pierde fuerza justamente en la  $\text{NCI}_I$  y esto justificaría el comportamiento inverso. En el caso F1, a pesar de un achicamiento del intervalo  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{inter}}}$ , se pierde al final una interacción fuerte, si se compara con F0. Dicho en términos de densidades electrónicas:  $\rho_{\text{BCP}_{\text{HB}}}(\text{F1}) > \rho_{\text{BCP}_{\text{HB}}}(\text{F0})$  pero  $\rho_{\text{NCI}_I}(\text{F1}) < \rho_{\text{NCI}_I}(\text{F0})$ .

Como consecuencia de la reducción del intervalo  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{inter}}}$  se obtiene una mejor compatibilidad energética entre orbitales de fronteras que interactúan entre sí. La Figura 4.9a resume este concepto: en el momento que se comparan las densidades electrónicas  $\rho_{\text{BCP}_{\text{HB}}}$  en los aductos caracterizados por el mismo átomo aceptor A (e.g. P1, P2, P3) se observa una relación proporcional inversa entre  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{inter}}}$  y  $\rho_{\text{BCP}_{\text{HB}}}$ .

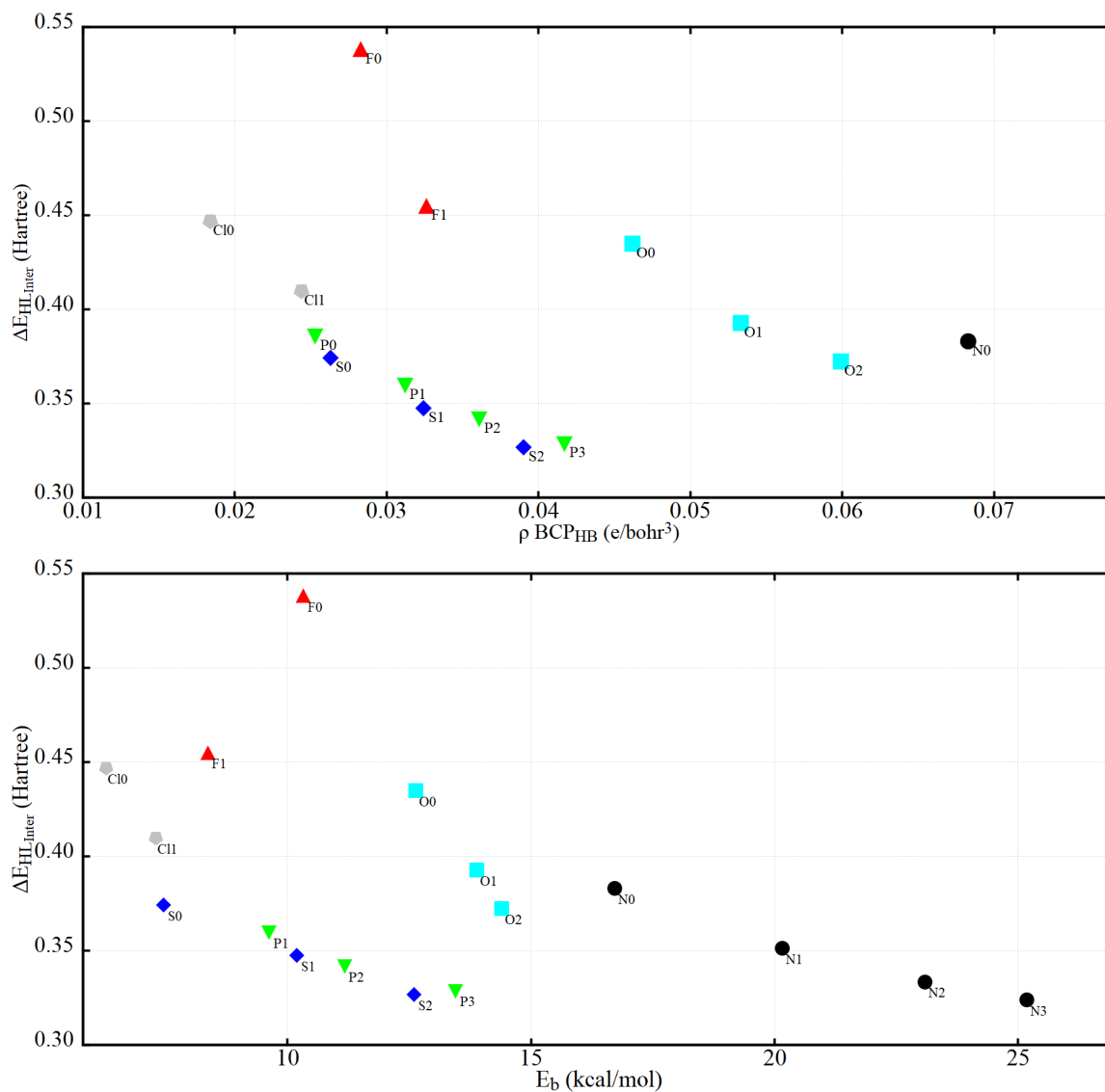


FIGURA 4.9: Relaciones entre parámetros:  
 a)  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{inter}}}$  vs  $\rho_{\text{BCP}_{\text{HB}}}$ , b)  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{inter}}}$  vs  $E_b$

El gráfico muestra la división en dos grupos, uno por cada periodo químico. Consecuentemente se puede mostrar una proporcionalidad inversa entre  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{inter}}}$  y  $E_b$ . La Figura 4.9b confirma este aspecto en todo caso con excepción para las comparaciones S2-P3, O2-N0 y F0-F1.

Se pueden señalar dos aspectos: la importancia de  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  y el porcentaje de solapamiento entre orbitales moleculares.

Como último análisis y para profundizar un poco más, se puede observar en la Figura 4.10, que el orbital LUMO del ácido sulfúrico está caracterizado por dos grandes lóbulos sobre los átomos de hidrógeno. Estas son las zonas “vacías” que pueden funcionar como recipientes para la densidad electrónica que la molécula AY brinda a través del átomo A. Se han agregado dos líneas de puntos para que se identifique visualmente, sobre el eje interatómico SO-H, la dirección más eficiente para la formación de un puente de hidrógeno. El cambio de fase sobre el enlace OH justifica los resultados que se comentarán en la sección que sigue.

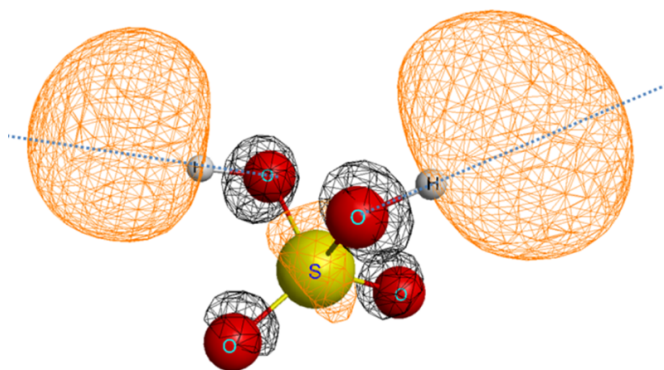


FIGURA 4.10: Descripción del orbital LUMO del ácido sulfúrico: los lóbulos más grandes se ven sobre los átomos de hidrógeno; las líneas de puntos muestran las direcciones determinadas por el eje atómico O-H que llevarían a una interacción orbital de puente de hidrógeno más eficiente.

#### 4.1.6. Desplazamiento de las frecuencias de *stretching*

A medida que el puente de hidrógeno se hace más fuerte, el enlace H-Donador (en este caso  $OH_I$ ) se hace más débil y sufre un estiramiento que se puede detectar a través el desplazamiento hacia el rojo de la frecuencia vibracional de *stretching* [79] del enlace en cuestión. Se denominan  $\nu_{OH_I}$  y  $\nu_{OH_{II}}$  a las frecuencias de *stretching* de los enlaces covalentes  $OH_I$  y  $OH_{II}$  del AS. La Figura 4.11 muestra el espectro IR calculado para la molécula  $H_2SO_4$  y las representaciones de los modos normales de *stretching* de AS, con sus respectivas frecuencias de vibraciones.

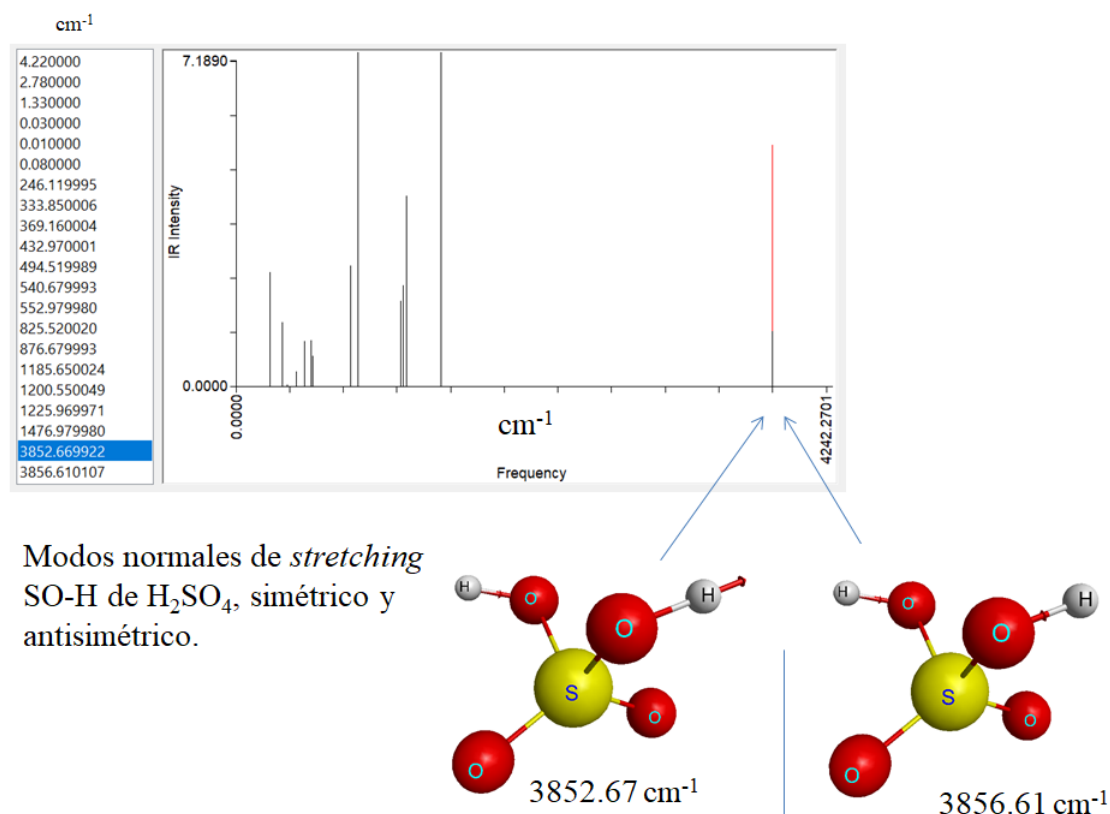


FIGURA 4.11: Espectro IR calculado para la molécula AS: se muestran las representaciones de los modos normales de vibración de *stretching* por el enlace  $OH_I$  y  $OH_{II}$

La frecuencia de estiramiento de una molécula aislada de ácido sulfúrico ha sido calculada en  $3852.3 \text{ cm}^{-1}$ . Cabe aclarar que por razones de practicidad la unidad usada para esta variable es el  $\text{cm}^{-1}$ , unidad propia de los números de onda, sin dejar de llamarlo frecuencia. Este valor se ha utilizado como referencia para determinar la naturaleza del desplazamiento de las  $\nu_{OH_I}$  y  $\nu_{OH_{II}}$  ( $\Delta\nu_{OH_I}$  y  $\Delta\nu_{OH_{II}}$  respectivamente). Los casos N1, N2 y N3 han sido omitidos a causa de la transferencia del protón ácido de AS a AY con consiguiente ruptura del enlace  $OH_I$ . En la Tabla 4.5 se puede observar que los valores de  $\Delta\nu_{OH_I}$  son todos negativos y asumen valores entre  $-204 \text{ cm}^{-1}$  (C10) y  $-1249 \text{ cm}^{-1}$  (N0).

TABLA 4.5: Desplazamiento de las frecuencias de estiramiento de  $OH_I$  y  $OH_{II}$ 

ID	$\Delta\nu_{OH_I}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu_{OH_{II}}$ (cm <sup>-1</sup> )
N0	-1249.6	8.29
N1		16.05
N2		30.91
N3		32.97
O0	-590.35	2.31
O1	-768.15	5.42
O2	-863.84	5.70
F0	-264.58	-7.59
F1	-263.59	0.45
P0	-415.12	1.94
P1	-602.71	3.15
P2	-773.00	5.84
P3	-967.16	7.42
S0	-409.11	0.10
S1	-572.07	1.10
S2	-754.00	2.00
Cl0	-204.00	-6.13
Cl1	-294.00	-2.89

En los grupos caracterizados por el mismo átomo aceptor A, el desplazamiento se hace más pronunciado a medida que aumenta el número de grupos  $-CH_3$  presentes en AY, con la excepción de los casos F0 y F1. En el agregado F0 la distancia  $d_{NCI_I}$  (F0) es más corta que la  $d_{HB}$  (F0) (1.79 y 1.84 Å respectivamente). Éste es el único caso en el cual  $\rho_{NCI_I}$  (F0) = 0.0341  $e/bohr^3$  es mayor que la  $\rho_{BCP_{HB}}$  (F0) = 0.0283  $e/bohr^3$ . Por esta razón, en F0, se asume que el enlace  $NCI_I$  (F0) es un puente de hidrógeno (i.e. FH..OHS entre HF y el oxígeno del AS (véase Figura 4.1)) más fuerte que aquel que se ha llamado HB (F0).

En lo que concierne al agregado F1 la sustitución del hidrógeno del HF por un grupo  $-CH_3$  lleva a una tipología de interacción diferente de las otras: un enlace  $NCI_I$  entre el oxígeno del AS y el hidrógeno del grupo metílico, más débil que el caso F0. Los valores de densidad electrónica en el punto crítico de  $NCI_I$  confirman este aspecto:  $\rho_{NCI_I}$ (F0) = 0.0341 contra  $\rho_{NCI_I}$ (F1) = 0.0067  $e/bohr^3$ . El caso de P3 es el que muestra el valor más grande de desplazamiento  $\Delta\nu_{OH_I}$  (-967 cm<sup>-1</sup>) aunque sea caracterizado por una  $d_{HB}$  más grande que la mayor parte de los otros agregados. Este es un punto necesario a tener en cuenta para desarrollar estudios futuros porque estaría mostrando que las fosfinas alquílicas tienen buen potencial de agregación, por los menos con la especie AS que de por sí es uno de los agentes nucleantes atmosféricos más importantes. La razón de esta capacidad de debilitar el enlace  $OH_I$  puede ser encontrada en la forma de los orbitales HOMOs de las fosfinas. El átomo P pertenece al mismo grupo químico del átomo de nitrógeno N, y los HOMOs de las moléculas del grupo P muestran similitudes con aquellas del grupo N (véase Figura 4.8). El lóbulo más grande se desarrolla en frente de P, del lado opuesto a los grupos  $CH_3$ . Si se toma como eje

de interacción el eje a lo largo del enlace  $OH_I$ , se intuye cómo el solapamiento orbital entre los HOMO(P#) y el LUMO(AS), en estos casos, se ve favorecido por la distribución espacial de dicho orbital.

En los casos O2 y S2 se pueden señalar algunas diferencias en lo que concierne las tendencias de  $\Delta\nu_{OH_I}$  debido a las interacciones  $OH\cdots O$  y  $OH\cdots S$ . Tang y Du [76, 77] brindan valores de *redshift* para los dos tipos de agregados, aquellos que están caracterizados por interacciones  $O-H\cdots S$  y los que muestran interacciones  $O-H\cdots O$ . Según los valores observados y calculados por estos autores el *redshift* de  $\nu_{OH_I}$  es ligeramente más grande en el caso de los agregados donde ocurren interacciones  $O-H\cdots S$ . En este trabajo de tesis se han obtenido resultados opuestos. La razón de estas diferencias puede ser encontrada en el hecho de que los sistemas moleculares analizados por Tang y Du y aquellos estudiados en este trabajo, por más que sean caracterizados por la misma tipología de interacciones, son agregados protagonizados por diferentes especies químicas.

#### 4.1.7. Evidencias

Los agregados bimoleculares  $AS \cdot AY$  estudiados se mantienen unidos por enlaces de tipo no covalentes: NCI, como fue cuantificado según el análisis AIM. Uno de ellos, el más significativo desde el punto de vista de la cantidad de densidad electrónica en la zona de interacción, es el HB entre el protón ácido de AS y el átomo A del AY.

El ácido sulfúrico puede asociarse espontáneamente (a  $T=298.15$  K y  $P=1$  atm), a través de la formación de estas NCI, con casi todos los AY propuestos en este estudio, a excepción de  $PH_3$ ,  $H_2S$ ,  $HCl$  y  $CH_3Cl$  (i.e. los casos P0, S0, Cl0 y Cl1).

En tres de los casos, N1, N2 y N3 se observa extracción del protón ácido de AS con formación de sales de alquilamonio.

La energía de *binding* asociada a la formación de los agregados bimoleculares  $A\#$  aumenta al aumentar el número # de grupos  $-CH_3$ , excepto en los casos desde F0 a F1.

Si se analizan los resultados para los casos de A en el mismo periodo químico, la  $E_b$  se relaciona linealmente con la distancia del puente de hidrógeno, que se va haciendo más corta a medida que el *binding* se hace más fuerte. El aumento del número de grupo metilos permite el acercamiento energético entre el HOMO(AY) y el LUMO(AS) cuantificado como  $\Delta E_{HL_{Inter}}$ . La capacidad de los grupos  $-CH_3$  de actuar con efecto inductivo positivo +I sobre el átomo a ellos enlazado (i.e. A de AY), permite a A, a su vez, brindar más densidad electrónica al átomo de hidrógeno del HB (i.e. aumento de  $\rho_{BCP_{HB}}$ ) a medida que aumenta el número # en  $A\#$ .

De la sistemática bimolecular se ve entonces la importancia de los orbitales de frontera HOMO y LUMO al momento de la interacción entre AS y AY. Sobre la base de lo obtenido hasta este punto, se ha construido el método que se llamará DOHL (acrónimo de las palabras Delta, Orbital, HOMO y LUMO) descrito en la Sección 3 y se ha aplicado a sistemas trimoleculares y a los clusters de agua. A través de este método no se contempla exclusivamente el rol del  $\Delta E_{HL_{Inter}}$ , que caracteriza el sistema bimolecular antes de la asociación, sino también el  $\Delta E_{HL_{Intra}}$  relativo al agregado molecular final  $AS \cdot AY$ , una vez que se haya formado.

## 4.2. Sistemas trimoleculares

### 4.2.1. Aplicación del método DOHL a los sistemas AS · AY · H<sub>2</sub>O

El primer paso de la aplicación del método DOHL a los sistemas trimoleculares consiste en estudiar las energías y distribución espacial de los FMOs de moléculas eléctricamente neutras, y de los agregados que ellas forman. Las moléculas en cuestión son: AS, AY, H<sub>2</sub>O. Aunque las moléculas de por sí son polares, el segundo término de la ecuación SK que expresa las interacciones Coulómbicas, puede ser desestimado en primera aproximación.

A medida que el número de moléculas que participan en los eventos de asociación aumenta, se debe tener en cuenta el incremento del número de interacciones posibles y, al mismo tiempo, el de la cantidad de maneras de coordinación recíproca entre ellas.

Desde el estudio de los sistemas bimoleculares se ha podido destacar que las moléculas AY que llevan a la formación de AS · AY más favorables en términos de variación de la energía de Gibbs son: NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>)OH, HF, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH, (CH<sub>3</sub>)SH. Por esta razón, las mismas fueron seleccionadas para seguir con la sistemática trimolecular. Nótese que estos casos no terminan con la extracción del protón ácido de AS.

Las siete especies químicas que protagonizan la siguiente discusión de los resultados son: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>)OH, HF, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH, (CH<sub>3</sub>)SH. Los caminos posibles de asociación son los siguientes: H<sub>2</sub>O · AY + AS, AS · AY + H<sub>2</sub>O, AS · H<sub>2</sub>O + AY. A cualquiera de los agregados bimoleculares formados se le asocia una tercera molécula, según el camino en cuestión y se considera el proceso como si fuera de dos cuerpos. Dado que las concentraciones atmosféricas de estas moléculas son ampliamente diferentes una de la otra [8], es razonable asumir que el AS pasa su existencia en la atmósfera rodeado principalmente por moléculas de agua antes que por moléculas AY. La misma consideración aplicaría a las moléculas *partners*. Con el análisis de la termoquímica trimolecular se puede determinar cuáles de los caminos son los más probables.

Si bien entre los componentes iniciales aislados (A, B, C) y los agregados finales de asociación (ABC), las variaciones de las funciones termodinámicas, por ser funciones de estado, tienen que tener un único valor (i.e.  $\Delta G(ABC)$ ), un punto que se considera muy importante es caracterizar dichas variaciones según la secuencia de asociación molecular. Por secuencia de asociación se entiende la sucesión de eventos asociativos que lleva al producto final ABC: (A+B)+C, (A+C)+B o (B+C)+A.

Los productos intermedios de asociación, de hecho, pueden ser estables o no según su propia termoquímica de formación. Ello puede contribuir de forma positiva o negativa a la formación del agregado trimolecular (véase Figura 3.2).

La aplicación del método DOHL a sistemas trimoleculares prevé la determinación de las energías de LUMO a través cálculos de las energías de primera excitación en TD-DFT, como fue explicado en la sección 3.3.1. Extendiendo la estrategia de sistematización a los sistemas trimoleculares se ha podido repetir el análisis de los LUMOs a las moléculas aisladas y a los agregados bimoleculares según este nuevo esquema, mejorando su exactitud y precisión.

### 4.2.2. Descripción de los Orbitales de Frontera (FMO)

#### 4.2.2.1. Moléculas aisladas

El criterio de representación de los orbitales HOMO y LUMO es el mismo en todos los casos y por esta razón se explica solamente al principio de esta sección. A través el *software*



MacMolPlt han sido generadas las figuras de los FMOs representativas (véase Figura 4.12) con un *contour value* de 0.020 u.a.<sup>11</sup>

Las superficies sólidas transparentes corresponden a los orbitales HOMO mientras que aquellas que están representadas en modalidad *wireframe* están asociadas a la distribución espacial de los orbitales LUMO. A partir de la representación pictórica de los FMOs ha sido desarrollado un principio de regio-exclusión, es decir, fueron excluidas como zonas de interacción aquellas que no aparecen “ocupadas por orbitales” en la representación gráfica.

Las descripciones pictóricas de los orbitales de frontera canónicos de las moléculas aisladas se brindan en la Figura 4.12, en la cual se vuelve a mostrar también el LUMO del ácido sulfúrico.

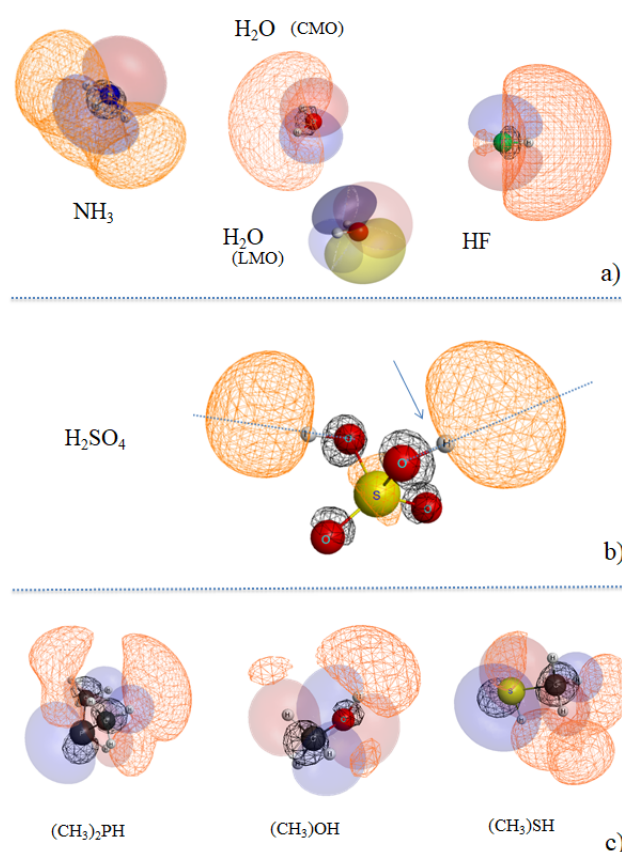


FIGURA 4.12: Representación de los FMOs de las moléculas AY. En el caso del agua se visualizan también los Orbitales de Frontera Localizados (LMO). En a) se describen los orbitales de las moléculas no sustituidas. En b) está indicada la zona del efecto *antibonding* sobre el enlace O-H debido al cambio de fase del LUMO(AS). En c) los MO de moléculas sustituidas.

En la Figura 4.12a se pueden observar las moléculas AY no sustituidas: NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF. Nótese la diferencia de distribución espacial de los orbitales HOMO. En el caso del NH<sub>3</sub>, la función de onda del orbital HOMO(NH<sub>3</sub>) presenta el cambio de fase sobre el átomo N. De esta forma un lóbulo de dicho orbital queda enfrente de N, y otro lóbulo atrás, en la zona donde residen los tres átomos de hidrógeno.

<sup>11</sup>Las isosuperficies de los orbitales 3D son superficies tridimensionales de *orbital density* constante

El LUMO(NH<sub>3</sub>) se desarrolla en la zona de los tres hidrógenos. El caso del agua es un poco diferente. Si se usa como referencia el plano constituido por los tres átomos H-O-H, en descripción canónica, el orbital HOMO(H<sub>2</sub>O) se desarrolla arriba y debajo de este plano; mientras que el LUMO(H<sub>2</sub>O) se extiende atrás de los átomos de hidrógeno, atravesando el plano. Debido a su importancia, el HOMO(H<sub>2</sub>O) ha sido descrito de dos formas en la Figura 4.12a: la canónica CMO (*Canonical Molecular Orbital*) y la localizada LMO (*Localized Molecular Orbital*). La forma LMO (que se encuentra como combinación lineal de los orbitales deslocalizados, con apropiadas transformaciones unitarias) permite representar bien la hibridación tetraédrica del átomo de oxígeno de la molécula de agua.

La molécula HF, por el contrario, está conformada sólo por dos átomos en arreglo lineal y por ende existe un eje interatómico de referencia. El orbital HOMO(HF) se dispone de manera perpendicular a ese eje, mientras que el LUMO(HF), extendido del lado del átomo de hidrógeno, tiene su eje que coincide con aquel interatómico.

En la Figura 4.12b se muestra el orbital LUMO(AS) caracterizado por dos lóbulos sobre los átomos de hidrógeno. El LUMO(AS) cambia de fase en varias partes de la molécula como, por ejemplo, sobre el enlace O-H donde se encuentra un nodo del orbital en cuestión. Esta consideración justifica el desplazamiento hacia el rojo de la frecuencia de stretching (*redshift*) que se ha descrito anteriormente, que ocurre por asociación AS · AY. Llenando estos tipos de orbitales por solapamiento HOMO(AY) → LUMO(AS) lo que se obtiene es un efecto *antibonding*, por repulsión electrostática, en los enlaces sobre los cuales yacen los nodos de cambio de fase, en este caso OH<sub>I</sub>.

La energética de los HOMO(AY) y LUMO(AY) de las moléculas aisladas se muestra en la Tabla 4.6.

TABLA 4.6: Moléculas aisladas: Energías de los orbitales HOMO y LUMO

ID	HOMO (eV) calculado	HOMO (eV) experimental	LUMO (eV) calculado	$\Delta E_{HL_{intra}}$ calculado	$\Delta E_{HL_{intra}}$ experimental <sup>a</sup>	H(AY)→L(AS)	H(AS)→L(AY)	H(AY)→L(H <sub>2</sub> O)	H(H <sub>2</sub> O)→L(AY)
NH <sub>3</sub>	-9.660	-10.820	-3.169	6.491	5.720	<b>5.416</b>	8.505	<b>5.501</b>	7.906
(CH <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub>	-8.789	-9.040	-3.290	5.499		4.546	8.383	4.630	7.785
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-8.327	-8.950	-3.114	5.213		4.083	8.560	4.168	7.961
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-8.055	-8.540	-2.873	5.182		3.811	8.801	3.896	8.202
H <sub>2</sub> O	-11.075	-12.620	-4.159	6.916	6.670	<b>6.831</b>	7.515	6.916	6.916
(CH <sub>3</sub> )OH	-9.932	-10.960	-3.512	6.420		<b>5.688</b>	8.162	<b>5.773</b>	7.563
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	-9.361	-10.100	-2.980	6.381		5.117	8.694	5.202	8.095
HF	-13.878	-16.120	-4.476	9.402	8.610	9.634	<b>7.198</b>	9.719	<b>6.599</b>
CH <sub>3</sub> F	-11.891	-13.04	-3.137	8.754		7.648	8.536	7.732	7.938
PH <sub>3</sub>	-9.714	-10.590	-3.463	6.251	5.250	5.471	8.210	5.555	7.612
(CH <sub>3</sub> )PH <sub>2</sub>	-9.034	-9.620	-3.299	5.735		4.790	8.375	4.875	7.776
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	-8.544	-8.470	-3.080	5.464		<b>4.301</b>	8.593	<b>4.385</b>	7.955
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	-8.191	-8.120	-2.860	5.331		3.947	8.814	4.032	8.215
H <sub>2</sub> S	-9.426	-10.500	-3.472	5.954	5.910	5.182	8.202	5.267	7.603
(CH <sub>3</sub> )SH	-8.697	-9.440	-3.555	5.142		<b>4.453</b>	8.119	<b>4.538</b>	7.520
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	-8.136	-8.720	-2.646	5.490		3.893	9.027	3.977	8.429
HCl	-11.410	-12.740	-3.867	7.543		7.166	7.807	7.251	7.208
CH <sub>3</sub> Cl	-10.392	-11.290	-3.565	6.827	5.070	6.148	8.109	6.233	7.510
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-11.674	-12.400	-4.244	7.430		7.430	7.430	7.515	<b>6.831</b>

<sup>a</sup> Los datos experimentales mostrados en la quinta columna son los extraídos del banco de datos NIST (<https://cccbdb.nist.gov/expdata.asp>). Los números en **negrita** identifican las interacciones *directas*.

Los datos están divididos en tres bloques de columnas: en el primero se encuentran los valores (calculados y experimentales) de los orbitales HOMO y LUMO y los  $\Delta E_{HL_{intra}}$  de cada molécula; en el segundo y tercer bloque, se muestran los intervalos energéticos de las interacciones HOMO → LUMO, posibles entre AY y AS y entre AY y H<sub>2</sub>O.

En la Tabla 4.6 se muestran también los resultados relativos a las moléculas que fueron parte del estudio realizado sobre los agregados bimoleculares, ya que han sido repetidos y mejorados.

Los datos calculados han sido comparados, en la medida de lo posible con los valores experimentales brindados en la **plataforma NIST** (<https://cccbdb.nist.gov/expdata.asp>). En esta plataforma existe una base de datos CCCBD (*Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base*) en la cual se almacenan datos de ambas tipologías: experimentales y teórico-computacionales.

Las tendencias asociadas a los valores de energías de los orbitales HOMO calculados reflejan las tendencias experimentales. A partir de los valores calculados de  $\Delta E_{HL_{Intra}}$  (en primera aproximación tomado como la energía de primera excitación de la molécula a partir de cálculos TD-DFT) se han calculado los valores de los orbitales LUMO con la ecuación 3.16. También en este caso, en la medida de lo posible, los datos fueron comparados con aquellos experimentales disponibles en el CCCBD.

Una consideración inicial se puede hacer sobre el “antes y después” de la asociación. Cada molécula tiene su propio número de electrones, de los cuales los más altos en energía (i.e. disponibles a las interacciones) residen en el HOMO y “distan” en energía un  $\Delta E_{HL_{Intra}}$  del primer orbital libre LUMO, donde podrían ir (saltar) en caso de excitación. Cuando una molécula interactúa con otra los electrones de los orbitales HOMO “verán” dos situaciones energéticas disponibles: el LUMO interno a la molécula misma y el LUMO de la otra molécula. En la mayoría de los casos que se han estudiado las distancias  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  resultan ser menores que el  $\Delta E_{HL_{Intra}}$ . Los electrones que residen en el HOMO de las moléculas en las que se dé esta situación podrían “saltar” más fácilmente sobre el LUMO de las moléculas *partners* que hacía el LUMO interno.

Del segundo bloque de datos (columnas 6,7 y 8,9) se puede apreciar que las interacciones de HOMO/LUMO que muestran los intervalos energéticos menores (en **negrita**) son las HOMO(AY)  $\rightarrow$  LUMO(AS) en todos los casos menos para la molécula HF. Estas interacciones se han llamado *directas*, mientras que HOMO(AS)  $\rightarrow$  LUMO(AY) toman el nombre de interacción “hacia atrás” (*backward*). En el caso de la molécula HF la *directa* es la interacción HOMO(AS)  $\rightarrow$  LUMO(HF). En el último bloque de datos se puede observar que, salvo de la molécula HF, las interacciones *directas* son las HOMO(AY)  $\rightarrow$  LUMO(H<sub>2</sub>O). En el caso de la molécula HF la interacción *directa* es HOMO(H<sub>2</sub>O)  $\rightarrow$  LUMO(HF).

Según el método DOHL, cuando se piensa en términos de geometrías iniciales (o *guess*) de optimización, las interacciones *directas* son aquellas a través de las cuales se define la orientación espacial recíproca entre las moléculas de para que se obtenga el mejor solapamiento entre los orbitales que las caracterizan.

## 4.2.2.2. Sistemas bimoleculares

Los sistemas bimoleculares que toman parte en la formación de los agregados trimoleculares  $AS \cdot AY \cdot H_2O$  pueden ser:  $AY \cdot AS$  o  $AY \cdot H_2O$ .

Las estructuras bimoleculares de equilibrio obtenidas aplicando el criterio DOHL se muestran en la Figura 4.13.

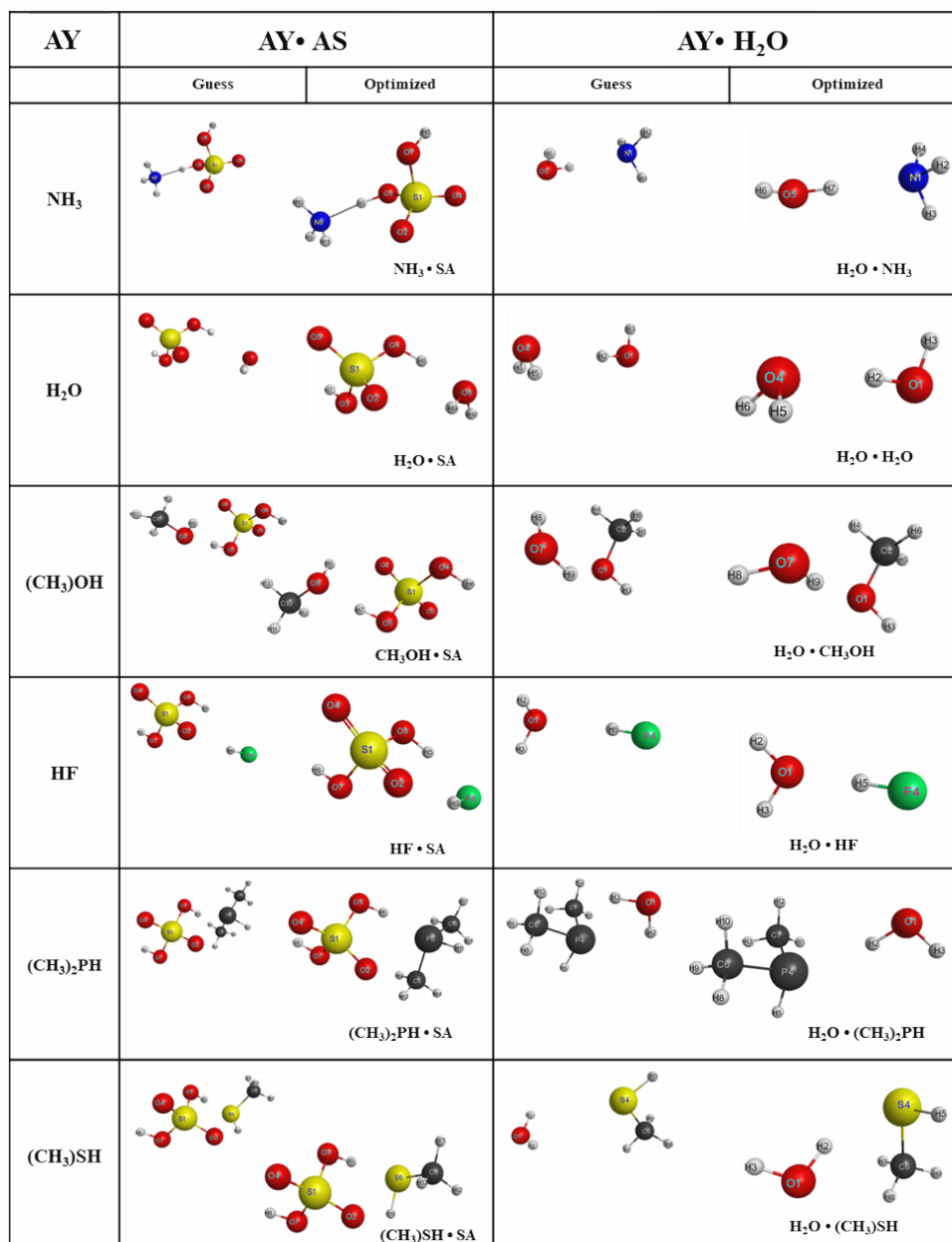


FIGURA 4.13: Sistemas bimoleculares: Estructuras de *guess* y optimizadas.

En todos los casos, las estructuras de las propuestas iniciales (*guess*) se eligieron según la interacción HOMO/LUMO definida *directa*. En el caso N0 (i.e.  $NH_3 \cdot H_2SO_4$ ) se muestran cuáles son las dos interacciones, *directa* y de *backward*. En los otros casos se ha omitido dicha representación para no sobrecargar visualmente de información la figura.

La Tabla 4.7, muestra la energética de los orbitales HOMO y LUMO relativos a estos sistemas y las variaciones de energía libre de Gibbs en los procesos asociativos. Como ya se ha descrito en la discusión de los sistemas bimoleculares, el ácido sulfúrico y los AY elegidos se asocian espontáneamente a  $T = 278.15$  K y  $P = 1$  atm.

El análisis HOMO/LUMO que se presenta en esta sección agrega nuevos datos investigación: los valores de  $\Delta E_{HL}$  (intra e inter).

TABLA 4.7: Sistemas bimoleculares: Energética HOMO/LUMO y valores de  $\Delta G$

	ID	HOMO (eV) calculado	LUMO (eV) calculado	$\Delta E_{HL_{inter}}$ (directas)	$\Delta E_{HL_{intra}}$	$\Delta \Delta E_{HL}$	$E_b$ (kcal/mol)	$\Delta G$ (kcal/mol)
NH <sub>3</sub> · AS	N0	-10.803	-3.988	5.416	6.815	1.399	16.720	<b>-7.330</b>
H <sub>2</sub> O · AS	O0	-11.429	-4.310	6.831	7.119	0.288	12.640	<b>-3.320</b>
CH <sub>3</sub> OH · AS	O1	-11.075	-3.955	5.688	7.120	1.432	13.890	<b>-4.430</b>
HF · AS	F0	-12.055	-4.668	7.198	7.387	0.189	10.320	<b>-1.880</b>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH · AS	P2	-9.796	-3.826	4.301	5.970	1.669	11.170	<b>-4.110</b>
(CH <sub>3</sub> )SH · AS (I)	S1 (I)	-9.660	-3.727	4.453	5.933	1.480	10.160	<b>-1.490</b>
(CH <sub>3</sub> )SH · AS (II)	S1 (II)	-9.660	-3.860	4.453	5.911	1.458	10.150	<b>-1.140</b>
(CH <sub>3</sub> )SH · AS (III)	S1 (III)	-9.687	-3.776	4.453	5.800	1.347	9.760	<b>-0.860</b>
NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	wN0	-10.041	-4.831	5.501	5.210	-0.291	7.010	1.260
CH <sub>3</sub> OH · H <sub>2</sub> O	wO1	-10.340	-4.490	5.773	5.850	0.077	5.970	2.710
HF · H <sub>2</sub> O	wF0	-12.354	-5.454	6.599	6.900	0.301	9.420	<b>-0.200</b>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH · H <sub>2</sub> O	wP2	-8.898	-3.208	4.385	5.690	1.305	4.430	2.490
(CH <sub>3</sub> )SH · H <sub>2</sub> O	wS1	-9.089	-3.589	4.538	5.500	0.962	4.470	3.940

Analizando estos casos se puede siempre afirmar que las asociaciones espontáneas (valores en **negrita** en la Tabla 4.7) están caracterizadas por un  $\Delta E_{HL_{intra}} > \Delta E_{HL_{inter}}$ .

