



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
D.T.O. DE QUÍMICA INORGÁNICA, ANALÍTICA y QUÍMICA FÍSICA

Fenómenos de Solvatación y Fotoexcitación de KI en NH_3 Supercrítico

Autor:

Alberto Germán Sciaini

Directores:

Roberto José Fernández Prini

Ernesto José Marceca

Tesis presentada para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

-2006-

A Lore

Índice General

Carátula	i
Contenido	viii
Figuras	xi
Tablas	xiv
Resumen	2
1 Introducción	3
1.1 Transferencia de carga al solvente	5
1.2 Especies en solución	8
1.3 Fotoexcitación de $[M^+I^-]$ en fase vapor	10
1.4 Fluidos supercríticos	12
1.5 Objetivos, herramientas y preguntas	15
2 Metodología experimental	17
2.1 Materiales empleados	17
2.1.1 NH_3 : Propiedades físicas	17
2.1.2 Materiales del arreglo experimental	18

2.2	Dispositivo experimental	21
2.3	Celdas de alta presión	23
2.4	Variables termodinámicas	28
2.4.1	Densidad	28
2.4.2	Presión	29
2.4.3	Temperatura	29
2.5	Medidas espectrofotométricas	34
2.5.1	Medidas en condiciones de saturación de soluto	35
2.5.2	Medidas en soluciones subsaturadas	36
2.5.3	Caracterización de la banda de absorción	39
3	Metodología computacional	41
3.0.4	Métodos basados en la mecánica clásica	41
3.1	Sistemas estudiados por DM	45
3.1.1	Modelo para NH ₃ : parámetros intermoleculares	46
3.1.2	Parámetros de interacción ion–NH ₃ y ion–ion	47
3.2	Métodos basados en la mecánica cuántica	47
3.2.1	Teorema variacional	49
3.2.2	Método de Hartree-Fock	49
3.2.3	Métodos <i>post</i> Hartree-Fock	54
3.3	Cálculo de propiedades electrónicas	59
3.3.1	Descripción cuántica del soluto	60
3.3.2	Descripción del solvente	61
4	Resultados Experimentales	65
4.1	Soluciones saturadas	66
4.1.1	Solubilidad de ioduros alcalinos	66

4.1.2	Máximos de absorción de ioduros alcalinos	71
4.2	Soluciones subsaturadas	72
4.2.1	Determinaciones en NH ₃ líquido	73
4.2.2	Determinaciones en NH ₃ supercrítico	75
5	Resultados Computacionales	85
5.1	Dinámica molecular clásica	86
5.1.1	Especies presentes	86
5.1.2	Funciones de distribución radial	89
5.1.3	Primera esfera de solvatación	91
5.2	Cálculos <i>ab initio</i>	92
5.2.1	Validación de las aproximaciones realizadas	92
5.2.2	Transiciones electrónicas	98
5.2.3	Espectros de absorción	100
5.2.4	Cálculo de intensidades de las bandas de absorción	102
5.2.5	Fuerza del oscilador	102
6	Discusión y Conclusiones	107
6.1	Bandas L y H en el espectro UV	107
6.2	La densidad	109
6.3	Dependencia con ρ_1^* de E_{\max}	111
6.3.1	Banda de I ⁻ (sv) en función de ρ_1	112
6.3.2	Banda de [K ⁺ I ⁻](sv) en función de ρ_1	118
6.3.3	Diferencias entre bandas TCI y bandas CTTS	125
6.4	Estados excitados	128
6.4.1	Distancia media electrón–iodo	128
6.4.2	Extensión espacial del electrón excitado	130

6.5	Intensidad de las transiciones electrónicas	132
6.6	Semejanza con otros sistemas	134
6.6.1	Clusters $[M^+I^-(NH_3)_n]$	134
6.6.2	Clusters $[M(NH_3)_n]$	135
6.7	Conclusiones	138

Índice de Figuras

1.1	Esquema para la generación de e^- (sv)	7
1.2	Curvas de energía potencial de NaI(g)	12
1.3	Diagrama de fases	13
2.1	Arreglo experimental	21
2.2	Arreglo experimental. Fotografía	22
2.3	Celda cilíndrica	24
2.4	Celda cilíndrica. Fotografía	25
2.5	Celda cúbica	26
2.6	Celda cúbica. Fotografía	27
2.7	Control eléctrico de T	30
2.8	NH ₃ . Espectro IRC	33
2.9	ln(solubilidad) en función de δ	34
2.10	Esquema. Procedimiento 2	38
3.1	Condiciones periódicas de borde	44
3.2	NH ₃ . Modelo	46
4.1	Espectro de KI en NH ₃	66
4.2	ln(solubilidades) en función de ρ_1^*	70
4.3	Espectros UV. Coexistencia L–V	74

4.4	Dependencia de $E_{\max,G}$ y $E_{\max,L}$ con la temperatura	77
4.5	Espectros de KI en $\text{NH}_3\text{-SC}$	79
4.6	Cálculo de las absorptividades molares	81
4.7	Cociente de concentraciones en función de ρ_1^*	82
4.8	Dependencia de $E_{\max,L}$ y $E_{\max,H}$ con ρ_1^* . Experimental	83
5.1	Evolución temporal de $d_{\text{K}^+ \text{I}^-}$	87
5.2	Evolución temporal de $d_{\text{K}^+ \text{I}^-}$. Caja grande	88
5.3	Histograma de poblaciones en función de $d_{\text{K}^+ \text{I}^-}$	89
5.4	Funciones de distribución radial	90
5.5	Ilustración de los estados CTTS singlete y triplete por CIS	95
5.6	Ilustración del estado CTTS triplete por HF	96
5.7	Ilustración del estado CTTS. Moléculas de NH_3 cuánticas	97
5.8	Esquema genérico de niveles	99
5.9	Espectros electrónicos obtenidos por MP2	101
5.10	Espectro electrónico obtenido por CIS. $\text{I}^-(\text{sv})$	102
6.1	E_{\max} en función de $d_{\text{K}^+ \text{I}^-}$	108
6.2	E_{\max} en función de ρ_1^*	110
6.3	E_{\max} en función de ρ_1^* . Experimental y cálculos	111
6.4	N_N en función de ρ_1^* . $\text{I}^-(\text{sv})$	113
6.5	Funcionalidad con ρ_1^* de E_{\max} y N_N . $\text{I}^-(\text{sv})$	114
6.6	EDV^* y $EDV^{*'} en función de \rho_1^*. \text{I}^-(\text{sv})$	116
6.7	N_N en función de ρ_1^* . $[\text{K}^+ \text{I}^-](\text{sv})$	119
6.8	Funcionalidad con ρ_1^* de E_{\max} y N_N . $[\text{K}^+ \text{I}^-](\text{sv})$	120
6.9	Regiones de la primera esfera de solvatación. $[\text{K}^+ \text{I}^-](\text{sv})$	121
6.10	N_N en función de ρ_1^* por regiones. $[\text{K}^+ \text{I}^-](\text{sv})$	122

6.11	Funcionalidad con ρ_1^* de $N_N(R_{\text{int}})$ y E_{max} . $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$	123
6.12	Banda TCI experimental. $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{g})$	126
6.13	Espectro electrónico obtenido por CIS. $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$	127
6.14	$\langle r_{\text{I}-e^-} \rangle$ en función de ρ_1^*	129
6.15	$\vec{r}_{\text{I}-e^-}$ instantáneo. $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$	130
6.16	Dependencia con ρ_1^* de σ_{e^-}	131
6.17	Dependencia con ρ_1^* de f	133
6.18	PI de <i>clusters</i> $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]$ en función de n	136
6.19	EDV^* en función de ρ_1^* . $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$	137
6.20	Dependencia con ρ_1^* del $\text{ln}c_2$. $\text{KI}(\text{cr})$	140