Desde el punto de vista descriptivo las interacciones HOMO/LUMO para los casos AS · NH<sub>3</sub> y AS · H<sub>2</sub>O son intuitivas. Las estructuras optimizadas son las mismas que se pueden encontrar en las referencias bibliográficas [15, 33, 80-82] (Figura 4.13). Igualmente se pueden destacar algunas diferencias entre estos dos sistemas bimoleculares. El HOMO(H<sub>2</sub>O) = -11.075 eV es más bajo en energía que el HOMO(NH<sub>3</sub>) = -9.660 eV y esto hace que el amoníaco actúe como base de Lewis (cediendo electrones) hacia el AS de forma más efectiva (i.e. una mayor contribución en el tercer término de la ecuación 3.12). No sólo eso, sino también las simetrías orbitales son diferentes y la construcción de un arreglo lineal del puente de hidrógeno N···H–OS es mejor para el caso NH<sub>3</sub> ( N···H–OS  $\simeq$  173 ° y O···H–OS  $\simeq$  166 °).

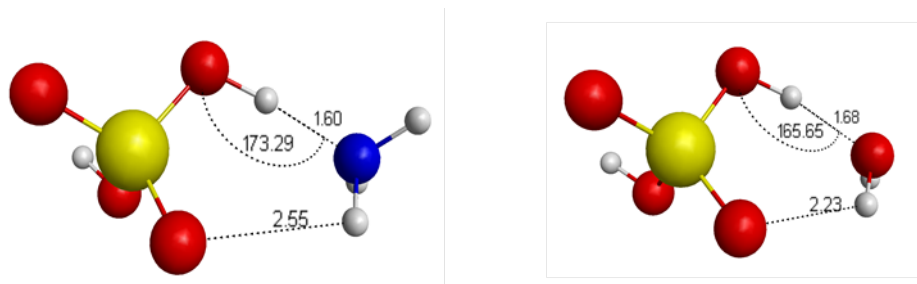


FIGURA 4.14: Comparación entre sistemas:  $AS \cdot NH_3$  vs  $AS \cdot H_2O$ . En este caso las moléculas AY se caracterizan por tener el átomo A perteneciente al segundo periodo químico.

Separadamente se puede analizar el caso del HF, caracterizado por el más bajo valor de energía de  $HOMO(HF) = -13.878$  eV. La molécula HF es la única que se asocia al AS y  $H_2O$  de forma espontánea, en fase gaseosa, a temperatura y presión ambiente. En estos casos las interacciones *directas* son  $HOMO(AS \text{ o } H_2O) \rightarrow LUMO(HF)$ , así que se puede asumir que son las moléculas AS y  $H_2O$  las que “inyectan” electrones al  $LUMO(HF)$ . El orbital  $LUMO(HF)$  en la Figura 4.15 presenta un nodo de cambio de fase sobre un plano perpendicular al eje interatómico H-F, y esto hace que al momento de la interacción dicho enlace se estire por efecto *antibonding*. El hidrógeno de HF queda a disposición para que se forme un puente de hidrógeno  $S=O \cdots HF$  más fuerte que el HB con el AS (i.e.  $SO-H \cdots FH$ ).

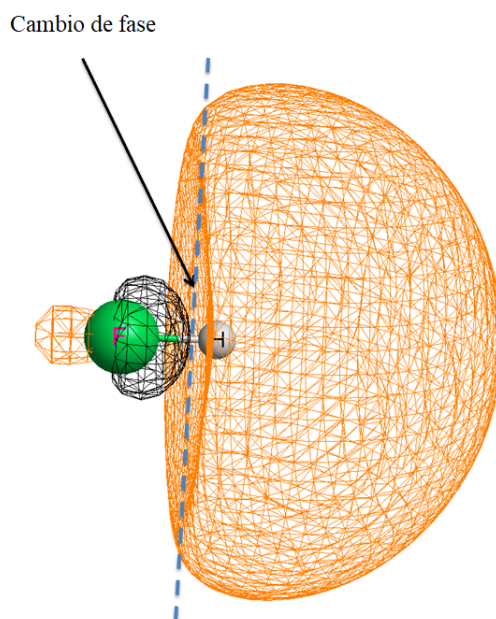


FIGURA 4.15: Orbital  $LUMO$  de la molécula HF: cambio de fase sobre el enlace H-F.

Cuando las moléculas AY presentan grupos metilos en su estructura (como los casos  $CH_3OH$ ,  $(CH_3)_2PH$  y  $CH_3SH$ ) es posible que ellas se relacionen con AS formando un puente de hidrógeno principal HB y dos tipologías de NCI: una, brindando hidrógenos que están

directamente enlazados a A (i.e  $\text{SO}\cdots\text{HA}(\text{R})$ )<sup>12</sup> y otra poniendo a disposición hidrógenos del grupo  $-\text{CH}_3$ . Desde el punto de vista de estructuras *guess* para la optimización de geometrías, esto significa que hay dos posibles combinaciones (véase ejemplo de la Figura 4.16).

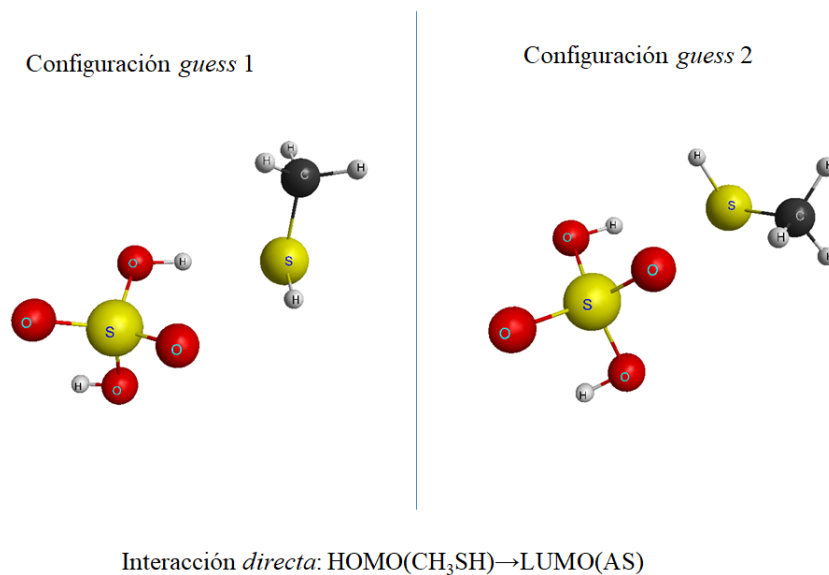


FIGURA 4.16: Sistema  $\text{AS} \cdot \text{CH}_3\text{SH}$ : dos modalidades de arreglo molecular inicial. La interacción *directa* en los dos casos es  $\text{HOMO}(\text{CH}_3\text{SH}) \rightarrow \text{LUMO}(\text{AS})$ , pero la disposición de  $(\text{CH}_3)\text{SH}$  es diferente: a la derecha la segunda interacción NCI ocurre a través del hidrógeno del grupo  $\text{CH}_3$ .

Manteniendo el enfoque sistemático, los casos de moléculas mono-sustituidas  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{SH}$  tienen que ser discutidos en conjunto ya que el átomo O y S pertenecen al mismo grupo químico.

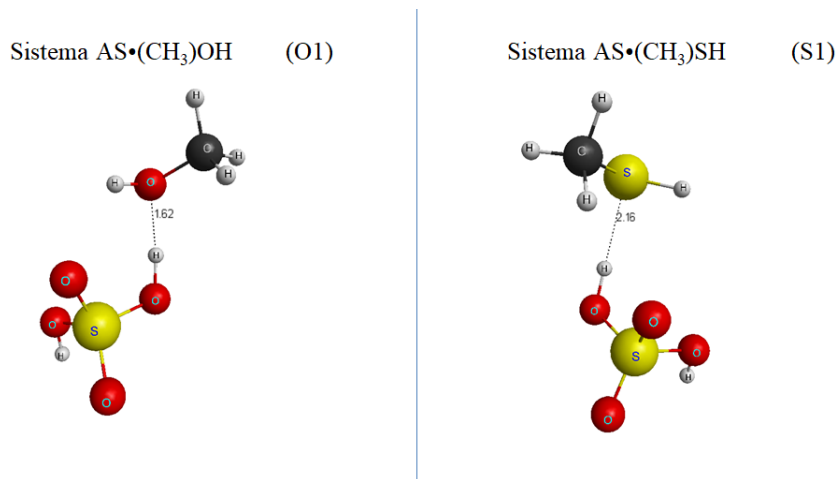


FIGURA 4.17: Sistemas O1 y S1: comparación de tamaño atómico de A ( $\text{S} > \text{O}$ ) y distancias  $d_{\text{HB}}$  (en Å).

<sup>12</sup>R identifica la parte alquílica de la molécula

El átomo S pertenece al periodo III de la tabla periódica y es más grande que O. Cuando la molécula  $\text{CH}_3\text{SH}$  interactúa con AS para formar HB (i.e.  $\text{S}\cdots\text{H}-\text{OS}$ ) el solapamiento orbital es menor del solapamiento orbital que se puede producir entre el oxígeno de la molécula  $\text{CH}_3\text{OH}$  y el hidrógeno ácido de AS. La distancia de puente de hidrógeno  $d_{\text{HB}}$  es lógicamente más grande para el caso  $\text{CH}_3\text{SH}$  que para  $\text{CH}_3\text{OH}$ . (Figura 4.17)

En ambos, se han tenido en cuenta las diferentes posibilidades de orientación inicial entre AS y AY (que tienen grupos  $\text{CH}_3$ ). Cuando se trata de la molécula  $\text{CH}_3\text{OH}$ , los dos caminos de optimización llevan a la misma estructura final de equilibrio de la Figura 4.17. Para el caso  $\text{CH}_3\text{SH}$  se han obtenido diferentes resultados de optimización de  $\text{AS}\cdot\text{CH}_3\text{SH}$ . (Véase Figura 4.18).

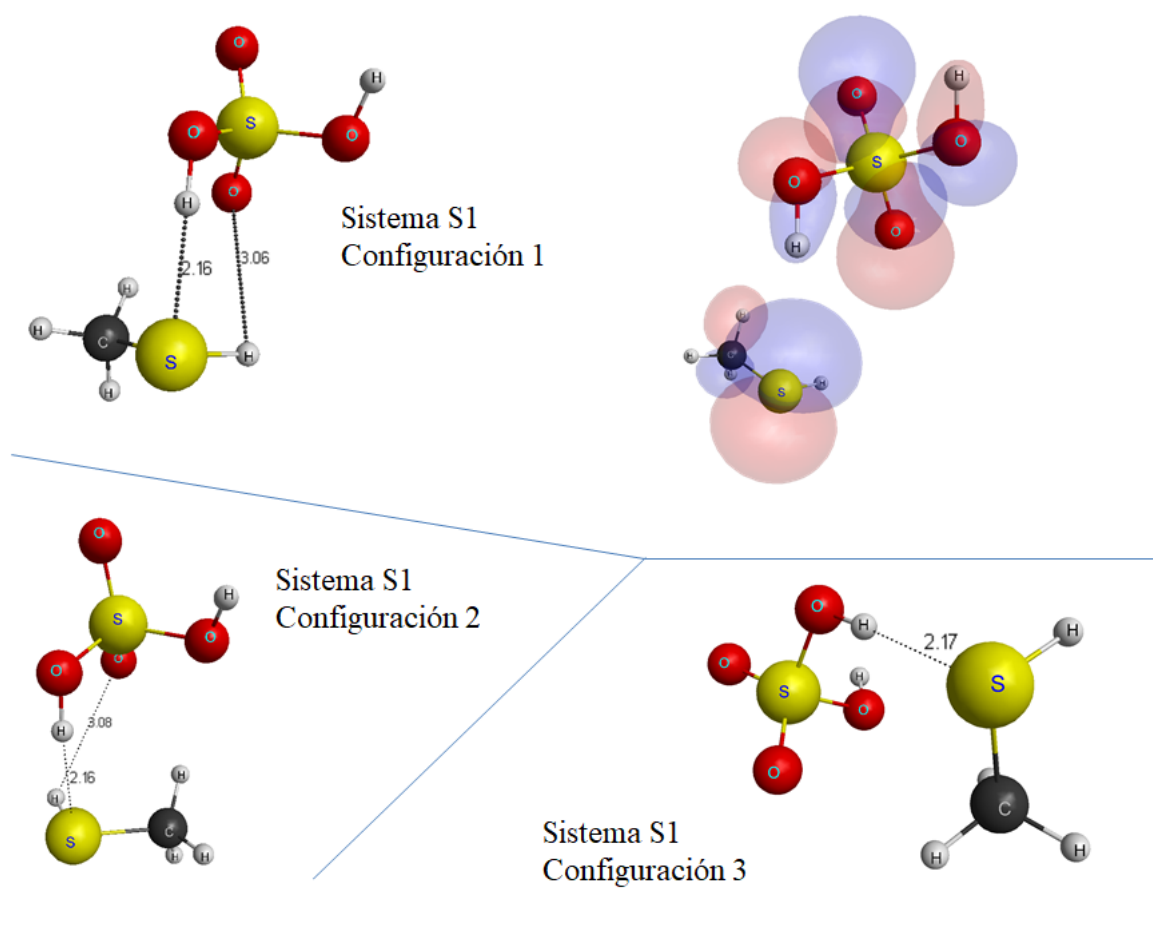


FIGURA 4.18: Sistemas S1: diferentes geometrías de equilibrio. La configuración 1 es la más favorable, se puede apreciar cómo el grupo  $\text{CH}_3$  apunta "afuera" de AS para una menor repulsión estérica entre orbitales ocupados, respecto de la 2. La configuración 3 no presenta la segunda *non-covalent interaction*  $\text{NCI}_{\text{II}}$ .

La estructura final que presenta el valor más negativo de  $\Delta G = -1.49$  kcal/mol es la configuración 1, aquella que, como se ve en Figura 4.18, se caracteriza por la menor repulsión entre orbitales ocupados (ya que los lóbulos que se desarrollan entorno del grupo  $\text{CH}_3$  apuntan para afuera, mientras que en la configuración 2 se dirigen hacia adentro de la estructura AS). La configuración representada con el número 3 no presenta la segunda interacción no covalente.

Al mismo tiempo se puede observar que la configuración más favorable es aquella que



presenta el valor más grande de  $\Delta E_{HL_{Intra}} = 5.94$  eV (a partir de un  $\Delta E_{HL_{Intra}}$  inicial de 4.453 eV). Esto subraya una vez más la importancia de la estabilización energética anteriormente citada, ya que se demuestra uno de los factores claves para la obtención de la espontaneidad del proceso.

En el marco del análisis sistemático el caso de la molécula  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$  debería ser comparado con el caso  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , ya que N y P pertenecen al mismo grupo químico. Dado que para el caso de la dimetilamina hay extracción de hidrógeno ácido en AS, dicha molécula no ha sido incluida en esta parte del trabajo de tesis, pero sí se ha tenido en cuenta al momento de sacar conclusiones. El átomo de fósforo P es más grande que el átomo de nitrógeno N, por pertenecer al grupo III y el enlace HB principal  $\text{P}\cdots\text{H}-\text{OS}$  es más largo ( $d_{HB}(\text{P2}) = 2.179$  Å) que los otros HB que caracterizan los casos de átomo A del grupo II, por ejemplo el caso del  $\text{NH}_3$  ( $d_{HB}(\text{NH}_3 \cdot \text{SA}) = 1.610$  Å).

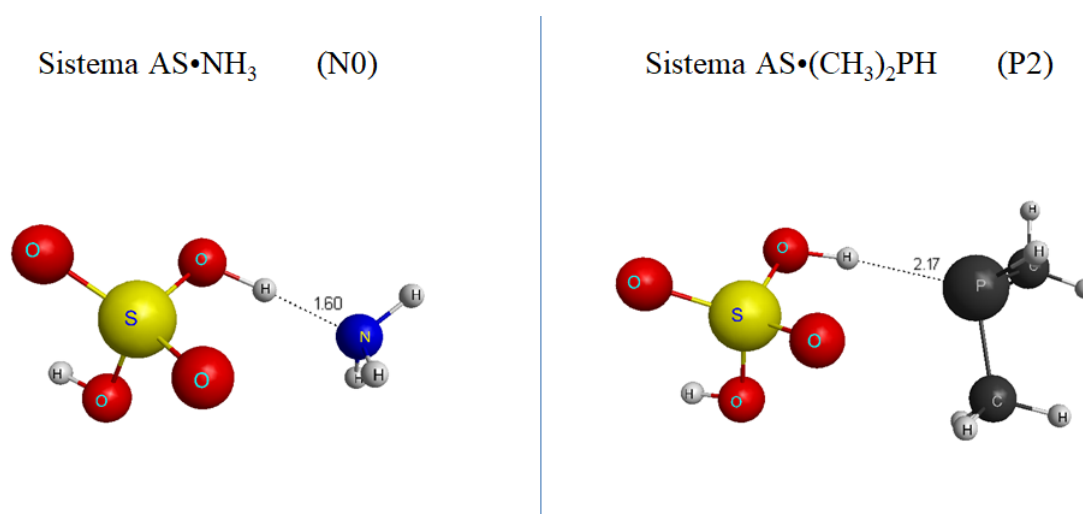


FIGURA 4.19: Sistemas N0 y P2: comparación de tamaño atómico de A ( $\text{P} > \text{N}$ ) y distancias  $d_{HB}$  (en Å)

Lo notable es que, si bien la distancia de HB es más grande respecto de los otros casos, el hecho que el  $\text{HOMO}((\text{CH}_3)_2\text{PH}) = -8.544$  eV es alto en energía, comparado con los otros (e.g  $\text{HOMO}(\text{NH}_3) = -9.660$  eV), implica un  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  menor. El análisis de la frecuencia de estiramiento del  $\text{OH}_I$  relativo a la interacción  $\text{AS} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{PH}$  demuestra esta afirmación, ya que  $\Delta\nu_{\text{OH}_I} = -773.0$   $\text{cm}^{-1}$ , que es un valor superior al caso de  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AS}$  ( $\Delta\nu_{\text{OH}_I}(\text{O0}) = -590.35$   $\text{cm}^{-1}$ ) y comparable con la acción del metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  sobre AS ( $\Delta\nu_{\text{OH}_I}(\text{O1}) = -768.15$   $\text{cm}^{-1}$ ). De hecho, como se ha visto anteriormente, en el caso P2, la dimetilfosfina presenta características espaciales del orbital HOMO similares al caso del grupo A = N.

Cuando el análisis se realiza sobre los casos  $\text{AY} \cdot \text{H}_2\text{O}$  los resultados muestran que, exceptuado  $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , no se obtiene una asociación espontánea a temperatura y presión ambiente. En la Tabla 4.7 se muestra el  $\Delta\Delta E_{HL} = \Delta E_{HL_{Intra}} - \Delta E_{HL_{Inter}}$ . Una diferencia que se puede encontrar entre las dos tipologías de asociación es que el  $\Delta\Delta E_{HL}$  es siempre positivo para los casos  $\text{AY} \cdot \text{AS}$  (i.e. una estabilización energética), mientras que asume valor negativo para  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta\Delta E_{HL}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = -0.291$  eV); y adquiere un valor muy pequeño en el caso del metanol ( $\Delta\Delta E_{HL}(\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.077$  eV) así como valores probablemente no lo suficientemente grandes en los casos caracterizados por moléculas con A = P, S del tercer periodo de la tabla periódica ( $\Delta\Delta E_{HL}(\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{PH}) = 1.305$  eV,  $\Delta\Delta E_{HL}(\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)\text{SH}) = 0.962$  eV). Debido a la no espontaneidad de estos casos, el camino de asociación  $(\text{AY} \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{AS}$  no ha

sido tomado en cuenta para la formación de los agregados trimoleculares  $AS \cdot AY \cdot H_2O$ .

#### 4.2.2.3. Agregados $AS \cdot AY \cdot H_2O$

Los dos caminos de asociación que han sido analizados son:

- $(AY \cdot AS) + H_2O$
- $(H_2O \cdot AS) + AY$

El primer camino puede ser interpretado como el punto de partida de los procesos de hidratación de ácido sulfúrico en la atmósfera cuando AS interactúa primero con AY. En este caso AY puede facilitar (o no), desde el punto de vista termodinámico los procesos de agregación de moléculas de agua que ocurrirán luego.

El segundo camino puede mostrar qué efecto tiene una molécula AY sobre los agregados ya formados de ácido sulfúrico y agua. Para poder aplicar el método DOHL es necesario caracterizar la distribución espacial de los orbitales de frontera de los agregados bimoleculares y entender, por ambos caminos, cuál es la interacción *directa* y cuál es la *backward*. La Figura 4.20 muestra los orbitales moleculares de fronteras de las estructuras de equilibrio calculadas.

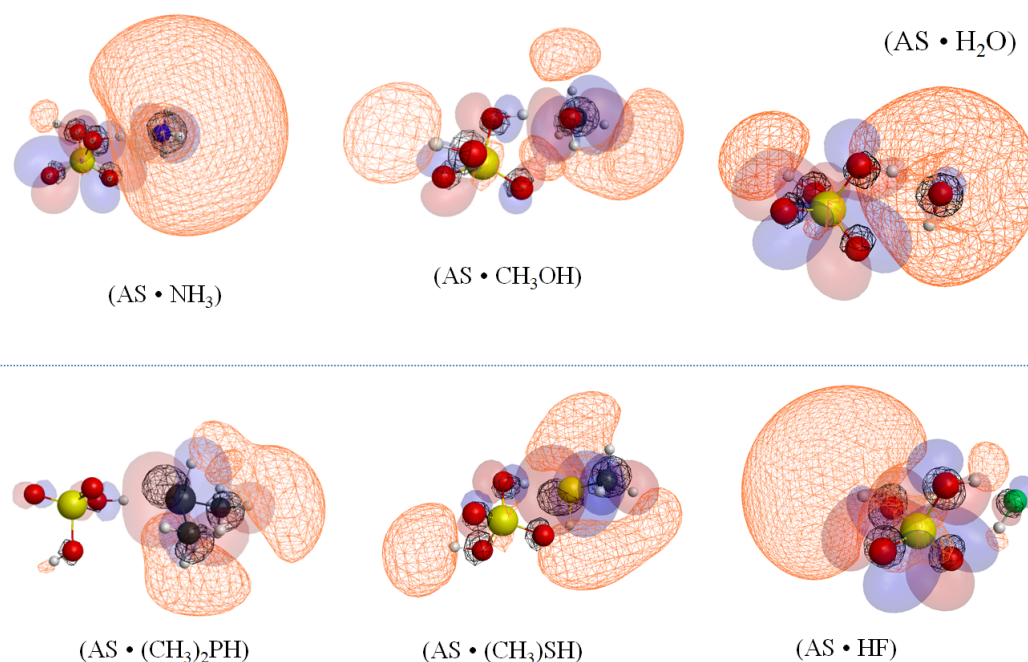


FIGURA 4.20: FMOs de los sistemas bimoleculares. Las dos diferentes fases de los orbitales HOMO están coloreadas en rojo y azul. Las fases, en modalidad *wireframe*, de los orbitales LUMO se visualizan en naranja y negro.

Luego de haber descripto en qué zonas del espacio se desarrollan los FMOs de los aductos bimoleculares, es necesario calcular cuáles son las interacciones *directas* y cuáles las *backwards* en el momento que se quiere considerar la formación del sistema final  $AS \cdot AY \cdot H_2O$ . La Tabla 4.8 resume los resultados logrados (en **negrita** las interacciones *directas*).

TABLA 4.8: Sistemas bimoleculares: determinación de las interacciones *directas* para llegar a AS · AY · H<sub>2</sub>O.

(AY · AS)+H <sub>2</sub> O	$\Delta E_{HL_{inter}}$	$\Delta E_{HL_{inter}}$
	H(Bim)→L(H <sub>2</sub> O)	H(H <sub>2</sub> O)→L(Bim)
N0 + H <sub>2</sub> O	<b>6.64</b>	7.09
O1 + H <sub>2</sub> O	<b>6.92</b>	7.12
F0 + H <sub>2</sub> O	7.90	<b>6.41</b>
P2 + H <sub>2</sub> O	<b>5.64</b>	7.25
S1 + H <sub>2</sub> O	<b>5.50</b>	7.35
(AS · H <sub>2</sub> O)+AY	$\Delta E_{HL_{inter}}$	$\Delta E_{HL_{inter}}$
	H(AY)→L(O0)	H(O0)→L(AY)
O0 + NH <sub>3</sub>	<b>5.35</b>	8.26
O0 + H <sub>2</sub> O	<b>6.77</b>	7.27
O0 + (CH <sub>3</sub> )OH	<b>5.62</b>	7.92
O0 + HF	9.57	<b>6.95</b>
O0 + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	<b>4.23</b>	8.35
O0 + (CH <sub>3</sub> )SH	<b>4.39</b>	7.87

Como se puede observar en el proceso (AY · AS) + H<sub>2</sub>O, en todos los casos salvo el F0, la interacción *directa* es aquella que describe el paso electrónico desde el HOMO(A#) → LUMO(H<sub>2</sub>O). Por otro lado, para el caso (AS · H<sub>2</sub>O) + AY, la interacción *directa* resulta ser del HOMO(AY) al LUMO(AS · H<sub>2</sub>O).

Asumido esto, se esquematiza a continuación (Figura 4.21), como ejemplo, el caso de la aplicación del método DOHL al proceso (CH<sub>3</sub>OH · AS)+H<sub>2</sub>O. Dado que la estrategia de cálculo es igual en todos los casos, no se desarrollarán los demás.

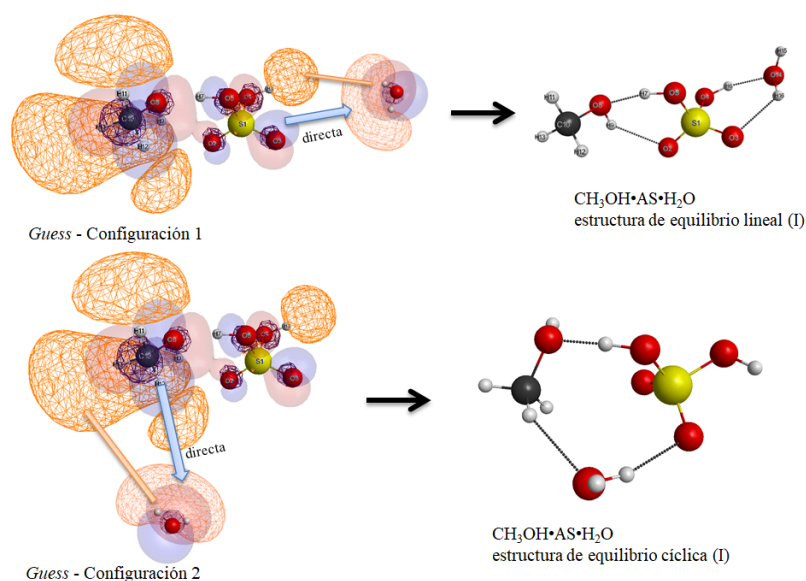


FIGURA 4.21: Aplicación del método DOHL al sistema  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{AS}$ . La elección de la estructura de *guess* está hecha sobre la base de la interacción directa (flecha azul) y está contemplada también la interacción *backward* (flecha naranja). Se muestran los sistemas finales de optimización en el lado derecho de la figura.

En la Figura 4.21 se pueden apreciar dos estructuras de equilibrio del agregado  $(\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{AS}) + \text{H}_2\text{O}$ : la lineal y la cíclica. Estos son los agregados que se obtienen a partir de dos configuraciones iniciales diferentes. En ambos casos se ha contemplado el hecho que la interacción *directa* (flechas azules) es  $\text{HOMO}(\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{AS}) \rightarrow \text{LUMO}(\text{H}_2\text{O})$ . Igualmente, en ambos casos se desarrolla también la interacción *backward* (flechas naranjas). La diferencia está en el posicionamiento de la molécula de agua, la cual está orientada con los hidrógenos hacia el aducto bimolecular, en ambos casos.

A continuación, se brindan en la Tabla 4.9 los números de la energética HOMO/LUMO y la termoquímica asociada a las estructuras de equilibrio calculadas. En general el  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{Intra}}} > \Delta E_{\text{HL}_{\text{Intra}}'}$ , sugiriendo una estabilización electrónica luego del proceso de asociación.

El dato interesante desde el punto de vista físico y computacional es que las estructuras finales más favorables, es decir con  $\Delta G$  más negativo, en la mayoría de los casos, son aquellas que llevan a una “ganancia” mayor en términos de agrandamiento del intervalo energético HOMO/LUMO. El único caso en el cual el comportamiento es opuesto es para el grupo con  $A = F$ .

Desde el punto de vista físico, esa propiedad general es razonable, ya que los electrones más externos se encuentran en orbitales HOMO de más baja energía, en una situación energética más estable.

Desde la óptica computacional esto puede ser aprovechado como la base de un nuevo algoritmo de búsqueda para encontrar estructuras de mínima energía. A cada paso de optimización, durante la exploración clásica de la PES, se podría contemplar, dándole un cierto peso (i.e. manteniendo la energía electrónica como parámetro fundamental de búsqueda), la posibilidad que la nueva estructura calculada tenga un  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{Intra}}}$  mayor que la anterior.

TABLA 4.9: Asociaciones trimoleculares: Energética de formación

	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta E_{HL_{Inter}}$ (eV)	$\Delta E_{HL_{Intra}}$ (eV)
N0 + H <sub>2</sub> O (I) lineal	<b>-1.14</b>	6.64	7.16
N0 + H <sub>2</sub> O (II) cic/extracción	<b>-0.68</b>	6.64	5.74
O1 + H <sub>2</sub> O (I) lineal 1	<b>-1.45</b>	6.92	7.39
O1 + H <sub>2</sub> O (II) cic 1	4.02	6.92	7.12
O1 + H <sub>2</sub> O (III) cic 2	<b>-1.82</b>	6.92	7.20
O1 + H <sub>2</sub> O (IV) lineal 2	3.82	6.92	7.04
F0 + H <sub>2</sub> O cic A	<b>-4.00</b>	6.41	7.21
F0 + H <sub>2</sub> O cic B	<b>-3.65</b>	6.41	7.27
F0 + H <sub>2</sub> O lineal	<b>-1.95</b>	6.41	7.57
P2 + H <sub>2</sub> O (I) lineal	<b>-1.30</b>	5.64	6.00
P2 + H <sub>2</sub> O (II)	2.57	5.64	5.67
S1 + H <sub>2</sub> O (I) lineal	<b>-1.12</b>	5.50	5.99
S1 + H <sub>2</sub> O (II) lineal	2.70	5.50	5.72
<b>O0 + NH<sub>3</sub> (I) lineal</b>	<b>-5.04</b>	5.35	6.87
<b>O0 + NH<sub>3</sub> (II) cic/sin extracción</b>	<b>-2.81</b>	5.35	6.45
<b>O0 + H<sub>2</sub>O (I) lineal</b>	<b>-1.19</b>	6.77	7.29
<b>O0 + H<sub>2</sub>O (II) cic A</b>	<b>-1.16</b>	6.77	7.04
<b>O0 + H<sub>2</sub>O (III) cic B</b>	0.96	6.77	6.91
<b>O0 + (CH<sub>3</sub>)OH (I) lineal</b>	<b>-2.33</b>	5.62	7.11
<b>O0 + (CH<sub>3</sub>)OH (II) cic C</b>	<b>-2.12</b>	5.62	6.39
<b>O0 + (CH<sub>3</sub>)OH (III)</b>	0.56	5.62	6.49
<b>O0 + HF (I) cic B</b>	<b>-2.18</b>	6.95	7.27
<b>O0 + HF (II) lineal</b>	<b>-0.67</b>	6.95	7.53
<b>O0 + HF (III)</b>	2.65	6.95	7.18
<b>O0 + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH (I) lineal</b>	<b>-2.10</b>	4.23	6.04
<b>O0 + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH (II) <i>pseudo</i>-cic A</b>	<b>-0.33</b>	4.23	5.59
<b>O0 + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH (III) <i>pseudo</i>-cic B</b>	<b>-0.45</b>	4.23	5.56
<b>O0 + (CH<sub>3</sub>)SH (I) lineal</b>	1.01	4.39	6.00
<b>O0 + (CH<sub>3</sub>)SH (II) cic</b>	2.67	4.39	5.48
<b>O0 + (CH<sub>3</sub>)SH (III) <i>pseudo</i>-cic</b>	2.83	4.39	5.57

A continuación, con la ayuda de la Figura 4.22 se discute en detalle el caso de la formación del agregado trimolecular  $AS \cdot H_2O \cdot NH_3$  y los dos caminos de formación analizados,

como ejemplo general para justificar la obtención de los datos resumidos en la Tabla 4.9.

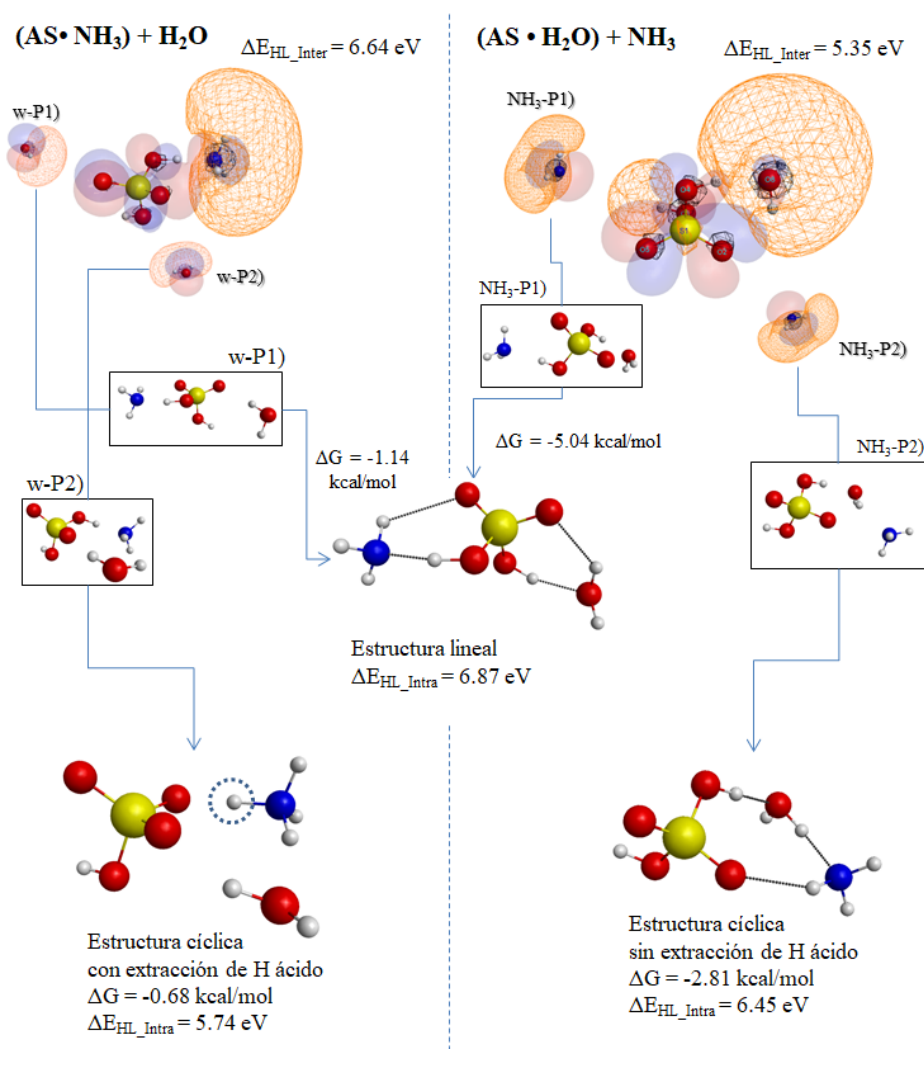


FIGURA 4.22: Análisis de los caminos de asociación del agregado  $\text{AS} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ . Mayores detalles de descripción de esta figura se encuentran en el texto.

La Figura 4.22 está dividida en dos partes:

- En la parte izquierda se encuentran las posibilidades de interacción entre una molécula de agua (posicionada una vez en w-P1, y otra vez en w-P2<sup>13</sup>) con el agregado N0 (i.e.  $\text{NH}_3 \cdot \text{AS}$ ). En este caso  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{Inter}}} = 6.64 \text{ eV}$ .

- En la parte derecha están dibujados los caminos de interacción entre una molécula de  $\text{NH}_3$  (posicionada una vez en  $\text{NH}_3\text{-P1}$ , y otra vez en  $\text{NH}_3\text{-P2}$ ) y el agregado O0 (i.e.  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AS}$ ). Para este proceso  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{Inter}}} = 5.35 \text{ eV}$ .

<sup>13</sup>donde w-Pn significa agua (*water*) en el Punto n.

Analizando los diferentes caminos se puede observar que:

i) El camino que empieza por el punto P1) en ambos casos lleva a la misma estructura de equilibrio final, de tipo lineal. Lo que se puede destacar es la diferente  $\Delta G$ : -1.14 kcal/mol cuando se agrega una molécula de agua a N0, -5.04 kcal/mol cuando se agrega una molécula de  $\text{NH}_3$  a O0.

ii) En cambio, el camino que empieza por el punto P2) lleva a dos tipos diferentes de estructuras cíclicas. En el caso de adición de agua en w-P2 se obtiene una estructura cíclica con extracción de hidrógeno al AS (círculo azul en la Figura 4.22). Esta estructura de equilibrio, que se formaría espontáneamente con un  $\Delta G = -0.68$  kcal/mol presenta un  $\Delta E_{HL_{intra}} = 5.74$  eV menor que el  $\Delta E_{HL_{inter}}$  inicial de 6.64 eV. En este caso la condición  $\Delta E_{HL_{intra}} > \Delta E_{HL_{inter}}$  no se cumple, pero hay una estabilización estructural extra debida a la formación de un enlace de tipo iónico  $(\text{HSO}_4)^- \text{NH}_4^+$  que puede justificar la espontaneidad del proceso. Cuando se adiciona una molécula de  $\text{NH}_3$  a O0 en el punto  $\text{NH}_3\text{-P2}$  a O0, el proceso espontáneo ( $\Delta G = -2.81$  kcal/mol) lleva a la formación de una estructura cíclica sin extracción de H ácido. Aquí se cumple la condición  $\Delta E_{HL_{intra}} > \Delta E_{HL_{inter}}$ .

El sistema  $\text{NH}_3 \cdot \text{AS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  está bien descrito en la literatura [17, 33, 83, 84]. El arreglo lineal de las tres moléculas fue propuesto, por primera vez, como la estructura más estable por Ianni y colaboradores [17]. Ellos utilizaron un nivel de teoría DFT B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G-(2d,2p), y describieron la adición de una molécula de  $\text{NH}_3$  a O0 como un proceso espontáneo caracterizado por un  $\Delta G_{298,15K} = -3.64$  kcal/mol, mientras que la adición de una molécula de agua a N0 resultó ser no espontánea ( $\Delta G_{298,15K} = 0.29$  kcal/mol). Diferentes son los resultados brindados por Kurten et al. [83], que utilizaron la teoría de la perturbación Möller-Plesset de segundo y cuarto grado. También para estos autores la estructura más estable fue la lineal, pero según sus cálculos la adición de una molécula de agua a N0 es espontánea, con un  $\Delta G_{298,15K} = -1.60$  kcal/mol.

Esto hace reflexionar sobre las diferencias encontradas en los resultados extraídos de las simulaciones con diferentes niveles de teoría de cálculo, y subraya otra vez la importancia de un enfoque de análisis sistemático que permite, al mantenerse las tendencias de los parámetros estudiados, que se cancelen entre sí los errores debidos al método de cálculo utilizado.

El análisis propuesto en este trabajo de tesis subraya dos cosas: la importancia del camino de asociación (véase concepto en Figura 4.23) para la formación de agregados multimoleculares y el rol que juega el cambio  $\Delta E_{HL_{inter}} \rightarrow \Delta E_{HL_{intra}}$ . Estos son aspectos que complementan el análisis termodinámico habitualmente utilizado por los investigadores de la físico-química de la atmósfera, y brindan, como se verá a continuación, otro punto de vista para poder elegir cuáles son las estructuras de mínimo de energía más probables o aquellas que vale la pena estudiar (i.e las que a pesar de una termodinámica desfavorable tengan un significado físico en el desarrollo del estudio de los mecanismos de formación). Con el mismo enfoque han sido estudiados todos los otros casos que la Tabla 4.9 resume. Las estructuras de propuesta inicial y de equilibrio final se encuentran en el Apéndice B. Al final de la sección se muestran en la Figura 4.25 la mayoría de las estructuras de mínimo calculadas, que han sido comparadas, en la medida de lo posible con aquellas que otros autores brindan en las referencias. Se discuten los datos según la secuencia de sistematización propuesta en la Tabla 4.9.

En relación al sistema trimolecular  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Kildgaard y colaboradores [81] brindaron diferentes estructuras de equilibrio posibles. Las  $\Delta G$  que caracterizaron las estructuras que ellos propusieron tuvieron valores muy cercanos a los de esta tesis. Según sus resultados, la estructura más favorable tendría que ser aquella caracterizada por un arreglo espacial en

el cual las dos moléculas de agua se encuentran del mismo lado de AS.

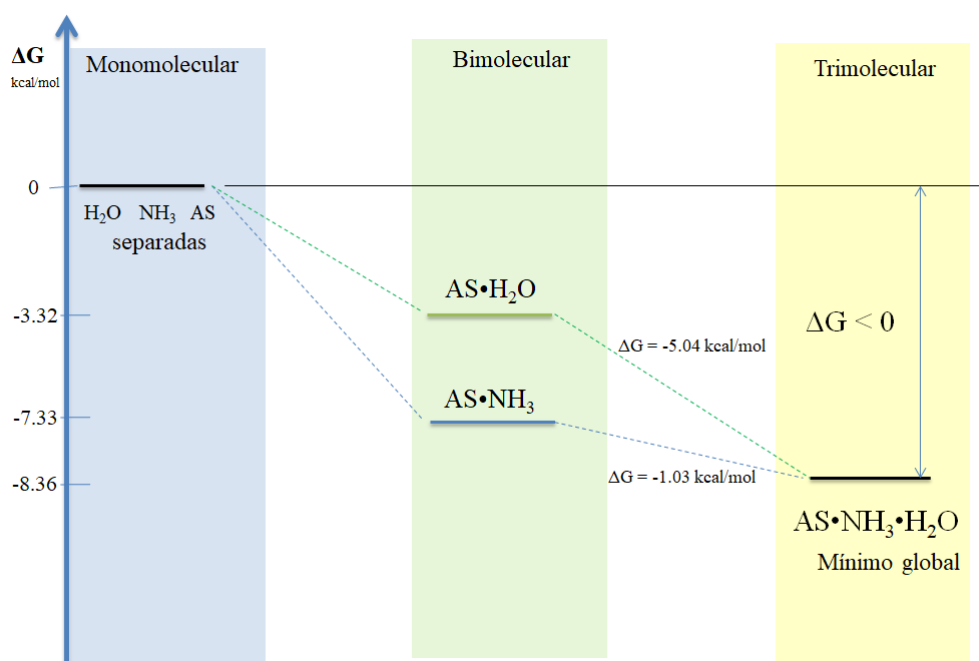


FIGURA 4.23:  $\text{AS} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ : Importancia de la secuencia de asociación.

También los autores Elm y colaboradores [35] sugirieron la misma estructura como la más favorable. Bandi [15], Kurten [83], Loukonen [33] y Nadykto [26] propusieron, al contrario, que el arreglo lineal es el más favorable.

En este trabajo de tesis han sido calculadas como estructuras de equilibrio el arreglo lineal y cíclico. Según los cálculos, el arreglo lineal y el cíclico prácticamente presentan la misma variación de energía libre de Gibbs:  $\Delta G_{\text{lineal}} = -1.19$  kcal/mol contra  $\Delta G_{\text{ciclica}} = -1.16$  kcal/mol. Teniendo en cuenta el error inherente a la metodología de cálculo, no es posible diferenciar cuál de las dos es la más favorable. El dato que se agrega a este análisis es la variación  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{inter}}} \rightarrow \Delta E_{\text{HL}_{\text{intra}}}$ . El arreglo lineal de  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , está caracterizado por una variación mayor  $\Delta \Delta E_{\text{HL}}$ : 0.52 contra 0.27 eV del arreglo cíclico.

El caso del sistema  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{AS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  fue bien descrito por el autor Elm [85], ya que se supone que el metanol puede interactuar con los tres precursores de nucleación atmosférica más importantes: agua, ácido sulfúrico y amoníaco (o aminas). Según Elm y colaboradores [85] la estructura más estable, entre los 14 isómeros que ellos propusieron, fue la estructura con arreglo cíclico. De acuerdo a sus cálculos el proceso de adición de una molécula de agua a O1 (i.e.  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) fue espontáneo con una  $\Delta G = -2.66$  kcal/mol. La termoquímica de la estructura propuesta por Elm [85] ha sido recalculada según el nivel de teoría de este trabajo de tesis. El resultado es un  $\Delta G(\text{Elm}) = -1.44$  kcal/mol, parecido al valor de la estructura lineal. Sin embargo, ha sido encontrada otra estructura cíclica que resulta ser más favorable con un  $\Delta G = -1.82$  kcal/mol (véase Figura 4.24).



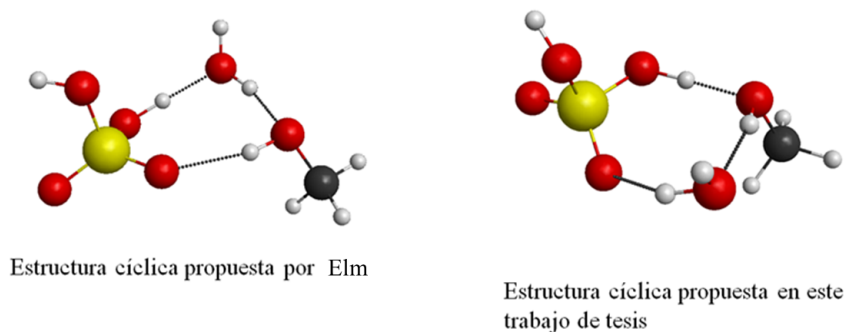


FIGURA 4.24: Comparación de estructuras por el caso  $AS \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ : estructura propuesta por Elm [85] vs la estructura propuesta en este trabajo de tesis.

El caso del agregado trimolecular  $HF \cdot AS \cdot H_2O$  es el único caso, junto con el caso de la adición de agua a O1, en el cual la configuración cíclica es más favorable que la lineal. Recordando que la interacción  $AY \cdot H_2O$  ha sido caracterizada como no espontánea, es razonable pensar que en la mayoría de los casos las estructuras cíclicas que implican estos tipos de coordinación interna entre AY y  $H_2O$  no sean las más favorables a temperatura y presión ambiente. El único caso que ha resultado ser espontáneo es  $HF \cdot H_2O$ . Esto puede justificar por qué las configuraciones  $AS \cdot HF \cdot H_2O$  cíclicas resultan ser la más favorables. Entre las dos configuraciones cíclicas que se han determinado, (véase parte superior de la Figura 4.25) la etiquetada como cíclica A es la más favorable. Aunque la diferencia en  $\Delta G$  es mínima (i.e. cuando se agrega una molécula de agua a F0,  $\Delta G_{cicA}(HF \cdot AS + H_2O) = -4.00$  kcal/mol,  $\Delta G_{cicB}(HF \cdot AS + H_2O) = -3.65$  kcal/mol), la configuración A presenta una interacción  $HF \cdot H_2O$  interna que mantiene el arreglo bimolecular anteriormente descrito como el más favorable.

Según la información bibliográfica con la que se cuenta, ninguno de los sistemas elegidos en esta tesis, ha sido alguna vez estudiado desde el punto de vista de los FMOs, y tampoco existe una caracterización termoquímica de los procesos  $AY \cdot AS \cdot H_2O$  con  $AY = HF, (CH_3)_2P$  o  $(CH_3)SH$ . Por esta razón, este trabajo representa un primer paso hacia la colección de resultados de las estructuras más estables de estos sistemas.

Según los resultados de los sistemas  $AY \cdot AS \cdot H_2O$  con  $AY = (CH_3)_2P$  o  $(CH_3)SH$ , los arreglos espaciales más favorables resultan ser aquellos lineales, ya sea que se agregue una molécula de agua a P2 o S1, o que se agregue AY a O0. En estos casos, debido al tamaño de las moléculas AY (más grande que las AY con A del segundo periodo de la tabla periódica) es razonable pensar que las configuraciones cíclicas sufran aquello que en jerga química se llaman impedimentos estéricos que complican el solapamiento orbital. En la Figura 4.25 se pueden observar las geometrías de equilibrio de estos sistemas.

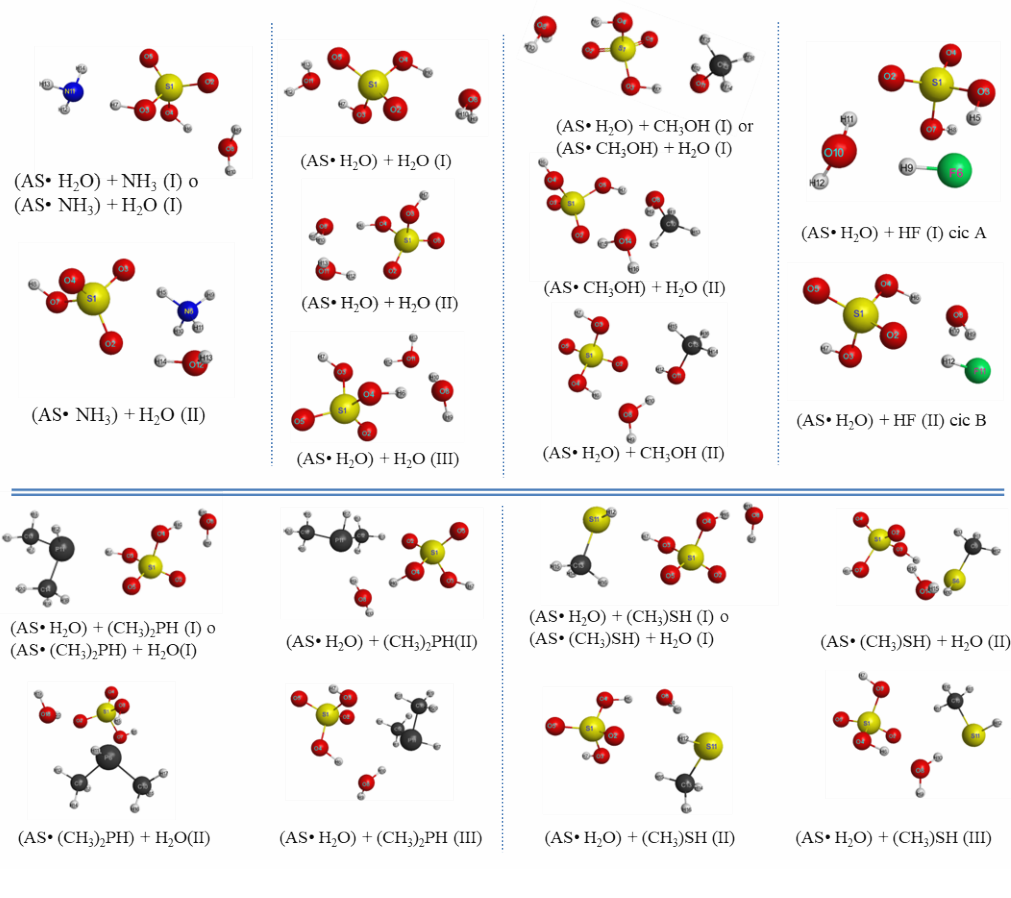


FIGURA 4.25: Estructuras optimizadas de los sistemas trimoleculares. Se muestran las estructuras más estables.

#### 4.2.2.4. Consideraciones computacionales y evidencias investigativas

Desde el punto de vista del cálculo computacional, el tipo de análisis propuesto en este trabajo de tesis abre una nueva perspectiva sobre la posibilidad de crear nuevos algoritmos de búsqueda de geometrías de mínima energía.

Habitualmente los mecanismos de pre-nucleación se describen determinando las conformaciones y los estados de transición que presentan la mínima energía libre de Gibbs de formación. Para lograr esto hay que explorar la PES a través de algún método exhaustivo de muestreo, generando un gran número de geometrías iniciales con el objetivo de promediar los resultados sobre todas las configuraciones finales de mínimo encontradas.

El desafío actual es por lo tanto desarrollar nuevos algoritmos de búsqueda para el muestreo de la PES que permitan reducir el costo computacional. Diferentes enfoques han sido utilizados para estudiar los fenómenos de nucleación en la atmósfera: Intuición Química [86-88], simulaciones de Dinámica Molecular [36, 89], algoritmos Monte Carlo [90], *basin hopping* [91-93], Random Sampling [85, 94, 95], aplicación del concepto de la esfera de Fibonacci [81] y otros.

Hasta este punto de la discusión de los resultados se ha podido constatar que la aplicación del método DOHL permite encontrar las estructuras de mínima energía, cuando el número de moléculas que participan es reducido, de una manera relativamente simple. En

especial la elección de las estructuras de *guess*, sobre base física y no estadística, se hace más sencillo.

Las evidencias presentadas muestran que el análisis de los orbitales de fronteras moleculares es un instrumento de trabajo con varios puntos a favor:

- No hay que tener intuición química para poder elegir cómo orientar entre ellas las moléculas que participan en los procesos de asociación.
- El costo computacional para la determinación de los FMOs es muy bajo.
- Se puede justificar sobre bases cuantitativas por qué se elige un camino de asociación y no otro, a pesar de que pueda ser o no espontáneo.
- Ampliando el *benchmarking* del método a más casos y a diferentes tipologías de especies químicas (iones, radicales etc.) se puede mejorar el estudio de las relaciones entre la termoquímica de asociación y las variaciones de  $\Delta E_{HL}$ .

### 4.3. Agregados moleculares de agua (Water Clusters)

El agua es la tercera especie más abundante en la atmósfera después de  $N_2$  y  $O_2$ , con una concentración de  $10^{18}$  moléculas/cm<sup>3</sup> en la baja troposfera [8]. Por ser una especie anfótera<sup>14</sup>  $H_2O$  es capaz de recibir átomos de hidrógenos o brindarlos dependiendo de la molécula partner con la cual se relaciona. Antes de donar o recibir hidrógenos, por ruptura de enlaces covalentes, el agua se caracteriza por su capacidad de instaurar enlaces de puentes de hidrógeno consigo misma y con otras moléculas que tengan los requisitos estructurales para hacerlo.

De esta forma el agua puede formar complejos con varias especies químicas, como por ejemplo  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, OH,  $HO_2$ ,  $RO_2$ ,  $O_3$ , OCS,  $SO_2$ ,  $SO_3$ , NO, SH, ClO,  $NH_3$ ,  $HNO_3$ , HCl,  $H_2SO_4$ , ácidos orgánicos, aldehídos y cetonas) y afectar la físico-química de muchos procesos atmosféricos [8].

Muchos de los mecanismos de interacción entre el agua y las especies nombradas no han sido todavía bien descriptos. Por esta razón, con un enfoque sistemático, se mostrarán en esta sección los resultados de la aplicación del método DOHL a los agregados moleculares  $(H_2O)_n$  con  $n \leq 6$ .

Los agregados moleculares conseguidos se han comparado con aquellos propuestos por el autor Shields [36], quien muestra una descripción exhaustiva de los agregados  $(H_2O)_n$  con  $n \leq 10$  con precisión de los resultados proporcionados. Se desarrollará la discusión por cada uno de los agregados y luego se mostrarán los resultados comparativos finales.

El objetivo de esta parte final de trabajo de tesis no es dar una explicación exhaustiva de las características estructurales de los agregados moleculares de agua, sino aplicar el método DOHL sobre un banco de prueba tan importante como éste y confirmar si la estrategia de trabajo ideada lleva a los mismos resultados propuestos por otros autores con otros métodos.

Al mismo tiempo se quiere ver la eficiencia del método en términos del número de corridas computacionales. De hecho, si se aumentara el número de pruebas se llegaría seguramente a la determinación de las estructuras más estables, pero no es ese el objetivo, porque

<sup>14</sup>Que actúa como ácido o como base según la sustancia con la que reacciona.

el método se volvería un método estadístico. Un método eficiente, en este contexto, tiene que poder brindar información útil desde la primera corrida computacional.

### 4.3.1. Dímero de agua ( $H_2O$ )<sub>2</sub>

Sin tener ningún conocimiento de la química del agua se puede igualmente aplicar el método DOHL. En primer lugar, hay que caracterizar la molécula  $H_2O$ . Dicha caracterización se ha realizado en las secciones anteriores, por esta razón se pasará directamente a la descripción de la estructura inicial de optimización y a la construcción del arreglo bimolecular.

Decidir en este caso cómo orientar las dos moléculas de agua, una respecto de la otra, es bastante simple. Por ser dos moléculas de la misma especie química, no existe el concepto de interacción *directa*, y entonces alcanzará con orientar a las dos participantes de manera tal que se garantice la interacción HOMO/LUMO intermolecular. La Figura 4.26 muestra el concepto.

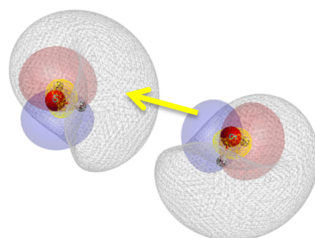


FIGURA 4.26: Dímero: interacción HOMO/LUMO entre dos moléculas de agua

En la Figura 4.27 se describe cómo todas las configuraciones que han sido tomadas como punto de partida de la simulación llevan al mismo resultado final.

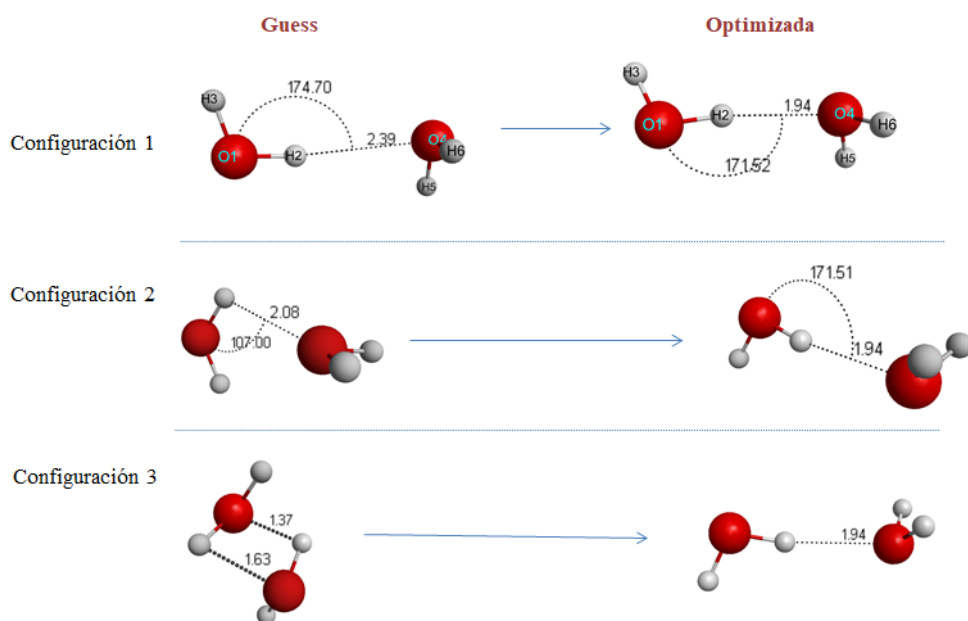


FIGURA 4.27: Visualización de las estructuras de *guess* y las optimizadas 2Cs para el caso del dímero de agua

El proceso de dimerización no resulta ser espontáneo ya que está caracterizado por un  $\Delta G_{298,15K} = 3.21$  kcal/mol y una energía de *binding* de  $-5.42$  kcal/mol coherentes con los números encontrados en la bibliografía [37]. La estructura de  $(\text{H}_2\text{O})_2$  viene etiquetada como 2Cs (i.e. número de moléculas de agua-simetría molecular).

La descripción visual de los orbitales de frontera de la estructura optimizada del dímero  $(\text{H}_2\text{O})_2$  se brinda en la Figura 4.28.

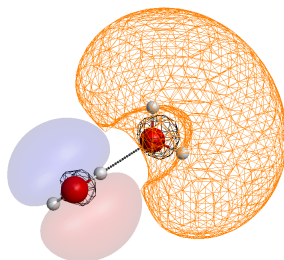


FIGURA 4.28: Visualización de los orbitales de frontera del dímero de agua. El HOMO (en azul y rojo) se encuentra sobre la molécula de agua que brinda el átomo de hidrógeno, mientras que el LUMO se desarrolla (*wireframe*) alrededor de la otra molécula (en naranja y negro)

La energía del orbital más alto ocupado es  $\text{HOMO}((\text{H}_2\text{O})_2) = -10.367$  eV (en azul y rojo), mientras que la energía del más bajo no ocupado es  $\text{LUMO}((\text{H}_2\text{O})_2) = -4.945$  eV (en naranja y negro).

Antes del proceso asociativo, la distancia en energía HOMO/LUMO intermolecular era  $\Delta E_{HL_{inter}} = 6.916$  eV. Una vez formado el dímero se obtiene un  $\Delta E_{HL_{intra}} = 5.422$  eV. Según los resultados obtenidos anteriormente en las secciones precedentes, esta contracción del intervalo HOMO/LUMO no juega a favor de la espontaneidad del proceso. Una consideración que puede ser agregada desde el principio de este camino de análisis es la siguiente: a pesar del hecho que hay varias publicaciones sobre los agregados de agua un análisis de los FMOs como el que se propone en este trabajo de tesis no ha sido nunca propuesto, por lo menos hasta donde llega la información obtenida en la exploración bibliográfica. Solamente sobre el dímero de agua se encuentra una publicación en *Nature-Scientific Reports* del autor Wang [96] que muestra el diagrama de MO asociados a la formación de  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Un concepto interesante que aparece en el estudio de Wang y coautores es aquel de los orbitales moleculares “extendidos” que cruzan de una sede atómica a otra. La figura Figura 4.29 explica el concepto.

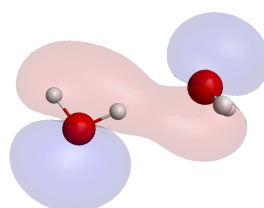


FIGURA 4.29: Orbital molecular ocupado en la estructura del dímero de agua. Se observa como el orbital se extiende desde una molécula a la otra, sobre la zona de puente de hidrógeno.

Como se puede observar en la Figura 4.29, este orbital molecular<sup>15</sup>, que es parte del conjunto de los MO de la estructura 2Cs, describe la formación de un orbital molecular que “cruza” la zona de puente de hidrógeno. A partir de estos resultados se puede entender mejor la naturaleza de estos tipos de interacciones.

#### 4.4. Trímero de agua (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>

Siguiendo en la modalidad gradual (*stepwise*) de agregación de una molécula adicional de agua al dímero ya optimizado, hace falta determinar cuál es la interacción *directa* entre el sistema 2Cs y H<sub>2</sub>O. Según los cálculos la interacción *directa* es  $HOMO(H_2O) \rightarrow LUMO(2Cs)$  con un  $\Delta E_{HL_{inter}} = 6.129$  eV. La Figura 4.30 muestra el razonamiento para aplicar el método DOHL.

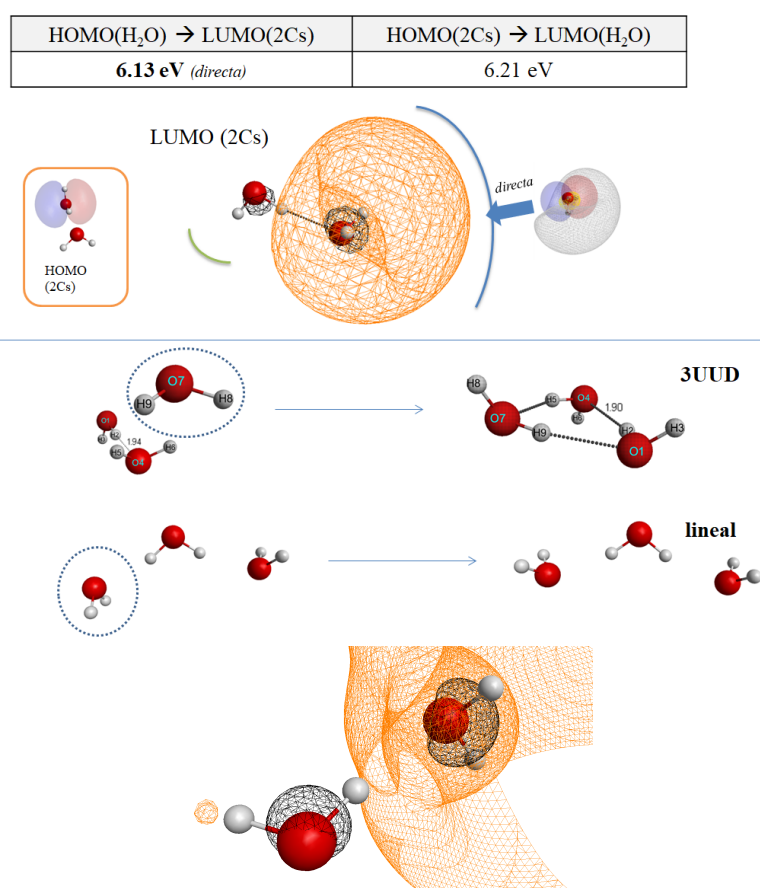


FIGURA 4.30: Proceso 2Cs+H<sub>2</sub>O. El cuadro superior muestra cuál es la interacción *directa*. La segunda línea muestra la interacción desde el punto de vista de los orbitales de frontera. La tercera línea muestra dos tipos de interacciones.

Posicionando la molécula de agua en un punto cualquiera sobre la zona delimitada por la línea azul, el sistema final de la optimización es siempre la estructura 3UUD (*UpUpDown*), siempre y cuando se contemple la interacción *directa*. La variación de energía libre de Gibbs es  $\Delta G_{298,15K} = 1.64$  kcal/mol (i.e. no espontánea). Si se quiere probar la misma tipología de interacción H<sub>2</sub>O⋯HOH⋯OH<sub>2</sub>

<sup>15</sup>8A en Macmolplt.

del lado de la línea verde el resultado es una configuración lineal. La variación de energía libre de Gibbs en este caso es 3.48 kcal/mol. En el primer caso, cuando se inyectan electrones en el LUMO(2Cs) del lado donde el lóbulo es más grande, el HB sufre un efecto *antibonding* que lleva a la ruptura del mismo y la consiguiente reorganización estructural global hacia la 3UUD. En el segundo caso, aunque se establezca un puente de hidrógeno, como efecto se obtiene una simple adición a una de las moléculas de 2Cs.

Al momento de comparar estas estructuras con las estructuras propuestas por Shields y colaboradores [36], se nota que falta una de las geometrías de equilibrio propuesta: la 3UUU (*UpUpUp*), con los tres hidrógenos del triángulo molecular para arriba. Analizando la estructura 3UUU (véase Figura 4.31), es posible notar que dentro de ella las moléculas de agua están dispuestas de manera tal que nunca se relacionan entre parejas según la estructura 2Cs.

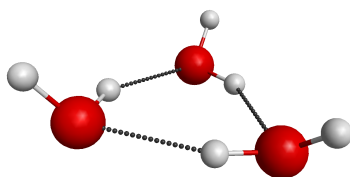


FIGURA 4.31: Estructura 3UUU: dentro de esta estructura no se encuentran, entre pareja de moléculas de agua orientaciones de tipo 2Cs.

Es posible que este tipo de configuración no se obtenga del proceso  $2Cs + H_2O$ , sino de la asociación al mismo tiempo de tres moléculas de agua en un único acto de unión (siempre que sea posible termodinámicamente). Esto justificaría por qué el método DOHL en este caso no permite encontrar la geometría 3UUU, ya que este método se está aplicando a un proceso diferente. Por esta razón se ha simulado (en forma excepcional) la asociación de tres moléculas separadas de agua de modo tal que cada una pueda formar con la otra una interacción HOMO/LUMO. El resultado se muestra en la Figura 4.32. La variación de energía libre de Gibbs de este proceso es justamente el  $\Delta G$  de formación a partir de moléculas aisladas, que toma el valor de  $\Delta G_{298,15K} = 5.39$  kcal/mol.

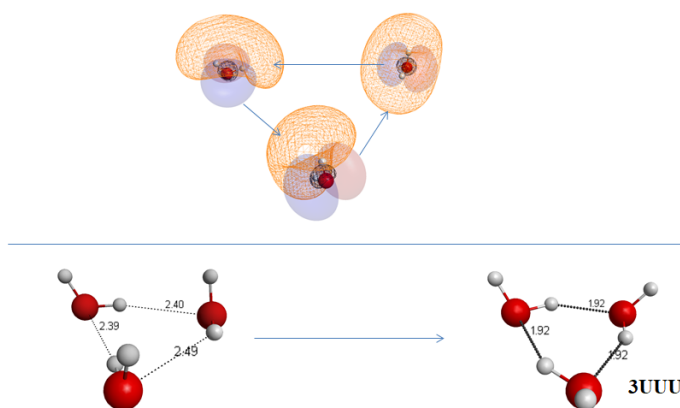


FIGURA 4.32: Asociación en un único acto de tres moléculas de agua: se encuentra la estructura 3UUU. En la primera línea se puede apreciar la orientación de los orbitales de frontera.

La Figura 4.33 muestra un diagrama de variación de energía libre de Gibbs  $\Delta G$ , que resume los resultados obtenidos hasta este punto de la discusión.

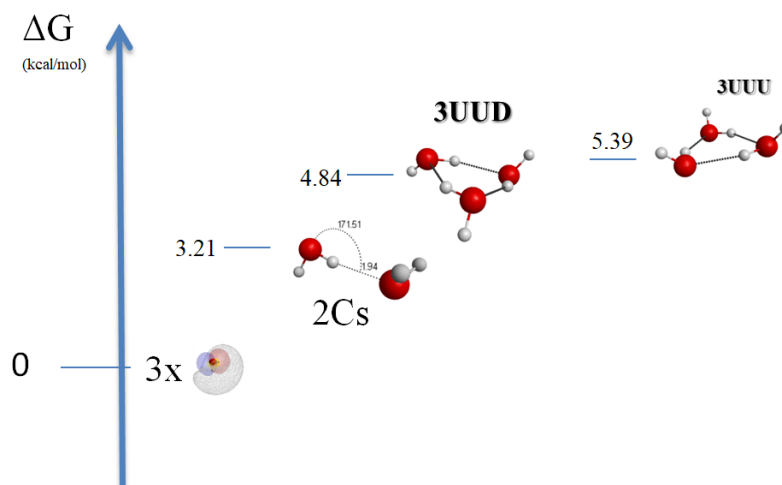


FIGURA 4.33: Diagrama de energía libre de Gibbs: formación del trímero. Como se puede apreciar la estructura 3UUU es menos favorable que la 3UUD

Se resumen en la Tabla 4.10 las variaciones de las variables termoquímicas de los intervalos intermolecular e intramolecular HOMO/LUMO.

TABLA 4.10: Procesos de formación de  $(\text{H}_2\text{O})_2$  y  $(\text{H}_2\text{O})_3$ : energética de formación

Estructura	$\Delta E_{HL_{inter}}$ (eV)	$\Delta E_{HL_{intra}}$ (eV)	$\Delta\Delta E_{HL}$ (eV)	$\Delta G$ (kcal/mol)
2Cs	6.92	5.422	-1.498	3.21
3UUD	6.13	6.553	0.423	1.64
3UUU	6.13	6.416	0.286	2.18
3lineal	6.92	5.109	-1.021	3.48

Se puede observar que sólo en los casos de formación 3UUD y 3UUU se tiene un  $\Delta\Delta E_{HL} > 0$ . La formación de 3UUD a partir de  $2\text{Cs} + \text{H}_2\text{O}$ , tiene el  $\Delta\Delta E_{HL}$  mayor y presenta el  $\Delta G$  menos positivo (i.e. más favorable). Ya que ha sido demostrado por otros autores [37] (véase Figura 4.34) que estos procesos se activan (i.e. se hacen espontáneos) a temperaturas más bajas que la temperatura ambiente, vale la pena considerar las distancias  $\Delta\Delta G$  entre configuraciones como parámetro orientador en la búsqueda de los caminos de agregación más favorables. En este caso la distancia  $\Delta\Delta G$  entre 2Cs y 3UUD es más pequeña que entre 2Cs y 3UUU. Se puede observar en la Figura 4.34 el estudio hecho por Temelso y colaboradores sobre los cambios en variación de energía libre de Gibbs debidos a la variación de temperatura. Se nota cómo la activación del dímero necesita una temperatura debajo de los 200 K, mostrando que es el proceso más difícil de estabilizar. Esto parece ser un “cuello de botella” termodinámico.



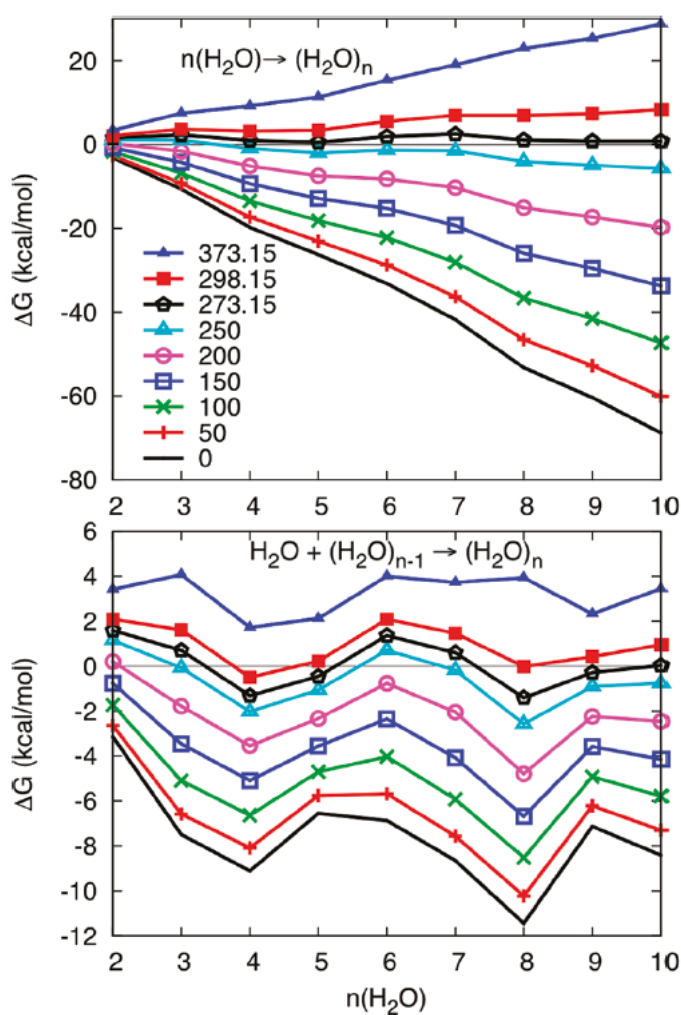


FIGURA 4.34: Tendencias de las variaciones de energías libres de Gibbs con la temperatura. En el gráfico superior se considera el proceso que lleva a la formación de los agregados  $(\text{H}_2\text{O})_n$  a partir de moléculas separadas. En el segundo el proceso de agregación es de tipo *stepwise*. Extraído del artículo de Temelso [37]

#### 4.5. Tetrámero de agua $(\text{H}_2\text{O})_4$

Para encarar la búsqueda de las configuraciones más probables del tetrámero de agua  $(\text{H}_2\text{O})_4$ , hay que generar, siguiendo el método DOHL, un arreglo inicial pensado de acuerdo a la distribución espacial de los FMOs de la 3UUD, que ha resultado ser la estructura más probable en el caso de la formación del trímero. La visualización de los FMOs de  $(\text{H}_2\text{O})_3$  se muestra en la Figura 4.35.

A diferencia del caso del dímero, esta vez los lóbulos más grandes del HOMO(3UUD) y del LUMO(3UUD) yacen en la misma parte del agregado. Las zonas que pueden ser exploradas como zonas de interacción directa, son aquellas que se definen en la Figura 4.35 con las letras A, B y C. La molécula de agua adicional que interacciona con la 3UUD en la parte A tendrá posibilidad de “inyectar” electrones sobre el LUMO(3UUD) pero al mismo tiempo sufrirá la mayor repulsión por obra del HOMO(3UUD).

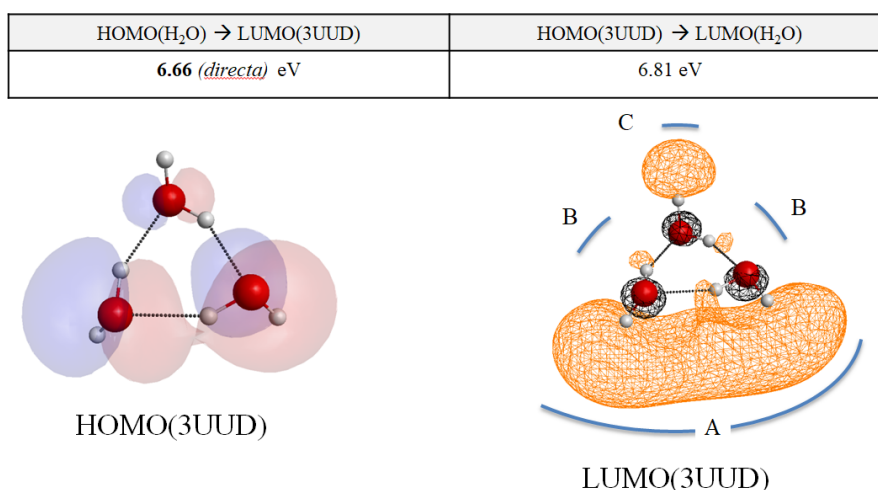


FIGURA 4.35: Visualización de los orbitales moleculares de la estructura 3UUD. El cuadro de arriba muestra cuál es la interacción *directa*. En la representación del LUMO(3UUD) se observan tres zonas (A,B,C) explorables.

Las primeras dos interacciones  $HOMO(H_2O) \rightarrow LUMO(3UUD)$  que han sido elegidas se muestran en la Figura 4.36. Debido al hecho que se puede o no manifestar también una interacción *backward* (i.e.  $HOMO(3UUD) \rightarrow LUMO(H_2O)$ ) se ha elegido posicionar la H<sub>2</sub>O adicional de manera tal que sus hidrógenos (i.e. su LUMO(H<sub>2</sub>O)) apuntaran primero hacia afuera del anillo y luego hacia adentro. En los dos casos, la molécula de agua adicional está en el medio de los dos hidrógenos UU en la zona (A) del trímero. Independientemente del arreglo molecular inicial se obtiene la configuración del tetrámero 4Ci (o 4UUDD). El  $\Delta G_{298,15K}$  es -0.56 kcal/mol (proceso que disminuye la energía).

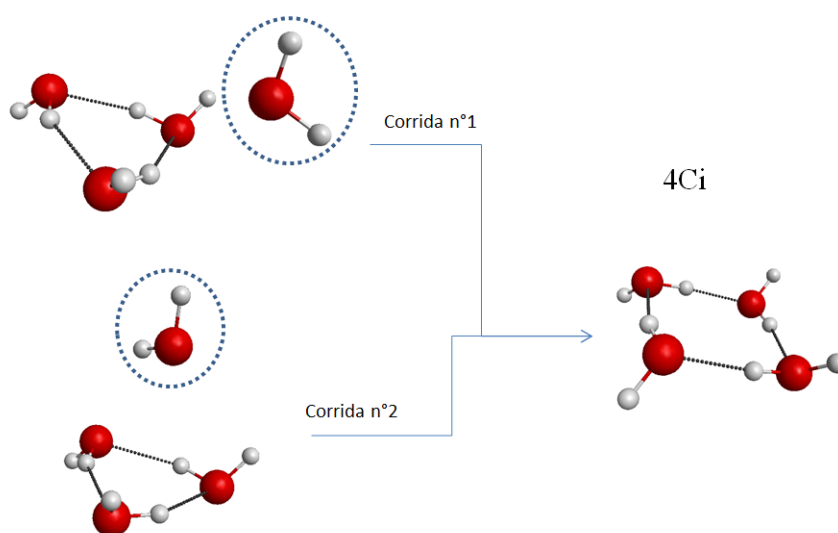


FIGURA 4.36: Estructura 4Ci. Se puede obtener la estructura 4Ci, con el proceso 3UUD + H<sub>2</sub>O, posicionando en la zona A la molécula de agua adicional. Las dos corridas de simulación llevan al mismo resultado.