Índice de Tablas

1.1	Puntos críticos	14
2.1	Propiedades fisicoquímicas del NH_3	18
2.2	NH_3 . constante dieléctrica	19
2.3	Resistencia al NH_3 de metales	20
2.4	Resistencia al NH_3 de no metales	20
2.5	Coefficientes de dilatación térmica	28
3.1	Diagrama de flujo	43
3.2	Parámetros de LJ	47
3.3	Mínimos de energía de pares	48
4.1	Solubilidad de $\text{KI}(\text{cr})$ en $\text{NH}_3\text{--SC}$	68
4.2	Solubilidad de $\text{NaI}(\text{cr})$ en $\text{NH}_3\text{--SC}$	69
4.3	Solubilidad de $\text{CsI}(\text{cr})$ en $\text{NH}_3\text{--SC}$	69
4.4	Factores de enriquecimiento	70
4.5	Dependencia de E_{max} con T . Coexistencia L–V	76
4.6	Componentes de la banda UV	80
5.1	Primera esfera de solvatación	91
5.2	Valores calculados de E_{max} y EDV para ambas especies	100

5.3	Fuerza del oscilador en función de ρ_1^*	104
6.1	Valores calculados de E'_{\max} y EDV' para ambas especies	115

Resumen

Esta tesis presenta un estudio experimental y teórico detallado del proceso de fotoexcitación vinculado a la solvatación de las distintas especies que existen en soluciones de KI disuelto en NH_3 supercrítico: iones libres $\text{I}^-(\text{sv})$ y pares iónicos de dos tipos, $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-(\text{sv})]$ y $[\text{K}^+\text{I}^-(\text{sv})]$. Se realizaron experimentos de espectroscopía de absorción UV de estos sistemas en celdas de alta presión y se modelaron los mismos para utilizar en su descripción procedimientos de simulación de dinámica molecular combinados con cálculos de estructura electrónica. El análisis del conjunto de estos resultados nos permitió relacionar la estructura de solvatación de las especies estudiadas con el tipo de transición electrónica que experimentaban al ser fotoexcitadas. Esto fue posible gracias al empleo de un solvente en condiciones supercríticas, lo que permitió modificar gradualmente el valor de una variable escasamente controlable en solventes líquidos: la densidad de moléculas de solvente ρ_1 . Esta estrategia experimental nos permitió una descripción consistente de las observaciones realizadas en el solvente supercrítico, aún a alta densidad del fluido, con aquellas que se observaron en fase vapor; también fue posible proponer su extensión a sistemas confinados, como son los *clusters* de NH_3 conteniendo las mismas especies iónicas.

Palabras clave: Solvatación, NH_3 supercrítico, fotoexcitación, transferencia electrónica, transferencia de carga intramolecular, transferencia de carga al solvente, KI.

Abstract

This thesis presents a detailed experimental and theoretical study of the photoexcitation process which, we show, to be linked to the solvation of the different species that exist in supercritical NH_3 solutions of KI: free ions $\text{I}^-(\text{sv})$ and two types of ion pairs, $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-(\text{sv})]$ and $[\text{K}^+\text{I}^-(\text{sv})]$. Experiments of UV absorption spectroscopy were done using high pressure optical cells, the systems were modelled in order to use for their description the molecular dynamics simulation procedure together with electronic structure calculations. The global analysis of these results allowed us to relate the solvation structure of the studied species to the type of electronic transition occurring when they were photoexcited. This could be achieved because a supercritical solvent was employed, thus the fluid density ρ_1 could be varied gradually; which would not be possible if liquid solvents were used. This experimental approach allowed us to make a consistent description of the observations made in the supercritical solvent, even for high ρ_1 , with those made for the vapour phase; it was also possible to propose its extension to confined systems of NH_3 clusters containing the same ionic species .

Keywords: Solvation, supercritical NH_3 , photoexcitation, electron transfer, intramolecular charge transfer, charge transfer to solvent, KI.

Capítulo 1

Introducción

Este trabajo de tesis consiste en un estudio físico-químico del fenómeno de solvatación de solutos iónicos disueltos en fluidos supercríticos (FSC). Se han investigado las propiedades de equilibrio y estructurales de ioduros alcalinos disueltos en un fluido polar: NH_3 supercrítico. En este trabajo no se aborda el estudio del fenómeno crítico en sí mismo, sino que las condiciones supercríticas se han empleado como una herramienta fundamental que permite modificar, a diferencia de lo que ocurre en solventes líquidos, el valor de una variable termodinámica que ha demostrado tener una importancia central para caracterizar la estructura de un fluido: la densidad de moléculas de solvente ρ_1 . Además, para un FSC polar los cambios de ρ_1 a temperatura constante producirán cambios en la constante dieléctrica del medio ϵ_D , lo que altera sensiblemente las propiedades de la solución, particularmente cuando los solutos son iónicos. En estos casos, los aumentos de ρ_1 desplazarán los equilibrios de asociación iónica desde los pares iónicos de contacto, predominantes en el extremo de baja densidad, hacia la formación de iones libres como los observados normalmente en NH_3 líquido a temperatura ambiente.

El objetivo de este trabajo va más allá de un estudio termodinámico de los equilibrios de asociación en función de ρ_1 avanzando además en la descripción del proceso de fotoexcitación de las diferentes especies que coexisten en $\text{NH}_3\text{-SC}$. Estas especies excitadas verticalmente (instantáneamente, a $t = 0$) no han relajado a una nueva situación de equilibrio, por lo que aún conservan la misma estructura nuclear del estado fundamental. El estudio de estas transiciones ópticas se empleará como una herramienta valiosa para describir el entorno de solvatación del soluto en su nivel electrónico fundamental.

La excitación electrónica de ioduros alcalinos en fase vapor, producto de la absorción de luz en la región del ultravioleta cercano (UV), procede según una transferencia de carga intramolecular (TCI). Por otro lado, en solución amoniacal a temperatura ambiente, donde predominan los iones libres, la banda de absorción UV observada¹ se atribuye a un proceso conocido como transferencia de carga al solvente o CTTS (de su nombre en inglés, *Charge-Transfer-To-Solvent*). El proceso CTTS presenta características muy diferentes a la TCI que tiene lugar en fase vapor.

Es aquí donde el empleo de un fluido polar como el $\text{NH}_3\text{-SC}$ resulta clave para poder vincular ambos procesos de transferencia de carga tan disímiles mediante cambios controlados de ρ_1 .

Los procesos de transferencia de carga abundan en la naturaleza cubriendo campos que abarcan distintas ramas de la física, la química y la biología [1]. Procesos de transferencia de carga sobre electrodos, transferencia de carga entre moléculas e intramoleculares, reacciones de oxido-reducción en solución, procesos de transferencia electrónica y excitónica en sistemas biológicos complejos, excitación de centros fotosintéticos, transporte de carga a través de

¹Atribuida a la excitación del ión ioduro solvatado.

membranas, etc., no son más que algunos ejemplos que ilustran la diversidad de tópicos enmarcados por este tema.

Dentro de la gran variedad de procesos de transferencia de carga, los procesos de TCI y CTTS son procesos de transferencia electrónica (TE) [1]. En el caso particular en que la especie donora sea un yoduro alcalino, el electrón transferido es un electrón $5p$ proveniente del anión.

1.1 Transferencia de carga al solvente

Diversos aniones, como los iones haluros, OH^- , SO_4^{2-} , etc., no poseen estados excitados ligados en fase vapor y la absorción de fotones promueve al electrón excitado al continuo ($\text{A}^- \xrightarrow{h\nu} \text{A} + e^-$). Sin embargo, cuando dichos aniones se encuentran solvatados en medios líquidos polares (H_2O , NH_3 , CH_3CN , etc.) presentan un espectro de bandas anchas sin estructura en la región del ultravioleta cercano que evidencia la presencia de estados electrónicos ligados ($\text{A}^-(\text{sv}) \xrightarrow{h\nu} \text{A}^{-(\text{sv})}$) debajo del umbral de desprendimiento electrónico. Dichos estados que deben su existencia a la presencia de moléculas de solvente recibieron el nombre de estados de transferencia de carga al solvente (estados excitados CTTS) [2]. Los estudios de bandas CTTS obtenidas a partir de disoluciones de distintos tipos de sales (generalmente yoduros) en diversos líquidos polares datan de unos 60 años, con extensas reseñas publicadas por Rabinowitch [3] y posteriormente por Blandamer y Fox [4]. El espectro de absorción UV-Vis de yoduro en H_2O fue ampliamente investigado [5]; dos bandas anchas que aparecen a energías de alrededor de 6 eV, justo por debajo de la intensa absorción del agua. La separación entre dichas bandas es de 0.94 eV, lo que coincide con el desdoblamiento debido a la interacción espín-órbita del átomo de yodo. Esto