Otra posible interacción que ha sido simulada es sobre uno de los hidrógenos de la zona A, como se muestra en la Figura 4.37. Esto se hizo para ver el efecto sobre un extremo de la zona A. En este caso la molécula de agua adicional queda confinada sobre una esquina del triángulo, como si la interacción se hiciera en la parte C del trímero. No se le ha dado un nombre ya que no resulta estar entre las más estables. Nótese que las posibles interacciones agua-trímero 3UUD en las zonas A, B y C pueden ser varias y la molécula de agua adicional puede ser orientada de muchas formas, siempre respetando la interacción *directa*, pero la idea, siendo este un estudio pionero, no es explorar todas las posibilidades sino entender si la estrategia de razonamiento lleva a las configuraciones más probables.

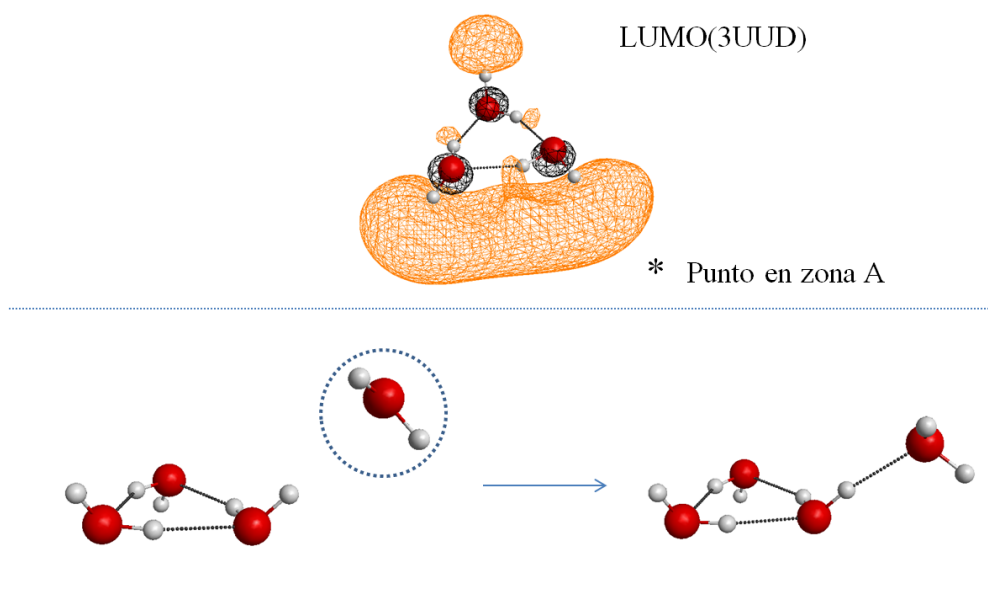


FIGURA 4.37: Proceso 3UUD + H<sub>2</sub>O en punto extremo de la zona A. La molécula de agua adicional se queda sobre una esquina del triángulo molecular.

Si se agrega una molécula de agua en la zona B como en el siguiente caso, se obtiene la configuración 4S4 (véase Figura 4.38) con un  $\Delta G_{298,15K} = -1.00$  kcal/mol y la  $E_b = -12.81$  kcal/mol.

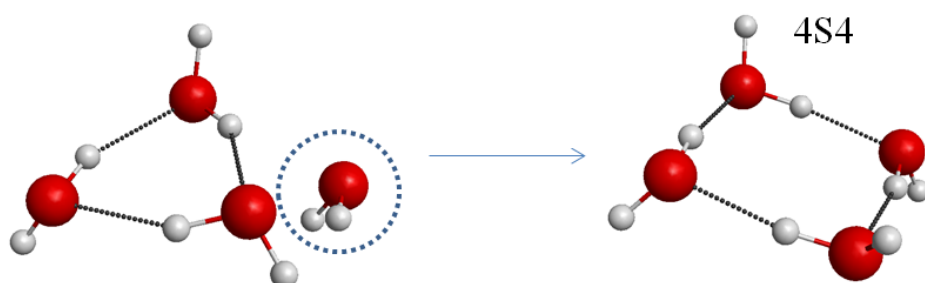


FIGURA 4.38: Estructura 4S4. Se puede obtener la estructura 4S4 a partir de la interacción de una molécula de agua con la estructura 3UUD poniendo H<sub>2</sub>O en la zona de alternancia UP-DOWN.

Según estos resultados la adición de una molécula de agua a la configuración 3UUD, sería un proceso cuesta abajo en energía (véase la Figura 4.39).

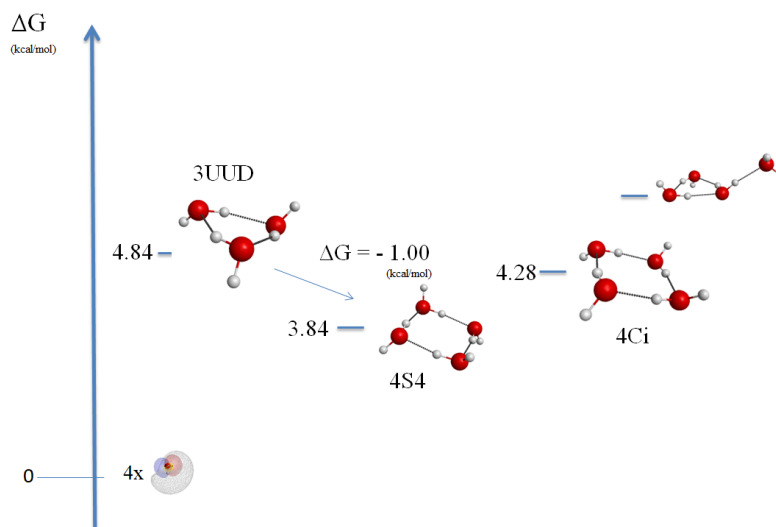


FIGURA 4.39: Diagrama de energía libre de Gibbs: formación del tetrámero. Se puede observar como el proceso de formación de la estructura 4S4 es un proceso que disminuye la energía, y también como la estructura 4Ci tiene más energía.

La Tabla 4.11 resume los datos obtenidos para los procesos 3UUD+H<sub>2</sub>O que llevan a la formación de 4S4 y 4Ci.

TABLA 4.11: Proceso 3UUD+H<sub>2</sub>O: energética de formación

Estructura	$\Delta E_{HL_{inter}}$ (eV)	$\Delta E_{HL_{intra}}$ (eV)	$\Delta\Delta E_{HL}$ (eV)	$\Delta G$ (kcal/mol)
4Ci	6.661	6.532	-0.129	<b>-0.56</b>
4S4	6.661	6.716	0.055	<b>-1.00</b>

También en este caso el valor de  $\Delta G$  más favorable se puede asociar a la estructura que lleva a un  $\Delta\Delta E_{HL}$  mayor.

Siguiendo en la exploración de los posibles caminos de asociación se puede notar en la descripción HOMO/LUMO y estructural del agregado 4S4 que este conjunto de moléculas podría estar formado por la asociación de dos dímeros 2Cs. Se desarrolla el concepto en la Figura ?? que sigue, en la cual se visualiza el orbital HOMO(4S4).

A partir de esta suposición se ha simulado entonces la asociación 2Cs+2Cs con interacción HOMO(2Cs)/LUMO(2Cs) como mostrada en la Figura 4.40. El resultado (véase Figura 4.41) muestra que es posible obtener una configuración 4S4 directamente por asociación de dos grupos 2Cs, además con una  $\Delta G_{2Cs+2Cs}$  (4S4) = - 2.56 kcal/mol y una  $E_b$  = -18.89 kcal/mol.

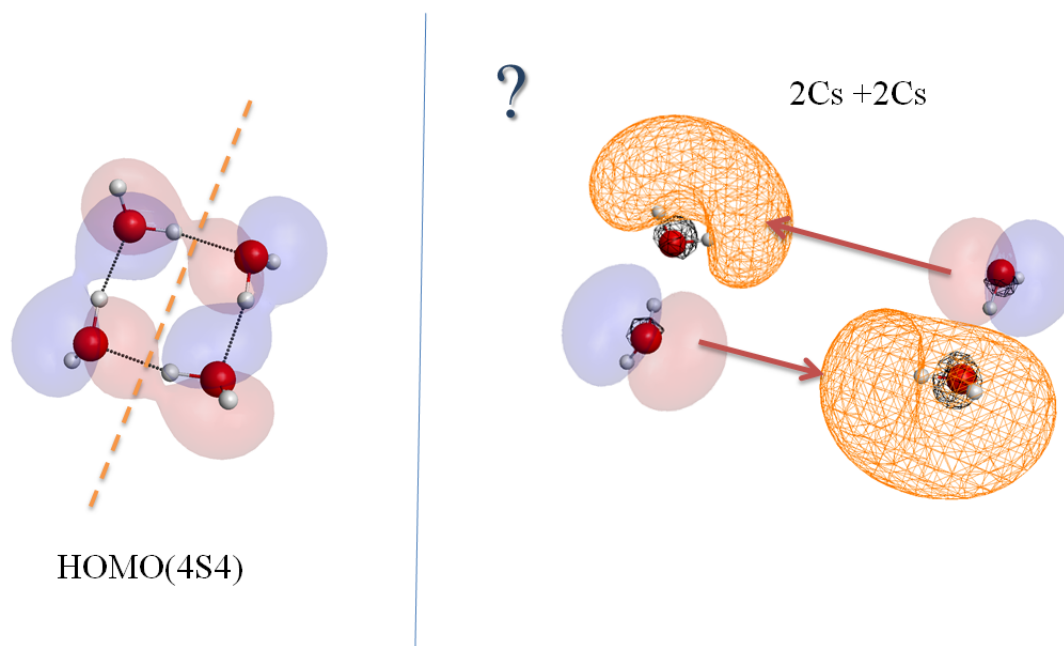


FIGURA 4.40: Estructura 4S4 a partir del proceso 2Cs+2Cs. Analizando el HOMO(4S4) que se muestra en la parte derecha de la figura se puede intuir que el proceso 2Cs+2Cs es un buen candidato a la formación de este tipo de tetrámero. En la parte izquierda se muestra como podría ser el proceso *orbital driven*.

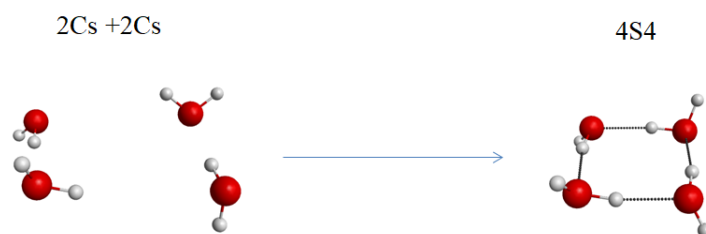


FIGURA 4.41: Corrida de simulación del proceso 2Cs + 2Cs. Efectivamente el proceso 2Cs + 2Cs según el método DOHL lleva directamente a la estructura 4S4.

La Tabla 4.12 resume los datos calculados.

TABLA 4.12: Energética del proceso 2Cs+2Cs para la formación de 4S4

Proceso	Estructura	$\Delta E_{HL_{inter}}$ (eV)	$\Delta E_{HL_{intra}}$ (eV)	$\Delta\Delta E_{HL}$ (eV)	$\Delta G$ (kcal/mol)
2Cs + 2Cs	4S4	5.422	6.532	1.11	-2.56

Si se comparan los valores de  $\Delta\Delta E_{HL}$  entre el proceso  $3UUD + H_2O$  y el proceso 2Cs+2Cs el  $\Delta\Delta E_{HL}$  es mayor en este último caso.

El diagrama de variaciones de energías libres de Gibbs siguiente, en la Figura 4.42, muestra cómo la asociación disminuye la energía.

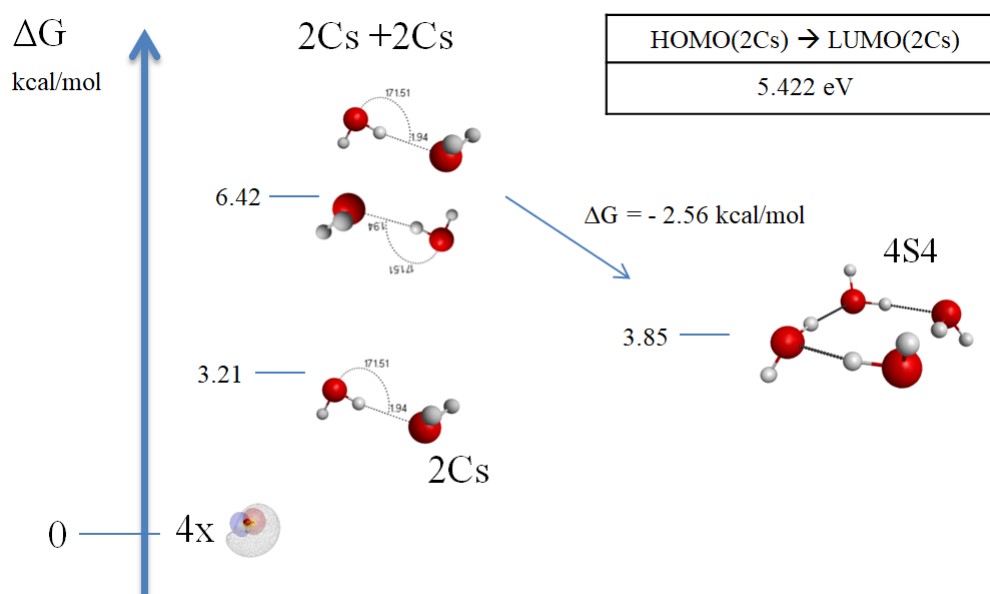


FIGURA 4.42: Diagrama de energía libre de Gibbs: proceso 2Cs+2Cs. Se puede observar que la formación de 4S4 a través el proces 2Cs+2Cs es un que disminuye la energía.

Existe otra conformación del tetrámero, propuesta como la tercera entre las más estables [36], que es etiquetada como 4PY, donde PY significa piramidal. Si se mira la Figura 4.43, extraída del artículo de Shields y colaboradores, se puede ver que esta estructura tiene una energía mayor de casi 4 kcal/mol respecto de la más estable (4S4).

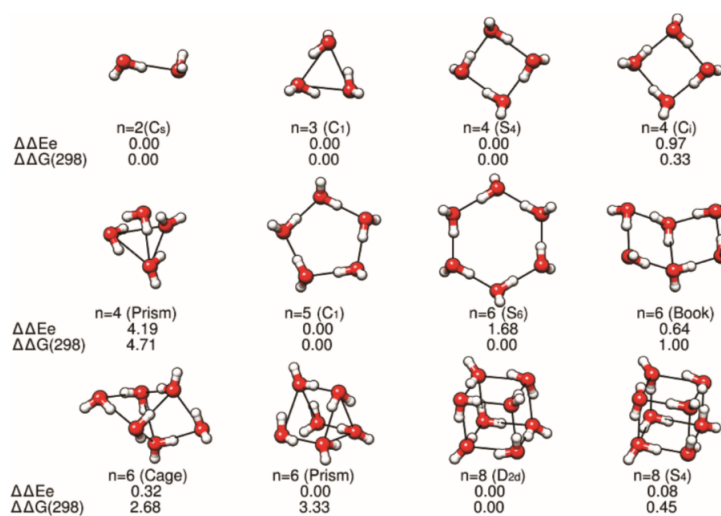


FIGURA 4.43: Estructuras de mínimo extraídas del artículo de Shield [36]. Nótese como la estructura prismática está a 4.71kcal/mol de la 4S4.

Esta configuración no ha sido encontrada en ninguna de las varias corridas del cálculo. Esto podría motivar una primera crítica a la eficiencia del método DOHL. No obstante, una reflexión puede ser construida desde el principio de estos tipos de situaciones y una pregunta puede ser planteada: ¿Puede ser que el método DOHL ponga las “cartas en la mesa” de manera tal que se encuentren solamente las estructuras más estables dentro de un cierto intervalo energético? O también: ¿Puede ser que el método DOHL se tenga que aplicar a otros caminos de asociación no explorados? Con esto se quiere plantear la hipótesis que el método DOHL, por cómo está construido (sobre bases físicas), lleva directamente a las configuraciones más estables según el camino de asociación establecido inicialmente. Es razonable creer que si las otras configuraciones cercanas en energía no son naturalmente obtenibles según ese camino no habrá manera de detectarlas porque probablemente se generan a través de otros mecanismos de asociación.

#### 4.6. Pentámero de agua (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>

A medida que el número de moléculas que constituyen un agregado molecular aumenta, es necesario en primer lugar, mucha más potencia computacional (o tiempo de cálculo) para realizar un estudio en DFT. Además, el número de las configuraciones iniciales de búsqueda de mínimo de energía tiene que ser más grande para mejorar la estadística de muestreo, ya que las posibilidades de interacción entre las especies que participan aumenta con el número de combinaciones posibles.

En el caso de la búsqueda de las geometrías de mínima energía del (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>, entre todos los caminos explorables se pueden mencionar, por ejemplo, los siguientes: H<sub>2</sub>O+4S4, H<sub>2</sub>O+4Ci, 2Cs+3UUD, 2Cs+3UUU hasta, si se quiere, el proceso de tres cuerpos 2Cs+2Cs+H<sub>2</sub>O. Por cada camino habrá varias configuraciones que se pueden proponer como geometría inicial de cálculo. Los intervalos  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  asociados a cada uno de estos procesos de dos cuerpos pueden ayudar en entender cuál entre ellos podría ser el más favorable. La Tabla 4.13 muestra estos datos.

TABLA 4.13: Pentámero (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>: energética de posibles procesos de asociación.

Proceso A + B	$\Delta E_{HL_{Inter}}$	$\Delta E_{HL_{Inter}}$
	(eV)	(eV)
	HOMO(A) → LUMO(B)	HOMO(B) → LUMO(A)
H <sub>2</sub> O + 4S4	<b>6.72</b>	6.92
H <sub>2</sub> O + 4Ci	<b>6.69</b>	6.76
2Cs + 3UUD	<b>5.95</b>	6.02
2Cs + 3UUU	<b>5.81</b>	6.02

Según estos resultados, la interacción *directa* caracterizada por un  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  más pequeño es la 2Cs + 3UUU, entre la estructura 2Cs reconocida como mínimo global y la 3UUU, que es una de las más probables, pero no la más estable. Se ha elegido entonces analizar el proceso H<sub>2</sub>O+4S4, o sea la asociación entre agua y el isómero más estable de cuatro moléculas, y el proceso 2Cs + 3UUD para estudiar las diferencias entre los dos caminos (i.e. 1+4 y 2+3). Además, el proceso 2Cs + 3UUD se produce entre las configuraciones de dímero y trímero que se han demostrado las más estables, y por eso tendría que llevar de forma más fácil al pentámero. El resto de las posibilidades, y algunos aspectos de las energéticas de formación, no se han podido estudiar por cuestiones de gestión de tiempos de cálculos limitados.

Para poder seguir en la construcción de la geometría inicial hay que analizar los FMOs involucrados en dichas asociaciones. Se muestran en la Figura 4.44 los FMOs de cada especie mencionada.

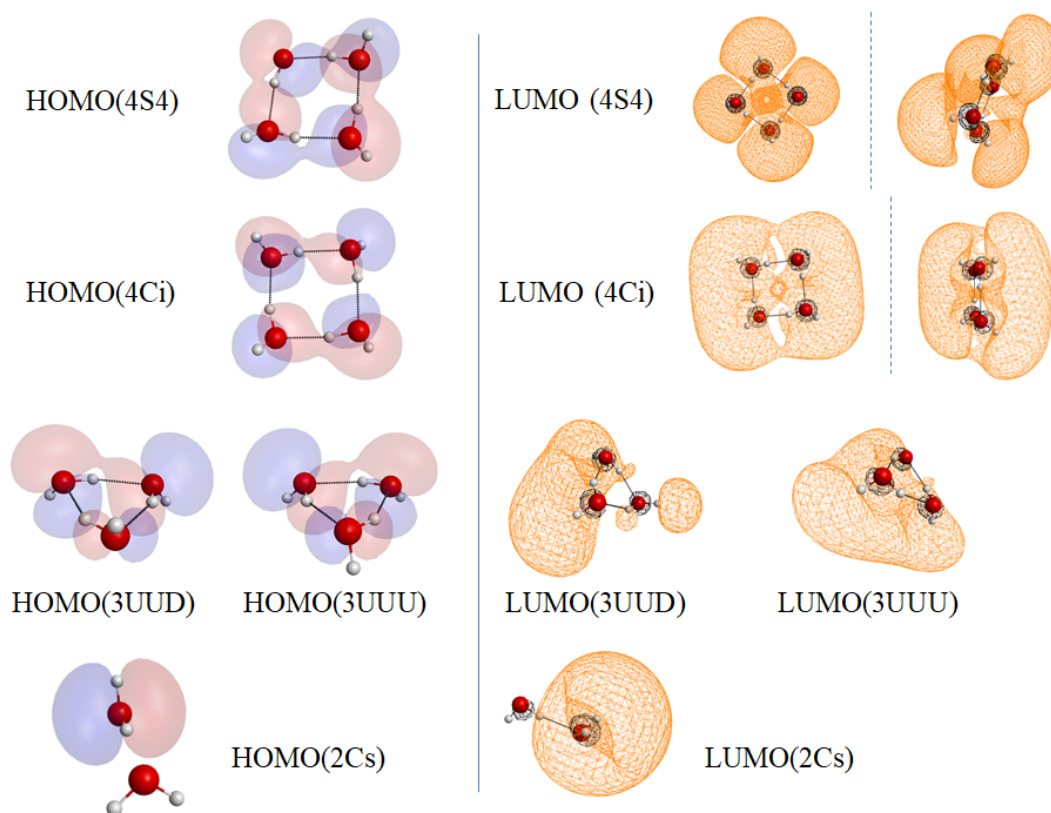


FIGURA 4.44: FMOs de los agregados que participan en la formación de los pentámeros de agua.

Son evidentes algunas diferencias entre isómeros <sup>16</sup>. El HOMO(4S4) está caracterizado por un “circuito” orbital cerrado, mientras que el HOMO(4Ci) no. También en los LUMOs de 4S4 y 4Ci se ve cómo se encuentran “en fase” diferentes partes orbitales de los agregados, pero en ambos casos se puede apreciar un “canal” orbital central al anillo molecular. En el caso de los agregados 3UUD y 3UUU no se aprecian diferencias sustanciales en sus HOMOs, pero sí en los LUMOs. El LUMO(3UUU) de hecho muestra un gran lóbulo (todo en fase) solamente sobre uno de los dos lados del triángulo molecular. La estructura 2Cs ha ya sido discutida. Debido a la simetría del LUMO(4S4) (i.e. los hidrógenos se alternan en la secuencia *UpDownUpDown*), varios puntos de ataque de la molécula de agua adicional serán equivalentes cuando se tiene en cuenta el proceso  $\text{H}_2\text{O} + 4\text{S4}$ . Por esta razón se han inspeccionado únicamente tres de ellos, como se ve en la Figura 4.45.

<sup>16</sup>i.e. Poseen el mismo número de moléculas de agua pero difieren por el arreglo espacial de las mismas.



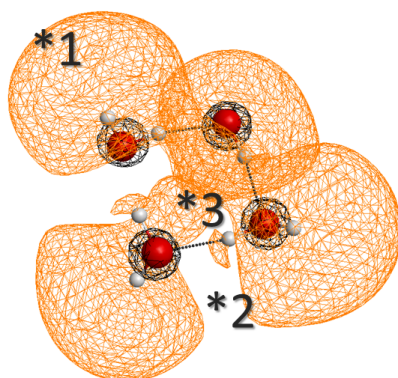


FIGURA 4.45: LUMO de la estructura 4S4. Se ubican los tres puntos de ataque de la molécula de agua adicional.

Si se posiciona  $\text{H}_2\text{O}$  en el punto 1 se obtiene la configuración mostrada en la Figura 4.46, en la cual la molécula de agua queda atrapada sobre una esquina del cuadrado molecular. El  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}+4\text{S}_4}(\text{zona 1}) = 2.97 \text{ kcal/mol}$ .

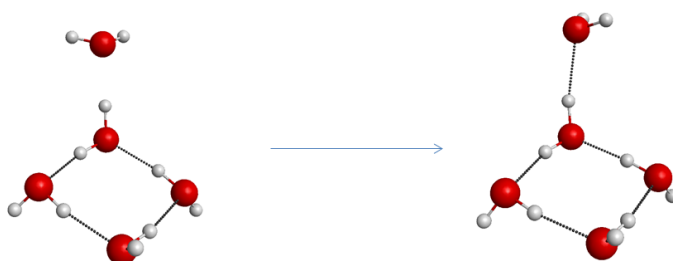


FIGURA 4.46: Proceso  $4\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}$  en la esquina del tetramero

Cuando se cambia de posición a  $\text{H}_2\text{O}$  para ubicarla en la zona 2 el resultado cambia y se obtiene la estructura 5FR-B (FR está para identificar una fusión de anillos, *Fusion Ring*) con un  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}+4\text{S}_4}(\text{zona 2}) = 3.11 \text{ kcal/mol}$ .

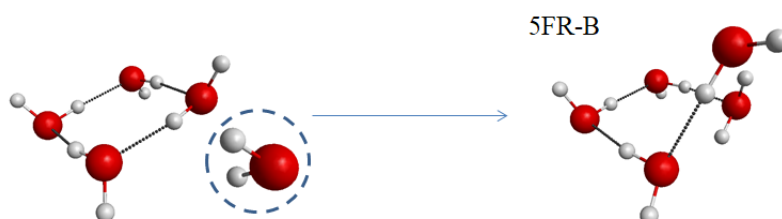


FIGURA 4.47: Formación de la estructura 5FR-B. Se puede obtener la estructura a través el proceso  $4\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}$  en zona 2.

Por último se brindan los resultados para los casos de una molécula de agua posicionada de diferentes maneras en la zona 3.

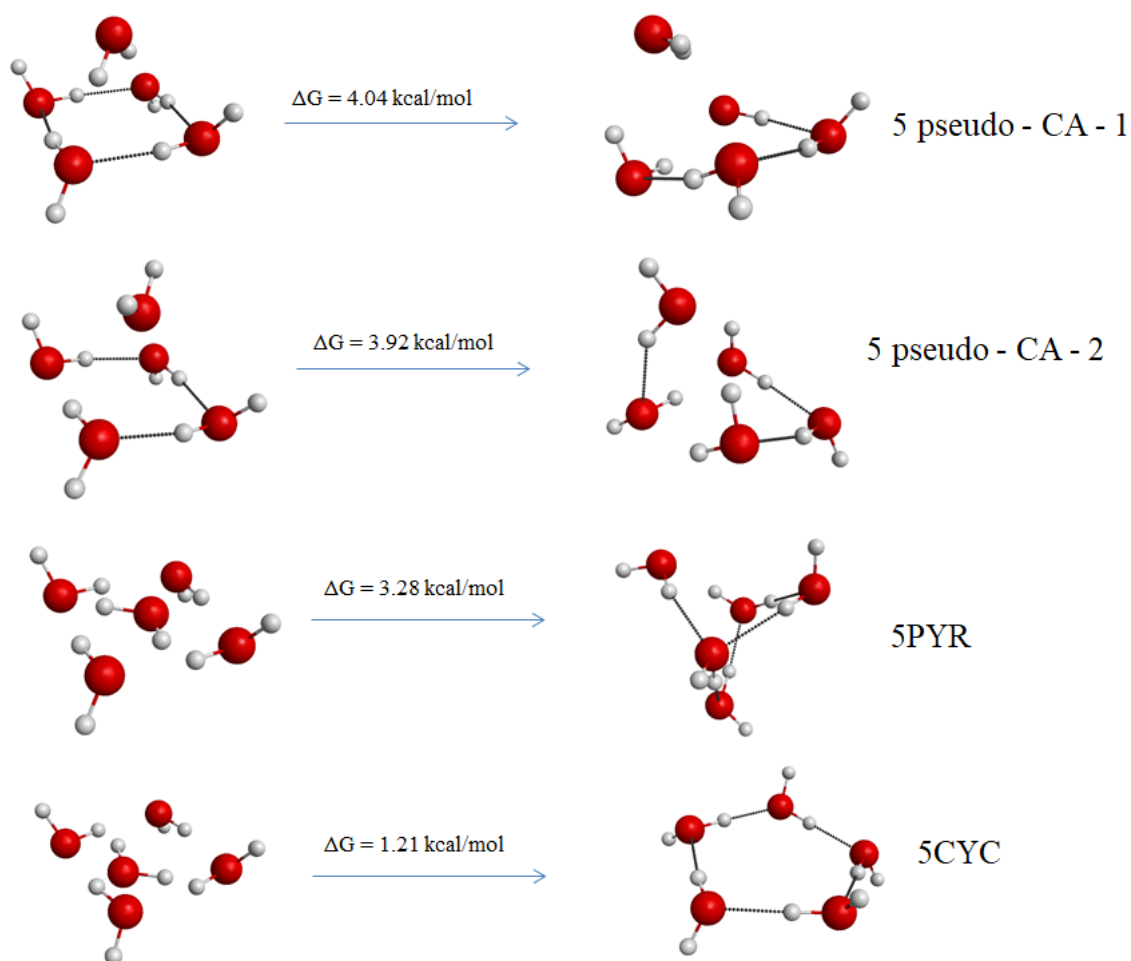


FIGURA 4.48: Proceso 4S4 + H<sub>2</sub>O en zona 3: cuatro corridas de simulación. Se pueden observar las estructuras de equilibrio encontradas. La estructura 5PYR no está contemplada en el *database* BEGDB utilizado.

Las estructuras cíclicas 5CYC y la 5FR-B son aquellas que fueron propuestas por Shields [36] como las más estables. Según las simulaciones de este trabajo de tesis existiría también una forma piramidal, la 5PYR, que no está lejos en energía de las más estables, y dos pseudo-CA que recuerdan el arreglo 5CA que Shields también propuso como una de las configuraciones más favorables.

Al principio de este párrafo se ha contemplado la existencia del camino 2Cs+3UUD como uno de los más probables, debido a la distancia  $\Delta E_{HL_{inter}}$  más pequeña.

Por esta razón se han analizado tres casos, que se muestran a continuación.

El primero se muestra en la Figura 4.49 y da como resultado la estructura 5CYC con un  $\Delta G_{2Cs+3UUD}(1) = -3.01$  kcal/mol, que resulta ser un proceso que disminuye la energía.

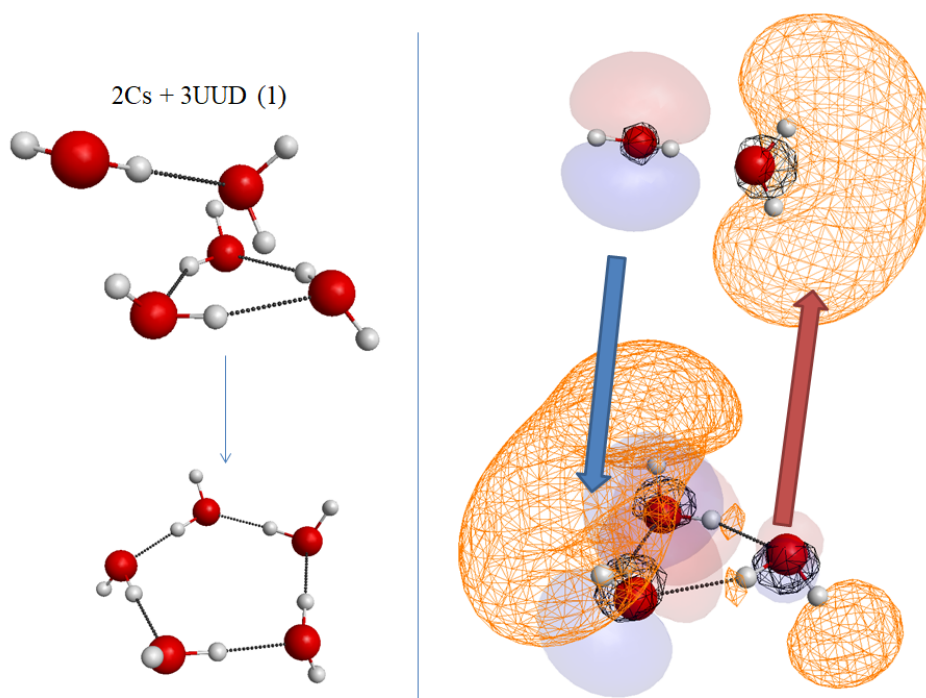


FIGURA 4.49: Estructura 5CYC: obtención a través del proceso 2Cs+3UUD. A la izquierda la simulación computacional; a la derecha la interpretación según los FMOs.

El segundo caso se puede visualizar en la Figura 4.50 y da como resultado una estructura distorsionada con un  $\Delta G_{2Cs+3UUD} (2) = 1.68$  kcal/mol.

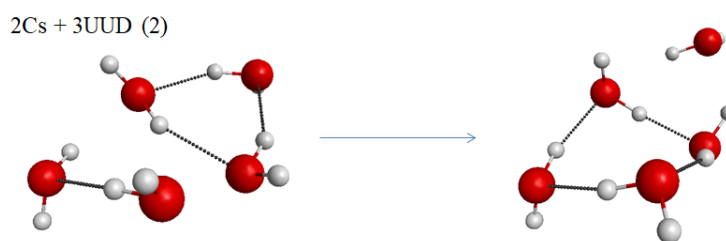


FIGURA 4.50: Estructura distorsionada del pentámero de agua. La segunda elección, para el proceso 2Cs+3UUD lleva a una estructura de un pentámero distorsionada no clasificable.

La Tabla 4.14 organiza los datos obtenidos relativos a las dos estructuras finales más importantes.

TABLA 4.14: Formación de  $(\text{H}_2\text{O})_5$ : energética de formación.

Proceso	Estructura	$\Delta E_{HL_{Inter}}$ (eV)	$\Delta E_{HL_{Intra}}$ (eV)	$\Delta\Delta E_{HL}$ (eV)	$\Delta G$ (kcal/mol)
$\text{H}_2\text{O} + 4\text{S4}$	5CYC	6.72	6.533	-0.187	1.21
$\text{H}_2\text{O} + 4\text{S4}$	5FR-B	6.72	6.525	-0.195	3.11
$2\text{Cs} + 3\text{UUD}$	5CYC	5.95	6.533	0.583	<b>-3.01</b>

Resumiendo, con menos de diez simulaciones se han encontrado las dos estructuras más probables propuestas por Shields [-]: la 5CYC y la 5FR-B. La 5CYC ha sido obtenida a través dos caminos diferentes (i.e. 1+4 y 2+3) y uno de ellos, el 2CS+3UUD resulta ser cuesta abajo en energía.

Como se ha descrito en los párrafos anteriores, a medida que aumenta el número de moléculas los tiempos de cálculos aumentan. Afortunadamente se ha tenido la posibilidad de utilizar instalaciones en supercomputadoras que han permitido llevar a cabo dichas simulaciones con 192 procesadores en intervalos de tiempos de horas. Sin embargo, los tiempos de cálculos asignados en esas máquinas eran limitados y esto ha implicado una renuncia ponderada de algunas simulaciones y el cálculo de algunos parámetros, para poder tener recursos computacionales y proceder hacia el paso sucesivo de agregación de moléculas de agua.

## 4.7. Hexámero de agua $(\text{H}_2\text{O})_6$

De los resultados anteriores se ha aprendido que, en el marco de las definiciones de los mecanismos de agregación molecular en la atmósfera, vale la pena explorar los diferentes caminos y no sólo la asociación clásica *stepwise* en la cual una molécula de agua se adiciona a un agregado ya en equilibrio estructural. Por esta razón, se ha extendido el estudio hasta los agregados de seis moléculas de agua con el único objetivo de entender si el método DOHL permite encontrar, también en este caso, las estructuras más favorables con pocas corridas de simulación. Entre los procesos de dos cuerpos que se han analizado están:  $\text{H}_2\text{O} + 5\text{CYC}$ ,  $2\text{Cs} + 4\text{S4}$ ,  $3\text{UUD} + 3\text{UUD}$  ( $3\text{UUU} + 3\text{UUU}$  o  $3\text{UUU} + 3\text{UUD}$ ). El Cuadro 4.15 presenta los  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  asociados a dos de estos procesos.

TABLA 4.15: Hexámero  $(\text{H}_2\text{O})_6$ : energética de formación.

Proceso A + B	$\Delta E_{HL_{Inter}}$ (eV)	$\Delta E_{HL_{Inter}}$ (eV)
	HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(B)	HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(A)
$\text{H}_2\text{O} + 5\text{CYC}$	<b>6.696</b>	6.756
$2\text{Cs} + 4\text{S4}$	<b>6.008</b>	6.129

Caracterizando los FMOs de la estructura 5CYC, que se muestran a continuación en la Figura 4.51, se han obtenido los resultados relativos, en primer lugar, al camino de interacción *directa*  $\text{HOMO}(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{LUMO}(5\text{CYC})$ .

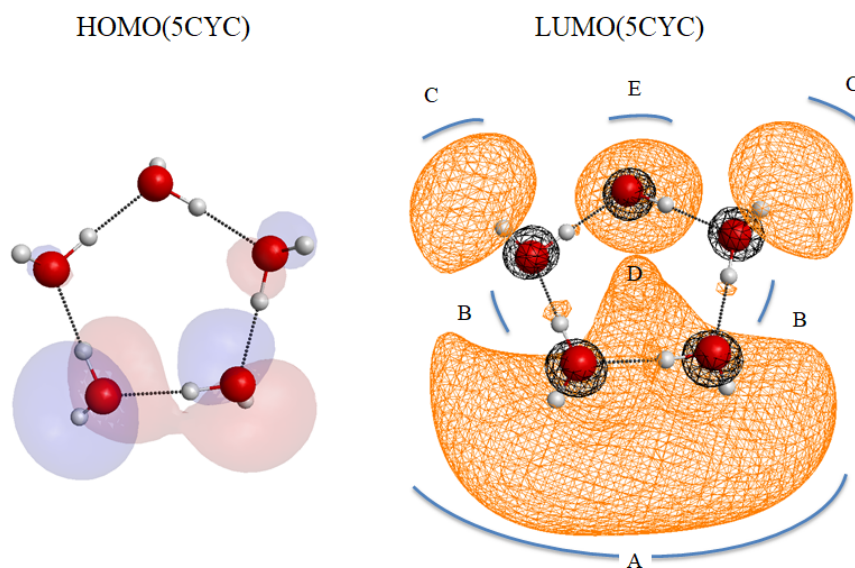


FIGURA 4.51: FMOs de la estructura 5CYC: el HOMO en rojo y azul y el LUMO en naranja y negro. Las zonas exploradas son A, B, C, D y E.

La Figura 4.52 muestra las simulaciones efectuadas, que voluntariamente, para testear el método, son en de escasa cantidad.

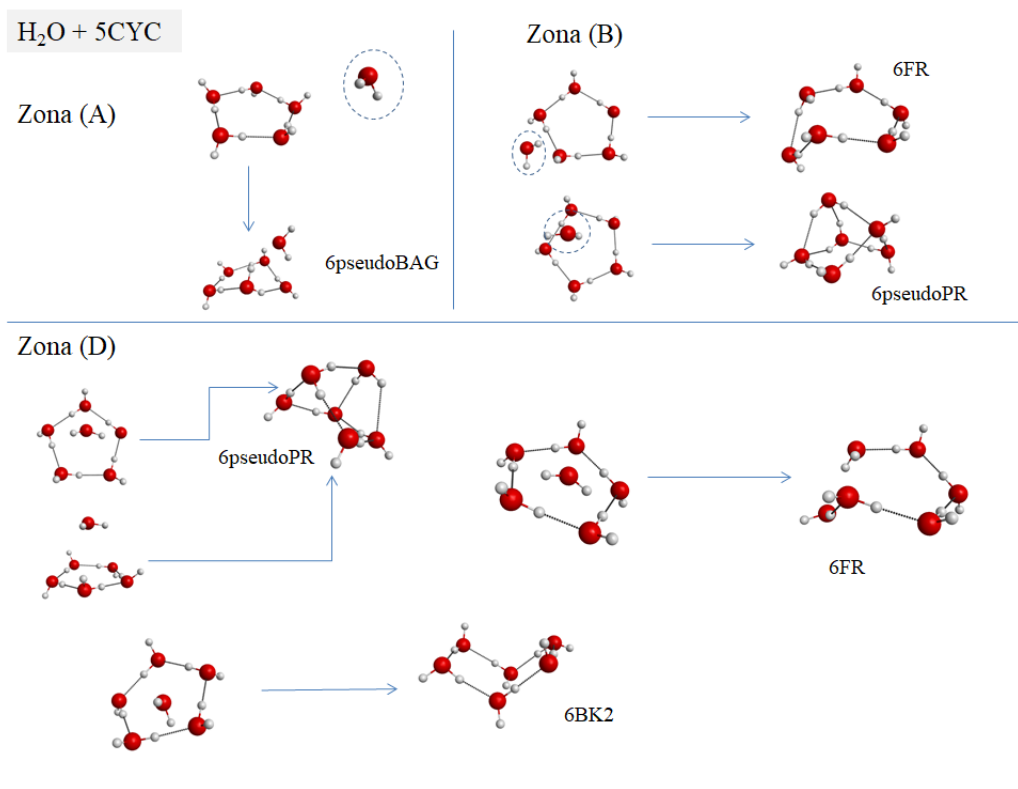


FIGURA 4.52: Hexámero de agua: simulaciones efectuadas.

Aparte de la configuración 6BK2 (donde BK está por *book*), reconocida como una de las

estructuras de mínimo [36], en todos los otros casos el proceso  $\text{H}_2\text{O}+5\text{CYC}$  ha llevado a las llamadas pseudo-estructuras. Estas estructuras, por su arreglo espacial, recuerdan aquellas reconocidas como mínimos, pero no son exactamente ellas. Se ha encontrado también una configuración de anillo fusionado que se ha llamado 6FR que no está en la base de datos utilizada. Todos estos procesos resultan ser no espontáneos a temperatura y presión ambiente.

En lo que concierne al proceso  $2\text{Cs}+4\text{S}_4$ , se han testeado solamente tres modalidades de interacción y sólo una ha llevado a la determinación de una estructura de mínimo, la 6CA. La visualización de la orientación HOMO/LUMO y el proceso se muestran en la Figura 4.53.

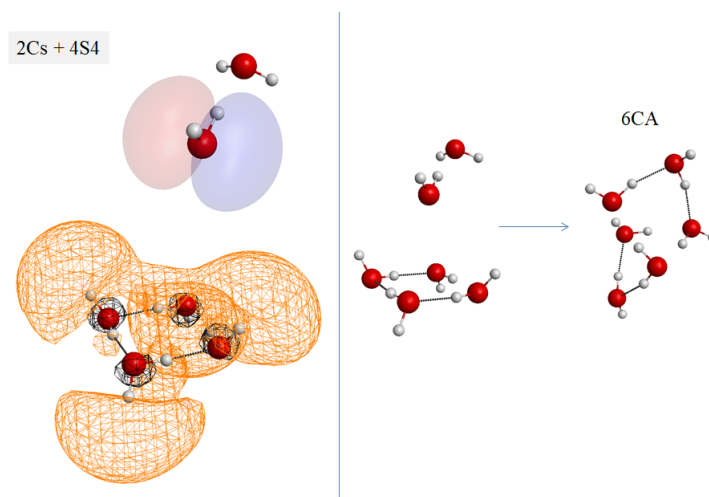


FIGURA 4.53: Proceso  $2\text{Cs} + 4\text{S}_4$ : obtención de la estructura 6CA. Se muestra también la orientación orbital inicial.

Cuando se comparan los resultados obtenidos en esta tesis con aquellos de la literatura [36] se puede notar la falta de la estructura declarada más estable: la 6PR, prismática que se muestra a continuación en la Figura 4.54.

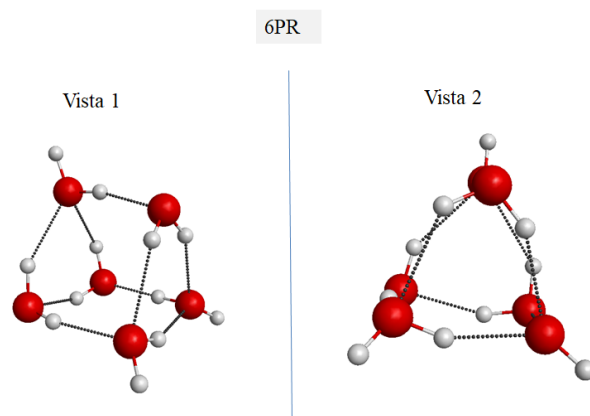


FIGURA 4.54: Dos vistas diferentes de la estructura del hexámero 6PR.

Presuponiendo que esta estructura se obtenga a través de otros caminos, se ha explorado en la asociación  $\text{H}_2\text{O}+5\text{FR-B}$  porque la configuración 5FR-B presenta, desde el punto de

vista estructural, buenas potencialidades de éxito en ser una de las moléculas que llevan a la configuración 6PR (véase Figura 4.55).

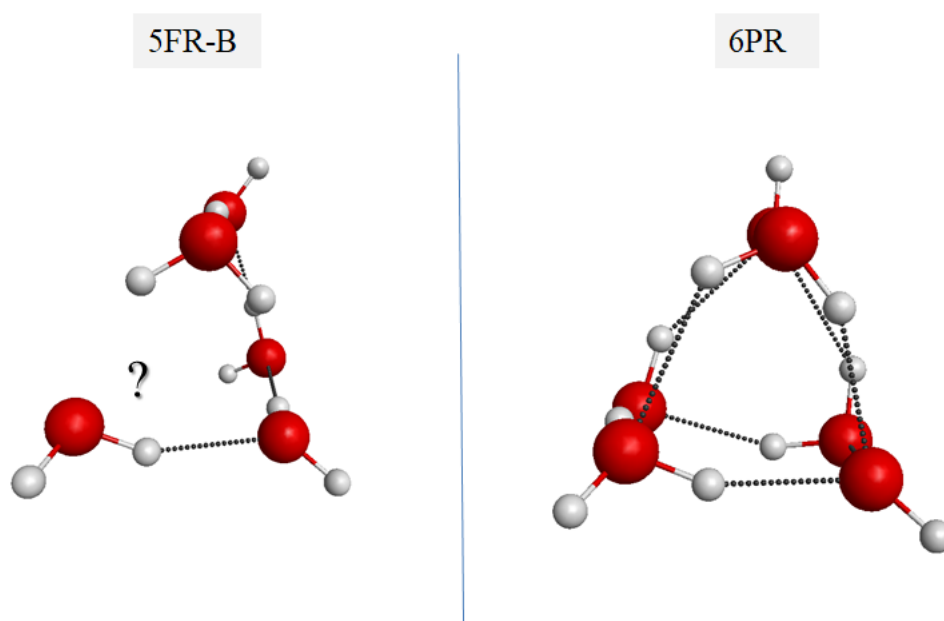


FIGURA 4.55: Comparación de estructuras: 5FR-B y 6PR. El signo de pregunta muestra dónde se podría poner otra molécula de agua respecto de la estructura 5FR-B para obtener la 6PR.

Efectivamente se ha obtenido la estructura 6PR (véase Figura 4.56) con un  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}+5\text{FR-B}} = -0.39$  kcal/mol (i.e. cuesta abajo en energía). La interacción *directa* en este caso es HOMO(5FR-B)  $\rightarrow$  LUMO ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Si se analiza la interacción en cuestión se entiende por qué el proceso es favorable.

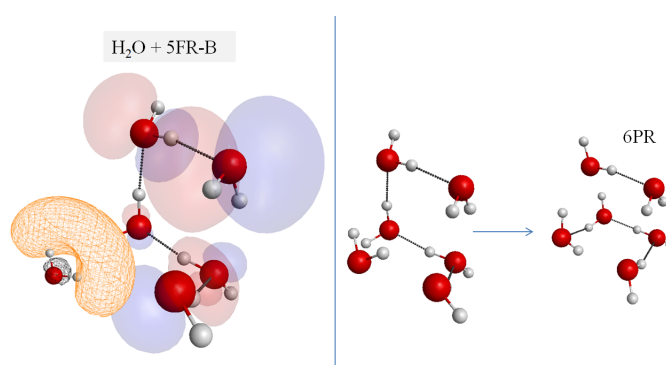


FIGURA 4.56: Proceso  $\text{H}_2\text{O} + 5\text{FR-B}$ : obtención de la estructura de mínimo global 6PR. Se muestra también la orientación orbital inicial.

Llegado a este punto del análisis de los agregados de moléculas de agua  $(\text{H}_2\text{O})_n$  con  $n \leq 6$  se pueden comparar globalmente los resultados obtenidos en este trabajo de tesis con aquellos brindados por Shields y colaboradores. La Figura 4.57, muestra cuáles estructuras entre las declaradas de mínimo por Shields y colaboradores [36] han sido encontradas. Las

líneas amarillas se refieren a las estructuras de mínimo global, mientras que las azules identifican aquellas estructuras encontradas a través de un proceso *stepwise*. Además, está descrito (líneas negras) si la estructura en cuestión ha sido determinada también por un proceso diferente de aquel *stepwise*. Se puede apreciar, entonces, cómo diez de las veintiuna estructuras de mínimos han sido detectadas a través el utilizo del método DOHL.

### Estructuras desde la base de datos BEGDB

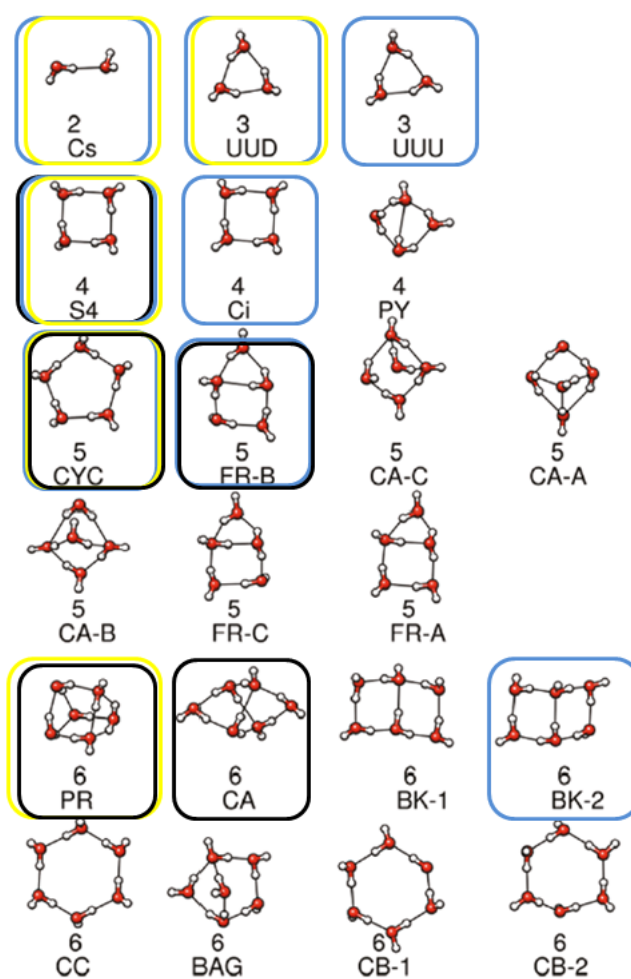


FIGURA 4.57: Comparación de resultados : diez de veintiuna estructuras propuestas por Shields [36] y colaboradores han sido determinadas por el método DOHL.



## Capítulo 5

# Conclusiones

En esta tesis se presentan los resultados obtenidos aplicando un método sistemático de investigación computacional novedoso en el ámbito de los procesos de pre-nucleación de agregados moleculares en la atmósfera.

En la primera fase de desarrollo de las actividades de investigación, se han determinado los criterios de sistematización y los tipos de datos a analizar. Aplicando dichos criterios, se han definido las relaciones entre los intervalos energéticos  $\Delta E_{HL}$  inter e intramoleculares y las energías de *binding*, así como también con las variaciones  $\Delta G$ . Específicamente, desde el análisis de los 18 grupos moleculares<sup>1</sup> propuestos se ha confirmado que el ácido sulfúrico, en fase gaseosa, se agrega de forma más eficiente con las aminas atmosféricas. Sin embargo, habiendo modificado sistemáticamente la estructura de las moléculas *partners* AY, para obtener más densidad electrónica en las zonas de los puentes de hidrógeno, se ha demostrado que existe la posibilidad de “construir” otros sistemas AY que agreguen AS de forma espontánea.

El planteamiento del enfoque sistemático ha sido aceptado por la comunidad científica y los resultados, coherentes con aquellos experimentales y teóricos brindados por otros autores, han sido publicados en el International Journal of Physical Chemistry A:

P. Sebastianelli, P. M. Cometto, R. G. Pereyra *Systematic Characterization of Gas Phase Binary Pre-Nucleation Complexes Containing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + X*. The Journal of Physical Chemistry A **2018** 122 (8), 2116-2128 DOI: [10.1021/acs.jpca.7b10205](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b10205)

En la segunda fase de investigación se ha construido un método, denominado DOHL (acrónimo de Delta Orbital HOMO LUMO), con el objetivo de determinar el rol de los FMOs antes y después la agregación molecular. El método DOHL aplicado a sistemas trimoleculares, AS · AY · H<sub>2</sub>O, ha permitido subrayar cómo, en la mayoría de los casos estudiados, los procesos espontáneos están acompañados por una estabilización en lo que concierne a la distancia en energía entre los FMOs, que se traduce en la condición  $\Delta E_{HL_{Intra}} > \Delta E_{HL_{Inter}}$ . Además, la caracterización de los orbitales HOMO y LUMO se ha demostrado que es útil para descifrar, estructuralmente, por qué algunas configuraciones son más probables que otras (por ejemplo en una comparación “lineales” con “cíclicas”). En esta misma fase de investigación se ha resaltado cómo existen varios caminos de asociación termodinámicamente accesibles que permiten obtener una geometría de mínimo global, y hay que tenerlos en cuenta al momento de plantear los mecanismos de nucleación. Esta metodología de trabajo ha sido publicada en la revista International Journal of Quantum Chemistry:

Sebastianelli, P, Pereyra, RG. *Frontier molecular orbital analysis for determining the equilibrium geometries of atmospheric prenucleation complexes*. Int J Quantum Chem. **2020**; 120:e26060. <https://doi.org/10.1002/qua.26060>

<sup>1</sup>H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HF, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, (CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, (CH<sub>3</sub>)OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>)F, (CH<sub>3</sub>)PH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P, (CH<sub>3</sub>)SH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)Cl.

El trabajo de tesis finaliza con la aplicación del método DOHL a los agregados moleculares de agua  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . Con pocas corridas de simulación se han obtenidos las estructuras de mínimo global, reconocidas como tales por la comunidad científica, de cada  $(\text{H}_2\text{O})_n$  y además otras estructuras de equilibrio cercanas en energía. Se puede destacar que algunas de ellas han sido encontradas aplicando el método DOHL a caminos diferentes del clásico *stepwise* que habitualmente se utiliza.

Al principio de este trabajo de tesis se han planteado cinco preguntas a las cuales se puede contestar de la siguiente manera:

P1) ¿Puede un análisis o enfoque sistemático ayudar en el desarrollo de nuevos conocimientos sobre la contribución de los precursores ácidos en la formación de nuevas partículas atmosféricas, ya que éstos son los protagonistas de estos tipos de procesos?

R1) La respuesta a esta pregunta es sí. La organización de los datos según el criterio de sistematización adoptado ha mostrado aspectos que el análisis clásico de los fenómenos de pre-nucleación no muestra. En primer lugar se puede coordinar el ácido sulfúrico de manera eficaz, a través de la creación de puentes de hidrógenos fuertes y otras interacciones de tipo no covalente, con un partner AY que contenga uno cualquiera de los átomos  $A = \text{N}, \text{O}, \text{F}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}$ , siempre y cuando la molécula AY pueda brindar en la zona de puente de hidrógeno  $\text{S}=\text{OH}\cdots\text{AY}$  altos valores de densidad electrónica y tenga en la parte Y átomos de hidrógeno disponibles para la interacción  $\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{A}(\text{R})$  (donde R es lo que resta del grupo Y). Por ejemplo, en fase gaseosa, a temperatura y presión ambiente, la asociación  $\text{AS}\cdot\text{PH}_3$  no resulta ser espontánea, pero sí la asociación  $\text{AS}\cdot(\text{CH}_3)\text{PH}_2$  y todavía más la  $\text{AS}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ . Esto es de extrema utilidad al momento de tener que idear procesos que intensifiquen o disminuyan los eventos iniciales de pre-nucleación. Por limitaciones de tiempos de cálculos computacionales se ha elegido analizar sólo los casos protagonizados por  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , como ejemplo de especie ácida nucleante. Es altamente probable que estos resultados se repliquen con otras especies ácidas, de interés atmosférico, como por ejemplo el ácido metansulfónico  $(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})$  ya que presenta características químicas similares a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sin embargo, sería oportuno replicar el estudio con esta molécula y registrar si hay diferentes tendencias debidas a la presencia del grupo  $\text{CH}_3$  en la moléculas ácidas. Esto ampliaría la sistematización de los resultados que conciernen a las especies ácidas en la atmósfera.

P2) Si se modifica en forma sistemática a las estructuras de las especies químicas participantes: ¿Cómo se afecta a la energía de esta tipología de interacciones y la variación de la energía libre de Gibbs de formación del agregado? (¿Qué cambios hacen más o menos favorable un proceso?)

R2) Las modificaciones estructurales realizadas sobre las moléculas AY han permitido observar que la energía de *binding* (y consecuentemente la  $\Delta G$ ), en los procesos de agregación bimolecular que han sido estudiados, es función del número y fuerza de las interacciones de tipo no covalente que se instauran entre AS y AY. Específicamente se ha encontrado una relación lineal entre  $E_b$  y la densidad electrónica en el puente de hidrógeno principal ( $\rho_{\text{BCP}_{\text{HB}}}$ ) que muestra cómo al aumentar  $\rho_{\text{BCP}_{\text{HB}}}$  aumenta  $E_b$ . Se ha confirmado la hipótesis que la distancia en energía entre los orbitales de frontera FMOs intermoleculares determina la  $\rho_{\text{BCP}_{\text{HB}}}$ : una menor distancia  $\Delta E_{\text{HL}_{\text{inter}}}$  corresponde a una mayor  $\rho_{\text{BCP}_{\text{HB}}}$ .

P3) ¿Se puede desarrollar un método de análisis fundado sobre las interacciones entre HOMO y LUMO que permita encontrar las estructuras de equilibrio de mínima energía y que ayude en entender los mecanismos de formación de agregados moleculares de pre-nucleación?

R3) Ciertamente, se ha podido crear el método DOHL y se ha aplicado a sistemas de más

de dos moléculas. Este procedimiento da importancia a las distancias energéticas  $\Delta E_{HL_{Inter}}$  y  $\Delta E_{HL_{Intra}}$  antes y después de que las moléculas se asocien y permite encontrar las mismas estructuras de mínimo global propuestas en la literatura con un gasto menor en tiempo y potencia computacional. El método DOHL ha resaltado la importancia del estudio de los diferentes caminos de agregación (y secuencias de adición molecular), ya que existen algunos de ellos que son termodinámicamente accesibles y que tienen que ser tenidos en cuenta al momento de construir las dinámicas de nucleación. A modo de ejemplo, se puede mencionar el caso de la formación del agregado  $AS \cdot NH_3 \cdot H_2O$ . En este caso se ha confirmado, aplicando el método DOHL, que existen dos tipos de caminos termodinámicamente accesibles que llevan a la formación espontánea de la estructura de mínimo global:  $(AS \cdot NH_3) + H_2O$  o  $(AS \cdot H_2O) + NH_3$ . Las formaciones previas de  $AS \cdot NH_3$  y de  $AS \cdot H_2O$  son dos procesos espontáneos, pero el primero está caracterizado por una  $\Delta G$  más negativa que el segundo. No obstante, si se tienen en cuenta las concentraciones atmosféricas del amoníaco y del agua, es razonable pensar que también el camino  $(AS \cdot H_2O) + NH_3$  contribuya de manera significativa a la formación de  $AS \cdot NH_3 \cdot H_2O$ . Entender entonces cómo el orden de adición molecular modifica la termodinámica de asociación es muy importante al momento de querer “cerrar o abrir” algunos caminos de formación de los agregados.

P4) ¿Puede este método remplazar o complementar los métodos de muestreo estadísticos utilizados para generar las estructuras iniciales, o de apuesta (*guess*), que sirven para lanzar los cálculos de optimización?

R4) Efectivamente el método DOHL, hasta el momento, en estos tipos de agregaciones moleculares, ha demostrado ser un instrumento eficaz para la elección de las geometrías de *guess* inicial. A lo largo de toda la tesis se ha mostrado cómo se llega a la obtención de las estructuras de mínimo de manera casi directa, orientando inicialmente los sistemas moleculares sobre la base de la interacción llamada directa. Las complicaciones aumentan cuando el número de moléculas en el agregado aumenta, ya que las maneras de posicionar la molécula adicional pueden ser varias. Con pocos intentos se pueden explorar diferentes zonas de interacción y encontrar igualmente las geometrías de equilibrio más probable. Para mejorar esta limitación del método se tendría que investigar cuál es el parámetro que permite cuantificar en el espacio la mejor posición de interacción directa. Una idea podría ser calcular la integral de solapamiento entre orbitales (HOMO y LUMO de la interacción *directa*) en base a la posición de la molécula que se quiere adicionar y decidir sobre esa condición si una posición se merece o no ser elegida. Este es otro punto de partida para investigaciones futuras.

P5) ¿Se podrán encontrar las estructuras de mínimo global (en energía) explorando la Superficie de Energía Potencial (PES) de esta manera?

R5) Como se ha mostrado a lo largo de toda la tesis, especialmente en la última parte en la cual se ha aplicado el método DOHL a los agregados de agua, encontrar las estructuras de mínimo global es posible especialmente cuando los sistemas están compuestos por pocas moléculas. Cuando el número de moléculas que participan aumenta, la situación se complica y hay que tener en cuenta que existen varios caminos de asociación explorables. Se presenta el ejemplo de la formación de tetrámero  $(H_2O)_4$ . Habitualmente la formación de estos agregados se estudia con un método gradual, *stepwise*, donde a la estructura de mínimo global del trímero  $(H_2O)_3$  (en este caso la 3UUD) se le adiciona una molécula de agua en búsqueda del mínimo global de  $(H_2O)_4$ . Sin embargo, lo que se ha demostrado es que el camino donde se adicionan dos dímeros (específicamente  $2Cs + 2Cs$ ), en un único acto, disminuye más la energía y desde el punto de vista de la interacción intermolecular HOMO/LUMO es más razonable que el proceso  $3UUD + H_2O$ . De las veintiuna estructuras de mínimo propuestas por Shields y coautores, diez de ellas (incluidas aquellas de mínimos globales) han

sido encontradas con pocas corridas computacionales. En base a los resultados obtenidos se puede concluir que la estrategia de sistematización se ha revelado exitosa en el ámbito de las asociaciones consideradas.

Sin embargo, quedan abiertas algunas puertas de investigación que pueden ser utilizadas para nuevos trabajos de tesis y se pueden plantear nuevos interrogantes:

- Se han analizado solamente asociaciones entre moléculas neutras. ¿En el caso de asociación entre especies cargadas, los resultados serán los mismos?
- Se han utilizado solamente grupos  $-\text{CH}_3$  para modificar la parte estructural Y de las moléculas AY. ¿Se podrán utilizar otros grupos funcionales con peculiaridades químicas diferentes para mejorar la termodinámica de agregación?
- Analizados los FMOs moleculares e identificadas las zonas posibles de interacciones directas ¿Se puede encontrar un parámetro físico que defina sobre base cuantitativa dónde poner exactamente la molécula (o grupo molecular) adicional?
- En lo que concierne la formación de un cierto mínimo global, definir el peso de cada camino de asociación, termodinámicamente accesible, que lleve a él según las concentraciones atmosféricas de las especies participantes.

## Apéndice A

# Nucleación

### Algunas consideraciones

La transformación de una fase  $\alpha$ , por ejemplo un gas, a una fase  $\beta$ , por ejemplo un líquido, no ocurre en el momento que la energía libre de  $\beta$  sea menor que la de  $\alpha$ . Más bien, pequeños núcleos de  $\beta$  se formarán inicialmente en la fase  $\alpha$ . Este proceso, que llamamos nucleación de agregados moleculares en la nueva fase, en realidad podría ser muy lento. Por ejemplo, con una humedad relativa (HR) del 200 % a 293 K (lejos de los valores normales de HR), la velocidad de nucleación homogénea de gotas de agua es de  $10^{-54}$  gotas por  $\text{cm}^3/\text{s}$ . Dicho diferentemente, el proceso tomaría alrededor de  $10^{54}$  segundos (más de un año) para que aparezca una gota en un  $\text{cm}^3$ . Esto nos explica porque el agua nuclea sobre partículas ya formadas y no por su propia cuenta.

La teoría de la nucleación intenta describir la velocidad con la cual ocurren los primeros pasos de transformación de fase, o sea la velocidad a la que aparecen los primeros núcleos estables. Se define *nucleation rate*  $J$  (velocidad o tasa de nucleación) al número neto de agregados por unidad de tiempo que crecen más allá de un cierto tamaño crítico.

El objeto de esta tesis es la nucleación de sustancias en trazas y agua desde la fase vapor a la fase líquida (o sólida). Ya que no se hipotetiza un proceso de nucleación sobre otras partículas ya formadas, el proceso de nucleación que se toma en cuenta es aquel de nucleación *homogénea*. Específicamente, *nucleación homogénea heteromolecular*, o sea la auto-nucleación de dos o más especies desde la fase gaseosa.

En ausencia de heterogeneidades, la nucleación puede ser pensada, desde el punto de vista cinético, como un proceso *stepwise* reversible (en un sistema con una o más componentes). Véase la Figura A.1 que sigue para la visualización del concepto.

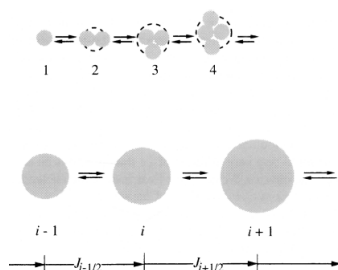


FIGURA A.1: Crecimiento y evaporación de un agregado molecular [8].  $J_{i+1/2}$  y  $J_{i-1/2}$  son velocidades netas ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) a las cuales el agregados de tamaño  $i$  se transforma en uno de tamaño  $i+1$  o  $i-1$ . En estado estacionario todos los flujos tienen que ser igual a un valor constante  $J$ .

Para calcular de la velocidad de formación de los agregados se asume que su crecimiento y evaporación ocurre a través de un proceso de adquirimiento o pérdida de una sola molécula. El número de agregados que contienen  $i$  moléculas en un cierto tiempo  $t$  se puede describir con la siguiente ecuación:

$$\frac{dN_i}{dt} = \beta_{i-1}N_{i-1}(t) - \gamma_i N_i(t) - \beta_i N_i(t) + \gamma_{i+1}N_{i+1}(t) \quad (\text{A.1})$$

Donde  $\beta_i$  es la constante de velocidad de avance (*forward*) cuando hay colisión entre monómeros y agregados de tamaño  $i$  (que se pueden llamar  $i$ -meros) y  $\gamma_i$  es la constante de velocidad de evaporación del monómero que deja el  $i$ -mero.

A través consideraciones de tipo cinético (véase Capítulo 11 de [8]) se puede escribir la *nucleation rate* como :

$$J = \frac{N_1}{S} \beta_{i^*} \frac{1}{3} \left( \frac{\theta}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} i^{*-2/3} \exp \left[ -\frac{4}{27} \frac{\theta^3}{(\ln S)^2} \right] \quad (\text{A.2})$$

Donde

$$i^* = \left( \frac{2\theta}{3 \ln S} \right) \quad (\text{A.3})$$

Expresa el número de moléculas contenidas en el agregado que ha llegado a su tamaño crítico,

$$\theta = (36\pi)^{1/3} v_l^{2/3} \frac{\sigma}{kT} \quad (\text{A.4})$$

Es la tensión superficial adimensional y

$$S = p_A / p_A^s(T) \quad (\text{A.5})$$

Es la *saturation ratio* o grado de supersaturación de una especie A a una temperatura T, donde  $p_A$  es la presión parcial de A y  $p_A^s(T)$  es la presión de vapor de saturación de A en equilibrio con su propia fase líquida a la temperatura T.

Desde el punto de vista de la variación de energía libre de Gibbs asociada al proceso de formación del  $i$ -mero se puede escribir que:

$$\Delta G_i = 4\pi\sigma r^2 - \frac{4\pi}{3} \frac{kT \ln S}{v_l} r^3 \quad (\text{A.6})$$

Donde  $v_l$  es el volumen de una molécula en la fase líquida.

La  $\Delta G_i$  está formada por dos términos: el primero se debe al aumento de energía libre debido a la formación de nueva area superficial, y el segundo es la reducción de energía libre debido al cambio de potencial químico al pasar de vapor a fase condensada.

El comportamiento de  $\Delta G_i$  se describe en la siguiente Figura A.2 En el caso de un vapor que todavía no está saturado ( $S < 1$ ) la variación de energía libre aumenta siempre al aumentar del tamaño del agregado molecular. Las cosas cambian cuando el sistema está sobresaturado

( $S>1$ ). En ese caso el  $\Delta G_i$  pasa por un máximo cuando se llega a un cierto valor crítico  $r^*$  que corresponde al valor de  $i^*$ .

$$r^* = \frac{2\sigma v_l}{kT \ln S} \quad (\text{A.7})$$

A este valor de radio crítico se le asocia entonces una barrera de energía libre  $\Delta G^*$  que el sistema tiene que superar para poder seguir creciendo.

Se puede llegar a la formulación de  $J$  también por este camino, pero no es la idea que subyace a esta Apéndice que tiene como objetivo aclarar solo algunos de los aspectos de la teoría clásica de nucleación.

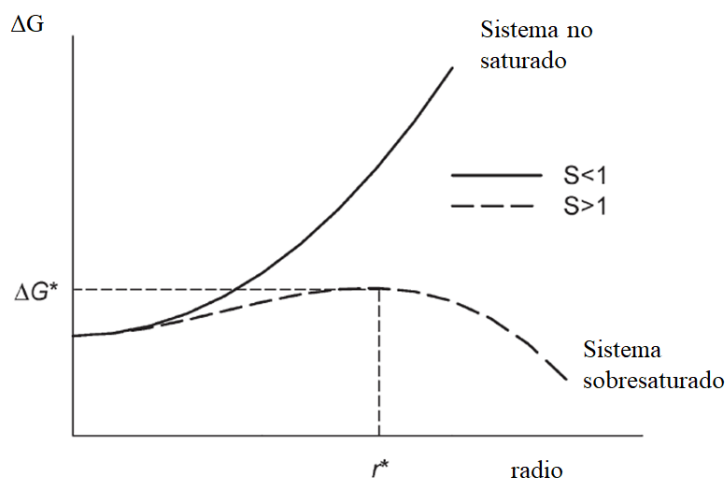


FIGURA A.2: Variación de la energía libre de Gibbs para el crecimiento de un agregado molecular de radio  $r$  [8]. Como se puede observar sólo si el sistema sobresaturado ( $S>1$ ) (línea de puntos) puede seguir creciendo una vez superado el radio crítico  $r^*$ . A partir de ese momento el proceso será cuesta abajo en energía.

## Apéndice B

# Coordenadas XYZ

### B.1. Estructuras de *guess* y optimizadas

Se brindan las coordenadas (xyz) relativas a los procesos de optimización realizados con un nivel de teoría DFT  $\omega$  B97X-D//6-311++(2d,2p) :



## Water Clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> with n ≤ 6

2Cs

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-2.30710983	-0.42574999	0.00000000	O	8.0	-2.16734481	-0.36155826	0.05754299
H	1.0	-1.33711004	-0.42574999	0.00000000	H	1.0	-1.21178043	-0.27173662	-0.04517343
H	1.0	-2.63044000	0.32498002	-0.52226996	H	1.0	-2.54904985	0.18107565	-0.63065612
O	8.0	1.04316998	-0.22766000	-0.09739999	O	8.0	0.72439831	-0.26903516	-0.02733389
H	1.0	1.13442004	-1.19321001	-0.11413001	H	1.0	1.02297664	-1.17540860	-0.10880495
H	1.0	0.92888999	0.07049000	0.81854004	H	1.0	1.01262021	0.01976304	0.83916640

2Cs + H<sub>2</sub>O → 3UUD

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-2.16734004	-0.36156002	0.05754000	O	8.0	-0.71882486	-1.73603129	0.19855961
H	1.0	-1.21178007	-0.27174002	-0.04517000	H	1.0	-0.53256500	-0.78465950	0.13721524
H	1.0	-2.54905009	0.18108000	-0.63066000	H	1.0	-0.96614653	-2.01669502	-0.68137348
O	8.0	0.72439998	-0.26903999	-0.02733000	O	8.0	0.58973354	-0.72366077	0.41378266
H	1.0	1.02297997	-1.17541003	-0.10880000	H	1.0	1.24052918	0.13106711	0.82450396
H	1.0	1.01261997	0.01976000	0.83916998	H	1.0	0.36012179	1.36805260	1.08231544
O	8.0	2.49164987	-2.08611989	1.86986005	O	8.0	1.81493258	-1.59037650	1.38745189
H	1.0	3.06922984	-1.38986003	2.21989012	H	1.0	2.55016971	-2.04143620	0.97476429
H	1.0	2.95514011	-2.56764007	1.16685998	H	1.0	1.00989962	-1.97411180	1.00414038

2Cs + H<sub>2</sub>O → 3 lineal

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-2.00568008	0.13045000	-0.44367999	O	8.0	-1.81568944	0.23704328	-0.61298472
H	1.0	-1.05210996	0.12883000	-0.30837002	H	1.0	-0.88587946	0.18056655	-0.36825997
H	1.0	-2.21873999	0.98545998	-0.83250999	H	1.0	-1.96173680	1.14493239	-0.89939958
O	8.0	0.81296003	-0.37002000	0.16421001	O	8.0	0.89697373	-0.44911841	0.24460469
H	1.0	0.93537003	-1.19561994	-0.30560002	H	1.0	1.05790663	-1.20629883	-0.31939772
H	1.0	0.73821002	-0.61205995	1.08787000	H	1.0	0.70556229	-0.81289172	1.10967767
O	8.0	-3.16122007	2.54781985	-1.62091994	O	8.0	-2.76798773	2.83560467	-1.56451714
H	1.0	-2.80708981	3.25032997	-1.07466006	H	1.0	-3.15592813	2.56946516	-2.39877915
H	1.0	-2.67623019	2.59808016	-2.44528008	H	1.0	-3.50775099	2.96396804	-0.96987921

3 x H<sub>2</sub>O → 3UUU

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-2.30710983	-0.42574999	0.00000000	O	8.0	-2.05779195	-0.71757072	-0.03535883
H	1.0	-1.34730005	-0.31206000	0.08214000	H	1.0	-1.22895396	-0.22751112	0.08610106
H	1.0	-2.68951988	-0.58908999	0.87635005	H	1.0	-2.61271501	-0.49777913	0.71127194
O	8.0	1.04316998	-0.22766000	-0.09739999	O	8.0	0.68485343	-0.16186425	0.02918247
H	1.0	1.13442004	-1.19321001	-0.11413001	H	1.0	0.70780712	-1.12173975	-0.11224493
H	1.0	0.92888999	0.07049000	0.81854004	H	1.0	1.28467810	0.01856950	0.75123441
O	8.0	-0.40817001	-3.09423995	-0.57375997	O	8.0	-0.20335175	-2.77225018	-0.45237491
H	1.0	-0.19340999	-3.35330987	0.33599001	H	1.0	-0.21826918	-3.55478787	0.09636708
H	1.0	-0.85810006	-2.23492002	-0.56759000	H	1.0	-1.05338681	-2.32481647	-0.31403828

3UUD + H<sub>2</sub>O configuración 1 → 4Ci

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-0.71881998	-1.73602998	0.19856000	O	8.0	0.10326689	-3.11219978	-0.01738083
H	1.0	-0.53255999	-0.78465998	0.13722000	H	1.0	-0.74942249	-3.35894537	-0.37291807
H	1.0	-0.96615005	-2.01670003	-0.68136996	H	1.0	0.56106144	-2.61622858	-0.72450036
O	8.0	0.58973002	0.72365999	0.41378000	O	8.0	1.56184399	0.47096676	0.24809815
H	1.0	1.24053001	0.13107000	0.82450002	H	1.0	1.10399413	-0.02498920	0.95519269
H	1.0	0.36012000	1.36804998	1.08232009	H	1.0	2.41456628	0.71758473	0.60364580
O	8.0	1.81492996	-1.59037995	1.38744998	O	8.0	0.18651828	-1.20154595	1.93903840
H	1.0	2.55016994	-2.04144001	0.97476000	H	1.0	0.55700397	-1.56874084	2.74034142
H	1.0	1.00989997	-1.97411001	1.00414002	H	1.0	0.09458208	-1.95031476	1.31616867
O	8.0	1.46201003	-2.34574008	-1.10889006	O	8.0	1.47845876	-1.43962884	-1.70837367
H	1.0	1.33254004	-3.27158999	-0.85013998	H	1.0	1.10791600	-1.07240570	-2.50963736
H	1.0	1.84782004	-2.30945992	-1.99811995	H	1.0	1.57043111	-0.69088268	-1.08548176

3UD + H<sub>2</sub>O configuración 2 → 4Ci

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-0.71881998	-1.73602998	0.19856000	O	8.0	0.03007194	-2.61906981	-0.32853875
H	1.0	-0.53255999	-0.78465998	0.13722000	H	1.0	-0.91106987	-2.75964665	-0.42266858
H	1.0	-0.96615005	-2.01670003	-0.68136996	H	1.0	0.28719741	-2.00319743	-1.04280257
O	8.0	0.58973002	0.72365999	0.41378000	O	8.0	1.84009492	0.78425777	0.09689561
H	1.0	1.24053001	0.13107000	0.82450002	H	1.0	1.58288991	0.16841795	0.81115890
H	1.0	0.36012000	1.36804998	1.08232009	H	1.0	2.78126669	0.92466062	0.19098809
O	8.0	1.81492996	-1.59037995	1.38744998	O	8.0	0.91283470	-1.15526497	1.80751264
H	1.0	2.55016994	-2.04144001	0.97476000	H	1.0	1.47964621	-1.69119513	2.36039662
H	1.0	1.00989997	-1.97411001	1.00414002	H	1.0	0.55636692	-1.75654316	1.12305188
O	8.0	1.90375996	-1.33477998	-2.03576994	O	8.0	0.95712835	-0.67943919	-2.03914666
H	1.0	1.68268991	-0.42900997	-1.76815999	H	1.0	1.31366122	-0.07820886	-1.35467756
H	1.0	2.28605008	-1.32437003	-2.92719007	H	1.0	0.39025202	-0.14347027	-2.59192705

3UD + H<sub>2</sub>O en zona A → 3UD + 1 agua en la esquina del triángulo molecular

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-0.71881998	-1.73602998	0.19856000	O	8.0	-0.60935533	-1.71092761	-0.05346029
H	1.0	-0.53255999	-0.78465998	0.13722000	H	1.0	-0.47465035	-0.75289583	-0.07023463
H	1.0	-0.96615005	-2.01670003	-0.68136996	H	1.0	-0.78188401	-1.98574007	-0.96251464
O	8.0	0.58973002	0.72365999	0.41378000	O	8.0	0.61670166	0.79004717	0.53297514
H	1.0	1.24053001	0.13107000	0.82450002	H	1.0	1.19682467	0.13293299	0.95151627
H	1.0	0.36012000	1.36804998	1.08232009	H	1.0	0.28584114	1.33593738	1.24510455
O	8.0	1.81492996	-1.59037995	1.38744998	O	8.0	1.73523545	-1.63537478	1.39700222
H	1.0	2.55016994	-2.04144001	0.97476000	H	1.0	2.50671148	-1.99155796	0.95873129
H	1.0	1.00989997	-1.97411001	1.00414002	H	1.0	0.96588051	-1.94461167	0.88482523
O	8.0	-1.45270002	-2.63785005	-3.02174997	O	8.0	-1.32119858	-2.69209099	-2.66585779
H	1.0	-0.64647001	-3.17692995	-3.03918004	H	1.0	-0.82378155	-3.44379306	-2.98848033
H	1.0	-2.17974997	-3.15570021	-2.64211011	H	1.0	-2.22739697	-2.99295235	-2.59133339