confirma la formación de iodo atómico en el estado excitado de transferencia de carga al solvente. La banda de menor energía, que es la observada normalmente, es la que involucra al estado ${}^2P_{3/2}$ del átomo de iodo (${}^2P_{3/2} \leftarrow {}^1S_0$). El espectro de absorción CTTS está constituido por transiciones electrónicas verticales que obedecen el principio de Frank-Condon. La naturaleza de los estados de transferencia de carga al solvente no es habitual y a veces el término “CTTS” puede llevar a confusión. Los solventes polares en donde se presenta este fenómeno no participan de la misma forma como lo hacen los aceptores de carga convencionales,² ya que la estructura electrónica de las moléculas de solvente involucradas en una transición CTTS permanece inalterada. El e^- promovido a un estado excitado CTTS se encuentra ligado a un pozo de potencial generado por las moléculas de solvente que han sido orientadas según el campo de fuerzas del anión germinal. Jortner *et al* [6] fueron los primeros en demostrar que a partir de la excitación electrónica a estados CTTS, seguida de la reorganización de las moléculas de solvente, se podían generar electrones solvatados (ver figura 1.1). La dinámica de reorganización del solvente para la generación de $e^-(sv)$ a partir de $I^-(sv)$ en medio acuoso fue estudiada por Eisinger [8], Gaudeul [9], Bradforth [10] y colaboradores, quienes emplearon la espectroscopía láser de absorción con resolución de femtosegundos. Los resultados de estos experimentos fueron confirmados por simulaciones llevadas a cabo por Sheu y Rossky [11] y Staib y Borgis [12]. En la última década, los experimentos se focalizaron en el estudio de estados CTTS en sistemas

²Las moléculas de solvente no funcionan como aceptores de e^- . La función de onda que describe al e^- CTTS, al igual que aquella que describe al e^- solvatado (inmerso en una estructura de solvente en equilibrio), es ortogonal a la función de onda electrónica de las moléculas de solvente.

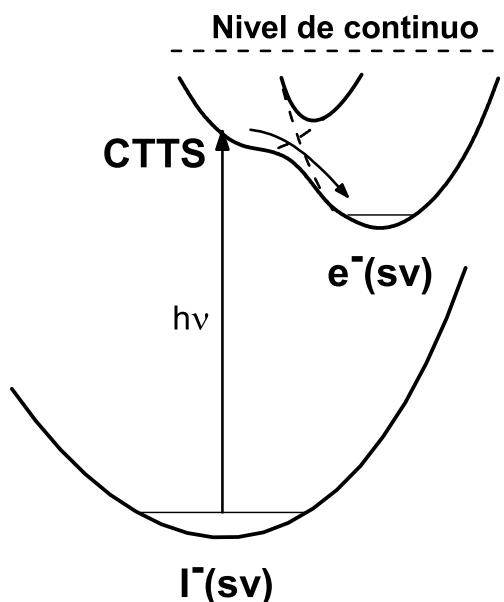


Figura 1.1: Esquema para la generación de $e^{-}(\text{sv})$ a partir de la fotoexcitación de $\text{I}^{-}(\text{sv})$ al estado CTTS en función de coordenadas generalizadas de reorganización del solvente [7].

confinados o nano agregados (*clusters*, en inglés). Los primeros experimentos de espectroscopía de absorción de *clusters* $[\text{I}^{-}(\text{H}_2\text{O})_n]$ fueron llevados a cabo por Serxner *et al.* [13], quienes obtuvieron el espectro de absorción para *clusters* con $n \leq 4$. Posteriormente, Neumark y colaboradores [14] efectuaron experimentos de dinámica de solvatación y estudiaron la relajación a partir de estados CTTS en *clusters* $[\text{I}^{-}(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{I}^{-}(\text{D}_2\text{O})_n]$ y $[\text{I}^{-}(\text{NH}_3)_n]$ mediante técnicas de espectroscopía fotoelectrónica de femtosegundos. Por otro lado, Elola y Laria [15] realizaron estudios de dinámica de solvatación de estados CTTS en *clusters* $[\text{I}^{-}(\text{H}_2\text{O})_n]$ mediante técnicas de simulación.

La investigación de procesos de transferencia electrónica del tipo CTTS y sus análogos resultan de suma utilidad para comprender fenómenos que acontecen en sistemas más complejos [16]. Se ha argumentado que el estudio de las bandas CTTS debe ser capaz de discernir entre las contribuciones de las

diferentes especies donoras que existan en solución, ya que es de esperar que la transición CTTS sea sensible a los distintos entornos de solvatación. Sin embargo, los resultados fueron muchas veces negativos y hasta en algunos casos, contradictorios [4].

1.2 Especies en solución

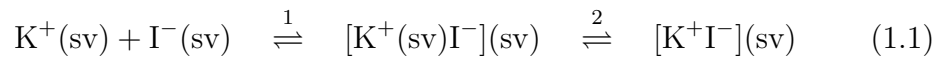
Es sabido que la disolución de electrolitos ($C_{\nu+}A_{\nu-}$) como ocurre con los ioduros alcalinos (con $C^{z+} = \text{Na}^+, \text{K}^+$, etc. y $A^{z-} = \text{I}^-$) en diversos medios, lleva a la formación de diversas especies en solución. Además de los iones solvatados individualmente, existen otros tipos de especies iónicas en solución, incluso en solventes muy polares como el agua. Pares iónicos de contacto $[C^{z+}A^{z-}]^3$ y pares iónicos separados por solvente $[C^{z+}(\text{sv})A^{z-}]^4$ han sido descritos en detalle en soluciones acuosas [17, 18]. Estas especies se interconvierten entre sí, siendo la disociación de pares iónicos un proceso de separación de cargas fuertemente influenciado por la constante dieléctrica del medio. Con el objetivo de determinar la constante de equilibrio de formación de pares iónicos de ioduro de potasio en amoníaco líquido, Hnizda y Kraus [19] midieron la conductividad iónica de soluciones amoniacaes de dicha sal a 239 K y obtuvieron un valor para la constante de asociación de 246 (en la escala de molaridad).

³Reciben este nombre porque esta especie esta compuesta por dos iones en contacto, donde la distancia de separación catión-anión es similar a la suma de los radios cristalográficos de los iones.

⁴Aquí la separación entre los iones es tal que permite el ingreso de moléculas de solvente entre los iones y está representada por un mínimo local en el perfil del potencial de fuerza media.

A esa temperatura, el valor de la constante dieléctrica de NH_3 es $\epsilon_D = 23$, obtenido a partir de las determinaciones de Buback y Harder efectuadas en un amplio intervalo (ρ_1, T) [20]. Está bien establecido según el modelo de continuo de Bjerrum [21] que la constante de asociación K_A es una función de la temperatura reducida T_r , una propiedad directamente proporcional a $(\epsilon_D T)$: a medida que T_r aumenta, la constante de equilibrio de asociación disminuye.

La asociación de iones que conduce a pares iónicos separados por solvente y a pares iónicos de contacto puede representarse por un equilibrio de dos pasos. Por ejemplo, para el caso de KI:



donde la constante de asociación total puede escribirse en base a las constantes de asociación de cada paso como:

$$K_A = K_1(1 + K_2) \quad (1.2)$$

Este proceso de formación de pares iónicos de dos pasos ha sido observado mediante el empleo de técnicas de absorción de ultrasonido aplicadas a estudios cinéticos de asociación de electrolitos (2:2) en H_2O a temperatura ambiente [22]. También fue observado por Méndez De Leo *et al.* para CuSO_4 (ac) a alta temperatura [23] empleando espectrofotometría UV-Vis y por Chialvo y colaboradores [17] a partir de simulaciones de dinámica molecular de electrolitos (1:1). Por otro lado, Hynes y colaboradores [24] y Laría y Fernández Prini [25] también han descrito estos procesos de asociación iónica en sistemas acuosos confinados.