3UD + H<sub>2</sub>O en zona B → 4S4

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-0.71881998	-1.73602998	0.19856000	O	8.0	-0.49951604	-1.66082299	0.55313426
H	1.0	-0.53255999	-0.78465998	0.13722000	H	1.0	-0.33461574	-0.70382845	0.43331665
H	1.0	-0.96615005	-2.01670003	-0.68136996	H	1.0	-0.96766752	-1.94899082	-0.22944830
O	8.0	0.58973002	0.72365999	0.41378000	O	8.0	0.31348792	0.92987299	0.23234604
H	1.0	1.24053001	0.13107000	0.82450002	H	1.0	1.27506506	0.77579248	0.32730103
H	1.0	0.36012000	1.36804998	1.08232009	H	1.0	0.08246159	1.57905424	0.89554507
O	8.0	1.81492996	-1.59037995	1.38744998	O	8.0	2.09826159	-2.43060660	0.92001271
H	1.0	2.55016994	-2.04144001	0.97476000	H	1.0	2.19262123	-2.84091187	1.77872598
H	1.0	1.00989997	-1.97411001	1.00414002	H	1.0	1.13939345	-2.28127861	0.79487991
O	8.0	3.10594010	-0.04888000	0.68759000	O	8.0	2.91349196	0.15619388	0.57442439
H	1.0	3.05688000	-0.93414998	1.08103001	H	1.0	2.74585700	-0.79605997	0.72442180
H	1.0	2.96635008	-0.11253000	-0.27020001	H	1.0	3.51817656	0.20548579	-0.16487901

2Cs + 2Cs → 4S4

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-0.15335870	0.02165064	0.00000000	O	8.0	0.08081074	1.03589630	0.66427946
H	1.0	0.80220640	0.11147162	-0.10271600	H	1.0	0.99336183	0.79537994	0.40584624
H	1.0	-0.53506374	0.56428462	-0.68819898	H	1.0	-0.41949770	1.08925498	-0.14903906
O	8.0	2.73838449	0.11417362	-0.08487700	O	8.0	2.72987199	0.68004990	0.08847555
H	1.0	3.03696346	-0.79220033	-0.16634800	H	1.0	3.20165300	-0.05100371	0.48549619
H	1.0	3.02660632	0.40297163	0.78162301	H	1.0	3.06630039	1.48866677	0.52475822
O	8.0	3.52973223	4.11102343	1.86318076	O	8.0	3.33004904	2.99018669	1.42216825
H	1.0	2.58096790	4.11144066	2.00125527	H	1.0	2.42111087	3.21466327	1.70646977
H	1.0	3.74985433	4.99535799	1.56717455	H	1.0	3.64804959	3.74616599	0.93021995
O	8.0	0.69612354	3.83416629	2.34701586	O	8.0	0.68395734	3.33283687	2.01925373
H	1.0	0.60067570	3.54412675	3.25479412	H	1.0	0.39459848	3.25448394	2.92742515
H	1.0	0.40109906	3.09835625	1.80958045	H	1.0	0.34392512	2.54024577	1.55712223

4S4 + H<sub>2</sub>O en punto 1 → 4S4 + H<sub>2</sub>O en esquina

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-1.30835032	-2.00423050	-0.22459905	O	8.0	-1.25194359	-1.91906357	-0.31757224
H	1.0	-0.82738739	-1.17608452	-0.02400453	H	1.0	-0.68008059	-1.15391278	-0.10311910
H	1.0	-1.46593368	-1.99723613	-1.16787040	H	1.0	-1.32115269	-1.93803728	-1.27113295
O	8.0	0.30561274	0.09700981	0.45024315	O	8.0	0.55448204	-0.00753030	0.43030176
H	1.0	1.04105449	-0.42303318	0.83243781	H	1.0	1.16065693	-0.61895996	0.90781790
H	1.0	0.02498234	0.70221084	1.13553214	H	1.0	0.26279151	0.63284516	1.07795799
O	8.0	2.15029359	-1.64631200	1.46693385	O	8.0	2.06699586	-1.87430739	1.64977789
H	1.0	2.99374700	-1.74518824	1.02710128	H	1.0	2.92550564	-2.01031351	1.22842968
H	1.0	1.65576267	-2.47263837	1.29368460	H	1.0	1.53480792	-2.66873121	1.46496689
O	8.0	0.52518719	-3.74604225	0.81455469	O	8.0	0.26317200	-3.85795712	0.91871160
H	1.0	0.11989029	-4.25929976	1.51236868	H	1.0	-0.25575808	-4.27917767	1.60258579
H	1.0	-0.19668962	-3.22784281	0.40497720	H	1.0	-0.34941810	-3.26173663	0.44609395
O	8.0	4.47136736	-1.95548260	0.16637121	O	8.0	4.61461306	-1.92529988	0.32016715

H	1.0	4.97970819	-1.20417428	0.48425046	H	1.0	4.51869488	-1.34342229	-0.43459523
H	1.0	4.87834787	-2.70562506	0.60861456	H	1.0	5.30419970	-1.53836668	0.86018026

**4S4 + H<sub>2</sub>O en punto 2 → 5FR-B**

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-1.30835032	-2.00423050	-0.22459905	O	8.0	-1.30133760	-1.88790476	-0.07523908
H	1.0	-0.82738739	-1.17608452	-0.02400453	H	1.0	-0.76192981	-1.07718277	-0.18979114
H	1.0	-1.46593368	-1.99723613	-1.16787040	H	1.0	-1.67445028	-2.08881044	-0.93224168
O	8.0	0.30561274	0.09700981	0.45024315	O	8.0	0.48679656	0.15849495	-0.25469086
H	1.0	1.04105449	-0.42303318	0.83243781	H	1.0	1.29294741	-0.37180841	-0.27677110
H	1.0	0.02498234	0.70221084	1.13553214	H	1.0	0.55436426	0.59079272	0.60841066
O	8.0	2.15029359	-1.64631200	1.46693385	O	8.0	2.53112364	-1.56033957	0.86062551
H	1.0	2.99374700	-1.74518824	1.02710128	H	1.0	3.37370849	-1.96744895	0.66548175
H	1.0	1.65576267	-2.47263837	1.29368460	H	1.0	1.88858426	-2.29045916	1.00489461
O	8.0	0.52518719	-3.74604225	0.81455469	O	8.0	0.58271396	-3.40481687	1.15331554
H	1.0	0.11989029	-4.25929976	1.51236868	H	1.0	0.27706739	-3.55226827	2.04792809
H	1.0	-0.19668962	-3.22784281	0.40497720	H	1.0	-0.15958151	-2.96180868	0.69046152
O	8.0	2.68365741	1.44621336	1.56027555	O	8.0	1.50687456	0.57846045	2.37498856
H	1.0	2.48521447	0.78284776	0.89357412	H	1.0	2.10158777	1.27697396	2.64449048
H	1.0	2.57673550	0.97109777	2.38900495	H	1.0	2.06531262	-0.14040233	2.04235125

**4S4 + H<sub>2</sub>O en punto 3 configuración 1 → pseudo-CA 1**

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-1.30835032	-2.00423050	-0.22459905	O	8.0	-1.20132637	-2.04338217	-0.11591694
H	1.0	-0.82738739	-1.17608452	-0.02400453	H	1.0	-0.66391265	-1.22256780	-0.18084896
H	1.0	-1.46593368	-1.99723613	-1.16787040	H	1.0	-1.82378435	-2.02543020	-0.84176034
O	8.0	0.30561274	0.09700981	0.45024315	O	8.0	0.40897730	0.12095785	0.15208197
H	1.0	1.04105449	-0.42303318	0.83243781	H	1.0	1.21325517	-0.36202389	0.38501409
H	1.0	0.02498234	0.70221084	1.13553214	H	1.0	0.01902214	0.29547003	1.01951003
O	8.0	2.15029359	-1.64631200	1.46693385	O	8.0	2.00220442	-1.80883312	1.56279612
H	1.0	2.99374700	-1.74518824	1.02710128	H	1.0	2.90881205	-1.93434143	1.83910429
H	1.0	1.65576267	-2.47263837	1.29368460	H	1.0	1.70284843	-2.64864922	1.15991044
O	8.0	0.52518719	-3.74604225	0.81455469	O	8.0	0.75799692	-3.90098262	0.34933561
H	1.0	0.11989029	-4.25929976	1.51236868	H	1.0	0.41927218	-4.61704826	0.88554263
H	1.0	-0.19668962	-3.22784281	0.40497720	H	1.0	-0.01656386	-3.36511445	0.09203251
O	8.0	-0.34395725	-1.69134831	2.44020844	O	8.0	-0.51208431	-0.85583532	2.69717503
H	1.0	-0.77617097	-1.78357363	1.58661366	H	1.0	-1.08925700	-1.40863752	2.16427875
H	1.0	0.59016693	-1.65527487	2.21650362	H	1.0	0.36274725	-1.25247192	2.59642434

**4S4 + H<sub>2</sub>O en punto 3 configuración 2 → pseudo-CA 2**

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-0.49951997	-1.66082001	0.55312997	O	8.0	-0.60599256	-1.84929049	-0.18692957
H	1.0	-0.33462000	-0.70383000	0.43331999	H	1.0	-0.49994156	-0.89648432	0.00220906
H	1.0	-0.96767002	-1.94898999	-0.22945000	H	1.0	-0.87736416	-1.92085636	-1.10059023
O	8.0	0.31349000	0.92987001	0.23234999	O	8.0	0.08365513	0.68849117	0.61825591
H	1.0	1.27507007	0.77578998	0.32730001	H	1.0	0.99956733	0.73345464	0.31676161
H	1.0	0.08246000	1.57905006	0.89554995	H	1.0	0.18174319	0.53767610	1.56657863
O	8.0	2.09825993	-2.43060994	0.92000997	O	8.0	1.84055328	-2.42153168	0.94817984
H	1.0	2.19262004	-2.84090996	1.77873003	H	1.0	1.61059380	-2.26658487	1.86841857
H	1.0	1.13938999	-2.28128004	0.79487997	H	1.0	0.98850864	-2.38508248	0.47420388
O	8.0	2.91349006	0.15618999	0.57442003	O	8.0	2.89089656	0.02066236	0.61092186
H	1.0	2.74585986	-0.79606003	0.72441995	H	1.0	2.63691568	-0.93050665	0.58696568
H	1.0	3.51817989	0.20548999	-0.16488001	H	1.0	3.76051688	0.09793880	0.22202124
O	8.0	1.27258003	-0.49983999	2.42238998	O	8.0	1.51224780	-0.15727291	3.00962543
H	1.0	2.06276011	-0.11933000	2.83678007	H	1.0	2.23608756	0.08586892	2.41287374
H	1.0	0.65783000	-0.79751998	3.11113000	H	1.0	1.71219230	0.23071869	3.86058402

**4S4 + H<sub>2</sub>O en punto 3 configuración 3 → 5PYR**

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-0.49951997	-1.66082001	0.55312997	O	8.0	-0.30625954	-1.39062691	0.66134971
H	1.0	-0.33462000	-0.70383000	0.43331999	H	1.0	-0.20952734	-0.60390621	0.07626732
H	1.0	-0.96767002	-1.94898999	-0.22945000	H	1.0	-1.22116613	-1.66569364	0.62447256
O	8.0	0.31349000	0.92987001	0.23234999	O	8.0	0.39987591	0.78707331	-0.71683699
H	1.0	1.27507007	0.77578998	0.32730001	H	1.0	1.33379674	0.67687911	-0.42304590
H	1.0	0.08246000	1.57905006	0.89554995	H	1.0	0.42382303	0.89570980	-1.67158282
O	8.0	2.09825993	-2.43060994	0.92000997	O	8.0	2.12036943	-2.60484099	-0.16886543
H	1.0	2.19262004	-2.84090996	1.77873003	H	1.0	2.46927023	-3.19910502	0.49506393
H	1.0	1.13938999	-2.28128004	0.79487997	H	1.0	1.21805954	-2.39458990	0.11509576
O	8.0	2.91349006	0.15618999	0.57442003	O	8.0	2.79611778	0.11694086	0.32512781
H	1.0	2.74585986	-0.79606003	0.72441995	H	1.0	2.52540135	0.06942097	1.25438809
H	1.0	3.51817989	0.20548999	-0.16488001	H	1.0	2.80729008	-0.81390190	0.05287446
O	8.0	1.35891008	-0.73817003	0.66969001	O	8.0	1.39488339	-0.50491333	2.72900224

H	1.0	0.72351998	-0.02086000	0.51923001	H	1.0	1.02621686	0.16361454	3.30517220
H	1.0	0.88022006	-1.57043004	0.80785996	H	1.0	0.66150033	-0.81903958	2.17807627

4S4 + H<sub>2</sub>O en punto 3 configuración 4 → 5CYC

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-0.49951997	-1.66082001	0.55312997	O	8.0	-0.82384574	-1.62824726	1.04340148
H	1.0	-0.33462000	-0.70383000	0.43331999	H	1.0	-0.58087122	-0.68711245	1.16833544
H	1.0	-0.96767002	-1.94898999	-0.22945000	H	1.0	-1.56077945	-1.63120747	0.43410346
O	8.0	0.31349000	0.92987001	0.23234999	O	8.0	-0.06830278	0.96610385	1.32975066
H	1.0	1.27507007	0.77578998	0.32730001	H	1.0	0.83495921	1.08728147	0.96986276
H	1.0	0.08246000	1.57905006	0.89554995	H	1.0	-0.04392120	1.31241000	2.22083831
O	8.0	2.09825993	-2.43060994	0.92000997	O	8.0	1.39239287	-3.05419683	0.37844685
H	1.0	2.19262004	-2.84090996	1.77873003	H	1.0	1.53197348	-3.66283989	1.10291421
H	1.0	1.13938999	-2.28128004	0.79487997	H	1.0	0.57115865	-2.56616306	0.59687835
O	8.0	2.91349006	0.15618999	0.57442003	O	8.0	2.44716787	1.22601843	0.33045036
H	1.0	2.74585986	-0.79606003	0.72441995	H	1.0	2.83858967	0.34563130	0.15633935
H	1.0	3.51817989	0.20548999	-0.16488001	H	1.0	2.51898980	1.71622097	-0.48723587
O	8.0	1.88451004	-0.82541001	0.52705002	O	8.0	3.41760039	-1.29443288	-0.06925267
H	1.0	1.41233993	0.00959000	0.38306001	H	1.0	3.83690143	-1.55955493	-0.88634396
H	1.0	1.24324000	-1.54577005	0.63066000	H	1.0	2.70509958	-1.94761145	0.09205493

2Cs + 3UUD → 5CYC

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-0.71882486	-1.73603129	0.19855961	O	8.0	-0.95612448	-2.67838073	0.52198488
H	1.0	-0.53256500	-0.78465950	0.13721524	H	1.0	-1.89415991	-2.52340007	0.62616009
H	1.0	-0.96614653	-2.01669502	-0.68137348	H	1.0	-0.76631069	-2.52658415	-0.42735329
O	8.0	0.58973354	0.72366077	0.41378269	O	8.0	2.19313550	0.40273803	0.36753654
H	1.0	1.24052918	0.13106711	0.82450396	H	1.0	1.68187559	-0.12870964	1.01157510
H	1.0	0.36012179	1.36805260	1.08231533	H	1.0	3.11303473	0.18832868	0.51546186
O	8.0	1.81493258	-1.59037650	1.38745189	O	8.0	0.65898514	-1.10791850	2.04637265
H	1.0	2.55016971	-2.04143620	0.97476429	H	1.0	1.03703129	-1.67265844	1.71860123
H	1.0	1.00989962	-1.97411180	1.00414038	H	1.0	0.06347025	-1.67951190	1.51820326
O	8.0	-0.49734426	-2.31933737	-2.51124382	O	8.0	-0.41702035	-2.14849043	-2.08872485
H	1.0	0.16073394	-1.94951510	-1.90967298	H	1.0	0.18221621	-1.37529719	-2.14762115
H	1.0	-0.36070138	-3.26512909	-2.48709202	H	1.0	-0.01067470	-2.83699965	-2.61328411
O	8.0	1.37030494	-0.95287752	-0.77271742	O	8.0	1.27620685	-0.02435890	-2.15646482
H	1.0	0.84446651	-0.43208790	-0.16480957	H	1.0	1.62635720	0.14598773	-1.25731969
H	1.0	1.83568072	-0.31845891	-1.31883657	H	1.0	0.91298211	0.80730128	-2.45807481

5CYC + H<sub>2</sub>O zona A → 6pseudoBAG

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-0.95612448	-2.67838073	0.52198488	O	8.0	-1.08198273	-2.41979194	0.39436504
H	1.0	-1.89415991	-2.52340007	0.62616014	H	1.0	-1.91383350	-2.05312562	0.10545333
H	1.0	-0.76631069	-2.52658415	-0.42735326	H	1.0	-0.44048581	-2.22863960	-0.31992492
O	8.0	2.19313526	0.40273803	0.36753654	O	8.0	2.35818148	-0.33792704	1.71331298
H	1.0	1.68187559	-0.12870964	1.01157510	H	1.0	1.56109369	-0.72930318	2.11830902
H	1.0	3.11303473	0.18832867	0.51546186	H	1.0	2.86157155	-1.07340324	1.35150290
O	8.0	0.65898514	-1.10791862	2.04637265	O	8.0	0.02950769	-1.41773617	2.67299080
H	1.0	1.03703129	-1.67265844	2.71860123	H	1.0	0.04504606	-2.12297988	3.32091832
H	1.0	0.06347025	-1.67951190	1.51820314	H	1.0	-0.42742723	-1.78319752	1.88904369
O	8.0	-0.41702035	-2.14849043	-2.08872485	O	8.0	0.78483200	-1.78219819	-1.49804020
H	1.0	0.18221621	-1.37529719	-2.14762115	H	1.0	0.99805492	-0.84588879	-1.38825798
H	1.0	-0.01067470	-2.83699965	-2.61328411	H	1.0	1.62517190	-2.21388865	-1.33318722
O	8.0	1.27620685	-0.02435890	-2.15646482	O	8.0	2.04612613	0.64066738	-0.72928548
H	1.0	1.62635720	0.14598773	-1.25731969	H	1.0	2.06044602	0.45626903	0.24046087
H	1.0	0.91298211	0.80730128	-2.45807481	H	1.0	2.03800774	1.58953738	-0.84623432
O	8.0	5.07563019	-1.49737930	3.13673687	O	8.0	3.62327528	-1.66288698	-0.62164032
H	1.0	5.45327950	-1.13078952	2.32758617	H	1.0	3.37883306	-0.76605576	-0.89956290
H	1.0	4.86337376	-0.74218154	3.68299222	H	1.0	4.54686975	-1.77775538	-0.84585547

5CYC + H<sub>2</sub>O zona B → 6FR

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-0.82385004	-1.62825000	1.04340005	O	8.0	-0.81284744	-1.59829462	1.11432242
H	1.0	-0.58086997	-0.68711001	1.16833997	H	1.0	-0.69199139	-0.63165045	0.98601574
H	1.0	-1.56077993	-1.63121009	0.43409997	H	1.0	-1.61979866	-1.82909322	0.65655732
O	8.0	-0.06830000	0.96609998	1.32975006	O	8.0	-0.35832682	1.03726923	0.71713704
H	1.0	0.83495998	1.08728004	0.96986002	H	1.0	0.38563210	1.11101413	0.10485562
H	1.0	-0.04392000	1.31241000	2.22084022	H	1.0	-0.00419042	1.45348191	1.51543248
O	8.0	1.39239001	-3.05419993	0.37845001	O	8.0	1.49451602	-2.89670205	0.56593591
H	1.0	1.53197002	-3.66283989	1.10291004	H	1.0	1.72065318	-3.36539721	1.36822236
H	1.0	0.57116002	-2.56615996	0.59688002	H	1.0	0.63527042	-2.45785999	0.74521846
O	8.0	2.44717002	1.22601998	0.33045003	O	8.0	2.33809519	1.31997681	-0.23588036
H	1.0	2.83858991	0.34562999	0.15633999	H	1.0	2.74181962	0.43233436	-0.35347888
H	1.0	2.51899004	1.71622002	-0.48723999	H	1.0	2.74454069	1.89972305	-0.87836587
O	8.0	3.41760015	-1.29443002	-0.06925000	O	8.0	3.33734560	-1.18304408	-0.42531276

H	1.0	3.83690000	-1.55954993	-0.88634002	H	1.0	3.58408952	-1.54669261	-1.27465379
H	1.0	2.70510006	-1.94761002	0.09204999	H	1.0	2.68509364	-1.81269717	-0.04826421
O	8.0	1.37820005	2.40744996	1.27001011	O	8.0	1.66619039	2.18862009	2.36862254
H	1.0	1.42987001	2.01329994	0.38519999	H	1.0	2.12854433	1.92700577	1.55779791
H	1.0	2.25412011	2.73243999	1.53085005	H	1.0	2.10467982	1.72749400	3.08243203

**5CYC + H<sub>2</sub>O zona B → 6pseudoPR**

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-0.82385004	-1.62825000	1.04340005	O	8.0	-0.89851183	-1.77144539	0.86511856
H	1.0	-0.58086997	-0.68711001	1.16833997	H	1.0	-0.74052525	-0.90741289	1.26864934
H	1.0	-1.56077993	-1.63121009	0.43409997	H	1.0	-0.95314437	-1.53991044	-0.07538310
O	8.0	-0.06830000	0.96609998	1.32975006	O	8.0	-0.16678458	1.00184798	1.12577224
H	1.0	0.83495998	1.08728004	0.96986002	H	1.0	0.80404782	1.10996509	1.10219502
H	1.0	-0.04392000	1.31241000	2.22084022	H	1.0	-0.51839042	1.73415661	1.62980211
O	8.0	1.39239001	-3.05419993	0.37845001	O	8.0	1.48856151	-3.02227926	0.77666241
H	1.0	1.53197002	-3.66283989	1.10291004	H	1.0	1.86388087	-3.13154149	1.64934444
H	1.0	0.57116002	-2.56615996	0.59688002	H	1.0	0.58327878	-2.65661740	0.90555656
O	8.0	2.44717002	1.22601998	0.33045003	O	8.0	2.55130005	1.04094255	0.77376258
H	1.0	2.83858991	0.34562999	0.15633999	H	1.0	2.64062190	0.29614234	1.15084739
H	1.0	2.51899004	1.71622002	-0.48723999	H	1.0	2.94370127	1.79767990	0.33987328
O	8.0	3.41760015	-1.29443002	-0.06925000	O	8.0	2.39884806	-1.15091503	-0.88641781
H	1.0	3.83690000	-1.55954993	-0.88634002	H	1.0	3.02029777	-1.50401866	-1.52182972
H	1.0	2.70510006	-1.94761002	0.09204999	H	1.0	2.15511012	-1.89157522	-0.28090036
O	8.0	-0.72061998	0.02589000	-1.82888997	O	8.0	-0.33121133	-0.30574837	-1.50687730
H	1.0	-0.09376000	-0.43964002	-1.25334001	H	1.0	0.60004336	-0.56229001	-1.48765779
H	1.0	-1.15720999	0.73198998	-1.32716000	H	1.0	-0.39560392	0.40356174	-0.85736662

**5CYC + H<sub>2</sub>O zona D → 6pseudoPR**

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-0.82385004	-1.62825000	1.04340005	O	8.0	-0.69654423	-1.66575527	0.86064994
H	1.0	-0.58086997	-0.68711001	1.16833997	H	1.0	-0.58712822	-0.84771460	1.37115550
H	1.0	-1.56077993	-1.63121009	0.43409997	H	1.0	-0.57068026	-1.38017511	-0.05866580
O	8.0	-0.06830000	0.96609998	1.32975006	O	8.0	-0.00156586	0.81895626	2.02055025
H	1.0	0.83495998	1.08728004	0.96986002	H	1.0	0.77630746	1.00847602	1.47035670
H	1.0	-0.04392000	1.31241000	2.22084022	H	1.0	0.27537480	0.93440914	2.92810488
O	8.0	1.39239001	-3.05419993	0.37845001	O	8.0	1.54450119	-3.08471465	1.18193209
H	1.0	1.53197002	-3.66283989	1.10291004	H	1.0	1.73011506	-3.23334932	2.10761476
H	1.0	0.57116002	-2.56615996	0.59688002	H	1.0	0.66417789	-2.63584018	1.13836694
O	8.0	2.44717002	1.22601998	0.33045003	O	8.0	2.07977319	1.12654281	0.18797532
H	1.0	2.83858991	0.34562999	0.15633999	H	1.0	2.53161216	0.28040805	0.01904724
H	1.0	2.51899004	1.71622002	-0.48723999	H	1.0	2.74269056	1.81383502	0.14343753
O	8.0	3.41760015	-1.29443002	-0.06925000	O	8.0	2.85949922	-1.43391979	-0.42408657
H	1.0	3.83690000	-1.55954993	-0.88634002	H	1.0	3.60588479	-1.85185039	-0.85048723
H	1.0	2.70510006	-1.94761002	0.09204999	H	1.0	2.48300648	-2.08567286	0.21532890
O	8.0	0.63757998	-0.85479003	0.16935000	O	8.0	0.31950513	-0.62806857	-1.59131205
H	1.0	1.17686999	-1.40919995	-0.41606998	H	1.0	1.18637776	-1.02914953	-1.44723558
H	1.0	0.56800997	0.03768000	-0.20421000	H	1.0	0.45666003	0.28957570	-1.34312904

**5CYC + H<sub>2</sub>O zona D → 6FR**

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-0.82385004	-1.62825000	1.04340005	O	8.0	-0.72998291	-2.41114616	1.03077292
H	1.0	-0.58086997	-0.68711001	1.16833997	H	1.0	-0.67745358	-1.43145013	0.99473506
H	1.0	-1.56077993	-1.63121009	0.43409997	H	1.0	-1.52761877	-2.65368104	0.56296033
O	8.0	-0.06830000	0.96609998	1.32975006	O	8.0	1.62176967	1.35356808	2.48788452
H	1.0	0.83495998	1.08728004	0.96986002	H	1.0	2.02085876	1.28735948	1.60743034
H	1.0	-0.04392000	1.31241000	2.22084022	H	1.0	1.78879488	2.24498439	2.79019237
O	8.0	1.39239001	-3.05419993	0.37845001	O	8.0	1.67102349	-3.45738459	0.34962931
H	1.0	1.53197002	-3.66283989	1.10291004	H	1.0	2.01226282	-3.84913135	1.15275848
H	1.0	0.57116002	-2.56615996	0.59688002	H	1.0	0.78097397	-3.11456037	0.57870829
O	8.0	2.44717002	1.22601998	0.33045003	O	8.0	2.10705233	0.86122090	-0.26610762
H	1.0	2.83858991	0.34562999	0.15633999	H	1.0	2.54386282	0.00846181	-0.48814330
H	1.0	2.51899004	1.71622002	-0.48723999	H	1.0	2.38706803	1.49332726	-0.92606705
O	8.0	3.41760015	-1.29443002	-0.06925000	O	8.0	3.20855451	-1.54377735	-0.77863681
H	1.0	3.83690000	-1.55954993	-0.88634002	H	1.0	3.35004473	-1.84118795	-1.67637694
H	1.0	2.70510006	-1.94761002	0.09204999	H	1.0	2.66932893	-2.24426126	-0.34997648
O	8.0	0.99286002	-0.99000996	0.64350998	O	8.0	-0.46228668	0.28097290	0.86688465
H	1.0	1.17786002	-0.04112000	0.56420004	H	1.0	0.23567133	0.46463484	0.22350956
H	1.0	1.72233999	-1.49547994	0.25202000	H	1.0	-0.08975387	0.64774036	1.68011224

5CYC + H<sub>2</sub>O zona D → 6BK2

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-0.82385004	-1.62825000	1.04340005	O	8.0	-0.97656769	-1.88338077	0.67415237
H	1.0	-0.58086997	-0.68711001	1.16833997	H	1.0	-1.00161028	-0.96435302	1.02095914
H	1.0	-1.56077993	-1.63121009	0.43409997	H	1.0	-1.33476663	-1.84134412	-0.21186031
O	8.0	-0.06830000	0.96609998	1.32975006	O	8.0	-0.70615387	0.63567203	1.60326779
H	1.0	0.83495998	1.08728004	0.96986002	H	1.0	0.26789331	0.61236715	1.74564588
H	1.0	-0.04392000	1.31241000	2.22084022	H	1.0	-1.09196782	0.90756392	2.43484092
O	8.0	1.39239001	-3.05419993	0.37845001	O	8.0	1.62800419	-2.44564724	0.94171733
H	1.0	1.53197002	-3.66283989	1.10291004	H	1.0	1.73700035	-3.25166345	1.44471407
H	1.0	0.57116002	-2.56615996	0.59688002	H	1.0	0.65899181	-2.32211041	0.80911189
O	8.0	2.44717002	1.22601998	0.33045003	O	8.0	3.36465526	1.03679109	-0.39073715
H	1.0	2.83858991	0.34562999	0.15633999	H	1.0	3.29981828	0.16018879	-0.81108201
H	1.0	2.51899004	1.71622002	-0.48723999	H	1.0	2.90791035	1.64114010	-0.97474200
O	8.0	3.41760015	-1.29443002	-0.06925000	O	8.0	3.03204656	-1.56510949	-1.29060793
H	1.0	3.83690000	-1.55954993	-0.88634002	H	1.0	3.81942129	-2.08195877	-1.45635235
H	1.0	2.70510006	-1.94761002	0.09204999	H	1.0	2.57918239	-1.98980689	-0.54133481
O	8.0	1.51537001	-0.70072001	0.56493002	O	8.0	1.94417441	0.26870662	1.89790297
H	1.0	1.79929996	-0.42898998	-0.32189998	H	1.0	1.99017739	-0.68300366	1.73768318
H	1.0	2.25248003	-0.59587997	1.18668997	H	1.0	2.46605468	0.66266799	1.17697346

2Cs + 4S4 → 6CA

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-0.49951604	-1.66082299	0.55313426	O	8.0	-0.28172708	-1.68047333	-0.07623775
H	1.0	-0.33461580	-0.70382845	0.43331665	H	1.0	-0.22177625	-0.74043286	0.18493345
H	1.0	-0.96766752	-1.94899082	-0.22944829	H	1.0	-0.34093586	-1.69933176	-1.02981961
O	8.0	0.31348792	0.92987299	0.23234604	O	8.0	0.21534114	0.77878439	1.04748416
H	1.0	1.27506506	0.77579248	0.32730103	H	1.0	1.16978109	0.84898537	0.92176127
H	1.0	0.08246159	1.57905447	0.89554507	H	1.0	0.13040993	0.49802783	1.96972489
O	8.0	2.09826159	-2.43060660	0.92001271	O	8.0	1.80004251	-2.15293527	1.69710922
H	1.0	2.19262123	-2.84091187	1.77872598	H	1.0	1.31584656	-1.84943569	2.47707796
H	1.0	1.13939345	-2.28127861	0.79487991	H	1.0	1.12098646	-2.19909954	1.00108922
O	8.0	2.91349196	0.15619388	0.57442439	O	8.0	3.05817509	0.14865083	1.23581195
H	1.0	2.74585700	-0.79605997	0.72442180	H	1.0	2.69374251	-0.76759821	1.32870555
H	1.0	3.51817656	0.20548579	-0.16487901	H	1.0	3.78539181	0.10724836	0.61652058
O	8.0	0.71074545	-0.39920169	3.77984428	O	8.0	0.57893354	-0.42306364	3.64722395
H	1.0	1.38714600	-0.02211540	4.35605335	H	1.0	1.38962865	0.05104743	3.92179370
H	1.0	-0.05228247	-0.53581989	4.33921719	H	1.0	-0.00793687	-0.44574085	4.40174961
O	8.0	2.91037989	0.73760760	5.27888966	O	8.0	2.97221756	0.84532911	3.89541435
H	1.0	3.15627980	1.54666579	4.82916117	H	1.0	3.18366504	0.69820571	2.95507717
H	1.0	3.65299702	0.14376846	5.16427135	H	1.0	3.68049812	0.43663511	4.39179802

5FR-B + H<sub>2</sub>O → 6PR

Guess				Estructura optimizada					
O	8.0	-1.37265766	-1.76242089	0.02244925	O	8.0	-1.31010377	-1.82165194	0.19171764
H	1.0	-0.81674445	-0.95979404	-0.06755453	H	1.0	-0.74717486	-1.06353700	-0.06879663
H	1.0	-1.80492580	-1.88896275	-0.82085466	H	1.0	-2.11641264	-1.75906241	-0.31820279
O	8.0	0.46300313	0.24419935	-0.12326424	O	8.0	0.51141793	0.15322366	-0.27946907
H	1.0	1.24942219	-0.30379242	-0.23656133	H	1.0	1.32185340	-0.36691186	-0.36664417
H	1.0	0.59821904	0.60876775	0.76285034	H	1.0	0.62140238	0.57256562	0.58138257
O	8.0	2.51965714	-1.60599613	0.72780061	O	8.0	2.66392231	-1.55151093	0.50858676
H	1.0	3.33522940	-2.01941705	0.44906592	H	1.0	3.52650881	-1.86818421	0.24493387
H	1.0	1.86516309	-2.32770514	0.86014605	H	1.0	2.08875227	-2.34532070	0.65557653
O	8.0	0.53738534	-3.41537261	1.01219630	O	8.0	0.89965242	-3.46978807	1.00323713
H	1.0	0.28440332	-3.62084126	1.91179454	H	1.0	0.57863313	-3.15328813	1.86708939
H	1.0	-0.21858177	-2.91987705	0.63208306	H	1.0	0.15504853	-3.25146604	0.42829165
O	8.0	1.65950358	0.43941861	2.45787501	O	8.0	1.59546387	0.12584589	2.40943408
H	1.0	2.17342734	-0.26683164	2.03792453	H	1.0	2.20087624	-0.43537763	1.89323854
H	1.0	2.29126978	1.10009372	2.73826146	H	1.0	2.12385511	0.59790534	3.05169177
O	8.0	0.24602424	-2.05941486	2.87778091	O	8.0	-0.37020811	-1.92222917	2.94987273
H	1.0	-0.39981115	-2.67099333	2.23058271	H	1.0	-0.98044503	-1.77495706	2.21666002
H	1.0	0.37437588	-1.06252217	2.43086123	H	1.0	0.22132052	-1.15771723	2.93483806

## Grupo AY • AS

### NH<sub>3</sub> • AS

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.95205593	-1.67938256	0.25973094	S	16.0	-1.95303047	-1.70620692	0.19744381
O	8.0	-2.66551280	-2.47356153	1.20358074	O	8.0	-2.67695451	-2.55263114	1.09096098
O	8.0	-0.54337096	-2.29342937	0.01647902	O	8.0	-0.61611712	-2.38581705	-0.19634037
O	8.0	-1.79310191	-0.27221635	0.39762729	O	8.0	-1.68161714	-0.33981767	0.48952740
H	1.0	-0.62641913	-3.30445218	0.04054730	H	1.0	-0.70975989	-3.40573239	-0.10414279
N	7.0	-1.03563583	-4.92920732	0.10782883	N	7.0	-0.99630791	-4.96243525	0.15953596
O	8.0	-2.68700671	-1.96386158	-1.13816690	O	8.0	-2.78954935	-1.75626588	-1.16854715
H	1.0	-2.42613816	-1.27541757	-1.75691807	H	1.0	-2.53372741	-0.99420255	-1.69808006
H	1.0	-0.31208605	-5.63559771	0.09789277	H	1.0	-0.24265808	-5.48448229	0.58658552
H	1.0	-1.66518748	-5.11740923	-0.66366279	H	1.0	-1.31422889	-5.47745323	-0.65110445
H	1.0	-1.57236505	-5.03714466	0.96043080	H	1.0	-1.76492918	-4.91663551	0.81953150

### H<sub>2</sub>O • AS

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.94604182	-1.88643646	0.20438354	S	16.0	-1.94506454	-1.88934326	0.22352418
O	8.0	-2.71327758	-2.79244924	1.01707602	O	8.0	-2.68996787	-2.77891111	1.05671930
O	8.0	-2.77193332	-1.77164209	-1.17869377	O	8.0	-2.75899005	-1.84234750	-1.14827669
O	8.0	-0.61583334	-2.60162902	-0.24903142	O	8.0	-0.60713387	-2.57749081	-0.19638783
O	8.0	-1.60417449	-0.56299782	0.62518609	O	8.0	-1.63665998	-0.55548692	0.60159969
H	1.0	-0.73745674	-3.58941865	-0.16493843	H	1.0	-0.72558326	-3.56250596	-0.14780800
H	1.0	-2.54177260	-0.92941183	-1.59407806	H	1.0	-2.49809051	-1.04867482	-1.62742424
O	8.0	-1.22172618	-5.14459229	0.24682754	O	8.0	-1.23622644	-5.12682343	0.19822460
H	1.0	-1.49027479	-5.75988007	-0.44285154	H	1.0	-1.57645440	-5.66620827	-0.51637864
H	1.0	-2.02970743	-4.88250256	0.71119010	H	1.0	-1.99802721	-4.87316847	0.73127759

### (CH<sub>3</sub>)OH • AS

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-0.09690000	-0.06665000	-0.13448000	S	16.0	-0.14962621	0.26093397	-0.55874574
O	8.0	-0.12673001	-0.53763998	-1.48069990	O	8.0	0.39093974	-0.07099329	-1.84007120
O	8.0	-0.51423001	-0.85575998	0.97136998	O	8.0	-1.01596975	-0.61000937	0.15657894
O	8.0	1.42284000	0.36541998	0.10428000	O	8.0	1.12185287	0.55569005	0.35492012
O	8.0	-0.85463005	1.29466999	-0.04522000	O	8.0	-0.84323150	1.65484357	-0.64581001
H	1.0	1.56813991	0.44986999	1.05255997	H	1.0	0.85324794	0.49244595	1.27758026
H	1.0	-0.81432998	1.74868000	-0.93637002	H	1.0	-0.49913049	2.13679075	-1.45448041
O	8.0	0.23559000	2.84494019	-3.70972991	O	8.0	0.11129397	2.60513091	-2.88291502
H	1.0	0.71337003	2.01397991	-3.74312997	H	1.0	0.56067914	1.77687407	-3.07956362
C	6.0	-1.05498993	3.23523998	-4.19013023	C	6.0	-0.86377692	2.85521626	-3.89265037
H	1.0	-1.78605008	2.71604991	-3.57712007	H	1.0	-1.59249914	-3.04488039	-3.94864655
H	1.0	-1.18272007	2.94619989	-5.23276997	H	1.0	-0.38574159	2.98738813	-4.86325836
H	1.0	-1.19361007	4.31023026	-4.07632017	H	1.0	-1.37229288	3.77603316	-3.62070060

### HF • AS

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.90743005	-1.63396001	0.07150000	S	16.0	-1.93929100	-1.77990317	0.06055180
O	8.0	-2.49467015	-2.58875990	0.94556999	O	8.0	-2.66022325	-2.71887183	0.86956346
O	8.0	-0.44371998	-2.10044003	-0.27811000	O	8.0	-0.52552825	-2.37573647	-0.27125907
O	8.0	-1.82165003	-0.24625000	0.35918999	O	8.0	-1.74338436	-0.43219247	0.45019352
H	1.0	-0.41163999	-3.07369018	-0.22535001	H	1.0	-0.56387514	-3.35104060	-0.22763561
F	9.0	-1.69391000	-5.57007980	0.48385999	F	9.0	-1.35134685	-4.91665363	0.31854701
O	8.0	-2.67049980	-1.82167006	-1.31566000	O	8.0	-2.67688179	-1.81438994	-1.34197533
H	1.0	-2.46518993	-1.07389998	-1.88814998	H	1.0	-2.42992520	-1.03002727	-1.84501672
H	1.0	-2.01463008	-4.69635010	0.54475999	H	1.0	-2.03288412	-4.38628483	0.68464088

### (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH • AS

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.86669993	-1.56464005	0.15915000	S	16.0	-2.09580493	-2.30312347	-0.12515977
O	8.0	-2.69704008	-2.13761020	1.31425011	O	8.0	-2.72204471	-3.55838728	-0.37224403
O	8.0	-0.29943001	-2.26331997	0.17631000	O	8.0	-0.84012103	-2.51284814	0.78122234
O	8.0	-1.74352002	-0.07181000	0.50766003	O	8.0	-2.79328918	-1.17413116	0.38537481
H	1.0	-0.45790002	-3.22784996	0.03586000	H	1.0	-0.47348455	-3.43269658	0.63139880
P	15.0	0.07819000	-5.59808016	-0.10115000	P	15.0	0.00240154	-5.48407888	0.09605433
O	8.0	-2.74181008	-1.72282994	-1.30984998	O	8.0	-1.44557214	-1.89058805	-1.52741504
H	1.0	-2.27716994	-1.12541008	-1.94771004	H	1.0	-1.24518347	-0.94919437	-1.49803424
C	6.0	-0.31415001	-6.40406990	-1.73169995	C	6.0	-0.36303309	-5.77340221	-1.67904818
C	6.0	1.63689005	-6.56180000	0.22566000	C	6.0	1.58560753	-6.38503504	0.34104678
H	1.0	-0.83010995	-6.35053015	0.74333000	H	1.0	-0.88939387	-6.40738869	0.67651242
H	1.0	0.43808001	-6.09718990	-2.48849010	H	1.0	0.34916872	-5.21049356	-2.28153253
H	1.0	-1.32033992	-6.07868004	-2.06596994	H	1.0	-1.36056948	-5.39325333	-1.89165616

H	1.0	-0.30412000	-7.50803995	-1.62462997	H	1.0	-0.30513623	-6.82682419	-1.94751167
H	1.0	2.42098999	-6.25745964	-0.49890000	H	1.0	2.38179445	-5.84877348	-0.17412367
H	1.0	1.44195998	-7.64926004	0.12683000	H	1.0	1.53891814	-7.40321350	-0.04168219
H	1.0	1.98944998	-6.34647036	1.25488997	H	1.0	1.82901657	-6.41162062	1.40207183

(CH<sub>3</sub>)SH • AS (I)

Guess					Estructura optimizada				
S	16.0	-2.03904986	-2.27539015	-0.02450000	S	16.0	-1.79383039	-2.38367915	0.04294914
O	8.0	-2.82547998	-3.46240997	-0.03412000	O	8.0	-2.17548442	-3.71994686	0.35462892
O	8.0	-0.56208003	-2.62330008	-0.42089999	O	8.0	-0.45606652	-2.39496493	-0.77411759
O	8.0	-1.96352994	-1.40052998	1.09226000	O	8.0	-1.65964186	-1.36501253	1.02445376
H	1.0	-0.55629998	-3.39268994	-1.04600000	H	1.0	-0.41679040	-3.20700121	-1.34194374
S	16.0	-0.75547999	-5.18985987	-2.24657989	S	16.0	-0.41991037	-5.09931517	-2.38408971
O	8.0	-2.54723001	-1.44238007	-1.28658009	O	8.0	-2.85719156	-1.90119815	-1.04494739
H	1.0	-2.23541999	-0.53535998	-1.19725001	H	1.0	-2.81389689	-0.94083822	-1.10573542
C	6.0	0.10631000	-6.22092009	-1.01529002	C	6.0	-0.09432783	-6.07978153	-0.88269013
H	1.0	-1.96684003	-5.23850965	-1.67821002	H	1.0	-1.75672603	-5.14446735	-2.32359266
H	1.0	1.16020989	-6.19850016	-1.27985990	H	1.0	0.97976321	-6.04308748	-0.72046369
H	1.0	-0.25477001	-7.24346972	-1.06622005	H	1.0	-0.39940360	-7.11039352	-1.03516412
H	1.0	-0.03390000	-5.80938005	-0.02071000	H	1.0	-0.61004835	-5.64290476	-0.03323759

(CH<sub>3</sub>)SH • AS (II)

Guess					Estructura optimizada				
S	16.0	-1.97038996	-2.37129998	-0.16833000	S	16.0	-1.92410541	-2.38251090	-0.13610452
O	8.0	-2.50722980	-3.70943999	0.34253001	O	8.0	-2.06008267	-3.60320640	0.58436400
O	8.0	-0.37193000	-2.55855012	-0.74308002	O	8.0	-0.82455051	-2.54295015	-1.24034297
O	8.0	-1.95002007	-1.47434008	1.06706011	O	8.0	-1.69299853	-1.12831056	0.49017495
H	1.0	-0.46754003	-3.26803994	-1.41068006	H	1.0	-0.79896986	-3.48386121	-1.55237484
S	16.0	-1.38936007	-5.29524994	-2.72252011	S	16.0	-0.85452449	-5.57778025	-2.09228802
O	8.0	-3.04305005	-1.71261001	-1.33004999	O	8.0	-3.26331711	-2.27174163	-1.00197816
H	1.0	-2.79568005	-0.75762999	-1.32668996	H	1.0	-3.35750747	-1.35976267	-1.29723930
C	6.0	-2.78833008	-6.09402990	-1.89313996	C	6.0	-2.66220284	-5.78979921	-1.99796271
H	1.0	-0.49985999	-5.49818993	-1.64322996	H	1.0	-0.58263093	-5.91143751	-0.82468867
H	1.0	-3.63297009	-6.08070993	-2.60643005	H	1.0	-3.06529450	-5.40783119	-2.93217492
H	1.0	-3.11876011	-5.56051016	-0.98396999	H	1.0	-3.06538987	-5.22015381	-1.16670871
H	1.0	-2.52649021	-7.14125013	-1.65192008	H	1.0	-2.91003180	-6.84250402	-1.90313363

(CH<sub>3</sub>)SH • AS (III)

Guess					Estructura optimizada				
S	16.0	-2.03904986	-2.27539015	-0.02450000	S	16.0	-1.99115026	-2.42593980	-0.09325506
O	8.0	-2.82547998	-3.46240997	-0.03412000	O	8.0	-2.52973294	-3.72461057	0.12314313
O	8.0	-0.56208003	-2.62330008	-0.42089999	O	8.0	-0.58608025	-2.54288149	-0.77733046
O	8.0	-1.96352994	-1.40052998	1.09226000	O	8.0	-1.86225796	-1.45132220	0.93265474
H	1.0	-0.55629998	-3.39268994	-1.04600000	H	1.0	-0.57589561	-3.32600260	-1.38365698
S	16.0	-0.81515002	-4.84193993	-2.95141983	S	16.0	-0.72839421	-5.01098156	-2.74767780
O	8.0	-2.54723001	-1.44238007	-1.28658009	O	8.0	-2.88710403	-1.80299938	-1.26486957
H	1.0	-2.23541999	-0.53535998	-1.19725001	H	1.0	-2.75725079	-0.84861076	-1.26637959
C	6.0	-2.56360006	-5.35527039	-2.98701000	C	6.0	-2.54613924	-5.05944014	-2.86485720
H	1.0	-0.85312003	-4.06443977	-4.04084015	H	1.0	-0.49135381	-4.36694002	-3.89683390
H	1.0	-2.73340011	-5.92948008	-2.08000994	H	1.0	-2.89420271	-5.47157049	-1.92231166
H	1.0	-2.75010014	-5.98562956	-3.85098004	H	1.0	-2.85074377	-5.70039082	-3.68638825
H	1.0	-3.20833993	-4.48211002	-2.99779010	H	1.0	-2.95248818	-4.05924082	-2.97740245



## Grupo AY • H<sub>2</sub>O

### NH<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O

Guess					Estructura optimizada				
N	7.0	-2.54607010	-0.59623998	-0.04706000	N	7.0	-2.59027910	-0.50178868	-0.13888004
H	1.0	-1.50141001	-0.58985001	-0.06456999	H	1.0	-1.58564699	-0.57732028	-0.04995411
H	1.0	-2.88662004	-1.32393003	-0.71645999	H	1.0	-2.90382695	-1.27834749	-0.70654708
H	1.0	-2.89017010	0.33447999	-0.36427999	H	1.0	-2.78616476	0.34697652	-0.65352881
O	8.0	-4.30341959	-0.51681000	2.33909988	O	8.0	-4.37457705	-0.43268785	2.17413425
H	1.0	-3.32914996	-0.54712003	2.51363993	H	1.0	-3.87901092	-0.51688921	2.98688889
H	1.0	-4.37662029	-0.18152000	1.41046989	H	1.0	-3.71469784	-0.46469975	1.46181822

### (CH<sub>3</sub>)OH • H<sub>2</sub>O

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-2.35935998	-1.06524003	0.09065000	O	8.0	-2.25067663	-0.83590615	-0.00508859
C	6.0	-1.05195999	-0.97062999	0.58042002	C	6.0	-1.03507960	-0.95238489	0.72325110
H	1.0	-2.86187983	-0.31919003	0.50871998	H	1.0	-2.82531261	-0.21702176	0.44419542
H	1.0	-0.43087000	-1.75216997	0.09711999	H	1.0	-0.40712708	-1.64889348	0.17405352
H	1.0	-1.04093993	-1.14232004	1.67791009	H	1.0	-1.20910525	-1.34916341	1.72545040
H	1.0	-0.61444002	0.02033000	0.33073002	H	1.0	-0.51454574	0.00489340	0.79180640
O	8.0	-1.65648007	0.29901001	-2.61465001	O	8.0	-1.44155991	0.29270595	-2.49912882
H	1.0	-0.96790999	-0.39622000	-2.46787000	H	1.0	-1.73382366	-0.22667794	-3.24644041
H	1.0	-2.23705006	0.24416000	-1.81453001	H	1.0	-1.80366063	-0.14982340	-1.71965134

### HF • H<sub>2</sub>O

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-1.94370997	-1.41569996	4.47055006	O	8.0	-2.08796787	-1.47749841	4.06279516
H	1.0	-1.30701005	-2.06826997	4.13937998	H	1.0	-1.30591142	-2.02962995	4.10109806
H	1.0	-2.62436986	-1.86548007	4.99524021	H	1.0	-2.69186568	-1.82652760	4.71961689
F	9.0	-3.26575994	-1.45809996	1.32529998	F	9.0	-3.16210723	-1.47596478	1.65566480
H	1.0	-2.88291001	-1.44108999	2.11747003	H	1.0	-2.77590775	-1.43901932	2.50876498

### (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH • H<sub>2</sub>O

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-6.37117004	2.97233987	-6.14196968	O	8.0	-6.64256573	3.01298881	-6.42048740
H	1.0	-5.46535969	2.75405002	-6.47851038	H	1.0	-5.89242458	2.83371735	-5.83863020
H	1.0	-6.26436996	3.04152989	-5.16100979	H	1.0	-6.25521755	3.29693890	-7.24752903
P	15.0	-4.18085003	2.13454008	-4.18584013	P	15.0	-4.34293890	2.24700189	-3.97136259
H	1.0	-2.79089999	2.06625009	-3.79319000	H	1.0	-2.93813968	2.09391260	-3.96030378
C	6.0	-4.73556995	3.40470004	-2.94104004	C	6.0	-4.50231123	3.35097647	-2.50322986
C	6.0	-4.75838995	0.64587998	-3.22976995	C	6.0	-4.79487753	0.61537707	-3.24152660
H	1.0	-4.32816982	4.39720011	-3.22374010	H	1.0	-4.09939909	4.33385754	-2.74338698
H	1.0	-4.37018013	3.14225984	-1.92629004	H	1.0	-3.98927307	2.95711565	-1.62706232
H	1.0	-5.84369993	3.45246005	-2.93612981	H	1.0	-5.56011868	3.47212863	-2.27163768
H	1.0	-4.36000013	-0.27134001	-3.71006012	H	1.0	-4.58205271	-0.17411891	-3.96083975
H	1.0	-5.86670017	0.61331999	-3.23771000	H	1.0	-5.86664152	0.60650092	-3.04532099
H	1.0	-4.39335966	0.69071996	-2.18239999	H	1.0	-4.26154137	0.41016468	-2.31447077

### (CH<sub>3</sub>)SH • H<sub>2</sub>O

Guess					Estructura optimizada				
O	8.0	-7.49181986	5.36375999	-0.77171004	O	8.0	-6.59872341	4.32657337	-0.11025538
H	1.0	-7.40104008	4.67606974	-0.11195000	H	1.0	-5.85340929	3.94540548	-0.58955538
H	1.0	-6.65776968	5.37928009	-1.24135005	H	1.0	-6.84505606	5.10888481	-0.60212505
S	16.0	-4.46873999	2.19088006	0.09996000	S	16.0	-4.32940626	2.12633801	-1.17120039
H	1.0	-3.26569986	1.61427009	0.24352999	H	1.0	-3.76941895	2.28569627	0.03353839
C	6.0	-5.30870008	0.75510001	-0.63794005	C	6.0	-5.71245575	1.06416571	-0.64232159
H	1.0	-6.33594990	1.05774999	-0.82633001	H	1.0	-6.27585173	0.83284289	-1.54277420
H	1.0	-5.30976963	-0.08935001	0.04561000	H	1.0	-6.35864067	1.59198844	0.05291088
H	1.0	-4.84557009	0.47444001	-1.57977998	H	1.0	-5.34209776	0.14030786	-0.20818003

# SISTEMAS TRIMOLECULARES

## Camino de asociación AY • AS + H<sub>2</sub>O

### NH<sub>3</sub> • AS + H<sub>2</sub>O (I) lineal

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.95634460	-1.69212472	0.21321967	S	16.0	-1.61639678	-1.63373303	0.26963970
O	8.0	-2.72131467	-2.59278464	1.02795601	O	8.0	-2.67230010	-2.41056252	0.83677590
O	8.0	-0.60248601	-2.37412953	-0.15243797	O	8.0	-0.32705986	-2.49852324	0.17873088
O	8.0	-1.67280746	-0.36539483	0.65037090	O	8.0	-1.23412621	-0.37592497	0.84239388
H	1.0	-0.70146507	-3.38852143	-0.12066129	H	1.0	-0.58643603	-3.48738933	0.11163901
N	7.0	-0.99125564	-4.96268702	0.15263736	N	7.0	-1.18176520	-4.99308300	0.09912512
O	8.0	-2.73374319	-1.65403295	-1.16691923	O	8.0	-2.00660968	-1.39698362	-1.23695064
H	1.0	-2.33913064	-0.91507328	-1.69127476	H	1.0	-1.50280368	-0.61543226	-1.57077968
H	1.0	-0.24959624	-5.48531961	0.60105634	H	1.0	-0.70506960	-5.66383886	0.68705392
H	1.0	-1.30026519	-5.48269367	-0.65646899	H	1.0	-1.29892015	-5.40606642	-0.81676131
H	1.0	-1.76927733	-4.90028620	0.80100989	H	1.0	-2.10404539	-4.82965565	0.48837167
O	8.0	0.48193741	1.33748186	-1.21463013	O	8.0	-0.59978586	0.86322641	-1.62932348
H	1.0	0.36096993	0.96723628	-2.12083530	H	1.0	0.31799203	0.80854046	-1.89666688
H	1.0	0.08575308	0.78352940	-0.62437397	H	1.0	-0.59171587	0.91461945	-0.66454953

### NH<sub>3</sub> • AS + H<sub>2</sub>O (II) cíclica con extracción del átomo H en AS

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.95634460	-1.69212472	0.21321967	S	16.0	-1.86200166	-1.69309175	0.24662980
O	8.0	-2.72131467	-2.59278464	1.02795601	O	8.0	-2.50393367	-2.39946723	1.34735703
O	8.0	-0.60248601	-2.37412953	-0.15243797	O	8.0	-0.93962455	-2.59540343	-0.48418400
O	8.0	-1.67280746	-0.36539483	0.65037090	O	8.0	-1.29850566	-0.40705663	0.53382128
H	1.0	-0.70146507	-3.38852143	-0.12066129	H	1.0	-0.97151470	-3.98978424	-0.02115595
N	7.0	-0.99125564	-4.96268702	0.15263736	N	7.0	-1.02011752	-5.02027607	0.35479099
O	8.0	-2.73374319	-1.65403295	-1.16691923	O	8.0	-3.07950926	-1.43723881	-0.78517729
H	1.0	-2.33913064	-0.91507328	-1.69127476	H	1.0	-2.88948655	-0.61340958	-1.24230564
H	1.0	-0.24959624	-5.48531961	0.60105634	H	1.0	-0.30389890	-5.15388918	1.05866528
H	1.0	-1.30026519	-5.48269367	-0.65646899	H	1.0	-0.88035309	-5.67917252	-0.40159166
H	1.0	-1.76927733	-4.90028620	0.80100989	H	1.0	-1.96314692	-5.15196180	0.78034860
O	8.0	-4.21939993	-4.72526693	2.33190536	O	8.0	-3.58177996	-4.85233736	1.27860808
H	1.0	-3.64076352	-5.47977781	2.06957531	H	1.0	-4.04012203	-5.09987307	2.08027649
H	1.0	-3.85350037	-3.96280742	2.02049088	H	1.0	-3.41735530	-3.88793755	1.33438003

### H<sub>2</sub>O • AS + H<sub>2</sub>O (I) lineal

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.94505990	-1.88934004	0.22352001	S	16.0	-1.81686950	-1.78293157	0.09914676
O	8.0	-2.68997002	-2.77891016	1.05672002	O	8.0	-2.74081755	-2.59553528	0.82837033
O	8.0	-2.75899005	-1.84235001	-1.14828002	O	8.0	-2.36744308	-1.69360173	-1.36636329
O	8.0	-0.60712999	-2.57749009	-0.19639000	O	8.0	-0.47073081	-2.56306505	-0.06183022
O	8.0	-1.63665998	-0.55548996	0.60159999	O	8.0	-1.47363973	-0.46721190	0.54313290
H	1.0	-0.72557998	-3.56251001	-0.14781000	H	1.0	-0.66285014	-3.53542876	-0.03680552
H	1.0	-2.49809003	-1.04867005	-1.62742007	H	1.0	-2.02289248	-0.86406571	-1.78637362
O	8.0	-1.23622990	-5.12682009	0.19822000	O	8.0	-1.38010442	-5.05352068	0.22832060
H	1.0	-1.57644999	-5.66621017	-0.51638001	H	1.0	-1.66534805	-5.55251455	-0.53774488
H	1.0	-1.99802995	-4.87316990	0.73127997	H	1.0	-2.18056583	-4.68800688	0.62333506
O	8.0	-1.32384002	0.98436004	-2.09396005	O	8.0	-1.34720349	0.66766429	-2.07444429
H	1.0	-1.34674001	1.64783001	-2.80118990	H	1.0	-1.94098210	1.36619210	-2.35101938
H	1.0	-0.88185000	1.35712004	-1.31511998	H	1.0	-1.15517557	0.83038062	-1.14294159

### H<sub>2</sub>O • AS + H<sub>2</sub>O (II) cic A

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-2.16302562	-1.91137493	0.20426840
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-3.25444531	-2.61408496	0.80967325
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-2.61382651	-1.75145340	-1.32114196
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-0.91869932	-2.82532740	0.10519702
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-1.73038661	-0.64944500	0.69063067
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-1.16904569	-3.78377771	-0.11176975
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-2.03118491	-1.11320591	-1.74679470
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.55204141	-5.25082731	-0.47951430
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-1.25376534	-5.90607405	0.15161075
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-2.53223825	-5.30148649	-0.49099681
O	8.0	-4.37983990	-4.43529034	-0.87909001	O	8.0	-4.23211575	-5.00012684	-0.31937847
H	1.0	-4.27587032	-4.52995968	0.08066000	H	1.0	-4.15621567	-4.13087368	0.10076832
H	1.0	-5.27544022	-4.70556974	-1.13550997	H	1.0	-4.76775074	-4.87187052	-1.10196400

**H<sub>2</sub>O • AS + H<sub>2</sub>O (III) cíclica B**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-1.81686950	-1.78293157	0.09914676
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-2.74081755	-2.59553528	0.82837033
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-2.36744308	-1.69360173	-1.36636329
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-0.47073081	-2.56306505	-0.06183022
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-1.47363973	-0.46721190	0.54313290
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-0.66285014	-3.53542876	-0.03680552
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-2.02289248	-0.86406571	-1.78637362
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.38010442	-5.05352068	0.22832060
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-1.66534805	-5.55251455	-0.53774488
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-2.18056583	-4.68800688	0.62333506
O	8.0	1.21098995	-4.75265980	-1.40312004	O	8.0	-1.34720349	0.66766429	-2.07444429
H	1.0	1.12930000	-5.01118994	-2.33446002	H	1.0	-1.94098210	1.36619210	-2.35101938
H	1.0	1.91880000	-4.09587002	-1.31077003	H	1.0	-1.15517557	0.83038062	-1.14294159

**(CH<sub>3</sub>)OH • AS + H<sub>2</sub>O (I) lineal 1**

Guess				Estructura Optimizada					
S	16.0	0.01554000	-0.08433000	-0.07629000	S	16.0	-0.13038023	0.25542328	0.14577457
O	8.0	0.11825000	-0.59518003	-1.40758991	O	8.0	0.09684600	-0.33154225	-1.13916528
O	8.0	-0.53737003	-0.84002000	0.99331999	O	8.0	-0.73280108	-0.49356347	1.20611286
O	8.0	1.50372005	0.32036000	0.32194000	O	8.0	1.25195742	0.80241472	0.63528228
O	8.0	-0.71708000	1.29158998	-0.11581000	O	8.0	-0.99257386	1.54834402	-0.03723729
H	1.0	1.55527997	0.37919000	1.28178000	H	1.0	1.22363043	0.89955109	1.62108779
H	1.0	-0.69027001	1.64617002	-1.05323005	H	1.0	-0.90838444	1.85704207	-0.98419541
O	8.0	-0.64128995	1.89133000	-2.65318990	O	8.0	-0.70598876	1.99906874	-2.60718107
H	1.0	-0.26870999	1.03237998	-2.87722015	H	1.0	-0.20335111	1.18191981	-2.69279599
C	6.0	-1.92249000	2.01897001	-3.26569009	C	6.0	-1.91787004	1.86985576	-3.34562850
H	1.0	-2.32152009	2.98372006	-2.96491981	H	1.0	-2.48190308	2.78608894	-3.19340634
H	1.0	-2.60029006	1.23054993	-2.93412995	H	1.0	-2.50758481	1.02174389	-2.99313736
H	1.0	-1.83349991	1.99436998	-4.35173035	H	1.0	-1.71000743	1.75448060	-4.40959644
O	8.0	-0.06319818	1.47727776	4.16301632	O	8.0	0.82228154	0.74828172	3.27005148
H	1.0	0.56783360	1.98171020	3.62613535	H	1.0	0.45136982	1.51415694	3.70939660
H	1.0	-0.52685392	0.83712167	3.60076380	H	1.0	0.08281378	0.15194151	3.10179710

**(CH<sub>3</sub>)OH • AS + H<sub>2</sub>O (II) cíclica 1**

Guess				Estructura Optimizada					
S	16.0	0.01554000	-0.08433000	-0.07629000	S	16.0	-0.23465593	0.42581853	-0.18698479
O	8.0	0.11825000	-0.59518003	-1.40758991	O	8.0	-0.35860893	-0.46249810	-1.29378128
O	8.0	-0.53737003	-0.84002000	0.99331999	O	8.0	-1.30502129	0.58510703	0.75562543
O	8.0	1.50372005	0.32036000	0.32194000	O	8.0	1.03947401	-0.03203835	0.63846570
O	8.0	-0.71708000	1.29158998	-0.11581000	O	8.0	0.21583286	1.82326257	-0.68478650
H	1.0	1.55527997	0.37919000	1.28178000	H	1.0	0.89707226	0.19102193	1.56398416
H	1.0	-0.69027001	1.64617002	-1.05323005	H	1.0	0.01600417	1.91880858	-1.67520654
O	8.0	-0.64128995	1.89133000	-2.65318990	O	8.0	-0.36523220	2.02356529	-3.16731787
H	1.0	-0.26870999	1.03237998	-2.87722015	H	1.0	0.11483140	1.35491645	-3.65751982
C	6.0	-1.92249000	2.01897001	-3.26569009	C	6.0	-1.77558696	1.81031156	-3.35077500
H	1.0	-2.32152009	2.98372006	-2.96491981	H	1.0	-2.28581381	2.41080618	-2.60231805
H	1.0	-2.60029006	1.23054993	-2.93412995	H	1.0	-2.02706838	0.76213843	-3.19220018
H	1.0	-1.83349991	1.99436998	-4.35173035	H	1.0	-2.06976628	2.12533641	-4.35105610
O	8.0	-3.01951408	3.55836344	-0.68089515	O	8.0	-3.09941888	2.66324496	-0.37519425
H	1.0	-2.73386717	3.26617336	-1.56062305	H	1.0	-2.64705825	1.96322000	0.10844040
H	1.0	-2.69990587	2.93213797	-0.01261413	H	1.0	-2.90839839	3.46279120	0.11374639

**(CH<sub>3</sub>)OH • AS + H<sub>2</sub>O (III) cíclica 2**

Guess				Estructura Optimizada					
S	16.0	0.01554000	-0.08433000	-0.07629000	S	16.0	-0.14301537	-0.11831735	0.14954364
O	8.0	0.11825000	-0.59518003	-1.40758991	O	8.0	-0.73313373	-0.99147278	-0.82330000
O	8.0	-0.53737003	-0.84002000	0.99331999	O	8.0	-0.44309029	-0.23759305	1.53301251
O	8.0	1.50372005	0.32036000	0.32194000	O	8.0	1.43015230	-0.33948708	-0.05146211
O	8.0	-0.71708000	1.29158998	-0.11581000	O	8.0	-0.34352335	1.35393071	-0.26074895
H	1.0	1.55527997	0.37919000	1.28178000	H	1.0	1.88906991	0.03278703	0.70913678
H	1.0	-0.69027001	1.64617002	-1.05323005	H	1.0	-0.35668698	1.46677983	-1.28604138
O	8.0	-0.64128995	1.89133000	-2.65318990	O	8.0	-0.42635909	1.62495899	-2.76743865
H	1.0	-0.26870999	1.03237998	-2.87722015	H	1.0	-0.05689651	0.79973811	-3.14094067
C	6.0	-1.92249000	2.01897001	-3.26569009	C	6.0	-1.77720368	1.74854314	-3.20790339
H	1.0	-2.32152009	2.98372006	-2.96491981	H	1.0	-2.18820119	2.64431763	-2.74950504
H	1.0	-2.60029006	1.23054993	-2.93412995	H	1.0	-2.36898541	0.88370776	-2.90376472
H	1.0	-1.83349991	1.99436998	-4.35173035	H	1.0	-1.81213379	1.85358024	-4.29170036
O	8.0	0.73311007	-2.27045131	-3.29346800	O	8.0	0.31844848	-0.88965052	-3.43662071
H	1.0	0.89371061	-1.49388492	-3.85207891	H	1.0	1.22908151	-1.17260087	-3.51698303
H	1.0	0.94336689	-2.05457664	-2.37146282	H	1.0	0.01294552	-1.20904553	-2.57504106

**(CH<sub>3</sub>)OH • AS + H<sub>2</sub>O (IV) lineal 2**

Guess				Estructura Optimizada					
S	16.0	0.01554000	-0.08433000	-0.07629000	S	16.0	-0.06899390	-0.12044158	-0.00433137
O	8.0	0.11825000	-0.59518003	-1.40758991	O	8.0	-0.13726251	-0.69926304	-1.31025100
O	8.0	-0.53737003	-0.84002000	0.99331999	O	8.0	-0.69467473	-0.70570219	1.12854910
O	8.0	1.50372005	0.32036000	0.32194000	O	8.0	1.48796678	0.01533622	0.29877210
O	8.0	-0.71708000	1.29158998	-0.11581000	O	8.0	-0.53554225	1.36841047	-0.08617692
H	1.0	1.55527997	0.37919000	1.28178000	H	1.0	1.60602272	0.10827222	1.25025678
H	1.0	-0.69027001	1.64617002	-1.05323005	H	1.0	-0.46241966	1.67380476	-1.03135693
O	8.0	-0.64128995	1.89133000	-2.65318990	O	8.0	-0.36279944	1.77599907	-2.69001698
H	1.0	-0.26870999	1.03237998	-2.87722015	H	1.0	-0.24043815	0.82829982	-2.81879258
C	6.0	-1.92249000	2.01897001	-3.26569009	C	6.0	-1.55573249	2.19634461	-3.36395788
H	1.0	-2.32152009	2.98372006	-2.96491981	H	1.0	-1.65445352	3.26302719	-3.18705583
H	1.0	-2.60029006	1.23054993	-2.93412995	H	1.0	-2.42656302	1.67322779	-2.96875978
H	1.0	-1.83349991	1.99436998	-4.35173035	H	1.0	-1.46472502	2.02329803	-4.43506718
O	8.0	2.12825680	3.85406590	-4.00234461	O	8.0	1.23820126	3.61260128	-4.21916580
H	1.0	2.58432245	3.17880177	-4.52857924	H	1.0	2.16113949	3.77747393	-4.03194666
H	1.0	1.47499466	3.42792749	-3.42566967	H	1.0	0.95812237	2.93925238	-3.59003592

**HF • AS + H<sub>2</sub>O (I) cíclica A**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.80275238	-1.74469769	0.02010996	S	16.0	-1.76488757	-1.41402113	0.12958337
O	8.0	-2.37867427	-2.72274876	0.89625388	O	8.0	-2.31912398	-1.85348010	1.37486255
O	8.0	-0.33052012	-2.17071223	-0.31884989	O	8.0	-0.45756346	-2.19850326	-0.18391407
O	8.0	-1.77602279	-0.36357868	0.33366844	O	8.0	-1.49611008	-0.04453399	-0.12213036
H	1.0	-0.24070297	-3.13892603	-0.22360820	H	1.0	-0.53273392	-3.14876199	0.08392821
F	9.0	-0.80650401	-4.76058912	0.42461571	F	9.0	-0.71067739	-4.68750334	0.56704330
O	8.0	-2.55802393	-1.95116365	-1.35802197	O	8.0	-2.78479815	-1.96210098	-0.96058458
H	1.0	-2.42553830	-1.17044270	-1.90773642	H	1.0	-2.59477377	-1.53813612	-1.80495334
H	1.0	-1.54364097	-4.30308104	0.78115731	H	1.0	-1.41807425	-4.70971727	1.23666799
O	8.0	-2.38590646	-3.89532661	2.59752297	O	8.0	-2.54730773	-4.48654222	2.20435905
H	1.0	-2.72358418	-4.38205814	3.19939470	H	1.0	-2.32752585	-4.62169313	3.12685061
H	1.0	-2.66843104	-3.59452915	3.29466081	H	1.0	-2.68672800	-3.53285718	2.08746719

**HF • AS + H<sub>2</sub>O (I) cíclica B**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.80275238	-1.74469769	0.02010996	S	16.0	-1.62486827	-1.68133235	-0.14826377
O	8.0	-2.37867427	-2.72274876	0.89625388	O	8.0	-1.79319978	-2.78598452	0.75435007
O	8.0	-0.33052012	-2.17071223	-0.31884989	O	8.0	-0.35678837	-1.87949741	-1.00882566
O	8.0	-1.77602279	-0.36357868	0.33366844	O	8.0	-1.62256086	-0.34745839	0.33169433
H	1.0	-0.24070297	-3.13892603	-0.22360820	H	1.0	-0.23851788	-2.84063196	-1.29796159
F	9.0	-0.80650401	-4.76058912	0.42461571	F	9.0	-1.55393636	-5.30805540	0.29812589
O	8.0	-2.55802393	-1.95116365	-1.35802197	O	8.0	-2.81110024	-1.85960591	-1.19668806
H	1.0	-2.42553830	-1.17044270	-1.90773642	H	1.0	-2.94563031	-1.02096951	-1.65191269
H	1.0	-1.54364097	-4.30308104	0.78115731	H	1.0	-1.72034407	-4.41334200	0.55443197
O	8.0	-0.53144723	-4.30363941	2.06009436	O	8.0	-0.04445687	-4.34027815	-1.72760832
H	1.0	-0.61405945	-4.00231028	-3.02962637	H	1.0	-0.38517693	-4.58528948	-2.58819151
H	1.0	-0.58320177	-5.33822584	-2.31879926	H	1.0	-0.49451056	-4.90767002	-1.08007979

**HF • AS + H<sub>2</sub>O (III) lineal**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.80275238	-1.74469769	0.02010996	S	16.0	-1.60220897	-2.21748805	-0.83883011
O	8.0	-2.37867427	-2.72274876	0.89625388	O	8.0	-1.97559428	-1.96420467	0.52525586
O	8.0	-0.33052012	-2.17071223	-0.31884989	O	8.0	-0.44953114	-3.28649688	-0.84864634
O	8.0	-1.77602279	-0.36357868	0.33366844	O	8.0	-1.17388606	-1.15676415	-1.68974078
H	1.0	-0.24070297	-3.13892603	-0.22360820	H	1.0	-0.51389688	-3.84276390	-0.04949014
F	9.0	-0.80650401	-4.76058912	0.42461571	F	9.0	-1.10192204	-4.11700439	1.69021893
O	8.0	-2.55802393	-1.95116365	-1.35802197	O	8.0	-2.80320907	-2.95929480	-1.49497914
H	1.0	-2.42553830	-1.17044270	-1.90773642	H	1.0	-2.78611231	-2.79794073	-2.47798514
H	1.0	-1.54364097	-4.30308104	0.78115731	H	1.0	-1.55039847	-3.29802537	1.58126807
O	8.0	-2.50734448	-2.79624391	-4.38829947	O	8.0	-2.51685071	-2.24848866	-4.02079773
H	1.0	-2.65539217	-2.42589974	-5.30706358	H	1.0	-1.91106355	-1.53012729	-3.80910778
H	1.0	-2.60777903	-3.72598910	-4.88344097	H	1.0	-3.24822235	-1.85547328	-4.49838066

**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH • AS + H<sub>2</sub>O (I) lineal**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-2.09580016	-2.30312014	-0.12515999	S	16.0	-0.35009527	-2.66098189	-0.23630784
O	8.0	-2.72204018	-3.55838990	-0.37224001	O	8.0	0.19433767	-3.29550242	-1.38976252
O	8.0	-0.84012002	-2.51285005	0.78122002	O	8.0	-1.63749075	-3.42951918	0.22686915
O	8.0	-2.79328990	-1.17412996	0.38537002	O	8.0	-0.70133567	-1.27391028	-0.24172036
H	1.0	-0.47347999	-3.43269992	0.63139999	H	1.0	-1.50158560	-4.40648174	0.06555257
P	15.0	0.00240000	-5.48407984	0.09605000	P	15.0	-0.72326142	-6.36462688	-0.53563923
O	8.0	-1.44556999	-1.89059007	-1.52741992	O	8.0	0.66771495	-2.92602038	0.93181247
H	1.0	-1.24518001	-0.94919002	-1.49803007	H	1.0	0.49111375	-2.26742864	1.64947176

C	6.0	-0.36303002	-5.77339983	-1.67904997	C	6.0	-0.62555492	-6.52129507	-2.36119890
C	6.0	1.58561003	-6.38504028	0.34105003	C	6.0	1.03788245	-6.49225616	-0.03327078
H	1.0	-0.88938999	-6.40739012	0.67651004	H	1.0	-1.16979694	-7.65959883	-0.19791511
H	1.0	0.34917000	-5.21049023	-2.28153014	H	1.0	-0.17835036	-5.60762596	-2.74928498
H	1.0	-1.36057007	-5.39324999	-1.89165998	H	1.0	-1.62860799	-6.61197329	-2.77536726
H	1.0	-0.30514002	-6.82681990	-1.94751000	H	1.0	-0.02908619	-7.37867546	-2.66916633
H	1.0	2.38178992	-5.84876966	-0.17412001	H	1.0	1.54183161	-5.57831526	-0.34472069
H	1.0	1.53891993	-7.40320969	-0.04168000	H	1.0	1.53313625	-7.35180378	-0.48155397
H	1.0	1.82901990	-6.41162014	1.40206993	H	1.0	1.10323441	-6.56250954	1.05155802
O	8.0	1.50044000	-3.83456993	1.74511003	O	8.0	-0.03042266	-0.88363183	2.51030374
H	1.0	1.35105002	-4.73160982	1.40761995	H	1.0	-0.47233441	-0.49656370	1.74673688
H	1.0	0.80641001	-3.24419999	1.41241992	H	1.0	-0.71012759	-1.00670004	3.17402339

**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH • AS + H<sub>2</sub>O (II)**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-2.09580016	-2.30312014	-0.12515999	S	16.0	-2.14872169	-2.67678523	0.05454287
O	8.0	-2.72204018	-3.55838990	-0.37224001	O	8.0	-2.81778598	-3.77218461	-0.57594061
O	8.0	-0.84012002	-2.51285005	0.78122002	O	8.0	-1.21818101	-3.19596434	1.18267083
O	8.0	-2.79328990	-1.17412996	0.38537002	O	8.0	-2.85651445	-1.55666351	0.56932956
H	1.0	-0.47347999	-3.43269992	0.63139999	H	1.0	-0.74245822	-4.04710531	0.89631623
P	15.0	0.00240000	-5.48407984	0.09605000	P	15.0	0.27734941	-5.76399803	0.23124520
O	8.0	-1.44556999	-1.89059007	-1.52741992	O	8.0	-1.11865962	-2.16242194	-1.05295575
H	1.0	-1.24518001	-0.94919002	-1.49803007	H	1.0	-0.84085828	-1.27213824	-0.81227833
C	6.0	-0.36303002	-5.77339983	-1.67904997	C	6.0	-0.27751449	-6.41454172	-1.38886666
C	6.0	1.58561003	-6.38504028	0.34105003	C	6.0	2.10370302	-5.68877697	0.03337247
H	1.0	-0.88938999	-6.40739012	0.67651004	H	1.0	0.15984330	-6.91671371	1.02754509
H	1.0	0.34917000	-5.21049023	-2.28153014	H	1.0	-0.18816780	-5.62639856	-2.13539147
H	1.0	-1.36057007	-5.39324999	-1.89165998	H	1.0	-1.32406271	-6.69863510	-1.30596769
H	1.0	-0.30514002	-6.82681990	-1.94751000	H	1.0	0.31151977	-7.27545452	-1.70126605
H	1.0	2.38178992	-5.84876966	-0.17412001	H	1.0	2.34960723	-4.89750767	-0.67423707
H	1.0	1.53891993	-7.40320969	-0.04168000	H	1.0	2.51418614	-6.62884426	-0.33208725
H	1.0	1.82901990	-6.41162014	1.40206993	H	1.0	2.56667376	-5.44347620	0.98808521
O	8.0	-2.14662004	-7.44893980	1.57128000	O	8.0	-2.86443567	-6.40736771	0.59210211
H	1.0	-1.17661989	-7.44893980	1.57128000	H	1.0	-3.50709820	-6.50397491	1.29356790
H	1.0	-2.46994996	-6.61706972	1.19133997	H	1.0	-3.01831579	-5.53103399	0.21938293

**(CH<sub>3</sub>)SH • AS + H<sub>2</sub>O (I) lineal**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.79383004	-2.38367987	0.04295000	S	16.0	-1.46729994	-2.49138260	0.03366318
O	8.0	-2.17547989	-3.71994996	0.35462999	O	8.0	-1.96408665	-3.77776837	0.39148557
O	8.0	-0.45607001	-2.39496017	-0.77411997	O	8.0	-0.07350237	-2.64611125	-0.67934448
O	8.0	-1.65963995	-1.36501002	1.02444994	O	8.0	-1.28386641	-1.45885599	1.00657344
H	1.0	-0.41678998	-3.20700002	-1.34194005	H	1.0	-0.08882006	-3.44847417	-1.25837409
S	16.0	-0.41991001	-5.09931993	-2.38408995	S	16.0	-0.31619260	-5.31804514	-2.35227108
O	8.0	-2.85719013	-1.90119994	-1.04495001	O	8.0	-2.39691615	-1.96065402	-1.11332393
H	1.0	-2.81389999	-0.94084001	-1.10574007	H	1.0	-2.27325273	-0.98024976	-1.18694639
C	6.0	-0.09433000	-6.07978010	-0.88268995	C	6.0	-0.22167343	-6.36452150	-0.86317194
H	1.0	-1.75673008	-5.14447021	-2.32359004	H	1.0	-1.64419377	-5.14639521	-2.34918737
H	1.0	0.97976005	-6.04309034	-0.72046000	H	1.0	0.83579940	-6.50799084	-0.65681225
H	1.0	-0.39940000	-7.11038971	-1.03516006	H	1.0	-0.68428051	-7.32819843	-1.05266011
H	1.0	-0.61005002	-5.64289999	-0.03324000	H	1.0	-0.69605678	-5.86270714	-0.02555175
O	8.0	-0.67655998	0.26343000	-0.84762001	O	8.0	-1.90014780	0.65063918	-0.84337008
H	1.0	-1.21264994	0.30065000	-0.04008000	H	1.0	-1.57039404	0.45830572	0.04274347
H	1.0	-0.55245000	-0.66184998	-1.11094999	H	1.0	-1.17033839	1.05205262	-1.31605029