A pesar de los numerosos estudios de asociación iónica de electrolitos en solución y en sistemas confinados, sólo hay en la literatura unos pocos trabajos llevados a cabo por Jouvét y colaboradores [26] que describen la fotofísica de

este tipo de sistemas. Estos autores llevaron a cabo experimentos de espectroscopía y fotofragmentación en haces moleculares de *clusters* $[\text{Na}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n]$ y $[\text{Na}^+\text{I}^-(\text{NH}_3)_n]$ y obtuvieron los valores de la energía de excitación vertical para estos sistemas. A partir de estos resultados, Jouvét y colaboradores [26] concluyeron que el proceso de excitación electrónica en los *clusters* estudiados era del mismo tipo que el observado para las moléculas $[\text{Na}^+\text{I}^-]$ aisladas en fase vapor, o sea una TCI.

1.3 Fotoexcitación de $[\text{M}^+\text{I}^-]$ en fase vapor

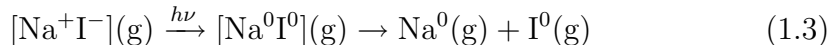
Los ioduros alcalinos en fase vapor se presentan formando moléculas diatómicas que poseen un elevado carácter iónico.⁵ Los espectros de transferencia electrónica de ioduros alcalinos en fase vapor fueron obtenidos por primera vez por Terenin [28] en el año 1926 y han sido analizados por Kondratjew [29]. Subsecuentes investigaciones del espectro de absorción de vapores de haluros alcalinos se llevaron a cabo por Müller, Franck y otros [30]. Gran parte de los primeros resultados obtenidos en este tema se encuentran resumidos por Ravinowitch [3] en un reseña general de espectros de transferencia electrónica.⁶ Trabajos algo más recientes fueron llevados a cabo por Davidovits [31] y Berry [32], donde se discuten los diferentes estados electrónicos de las moléculas de haluros alcalinos, se determinan las absorptividades molares de las distintas bandas observadas, etc. En la década del 80 y principios de los 90's, el estudio

⁵El análisis de cargas de Mulliken para la molécula de $[\text{K}^+\text{I}^-]$ obtenido a partir de cálculos *ab initio* de Hartree-Fock mostró cargas parciales de $0.85e$.

⁶También se muestran espectros de $\text{I}^-(\text{sv})$ en H_2O , pero aún no se los denominaba “espectros CTTS” sino que los llamaban “espectros de afinidad electrónica”.

de estos sistemas, en particular $[Na^+I^-]$ en fase vapor, recobró importancia con los trabajos de espectroscopía y de fotofragmentación de $[Na^+I^-](g)$ realizados por Zewail y colaboradores [33] mediante técnicas de femtosegundos aplicadas a estados de transición. Estos trabajos incrementaron fuertemente el número de estudios experimentales y teóricos referidos a la dinámica de fotofragmentación del estado excitado de la molécula $[Na^+I^-]$ [34].

El proceso de fotoexcitación electrónica para moléculas del tipo $[M^+I^-]$, con M: metal alcalino, consiste en una transferencia electrónica que promueve un electrón $5p$ del anión hacia el catión, generando un estado excitado no iónico que, por encontrarse en una superficie de energía potencial repulsiva, lleva a la fragmentación de molécula en los átomos que la componen. El proceso de fragmentación de la especie $[Na^+I^-]$ puede representarse por:



En la figura 1.2 se ilustra el proceso descrito por 1.3 mediante un esquema de curvas de energía potencial en función de la distancia internuclear para el estado electrónico fundamental y los primeros tres estados electrónicos excitados de la especie $[Na^+I^-]$ en fase vapor (dos de ellos, los de menor energía, se encuentran degenerados). Puede observarse que en el estado fundamental la molécula aislada $[Na^+I^-](g)$ presenta un grado importante de carácter iónico y que tiende asintóticamente a $Na^+(g) + I^-(g)$. Por otro lado, la distribución de carga de los primeros estados electrónicos excitados corresponde a una especie inestable de carácter fundamentalmente covalente del tipo $[Na^0I^0](g)$ que rápidamente se fragmenta en sus componentes atómicos $Na^0(g) + I^0(g)$.

Tal como ha sido mencionado anteriormente, la transición $[Na^+I^-] \xrightarrow{h\nu} [Na^0I^0]$ se denomina transferencia de carga intramolecular, jugando el catión alcalino el papel de aceptor del e^- proveniente del anión, adquiriendo ambos,

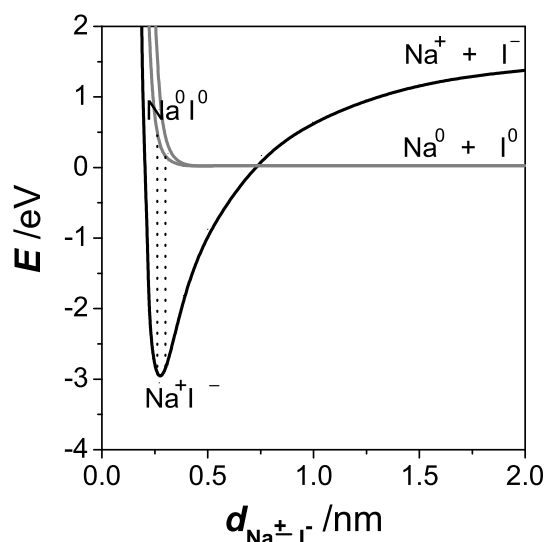


Figura 1.2: Curvas de energía potencial en función de la distancia internuclear para el estado electrónico fundamental y los primeros 3 estados electrónicos excitados de la especie $[\text{Na}^+\text{I}^-]$ en fase vapor.

carácter atómico. El máximo de absorción de la banda de TE para este tipo de moléculas se encuentra alrededor de 3.8 eV [31].

Por otro lado, según hemos visto, la naturaleza de la TE del tipo CTTS para el caso de I^- (sv) en solución, difiere significativamente de la TCI que experimentan las especies $[\text{M}^+\text{I}^-]$ en fase vapor y esto lleva al siguiente interrogante: ¿de qué manera se conectan estos dos comportamientos extremos del proceso de fotoexcitación de ioduros alcalinos?

1.4 Fluidos supercríticos

Los fluidos supercríticos, como su nombre lo indica, son sustancias fluidas que se encuentran por encima de su punto crítico. En el punto crítico, la temperatura, la presión y la densidad del fluido se denotan mediante el subíndice “c” como T_c , p_c y ρ_{1c} , respectivamente. En la figura 1.3 se representan los estados de equilibrio de fases líquido-vapor de un fluido genérico, mediante un diagra-

ma típico (p, ρ_1) . En el diagrama puede observarse la curva binodal, dentro

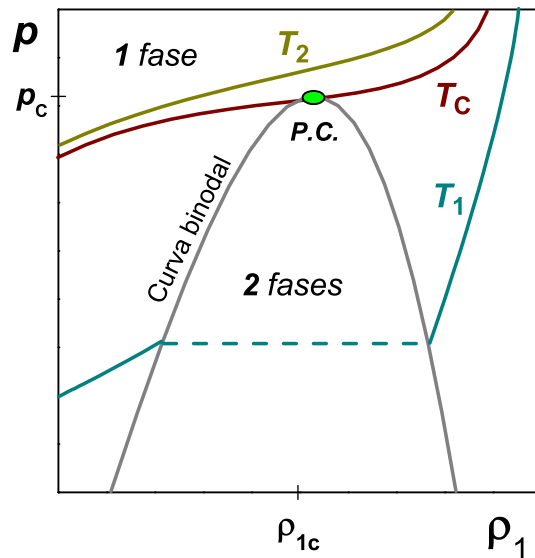


Figura 1.3: Diagrama de fases (p, ρ_1) para un fluido genérico. $P.C.$ \equiv pto. crítico, definido por ρ_{1c} y p_c (o T_c). $T_2 > T_1$.

de la cual coexisten las fases líquida y vapor. A medida que la temperatura aumenta, se mantiene la coexistencia de fases (subiendo a lo largo de la curva binodal) y la densidad de la fase líquida se acerca cada vez más a la del vapor; al llegar al punto crítico, ambas fases se hacen idénticas. Por encima del punto crítico, deja de haber equilibrio de fases y se tiene una única fase fluida. En el año 1869, Thomas Andrews describió por primera vez la existencia del punto crítico [35] dando nacimiento a una nueva rama de la ciencia: la de los fenómenos críticos y los fluidos supercríticos. Desde los 80's varias reseñas muy valiosas sobre espectroscopía y reacciones en fluidos supercríticos han sido publicadas. Aspectos teóricos y experimentales de reacciones de fotodisociación, recombinación e isomerización en la región de transición vapor-líquido fueron publicados por el grupo de Troe [36]. Trabajos más recientes que describen el fenómeno crítico desde un punto de vista general y básico fueron publicados

por Fernández Prini y Japas en el año 1994 [37], y por Kajimoto [38] y Tucker [39] en 1999.

La utilidad de los fluidos supercríticos es muy variada, desde su uso como medio de extracción a partir del control diferencial de la solubilidad de diferentes compuestos con o sin el empleo de cosolventes,⁷ pasando por aplicaciones de secado supercrítico, formación de materiales compuestos y síntesis de compuestos de coordinación. La importancia del fenómeno crítico y los fluidos supercríticos fue tal que en el año 1999 el *Chemical Reviews* dedicó un fascículo completo a dichos temas [40].

La tabla 1.1 detalla los valores de presión y temperatura crítica para diferentes tipos de fluidos, extraídos de la referencia [41]. Puede observarse que

Sustancia	T_c /K	p_c /atm
Ar	150.8	48.0
CHF ₃	299.3	47.9
CO ₂	304.2	72.9
H ₂ S ^a	373.5	88.9
NH ₃	405.4	112.5
H ₂ O	647.3	218.3

Tabla 1.1: Puntos críticos de distintas sustancias.

^a Altamente tóxico.

ciertos fluidos como Ar se encuentran a temperatura ambiente en condiciones supercríticas, mientras que otros poseen una temperatura crítica cercana a la ambiente o bastante superior a ésta.

La gran ventaja de emplear fluidos supercríticos en lugar de solventes líquidos convencionales radica principalmente en la posibilidad de controlar la densidad

⁷Son solventes que se agregan en pequeña cantidad a la solución supercrítica y que aumentan considerablemente la solubilidad de alguna sustancia en particular.

del medio. Generalmente ésto se logra mediante variaciones de la presión a una temperatura superior a la crítica (T_2 en la figura 1.3). El hecho de que estos fluidos presenten la propiedad de poder controlar la cantidad de moléculas de solvente por unidad de volumen con facilidad, nos permitió realizar estudios espectroscópicos y de solvatación de ioduros alcalinos en función de la densidad del medio. En este trabajo de tesis se eligió NH_3 como solvente ya que esta sustancia posee una fuerte interacción con solutos iónicos y, al mismo tiempo, posee una variación apreciable de su constante dieléctrica con ρ_1 . Una ventaja adicional que justifica el uso de NH_3 es que su temperatura crítica no es tan elevada, lo que permite que los experimentos sean accesibles, sin necesidad de emplear condiciones extremas como en el caso del H_2O ($T_c = 647.3$ K). Al mismo tiempo, la molécula NH_3 guarda similitudes con la molécula H_2O cuyas soluciones constituyen sistemas de importancia fundamental en ciencia y tecnología. Las moléculas H_2O y NH_3 poseen momentos dipolares parecidos (1.48 D [20] para NH_3 y 1.85 D [42] para H_2O) y ambas pueden formar uniones por puente de hidrógeno. Esto permite además que los resultados obtenidos en este trabajo para ioduros alcalinos disueltos en NH_3 puedan emplearse de manera cualitativa para describir el comportamiento de las soluciones acuosas.

1.5 Objetivos, herramientas y preguntas

El objetivo principal de este trabajo de tesis, como se dijo en los primeros párrafos de esta introducción, consiste en emplear NH_3 en condiciones supercríticas para estudiar, por medio de cambios de ρ_1 , la evolución del proceso de TCI característico de ioduros alcalinos en fase vapor hasta alcanzar el proceso CTTS de $\text{I}^-(\text{sv})$ en NH_3 líquido. Además se busca vincular los cambios

espectroscópicos observados con la estructura de solvatación presente. Para poder afrontar estos objetivos, se midieron espectros de absorción de ioduros alcalinos (mayormente para KI) disueltos en NH_3 en condiciones sub- y supercríticas y se emplearon simulaciones de dinámica molecular combinadas con cálculos de estructura electrónica para complementar el estudio.

Algunas de las preguntas que se intenta responder en este trabajo son:

1. ¿Qué tipo de TE presentan los pares iónicos de contacto en presencia de NH_3 ? ¿Es una TCI como la observada para $[\text{M}^+\text{I}^-]$ en fase vapor? o ¿es una CTTS como la que presenta la especie $\text{I}^-(\text{sv})$ perturbada por la proximidad del catión?
2. ¿De qué manera se ve afectada la TE de $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$, $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-](\text{sv})$ y $\text{I}^-(\text{sv})$ por cambios de ρ_1 ?
3. ¿Es posible obtener información a cerca de la estructura de solvatación de pares iónicos y/o iones libres a partir de estos estudios de fotoexcitación?
4. ¿Los resultados de esta investigación pueden relacionarse con otros fotoprocesos que ocurren en sistemas simples?

Para responder esta última pregunta se realizarán comparaciones con sistemas investigados por otros autores.

Capítulo 2

Metodología experimental

2.1 Materiales empleados

2.1.1 NH₃: Propiedades físicas

Ciertas propiedades físicas del amoníaco resultan relevantes en el marco de este trabajo de tesis. En la tabla 2.1 se muestran las propiedades termodinámicas que caracterizan el equilibrio de fases de esta sustancia con el objeto de familiarizar al lector con dichas cantidades. En la misma tabla también se presentan ciertas propiedades moleculares para NH₃ que adquieren relevancia a lo largo de este trabajo de tesis. Por simplicidad y mayor claridad, los valores de densidad de NH₃ empleados en gráficos y tablas se encuentran reducidos por el valor de la densidad de NH₃ líquido en el punto triple de acuerdo con la ecuación 2.1:

$$\rho_1^* = \frac{\rho_1}{\rho_{1t}} \quad (2.1)$$

donde ρ_1^* es la densidad reducida de NH₃, ρ_1 se refiere a su densidad molar y ρ_{1t} a la densidad de NH₃ líquido en el punto triple (42.3 mol·dm⁻³ [43]).

En la tabla 2.2 se exponen algunos valores de la constante dieléctrica de NH_3

Tabla 2.1: Propiedades fisicoquímicas del NH_3

Propiedades termodinámicas [20, 43]
Temperatura de ebullición normal: 239.8 K.
Punto triple: $T_t = 195.4$ K, $p_t = 0.06$ bar.
Presión de vapor a 294 K: 8.9 bar.
Punto crítico: $T_c = 405.4$ K, $p_c = 11.3$ MPa, $\rho_{1c} = 13.8$ mol·dm ⁻³ .
Densidad de NH_3 líquido en coexistencia con su vapor a 298 K: 35.4 mol·dm ⁻³
Densidad de NH_3 líquido en el punto triple: $\rho_{1t} = 42.3$ mol·dm ⁻³
Propiedades moleculares [20, 44]
Distancia N-H: 1.0124 Å
Distancia H-H: 1.6243 Å
Momento dipolar: 1.48 D

en distintas condiciones de temperatura y densidad. Para poder comparar estos valores con los de las constantes dieléctricas de solventes convencionales, se detallan a continuación los valores de ε_D a 293 K para diversas sustancias ordenadas de manera creciente [45]: 2.24 (CCl_4), 4.81 (CH_3Cl), 25.30 (Etanol) y 80.10 (H_2O).

2.1.2 Materiales del arreglo experimental.

Compatibilidad con NH_3

La información disponible respecto a la resistencia al NH_3 anhidro de los distintos materiales empleados, se refiere en general, a condiciones donde la temperatura de trabajo es cercana a la ambiente o inferior a ésta. El hecho de

Tabla 2.2: Constante dieléctrica de NH_3 en distintas condiciones de T y ρ_1^* [20].

T /K	ρ_1^*	ε_D
239	0.946 ^a	23.0
298	0.837 ^a	18.2
420	0.142 ^b	1.4
420	0.279 ^b	3.5
420	0.416 ^b	5.1
420	0.556 ^b	7.1
420	0.626 ^b	8.2

^a ρ_1^* correspondiente a la fase líquida en equilibrio con su vapor; ^b en condiciones supercríticas.

trabajar en condiciones supercríticas, es decir a temperaturas por encima de los 405.4 K, hizo que fuera necesario seleccionar cuidadosamente aquellos materiales que eran compatibles con NH_3 bajo estas condiciones de trabajo.