**(CH<sub>3</sub>)SH • AS + H<sub>2</sub>O (II)**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.79383004	-2.38367987	0.04295000	S	16.0	-1.74590039	-2.61265302	0.09824762
O	8.0	-2.17547989	-3.71994996	0.35462999	O	8.0	-1.90350842	-3.94810486	0.58807427
O	8.0	-0.45607001	-2.39496017	-0.77411997	O	8.0	-0.57692087	-2.56115484	-0.92876482
O	8.0	-1.65963995	-1.36501002	1.02444994	O	8.0	-1.58343494	-1.50466728	0.97096652
H	1.0	-0.41678998	-3.20700002	-1.34194005	H	1.0	-0.51145387	-3.41583872	-1.44788015
S	16.0	-0.41991001	-5.09931993	-2.38408995	S	16.0	-0.21189281	-5.26103020	-2.38588929
O	8.0	-2.85719013	-1.90119994	-1.04495001	O	8.0	-3.03204703	-2.37445235	-0.80870873
H	1.0	-2.81389999	-0.94084001	-1.10574007	H	1.0	-3.11741662	-1.43056250	-0.98215795
C	6.0	-0.09433000	-6.07978010	-0.88268995	C	6.0	0.51365691	-6.02912807	-0.90152305
H	1.0	-1.75673008	-5.14447021	-2.32359004	H	1.0	-1.46899819	-5.69335556	-2.17318082
H	1.0	0.97976005	-6.04309034	-0.72046000	H	1.0	1.54734516	-5.69779709	-0.84664106
H	1.0	-0.39940000	-7.11038971	-1.03516006	H	1.0	0.48647568	-7.11063051	-0.99217123
H	1.0	-0.61005002	-5.64289999	-0.03324000	H	1.0	-0.02104601	-5.70550108	-0.01345218
O	8.0	-2.59183002	-6.86225986	-0.62263000	O	8.0	-3.15184450	-6.03093290	-0.97749913
H	1.0	-1.87531996	-7.51516008	-0.65783000	H	1.0	-3.54571700	-6.75788736	-0.49715829
H	1.0	-2.30171013	-6.09110975	-0.11071000	H	1.0	-2.91971254	-5.36725092	-0.31738263

## Camino de asociación H<sub>2</sub>O • AS + AY

### H<sub>2</sub>O • AS + NH<sub>3</sub> (I) lineal

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-1.95466173	-1.96618783	0.05489720
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-2.68123364	-2.84860229	0.92072302
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-2.77282119	-1.85304177	-1.26291466
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-0.63082343	-2.68899417	-0.39600280
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-1.56757629	-0.66180563	0.48918536
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-0.78974116	-3.66406131	-0.38855913
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-2.49821639	-1.00053108	-1.76006699
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.45836818	-5.22421646	-0.03447948
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-2.14136672	-4.82327604	0.51891088
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-1.92348206	-5.67400265	-0.74027711
N	7.0	-1.96201003	0.69462997	-2.57961988	N	7.0	-2.00133801	0.42089695	-2.35680342
H	1.0	-1.84794998	0.65621001	-3.59248996	H	1.0	-1.25254250	0.36721778	-3.03473592
H	1.0	-2.69077992	1.36855996	-2.34486008	H	1.0	-2.72264218	1.02164865	-2.73314953
H	1.0	-1.08275998	0.98085999	-2.14906001	H	1.0	-1.63227272	0.85599476	-1.51822782

### H<sub>2</sub>O • AS + NH<sub>3</sub> (II) cíclica sin extracción

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-2.16838622	-2.10971403	0.38369212
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-3.25452399	-2.86566591	0.92205131
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-2.56138682	-1.89877510	-1.15487361
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-0.89177513	-2.97885752	0.29796791
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-1.79199564	-0.84792829	0.92216951
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-1.10747445	-3.93880868	0.03439667
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-2.03166413	-1.17152071	-1.49791324
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.40780532	-5.39968634	-0.33744490
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-2.24892759	-5.67660618	0.11928821
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-1.53768981	-5.54776287	-1.27387941
N	7.0	-3.83840013	-6.03215027	1.10110998	N	7.0	-3.70087290	-5.86458445	1.05913043
H	1.0	-3.84145999	-7.00028992	1.42218995	H	1.0	-3.56935978	-6.32953930	1.94775081
H	1.0	-3.94854999	-5.40842962	1.90064001	H	1.0	-3.88050580	-4.88219166	1.24429083
H	1.0	-4.60903978	-5.88789034	0.44865000	H	1.0	-4.52872324	-6.25636864	0.63049394

### H<sub>2</sub>O • AS + CH<sub>3</sub>OH (I) lineal

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-2.39191198	-1.99829996	0.54807609
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-2.83898139	-3.20686078	1.16863060
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-3.32748604	-1.75776577	-0.68268758
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-0.98776728	-2.25315070	-0.10807261
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-2.27056646	-0.78096765	1.28703070
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-0.92606425	-3.21073318	-0.35483608
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-3.25158191	-0.79760134	-0.94897032
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.16687250	-4.89939213	-0.43245611
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-1.87812400	-4.89245510	0.21951525
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-1.54542589	-5.26420450	-1.23294234
O	8.0	-2.69271016	0.85308003	-0.93820000	O	8.0	-2.92416382	0.81283462	-1.05329370
H	1.0	-2.30526018	0.91536003	-0.05113000	H	1.0	-2.77288628	0.93804574	-0.11116025
C	6.0	-2.29435015	1.52530003	-1.51295006	C	6.0	-1.70211756	1.07221305	-1.74295354
H	1.0	-2.72175002	1.45660007	-2.49147010	H	1.0	-1.88742602	0.88109922	-2.79646158
H	1.0	-1.23841000	1.36307001	-1.57275999	H	1.0	-0.90403146	0.41583011	-1.39152408
H	1.0	-2.48345995	2.49774003	-1.10860991	H	1.0	-1.40412796	2.11332750	-1.61847961

### H<sub>2</sub>O • AS + CH<sub>3</sub>OH (II)

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-2.15357685	-2.26761246	-0.58200288
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-1.85380054	-3.05141664	-1.74247110
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-0.75617009	-1.57589328	-0.22082433
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-2.41295028	-3.18032146	0.63878399
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-3.16692162	-1.27287996	-0.59807652
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-1.78772295	-3.98150468	0.65300167
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-0.91894186	-0.87671173	0.42159042
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-0.79717714	-5.17404842	0.68777162
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-1.21375096	-6.03597021	0.68471074
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-0.26101345	-5.11723262	-0.13752604
O	8.0	1.21098995	-4.75265980	-1.40312004	O	8.0	0.41989303	-4.72193336	-1.64352131
H	1.0	1.12930000	-5.01118994	-2.33446002	H	1.0	-0.29091352	-4.14483833	-1.95170367
C	6.0	1.91880000	-4.09587002	-1.31077003	C	6.0	1.64176726	-3.99633241	-1.66508782
H	1.0	2.00891995	-3.81070018	-0.28340998	H	1.0	2.40511775	-4.63581848	-1.22848535
H	1.0	1.68522000	-3.23441005	-1.90087008	H	1.0	1.56874537	-3.07664013	-1.08155715
H	1.0	2.84305000	-4.51799965	-1.64613998	H	1.0	1.93010747	-3.75289750	-2.68883324

**H<sub>2</sub>O • AS + HF (II) lineal**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-1.78477180	-2.08339667	0.31520391
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-2.74606514	-2.89438653	0.98518544
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-2.40870523	-1.73018813	-1.08757567
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-0.53394210	-2.93771434	-0.04236792
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-1.29251969	-0.87279743	0.91087800
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-0.80983031	-3.89077497	-0.12969925
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-1.98059630	-0.92685676	-1.43938971
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.56505632	-5.36842012	-0.04781252
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-2.34906554	-5.10880709	0.44733620
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-1.87910938	-5.77096367	-0.85836816
F	9.0	-0.24046001	0.70217997	-0.70948994	F	9.0	-1.00679982	0.63063753	-1.19111633
H	1.0	-0.61571002	0.13877000	-0.14722000	H	1.0	-0.94329870	0.35538983	-0.29445446

**H<sub>2</sub>O • AS + HF (I) cíclica B**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-2.28659010	-1.94049275	0.27070844
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-3.30078530	-2.59133101	1.05245221
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-2.84687543	-2.01203465	-1.21894836
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-1.01142859	-2.81142688	0.21334058
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-1.89330494	-0.60920966	0.55810905
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-1.22513795	-3.79443765	0.11655662
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-2.38143396	-1.35837638	-1.75255299
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.56030500	-5.32499456	-0.01139192
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-2.44522381	-5.47923803	0.35860902
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-1.56827509	-5.68758631	-0.89750099
F	9.0	-5.38473988	-4.80745983	1.35426998	F	9.0	-4.04687977	-5.05476952	1.01952565
H	1.0	-4.62459993	-4.54153013	0.99947995	H	1.0	-3.88670444	-4.12431192	1.06936419

**H<sub>2</sub>O • AS + HF (III)**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-1.94820380	-2.03064227	0.37065572
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-2.88067055	-2.93451786	0.95913643
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-2.44235802	-1.83826828	-1.11888862
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-0.56721896	-2.79293680	0.15601493
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-1.62039363	-0.77713919	0.94395024
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-0.76464295	-3.76210785	0.02530211
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-1.79156244	-1.30268109	-1.60218942
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.42752135	-5.27581787	0.00749080
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-2.26571202	-5.06477261	0.43338627
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-1.64776838	-5.67440510	-0.83542055
F	9.0	1.11372995	-1.29984009	-1.25989997	F	9.0	0.19731353	-1.28087330	-1.93989599
H	1.0	0.47575998	-1.82720995	-0.96109998	H	1.0	0.30463135	-1.83211792	-1.19601154

**H<sub>2</sub>O • AS + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH (I) lineal**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-2.63684225	-2.21235752	-0.17169593
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-3.53440261	-3.30284405	0.06641807
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-2.15740466	-2.37259197	-1.65662479
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-1.32428741	-2.44569755	0.65830219
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-3.02637553	-0.86167133	0.06041055
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-1.19065726	-3.42014790	0.76249605
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-1.73014379	-1.52171135	-1.95684910
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.47571170	-5.11918211	0.84930021
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-2.41044617	-5.01159334	0.63267195
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-1.10566330	-5.66355991	0.15381403
P	15.0	-1.26446998	1.06411004	-2.14162993	P	15.0	-1.00247622	0.50893843	-2.35952783
C	6.0	-0.71394998	0.59938002	-3.29512000	C	6.0	-0.18588184	1.12057018	-3.88938451
H	1.0	-0.29849002	1.41674995	-3.84666991	H	1.0	0.03493479	2.18545723	-3.83703518
H	1.0	-1.46871006	0.11969000	-3.88261008	H	1.0	-0.84373128	0.93655407	-4.73810577
H	1.0	0.05849000	-0.10393000	-3.06362987	H	1.0	0.73919821	0.57047528	-4.05475521
C	6.0	-2.26069999	1.97118998	-2.44020009	C	6.0	-2.35933900	1.71860027	-2.11223626
H	1.0	-0.29103997	1.68278003	-1.38393998	H	1.0	-0.08455056	0.98223805	-1.40037727
H	1.0	-3.01546001	1.49150002	-3.02769017	H	1.0	-3.10741377	1.57066631	-2.89047599
H	1.0	-1.84524000	2.78855991	-2.99175000	H	1.0	-2.00643802	2.74790931	-2.14622188
H	1.0	-2.69383001	2.33683014	-1.53267992	H	1.0	-2.82934403	1.51757336	-1.15150332

**H<sub>2</sub>O • AS + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH (II) pseudo-cic A**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-1.97612488	-1.72649038	-0.17241652
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-3.16758895	-2.37877488	0.26262173
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-2.00557613	-1.86604691	-1.76808500
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-0.73126328	-2.56677485	0.22036698
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-1.68823743	-0.37030593	0.14673835
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-0.94121164	-3.55204701	0.17404059
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-1.38703847	-1.22473156	-2.13324189
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.29418683	-5.09263754	0.11896448
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-2.12556458	-5.21613646	0.62681478
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-1.48162603	-5.40381145	-0.76756227
P	15.0	-4.43532991	-4.66635990	1.73744011	P	15.0	-4.06862450	-5.11717272	1.84323812
C	6.0	-5.32492971	-5.13269997	0.82053000	C	6.0	-5.57781839	-4.59260988	0.93531275
H	1.0	-6.30041027	-5.17290974	1.25838995	H	1.0	-6.40455818	-4.37299824	1.60902798
H	1.0	-5.03363991	-6.11365032	0.50781000	H	1.0	-5.87779760	-5.38818312	0.25363001
H	1.0	-5.34064007	-4.47845984	-0.02600000	H	1.0	-5.33939648	-3.70641303	0.35090557
C	6.0	-4.41507006	-5.51016045	2.82923007	C	6.0	-4.73045111	-6.41147947	2.97436857
H	1.0	-4.81099987	-3.40120983	2.14075994	H	1.0	-3.97202492	-4.04831886	2.75603819
H	1.0	-4.12377977	-6.49109983	2.51650000	H	1.0	-4.99158716	-7.29394960	2.39086676
H	1.0	-5.39055014	-5.55036020	3.26707983	H	1.0	-5.61267662	-6.07246828	3.51540089
H	1.0	-3.71515989	-5.14326000	3.55063009	H	1.0	-3.96090388	-6.69817686	3.68968701

**H<sub>2</sub>O • AS + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH (III) pseudo-cic B**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-2.58811545	-2.56144714	-1.13811183
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-1.57103693	-3.27062345	-1.84466171
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-1.83100331	-1.27974093	-0.54691666
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-2.99476147	-3.33959723	0.14004897
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-3.78597021	-2.11925435	-1.76463377
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-2.20953727	-3.84945655	0.51916140
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-2.49421883	-0.64372861	-0.25892287
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.00327706	-4.65033388	1.13407302
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-1.14073133	-5.59835482	1.13331556
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-0.19430964	-4.49603701	0.59743142
P	15.0	1.53409994	-3.62204003	-1.08431005	P	15.0	1.53187203	-3.97218537	-0.81021047
C	6.0	2.20406008	-4.41966963	-1.95869005	C	6.0	1.42835021	-4.68737459	-2.49996424
H	1.0	2.75397015	-3.81189990	-2.64651012	H	1.0	2.20514965	-4.29892206	-3.15674829
H	1.0	1.50488997	-5.02458000	-2.49733996	H	1.0	0.45060185	-4.44028187	-2.90986657
H	1.0	2.88041019	-5.05007982	-1.42014003	H	1.0	1.51520944	-5.77167273	-2.44545627
C	6.0	0.66179997	-2.80899000	-1.77899001	C	6.0	1.65237355	-2.17290401	-1.16360676
H	1.0	2.43584013	-2.84187007	-0.38959998	H	1.0	2.89038992	-4.24060392	-0.53128964
H	1.0	-0.03737000	-3.41390991	-2.31752992	H	1.0	0.68739247	-1.83619916	-1.53806019
H	1.0	1.21171999	-2.20122004	-2.46672010	H	1.0	2.42418838	-1.95240080	-1.89936590
H	1.0	0.13469999	-2.18144011	-1.09096003	H	1.0	1.86796415	-1.63381648	-0.24236441

**H<sub>2</sub>O • AS + (CH<sub>3</sub>)SH (I) lineal**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-2.13962293	-1.81082582	-0.11956997
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-2.83381462	-2.65469837	0.80363035
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-2.94264150	-1.91732228	-1.46819937
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-0.75761992	-2.46248102	-0.47571698
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-1.87596035	-0.44113916	0.17034912
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-0.84707624	-3.44628406	-0.39812499
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-2.60508204	-1.23954201	-2.10532403
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.38326967	-5.01049852	0.02968945
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-2.12664437	-4.68563509	0.55196249
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-1.76250947	-5.55772018	-0.65871644
S	16.0	-1.91936994	0.86957997	-3.02162004	S	16.0	-1.79236770	0.40493506	-3.27993488
H	1.0	-0.94185996	0.92228997	-2.07752991	H	1.0	-0.66936904	0.35653898	-2.55220222
C	6.0	-2.71811986	1.96450007	-2.90876007	C	6.0	-2.63281369	1.69887769	-2.30996895
H	1.0	-3.48719001	1.92303002	-3.65154004	H	1.0	-3.63684392	1.78310657	-2.71770310
H	1.0	-2.13288999	2.84903002	-3.05028987	H	1.0	-2.11780763	2.64755440	-2.42557359
H	1.0	-3.16269994	1.98289990	-1.93566990	H	1.0	-2.68229318	1.40723658	-1.26547563



**H<sub>2</sub>O • AS + (CH<sub>3</sub>)SH (II) cíclica**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-1.94951427	-2.11365604	0.45532015
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-2.09769964	-2.71176076	1.74159157
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-3.41600657	-2.19725275	-0.18825413
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-1.11789930	-3.04130745	-0.47143620
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-1.46365929	-0.78984874	0.27561125
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-1.30618167	-4.00555515	-0.26364809
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-3.45653677	-1.57554996	-0.92252499
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.60982251	-5.53728342	0.06170573
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-2.06747341	-5.67316818	0.91396976
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-2.09224987	-6.04787922	-0.58849019
S	16.0	-4.06847000	-6.13650036	2.70983982	S	16.0	-3.18190193	-5.75927591	2.87997532
H	1.0	-3.09096003	-6.08379030	3.65392017	H	1.0	-2.43982697	-4.69625425	3.21480012
C	6.0	-4.86721992	-5.04156971	2.82269001	C	6.0	-4.65310001	-4.82787991	2.34527445
H	1.0	-5.63629007	-5.08303976	2.07992005	H	1.0	-5.34041214	-5.55161524	1.91414607
H	1.0	-4.28198957	-4.15705013	2.68115997	H	1.0	-4.38219833	-4.08530283	1.60150111
H	1.0	-5.31180000	-5.02316999	3.79577994	H	1.0	-5.12584257	-4.35076380	3.19830561

**H<sub>2</sub>O • AS + (CH<sub>3</sub>)SH (III) pseudo-cic**

Guess				Estructura optimizada					
S	16.0	-1.97353995	-2.05678010	0.21485999	S	16.0	-1.87277687	-2.12863564	-0.58260256
O	8.0	-2.77863002	-2.96352005	0.97034001	O	8.0	-1.30889857	-2.92625952	-1.62159622
O	8.0	-2.75879002	-1.86949003	-1.16145003	O	8.0	-0.60543919	-1.57089663	0.22583660
O	8.0	-0.66535002	-2.78320003	-0.23359999	O	8.0	-2.56890368	-3.03905320	0.46592253
O	8.0	-1.60389996	-0.77151000	0.69330996	O	8.0	-2.74274993	-1.03308451	-0.83862454
H	1.0	-0.83276999	-3.76231003	-0.25108999	H	1.0	-2.13573337	-3.94684792	0.48784029
H	1.0	-2.44020987	-1.06467998	-1.58395004	H	1.0	-0.89935142	-0.83066928	0.76718307
O	8.0	-1.42610991	-5.31582022	-0.00479000	O	8.0	-1.48925936	-5.40041161	0.51075292
H	1.0	-2.18241000	-5.05170012	0.53135002	H	1.0	-2.02670431	-6.01220798	0.00531120
H	1.0	-1.78188002	-5.80022001	-0.75044996	H	1.0	-0.62041277	-5.39240217	0.06626570
S	16.0	1.53409994	-3.62204003	-1.08431005	S	16.0	1.38417923	-5.42029953	-1.02372003
H	1.0	0.73048997	-4.54495001	-1.67764008	H	1.0	2.18132186	-5.82311201	-0.02715739
C	6.0	2.56088018	-4.25314999	-0.45421001	C	6.0	1.84250784	-3.65826297	-1.01223779
H	1.0	3.19313002	-3.52702999	0.01260000	H	1.0	1.18079615	-3.17462754	-1.72475338
H	1.0	3.12761998	-4.81294012	-1.16858995	H	1.0	2.87628293	-3.53837943	-1.32174408
H	1.0	2.16972995	-4.91601038	0.28911000	H	1.0	1.67556643	-3.22051668	-0.03345532

## Apéndice C

# Publicaciones

A continuación se brindan las primeras páginas de las publicaciones:

P. Sebastianelli, P. M. Cometto, R. G. Pereyra *Systematic Characterization of Gas Phase Binary Pre-Nucleation Complexes Containing  $H_2SO_4 + X$*  The Journal of Physical Chemistry A **2018** 122 (8), 2116-2128 DOI: [10.1021/acs.jpca.7b10205](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b10205)

Sebastianelli, P, Pereyra, RG. *Frontier molecular orbital analysis for determining the equilibrium geometries of atmospheric pre-nucleation complexes*. Int J Quantum Chem. **2020**; 120:e26060. <https://doi.org/10.1002/qua.26060>

# Systematic Characterization of Gas Phase Binary Pre-Nucleation Complexes Containing $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{X}$ , [ $\text{X} = \text{NH}_3$ , $(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $(\text{CH}_3)\text{OH}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , $\text{HF}$ , $\text{CH}_3\text{F}$ , $\text{PH}_3$ , $(\text{CH}_3)\text{PH}_2$ , $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ , $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $(\text{CH}_3)\text{SH}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , $\text{HCl}$ , $(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ]. A Computational Study

Paolo Sebastianelli,<sup>†,‡,Ⓢ</sup> Pablo M. Cometto,<sup>‡,§</sup> and Rodolfo G. Pereyra<sup>\*,†,||</sup>

<sup>†</sup>Fa.M.A.F., Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina

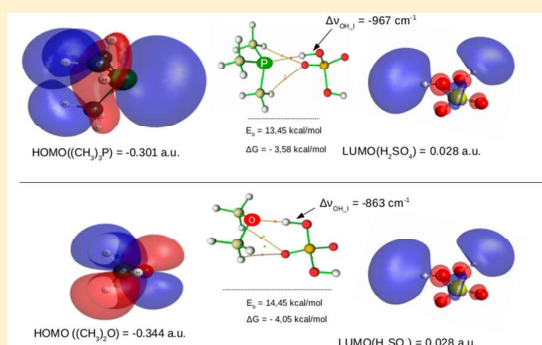
<sup>‡</sup>FCEyN, Universidad Nacional de La Pampa, Uruguay 151, 6300 Santa Rosa, La Pampa, Argentina

<sup>§</sup>Atmospheric Chemical Physics Laboratory, INCITAP-CONICET, Uruguay 151, 6300 Santa Rosa, La Pampa, Argentina

<sup>||</sup>IFEG-CONICET, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina

## Supporting Information

**ABSTRACT:** A systematic characterization of gas phase binary prenucleation complexes between  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (SA) and other molecules present in the atmosphere ( $\text{NH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)\text{PH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{CH}_3)\text{SH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ) has been carried out using the  $\omega\text{B97X-D}/6\text{-311++}(2\text{d},2\text{p})$  method at the DFT level of theory. A relationship between the energy gap of the SA's LUMO and the partner molecule's HOMO, and the increasing number of methyl groups  $-\text{CH}_3$  in the SA's partner molecule is provided. The binding energies of the bimolecular complexes are found to be related to the electron density in the hydrogen bond critical point, the HOMO–LUMO energy gap, the nature of the hydrogen acceptor atom, and the frequencies shift of acid OH bonds. The results show how the frontier orbital compatibility determines the binding energy and that the properties of SA's OH bond which remains free of interactions are affected by the bimolecular adduct formation.



## 1. INTRODUCTION

One of the mechanisms of secondary atmospheric aerosols formation starts with the gas-to-particle process that leads to prenucleation molecular clusters generation. New atmospheric particles formation is a phenomenon which has been detected in numerous locations around the world,<sup>1–5</sup> including areas with a pristine atmosphere, e.g., coastal areas,<sup>6</sup> Antarctic/Arctic<sup>7</sup> zones, and remote forest,<sup>8</sup> semirural locations with very low pollution levels, and heavily polluted cities.<sup>9,10</sup> Nucleation of gas phase precursors and subsequent condensational growth are crucial steps of this process.

Adjustments to the descriptive nucleation models are required to reach reasonable agreement with field observations. The simulation of nucleation over a very wide range of atmospheric conditions is an important tool to obtain reliable results. Recent work of Dunne et al.<sup>11</sup> offers a new understanding of global particle formation as based almost entirely on ternary rather than binary nucleation, with ions playing an important but subdominant role. The results of these authors suggest that about 43% of cloud-forming aerosol particles in the present-day atmosphere is originated by nucleation. Detailed mechanisms of prenucleation clusters formation are needed to develop nucleation

models.<sup>5</sup> Unfortunately these mechanisms have not yet been completely understood.

Since the 90s experimental evidence has shown that gas phase acids as, for example, the sulfuric acid (SA) or methanesulfonic acid (MSA), are protagonists of the prenucleation of new atmospheric particles from gas phase conversion. The earlier stages of molecular clusters formation has been studied in several projects with the use of different equipment: chemical ionization mass spectrometers,<sup>12</sup> condensation particle counters<sup>13</sup> or a group of instruments present in the recent CLOUD project.<sup>14</sup> The evidence indicates that atmospheric particle formation from gas phase not only involves acidic molecules and water, but also amines, low-volatile organic compounds (LVOCs), ions and oxidized organic molecules. Theoretical predictions obtainables by DFT and other quantum-mechanics calculations have been developed initially<sup>15,16</sup> to describe the formation of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrates and the corresponding thermodynamic functions. Later, the exploration has been expanded to include the stabilization effects caused by the other kind of molecules mentioned above. Kurten et al.<sup>17</sup>

**Received:** October 14, 2017

**Revised:** January 24, 2018

**Published:** January 27, 2018

## FULL PAPER

# Frontier molecular orbital analysis for determining the equilibrium geometries of atmospheric prenucleation complexes

Paolo Sebastianelli<sup>1,2</sup>  | Rodolfo G. Pereyra<sup>1,3</sup> 

<sup>1</sup>Fa.M.A.F., Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

<sup>2</sup>FCEyN, Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, La Pampa, Argentina

<sup>3</sup>IFEG-CONICET, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

**Correspondence**

Rodolfo G. Pereyra, Fa.M.A.F., Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.

Email: pereyra@famaf.unc.edu.ar

**Abstract**

A systematic characterization of the frontier molecular orbitals (FMO) of gas-phase prenucleation complexes between H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and other molecules present in the atmosphere (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>)OH, HF, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH, (CH<sub>3</sub>)SH) is carried out using the  $\omega$ B97X-D/6-311++(2d,2p) method at the density functional theory level of theory. The FMO theory principles are taken into account to gain insight into the nature of intermolecular interactions. The results show that the highest occupied molecular orbital/lowest unoccupied molecular orbital molecular system characterization can be adopted as a complementary tool of analysis in supporting the study of atmospheric prenucleation processes. It is shown that the stability and the spatial arrangement of molecular systems can be also thought in terms of inter- and intra-molecular energy gaps  $\Delta E_{HL}$  that play an important role in the development of association processes.

**KEYWORDS**

aerosols, FMO, HOMO, LUMO, nucleation

## 1 | INTRODUCTION

The formation of new water particles in the atmosphere and their growth are processes that have important consequences for global climate change. For this reason, prenucleation of atmospheric molecular clusters has been subject of several studies.<sup>[1–12]</sup> Detailed mechanisms of prenucleation clusters formation are needed to develop atmospheric nucleation models. Unfortunately, these mechanisms have not yet been completely understood. In relation to the prenucleation processes, sulfuric acid molecule (hereafter SA) is the cornerstone for the formation of new atmospheric particles from gas-phase conversion.<sup>[13–15]</sup> The evidence also indicates that these processes not only involve the aforementioned molecules (ie, water and sulfuric acid) but other acidic precursors such as methanesulfonic acid (HMSA), amines, low-volatile organic compounds (LVOCs), ions and oxidized organic molecules.<sup>[16–53]</sup>

In the last years, reliable theoretical predictions have been obtained by means of density functional theory (DFT) application.<sup>[13,14,22,38,44,54]</sup> Typically, the mechanisms of prenucleation cluster formation are described determining the lowest Gibbs free energy conformations and transition states. For this reason, it is necessary to carry out a detailed exploration of the potential energy surface (PES). This implies an exhaustive sampling of the initial guess geometries that remains one of the major efforts in computational analysis of molecular systems. Consequently, the current challenge is to develop new algorithms of sampling aimed to reduce computational costs. Different approaches have been used in the literature: chemical intuition,<sup>[43–45]</sup> molecular dynamic simulations,<sup>[22,46,47]</sup> Monte Carlo algorithms,<sup>[48]</sup> basin hopping,<sup>[49–51]</sup> random sampling,<sup>[41,52,53]</sup> application of the Fibonacci Sphere concept,<sup>[55]</sup> among others.

# Bibliografía

- (1) Aitken, J. *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh* **1881**, 30, 337-368.
- (2) Aitken, J. *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh* **1889**, 35, 1-19.
- (3) Zhang, R.; Khalizov, A.; Wang, L.; Hu, M. y Xu, W. *Chemical Reviews* **2012**, 112, 1957-2011.
- (4) Kulmala, M.; Vehkamäki, H.; Petäjä, T.; Maso, M. D.; Lauri, A.; Kerminen, V. M.; Birmili, W. y McMurry, P. H. *Journal of Aerosol Science* **2004**, 35, 143-176.
- (5) Penner, J. E.; Andreae, M.; Annegarn, H.; Barrie, L.; Feichter, J.; Hegg, D.; Jayaraman, A.; Leaitch, R.; Murphy, D.; Nganga, J y col. en *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: 2001, págs. 289-348.
- (6) Ramanathan, V.; Crutzen, P.; Kiehl, J. y Rosenfeld, D. *science* **2001**, 294, 2119-2124.
- (7) Levin, Z. y Cotton, W. R., *Aerosol pollution impact on precipitation: a scientific review*; Springer Science & Business Media: 2008.
- (8) Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N., *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*; John Wiley & Sons: 2016.
- (9) Boucher, O.; Randall, D.; Artaxo, P.; Bretherton, C.; Feingold, G.; Forster, P.; Kerminen, V.-M.; Kondo, Y.; Liao, H.; Lohmann, U. y col. en *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: 2013, págs. 571-657.
- (10) Kirkby, J. *Surveys in Geophysics* **2007**, 28, 333-375.
- (11) Dunne, E. M. y col. *Science* **2016**, 354, 1119-1124.
- (12) Eisele, F. L. y Tanner, D. J. J. *Geophys. Res.* **1993**, 98, 9001.
- (13) Stolzenburg, M. R. y McMurry, P. H. *Aerosol Sci. Technol.* **1991**, 14, 48.
- (14) Kirkby, J. y col. *Nature* **2011**, 476, 429-433.
- (15) Bandy, A. R. y Ianni, J. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 6533-6539.
- (16) Ianni, J. C. y Bandy, A. R. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 103, 2801-2811.
- (17) Ianni, J. C y Bandy, A. R *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2000**, 497, 19-37.
- (18) Loukonen, V.; Kurtén, T.; Ortega, I. K.; Vehkamäki, H.; Padua, A. A. H.; Sellegri, K. y Kulmala, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 4961.
- (19) Elm, J. y Mikkelsen, K. V. *Chemical Physics Letters* **2014**, 615, 26-29.
- (20) Flato, G.; Marotzke, J.; Abiodun, B.; Braconnot, P.; Chou, S. C.; Collins, W.; Cox, P.; Driouech, F.; Emori, S.; Eyring, V. y col. en *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: 2014, págs. 741-866.
- (21) Gadre, S. R.; Yeole, S. D. y Sahu, N. *Chemical Reviews* **2014**, 114, 12132-12173.

- (22) Myhre, G; Shindell, D; Bréon, F.; Collins, W; Fuglestvedt, J; Huang, J; Koch, D; Lamarque, J.; Lee, D; Mendoza, B y col. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing, Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 659–740, 2013.
- (23) Clarke, A. D. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1993**, *98*, 20633-20647.
- (24) Hegg, D. A. *Geophysical research letters* **1990**, *17*, 2165-2168.
- (25) Perry, K. D. y Hobbs, P. V. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1994**, *99*, 22803-22818.
- (26) Nadykto, A. B.; Al Natsheh, A.; Yu, F.; Mikkelsen, K. V.; Herb, J.; Michael, E. G. y Matthew, S. J., *Advances in Quantum Chemistry*, 2008; vol. 55.
- (27) Hohenberg, P. y Kohn, W. *Physical review* **1964**, *136*, B864.
- (28) Parr, R. G. en *Horizons of Quantum Chemistry*; Springer: 1980, págs. 5-15.
- (29) Kurtén, T.; Loukonen, V.; Vehkamäki, H. y Kulmala, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 4095.
- (30) Kurtén, T.; Vehkamäki, H.; Michael, E. G. y Matthew, S. J., *Advances in Quantum Chemistry*, 2008; vol. 55.
- (31) Berndt, T.; Stratmann, F; Sipilä, M; Vanhanen, J; Petäjä, T.; Mikkilä, J.; Grüner, A; Spindler, G; Mauldin III, L.; Curtius, J y col. **2010**.
- (32) Berndt, T; Sipilä, M; Stratmann, F; Petäjä, T; Vanhanen, J; Mikkilä, J; Patokoski, J; Taipale, R; Mauldin III, R. L.; Kulmala, M y col. *Atmos. Chem. Phys* **2014**, *14*, 751-764.
- (33) Loukonen, V.; Kurtén, T.; Ortega, I.; Vehkamäki, H; Padua, A. A.; Sellegri, K. y Kulmala, M. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 4961.
- (34) Chai, J.-D. y Head-Gordon, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6615-6620.
- (35) Elm, J.; Bilde, M. y Mikkelsen, K. V. *Journal of chemical theory and computation* **2012**, *8*, 2071-2077.
- (36) Shields, R. M.; Temelso, B.; Archer, K. A.; Morrell, T. E. y Shields, G. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 11725-11737.
- (37) Temelso, B.; Archer, K. A. y Shields, G. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 12034-12046.
- (38) Ball, P. *Nature* **2008**, *452*, 291-292.
- (39) Frank, H. S. y Wen, W.-Y. *Discussions of the Faraday Society* **1957**, *24*, 133-140.
- (40) FRANK, H Theory and molecular models for water, 1975.
- (41) Ouyang, J. F. y Bettens, R. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **2015**, *69*, 104-111.
- (42) Kohn, W. y Sham, L. J. *Physical review* **1965**, *140*, A1133.
- (43) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J. y Fiolhais, C. *Physical review B* **1992**, *46*, 6671.
- (44) Perdew, J. P.; Burke, K. y Ernzerhof, M. *Physical review letters* **1996**, *77*, 3865.
- (45) Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. y col. *Journal of computational chemistry* **1993**, *14*, 1347-1363.
- (46) Gordon, M. S. y Schmidt, M. W. en *Theory and applications of computational chemistry*; Elsevier: 2005, págs. 1167-1189.
- (47) Bode, B. M. y Gordon, M. S. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **1998**, *16*, 133-138.

- (48) Lu, T. y Chen, F. *Journal of computational chemistry* **2012**, 33, 580-592.
- (49) Fleming, I., *Molecular orbitals and organic chemical reactions*; John Wiley & Sons: 2011.
- (50) Coulson, C. A. y Longuet-Higgins, H. C. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1947**, 191, 39-60.
- (51) Fukui, K. *Accounts of Chemical Research* **1971**, 4, 57-64.
- (52) Fukui, K. *science* **1982**, 218, 747-754.
- (53) Klopman, G. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 223-234.
- (54) Salem, L. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 543-552.
- (55) Salem, L. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 553-566.
- (56) Runge, E. y Gross, E. K. *Physical Review Letters* **1984**, 52, 997.
- (57) Ullrich, C. A., *Time-dependent density-functional theory: concepts and applications*; OUP Oxford: 2011.
- (58) Koopmans, T. *Physica* **1934**, 1, 104-113.
- (59) Gritsenko, O. *Chemical Physics Letters* **2018**, 691, 178-180.
- (60) Zhang, G. y Musgrave, C. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 1554-1561.
- (61) Tsuneda, T.; Song, J.-W.; Suzuki, S. e Hirao, K. *The Journal of chemical physics* **2010**, 133, 174101.
- (62) Johnson III, R. D. *NIST Standard Reference Database* **2019**, 101.
- (63) Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules: a quantum theory*; Clarendon Press - Oxford: 1994.
- (64) Grabowski, S. J. *Chemical reviews* **2011**, 111, 2597-2625.
- (65) Grabowski, S. J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 116, 1838-1845.
- (66) Parthasarathi, R; Subramanian, V y Sathyamurthy, N *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, 843-850.
- (67) Pavan, M. S.; Pal, R.; Nagarajan, K y Guru Row, T. N. *Crystal growth & design* **2014**, 14, 5477-5485.
- (68) Hirano, Y.; Takeda, K. y Miki, K. *Nature* **2016**, 534, 281-284.
- (69) Parthasarathi, R y Subramanian, V *Structural Chemistry* **2005**, 16, 243-255.
- (70) Parthasarathi, R; Amutha, R; Subramanian, V; Nair, B. U. y Ramasami, T *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, 3817-3828.
- (71) Bader, R. F. *Chemical Reviews* **1991**, 91, 893-928.
- (72) Kumar, P. S. V.; Raghavendra, V y Subramanian, V *Journal of Chemical Sciences* **2016**, 128, 1527-1536.
- (73) Koch, U y Popelier, P. L. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 9747-9754.
- (74) Eisele, F. y Hanson, D. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104, 830-836.
- (75) Elm, J.; Jen, C. N.; Kurtén, T. y Vehkamaaki, H. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, 120, 3693-3700.
- (76) Tang, S.; Zhao, H. y Du, L. *RSC Advances* **2016**, 6, 91233-91242.
- (77) Du, L.; Tang, S.; Hansen, A. S.; Frandsen, B. N.; Maroun, Z. y Kjaergaard, H. G. *Chemical Physics Letters* **2017**, 667, 146-153.
- (78) Gilli, G. y Gilli, P., *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory*; Oxford University Press: 2009; vol. 23.

- (79) Silverstein, R.; Webster, F.; Kiemle, D. y Bryce, D., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; Wiley: 2014.
- (80) Kurtén, T.; Loukonen, V.; Vehkamäki, H. y Kulmala, M. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008**, *8*, 4095-4103.
- (81) Kildgaard, J. V.; Mikkelsen, K. V.; Bilde, M. y Elm, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *122*, 5026-5036.
- (82) Nadykto, A. B.; Al Natsheh, A.; Yu, F.; Mikkelsen, K. V. y Herb, J. *Advances in quantum chemistry* **2008**, *55*, 449-478.
- (83) Kurtén, T.; Torpo, L.; Ding, C.-G.; Vehkamäki, H.; Sundberg, M. R.; Laasonen, K. y Kulmala, M. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2007**, *112*.
- (84) Tammet, H. y Kulmala, M. *Boreal Environment Research* **2007**, *12*, 431 -453.
- (85) Elm, J.; Bilde, M. y Mikkelsen, K. V. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 6695-6701.
- (86) Herb, J.; Nadykto, A. B. y Yu, F. *Chemical Physics Letters* **2011**, *518*, 7-14.
- (87) Nadykto, A. B.; Yu, F.; Jakovleva, M. V.; Herb, J. y Xu, Y. *Entropy* **2011**, *13*, 554-569.
- (88) Nadykto, A. B.; Herb, J.; Yu, F. y Xu, Y. *Chemical Physics Letters* **2014**, *609*, 42-49.
- (89) Husar, D. E.; Temelso, B.; Ashworth, A. L. y Shields, G. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 5151-5163.
- (90) Jiang, S.; Huang, T.; Liu, Y.-R.; Xu, K.-M.; Zhang, Y.; Lv, Y.-Z. y Huang, W. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 19241-19249.
- (91) Peng, X.-Q.; Liu, Y.-R.; Huang, T.; Jiang, S. y Huang, W. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 9552-9563.
- (92) Chen, J.; Jiang, S.; Liu, Y.-R.; Huang, T.; Wang, C.-Y.; Miao, S.-K.; Wang, Z.-Q.; Zhang, Y. y Huang, W. *RSC advances* **2017**, *7*, 6374-6388.
- (93) Miao, S.-K.; Jiang, S.; Chen, J.; Ma, Y.; Zhu, Y.-P.; Wen, Y.; Zhang, M.-M. y Huang, W. *RSC Advances* **2015**, *5*, 48638-48646.
- (94) Elm, J.; Fard, M.; Bilde, M. y Mikkelsen, K. V. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 12990-12997.
- (95) Elm, J.; Kurtén, T.; Bilde, M. y Mikkelsen, K. V. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 7892-7900.
- (96) Wang, B.; Jiang, W.; Dai, X.; Gao, Y.; Wang, Z. y Zhang, R.-Q. *Scientific reports* **2016**, *6*, 22099.