Metales

Tomando en cuenta las propiedades detalladas en la tabla 2.1 resulta evidente que para preparar soluciones amoniacales de alta densidad se hace necesario trabajar en recipientes metálicos que soporten presiones elevadas. La tabla 2.3 muestra los resultados obtenidos de compatibilidad con NH_3 a $T = 420$ K¹ para una serie de metales usados típicamente para construir celdas, tuberías, sellos, etc. A partir de estos resultados se decidió construir las celdas espectrofotométricas en acero inoxidable 316 y 304 (ver sección 2.3) y se empleó oro como material deformable para confeccionar sellos, debido a su gran ductilidad.

¹La presión máxima empleada fue de 300 bar, lo que equivale a $\rho_1^* \sim 0.6$, a $T = 420$ K.

Tabla 2.3: Resistencia al NH_3 de algunos metales típicos

Material	Resist. informada	Resist. a 420 K
Aluminio	Satisfactoria	No ensayada
Aceros ferríticos	Satisfactoria	No ensayada
Acero inox. 316	Satisfactoria	Satisfactoria
Acero inox. 304	Satisfactoria	Satisfactoria
Oro	Satisfactoria	Satisfactoria
Cobre	Mala	No ensayada
Plata	Mala	No ensayada

Plásticos, elastómeros y otros materiales

La tabla 2.4 resume la resistencia al NH_3 que mostraron los materiales no metálicos ensayados. O-rings construidos con el material Kalrez se emplearon

Tabla 2.4: Resistencia al NH_3 de materiales no metálicos

Material	Resist. informada	Resist. a 420 K
Teflon	Satisfactorio	Satisfactorio
o-ring Nitrilo (NBR)	Regular	Mala
o-ring Etileno-Propileno (EPDM)	Satisfactoria	Mala
o-ring Kalrez	Satisfactoria	Regular
Zafiro	Satisfactoria	Satisfactoria
Cuarzo	Satisfactoria	Satisfactoria

como sellos estáticos en la celda de geometría cilíndrica (ver sección 2.3). Aunque fueron utilizados con éxito, éstos mostraron pérdida de elasticidad con el tiempo de exposición al NH_3 ; a partir de esta observación se desaconseja su empleo como sello dinámico. En este trabajo, los sellos utilizados habitualmen-

te fueron arandelas de teflon o de oro. Los materiales transparentes empleados como ventanas ópticas en las respectivas celdas de alta presión fueron zafiro y cuarzo.

2.2 Dispositivo experimental

Debido a la necesidad de trabajar en condiciones supercríticas se diseñó un arreglo experimental resistente a la alta presión. El mismo se muestra en las figuras 2.1 y 2.2. El dispositivo experimental consta de una botella de acero

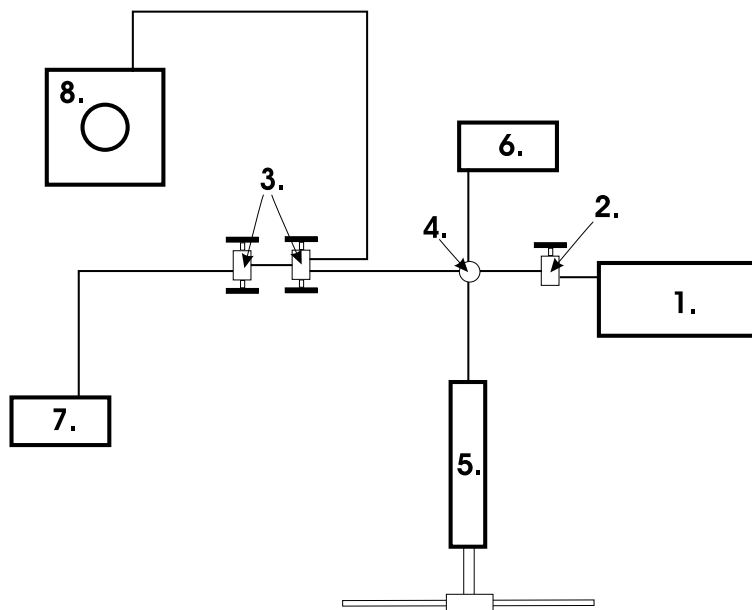


Figura 2.1: Arreglo experimental. (1) Reservorio de NH_3 líquido 99.99 %; (2) válvula de 2 vías; (3) válvulas de 3 vías y 2 núcleos; (4) conector en forma de cruz; (5) prensa manual; (6) y (7) transductores de presión; (8) celda espectrofotométrica para alta presión

inoxidable como reservorio de NH_3 líquido 99.99 % (1); una válvula de dos vías, para una presión máxima 1000 bar (2); dos válvulas de tres vías y 2 núcleos,

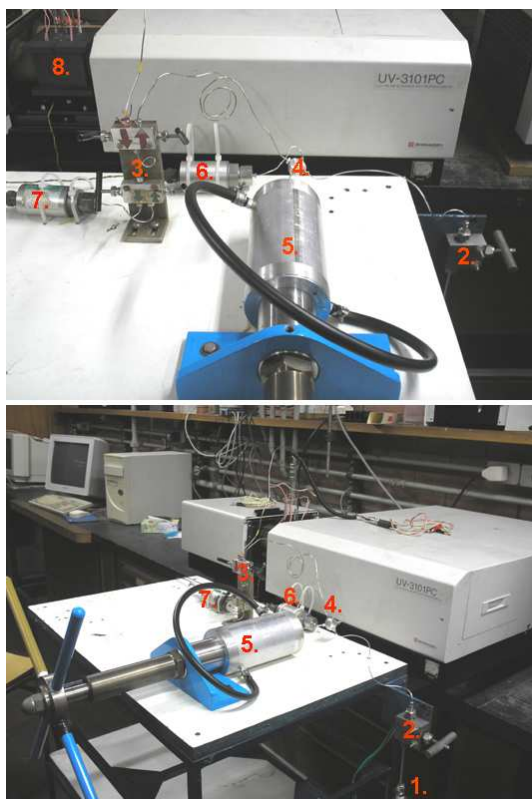


Figura 2.2: Fotografía del arreglo experimental de acuerdo con el diagrama mostrado en la figura 2.1.

para una presión máxima de 1000 bar (3); un conector de 4 vías en forma de cruz (4); una prensa manual con empaquetadura de teflon, para una presión máxima de 1000 bar y con una capacidad de 20 mL (5); dos transductores de presión capaces de soportar una presión máxima de 800 y 500 bar [(6) y (7), respectivamente]; una celda de alta presión capaz de soportar una presión máxima de 1000 bar con ventanas de zafiro para realizar las determinaciones espectrofotométricas (8). Las tuberías empleadas tenían un diámetro externo de 1/16 de pulgada con un diámetro interno menor a 1/100 de pulgada (presión máxima 1000 bar). También se emplearon resistencias de platino (RPt) como sensores térmicos. Para más detalles ir a la sección 2.4.

Para realizar la carga de NH_3 en la celda se enfriaba la prensa de presión

(5) y luego se habría la válvula (2) de manera de cargar (5) por destilación. El transductor (7) y la celda (8) se encontraban aislados de (5) mediante el empleo de las válvulas (3). Luego se cerraba (2) y se comenzaba a comprimir manualmente el NH_3 líquido que se encontraba en (5) hasta que el valor de la presión en el transductor (6) era superior a la presión en la celda [transductor (7)]; en ese momento se accionaba (3) y se conectaba el transductor (7) y la celda (8) con (5). Mediante el empleo de la prensa (5) se ajustaba el valor de p requerido. Lo más importante durante el proceso de carga era asegurarse siempre que la presión en (5) [medida en (6)] siempre fuese mayor a la de la celda [medida en (7)]; esto evitaba el retroceso de las soluciones amoniacaes que, de otro modo, ensuciarían (5).

La descarga de la solución amoniacal contenida en la celda se efectuaba manipulando el conjunto de válvulas (3); se aislaba (5) y (6) [y (7) de ser requerido] de la celda (8) y se descomprimía el contenido de la celda en un recipiente con agua.

2.3 Diseño de las celdas espectrofotométricas de alta presión

Se utilizaron dos celdas de alta presión geoméricamente diferentes. Una de ellas posee una geometría cilíndrica (ver figuras 2.3 y 2.4) y un paso óptico de 2.08 mm; se empleó únicamente para las medidas espectroscópicas realizadas en condiciones de saturación de soluto (equilibrio de solubilidad). La otra posee una geometría cúbica (ver figuras 2.5 y 2.6) y un paso óptico de 20.4 mm; fue utilizada en las medidas espectroscópicas en condiciones de saturación de soluto y además para registrar espectros de soluciones subsaturadas.

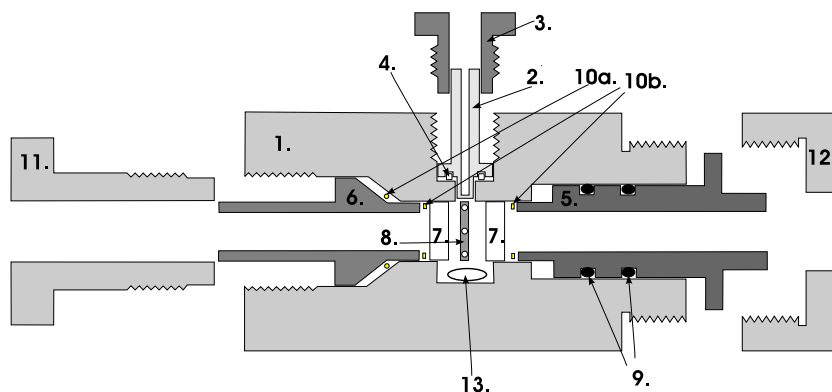


Figura 2.3: Celda cilíndrica. (1) cuerpo en acero inoxidable 316; (2) seguidor con alojamiento para el sensor de temperatura (RPt); (3) tuerca de cierre; (4) arandela de teflon; (5) y (6) seguidores; (7) ventanas de zafiro; (8) espaciador de 2.08 mm; (9) o-rings de Kalrez; (10) arandelas de oro; (11) y (12) tuercas de retención de los seguidores; (13) buzo magnético recubierto en teflon.

Celda cilíndrica: Consta de dos ventanas de zafiro de 5 mm de espesor (7) separadas por un espaciador (8) de 2.08 mm construido de acero inoxidable 316, agujereado para permitir el ingreso de NH_3 y una correcta agitación de la solución. Para cerrar la celda se procedió del siguiente modo: primero se ajustó el seguidor (6) de manera tal que se deformara la arandela de oro (10a) que se encontraba entre éste y el cuerpo de la celda. En segundo lugar, se ajustó el seguidor (5); durante esta operación se produjo el sellado de ambas ventanas de zafiro contra los respectivos seguidores por deformación de las respectivas arandelas de oro (10b); el sello del seguidor (5) contra el cuerpo de celda se llevó a cabo mediante dos o-rings de material Kalrez (9) (ver sección 2.1.2). Finalmente, la introducción del soluto se realizó por la parte superior de la celda, antes de ajustar el seguidor (2), con lo cual se produce el cierre definitivo por deformación de una arandela de teflon (4) contra el cuerpo de la celda (1).



Figura 2.4: Fotografía de la celda cilíndrica esquematizada en la figura 2.3.

Se debe notar que el puerto de ingreso de NH_3 en la celda no se muestra en la figura 2.3 por simplicidad; el cierre del puerto de ingreso de NH_3 contra el cuerpo de la celda (1) se llevó a cabo por deformación de un cono metálico (sello del tipo metal-metal). La agitación de la solución se realizó haciendo girar un buzo magnético recubierto en teflon (13), operado por medio de un imán desde el exterior. El sensor de temperatura (una resistencia de platino debidamente calibrada) se ubicó dentro del seguidor (2). Otra resistencia de platino ubicada en el cuerpo de la celda (1) se empleó como sensor del sistema de control PID (del inglés *Proportional-Integrative-Derivative*) de la temperatura (ver sección 2.4.3). La calefacción de la celda se realizó mediante una resistencia calefactora de 750 W @ 220 V que rodeaba la celda en forma de camisa (ver la foto en la fig. 2.4). La aislación térmica se llevó a cabo mediante una banda cerámica aislante que cubría la resistencia calefactora. El empleo de esta celda, que posee un paso óptico pequeño, nos permitió ampliar el ámbito de densidades medido en las determinaciones de solubilidad de ioduros en $\text{NH}_3\text{-SC}$ (*vide infra*).

Celda cúbica: Esta celda fue la más utilizada en este trabajo (ver figuras 2.5 y 2.6). Se empleó para realizar medidas espectrofotométricas tanto en con-

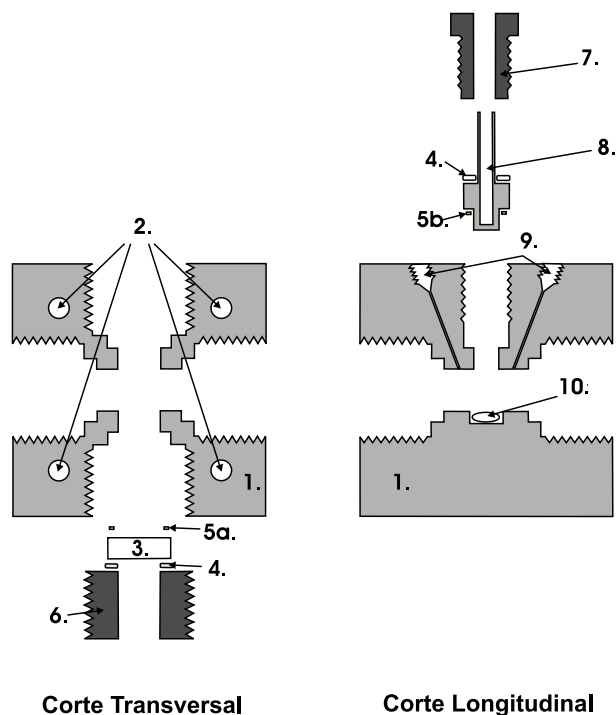


Figura 2.5: Celda cúbica: (1) cuerpo de acero inoxidable 304; (2) agujeros pasantes para resistencias calefactoras; (3) ventanas de zafiro; (4) arandelas de aluminio; (5) arandelas de oro; (6) cuatro seguidores roscados; (7) tuerca de ajuste del seguidor; (8) seguidor con alojamiento para el sensor de temperatura (RPt); (9) ingreso de NH_3 ; (10) buzo magnético.

diciones de saturación de soluto como también cuando se emplearon soluciones subsaturadas. Tiene cuatro ventanas de zafiro (3) de 5 mm de espesor dispuestas de manera ortogonal, separadas 20.4 mm entre si. Su geometría la hace adecuada para poder ser utilizada en experimentos del tipo flash fotólisis o fluorescencia. Cuatro arandelas de aluminio (4), ubicadas entre los seguidores roscados (6) y las ventanas, compensaron la diferencia de dilatación térmica entre los distintos materiales involucrados en cada uno de estos cierres (ver

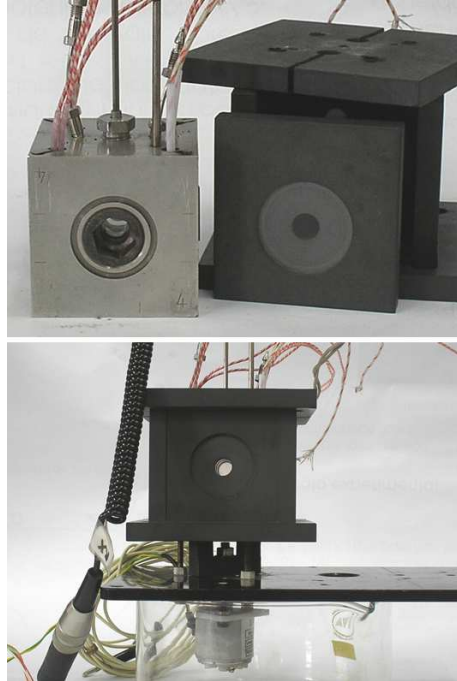


Figura 2.6: Fotografía de la celda cúbica diagramada en la figura 2.5. Puede observarse su base con tres puntos de apoyo provista de un imán acoplado a un motor de velocidad variable marca IGNIS. Además se muestra su cobertura con paredes en teflon ennegrecido con ventanas de cuarzo más base y tapa

tabla 2.5) y evitaron que la celda vea comprometida su estanqueidad a alta temperatura y presión. Para cerrar la celda se procedió del siguiente modo: se ajustaron las ventanas (3) por medio de los respectivos seguidores roscados; la deformación de las respectivas arandelas de oro (5a) contra el cuerpo de la celda (1) funcionó como sello. El soluto cristalino o una solución etanólica del mismo (ver sección 2.5) fue agregado por la parte superior de la celda. Este orificio fue sellado al ajustar el seguidor correspondiente (8) por deformación de la arandela de oro (5b) contra el cuerpo de la celda. El sello de las tuberías contra el cuerpo de la celda (9) se realizó mediante la deformación de conos de acero inoxidable (sello del tipo metal-metal). La celda tenía además cuatro agujeros pasantes (2) que sirvieron de alojamiento para cuatro resistencias calefactoras de 160 W @ 220 V c/u. El seguidor (8) posee un orificio para alojar una RPt calibrada que fue empleada como sensor de temperatura. Además,

otra RPt alojada en el cuerpo de la celda funcionó como sensor del sistema de control PID de la temperatura (ver sección 2.4.3). La aislación térmica se realizó recubriendo la celda mediante seis paredes de teflon, cuatro de ellas provistas con ventanas de cuarzo, que permitieron el pasaje del haz de luz de análisis por la celda. La agitación se llevó a cabo mediante un buzo magnético recubierto en teflon (13), controlado desde el exterior por medio de un imán giratorio. Para más detalles ver la foto mostrada en la figura 2.6.

Tabla 2.5: Coeficientes de dilatación térmica (α) de los materiales empleados.

Material	$10^5\alpha$ (K^{-1}) [45]
Aluminio	2.1-2.3
Aceros ferríticos	1.1-1.7
Aceros inoxidable	1.1-1.9
Zafiro	0.8-0.9

2.4 Determinación de las variables del sistema

2.4.1 Densidad

Para determinar los valores de la densidad de NH_3 en función de la temperatura y presión se empleó una ecuación de estado multiparamétrica propuesta por Haar *et al.* [46] para NH_3 puro. Para obtener los valores de ρ_1 de todos los espectros realizados se utilizaron los valores medidos de T y p en la ecuación de estado mencionada. Las soluciones de los distintos solutos empleados eran suficientemente diluidas como para que la densidad de la solución se pudiera considerar igual a la del NH_3 puro en las mismas condiciones de p y T . Para obtener los valores de ρ_1 fue necesario medir en forma cuidadosa la temperatura y la presión.

2.4.2 Presión

Para determinar los valores de presión a la que estaba sometida la solución contenida en la celda se empleó un transductor de presión (valor máximo de presión, 500 bar) calibrado. El elemento sensor del transductor de presión consiste en un diafragma acoplado a un circuito electrónico por la cara que no se encuentra en contacto con el/los fluido/s. Una deformación en el diafragma se traduce finalmente en un cambio de voltaje a la salida del dispositivo. Para la calibración del transductor se empleó una balanza de pesos muertos. El error típico en la determinación de la presión mediante el empleo directo de este tipo de transductores es menor que 0.25 % del valor máximo de presión. Dicha indeterminación se pudo reducir a 0.1 % luego de que el instrumento fuese debidamente calibrado. El valor estimado para la incerteza en la presión equivale a 0.5 bar para el transductor de presión máxima 500 bar.

2.4.3 Temperatura

Para poder determinar la densidad de NH_3 fue necesario además de la presión, conocer con precisión el valor de la temperatura en el seno del fluido y lograr que la misma se mantuviera constante durante el registro de cada espectro de absorción.

Control de la temperatura

Las celdas estaban provistas de un sistema de calefacción eléctrica que permite regular la temperatura mediante el control de la potencia aplicada. La temperatura se mantuvo alrededor del valor elegido (siempre por encima de la T ambiente) con una fluctuación menor que 0.2 K empleando un controlador

salida variable para alta potencia (hasta 8 A).

Típicamente, la potencia entregada por el autotransformador v. 1 era del orden de un 50 a 60 % de la entregada por v. 2. De esta manera, el control PID se realizaba aplicando un voltaje ($V_2 - V_1$) que actuaba sobre un nivel basal dado por V_1 , lográndose así un mejor control de la temperatura que aquél que se obtendría al utilizar un único autotransformador (o lo que equivaldría a que el valor de V_1 se haga igual a cero).

Medición de la temperatura

Para llevar a cabo la medición de la temperatura se utilizaron resistencias de platino de 100 Ω (Pt100) debidamente calibradas. Para realizar la calibración de las mismas se sumergieron en un baño termostatzado junto con una resistencia de platino patrón y se registró el valor de cada una de las resistencias (con la disposición de cuatro puntas para la medición) para distintas temperaturas. Se realizó un ajuste lineal debido a que la respuesta de las RPt aumenta linealmente con T . El elemento sensor se encuentra generalmente en el extremo de una vaina de acero inoxidable. El tamaño del mismo es de aproximadamente 1 mm de ancho por unos 3 mm de largo y el empleo de la disposición de cuatro puntas nos aseguró la correcta determinación de la temperatura en el extremo de la vaina. El sensor de temperatura se dispuso en las celdas de manera tal que se encontrara muy cerca del seno del fluido y de esta forma se pudiera determinar el valor de la temperatura en el mismo. Pese a los cuidados tomados en el diseño de las celdas y en la calibración de los sensores térmicos, no es extraño que muchas veces se comentan errores sistemáticos importantes que no son esperados y deben ser corregidos.

Error sistemático en la determinación de la temperatura Durante la determinación de la solubilidad (ver sección 2.5.1) de KI cristalino en NH_3 supercrítico se utilizaron las dos celdas de alta presión detalladas en la sección 2.3 y en las figuras 2.3 y 2.5. Las dos celdas poseen geometrías, resistencias calefactoras y aislación muy diferentes. Al tratar de unificar los valores de solubilidad obtenidos con cada celda para una dada T en un único gráfico de solubilidad en función de ρ_1 , se advirtió una diferencia sistemática apreciable entre ambas series de datos. Esta diferencia era producto de un error en la determinación de la temperatura de las soluciones (alrededor de 1 K en la celda cúbica y de unos 7 K en la cilíndrica a $T \sim 420$ K, respecto de la temperatura verdadera). El error cometido en la determinación de la temperatura se reflejaba luego en los valores de ρ_1 que, como se mencionó anteriormente, se calculan a partir de una ecuación de estado y de los valores de p y T . La dificultad para obtener medidas de T en forma precisa se debe principalmente a que, como el valor de la temperatura de trabajo (~ 420 K) esta muy por encima de la T ambiente, los fenómenos de disipación térmica se hacen importantes y muy dependientes del diseño de la celda y de la disposición de los sensores. Para hallar el valor de la temperatura en forma precisa fue necesario realizar una recalibración de los sensores *in situ*. Para ello se determinó para varios valores de T (resistencia del sensor $\equiv R$) el valor de la presión de NH_3 a lo largo de la curva de coexistencia líquido-vapor y, a partir de la ecuación de estado [46], se determinó el valor esperado de T (para una dada R). Este método permitió estimar el error cometido en la determinación de T para cada valor de R . Finalmente, por extrapolación, se determinaron los errores cometidos en la determinación de T en condiciones supercríticas, para ambas celdas. Esta recalibración de los sensores de temperatura permitió alcanzar un muy buen

acuerdo entre ambos conjuntos de medidas.

Para confirmar que se estaba corrigiendo adecuadamente el error sistemático en la determinación de ρ_1 se procedió de la siguiente manera: Se determinaron los espectros de absorción de KI en $\text{NH}_3\text{-SC}$ (según lo especificado en la sección 2.5.1) desde la región del ultravioleta cercano (6.2 eV) hasta el infrarrojo cercano (0.4 eV) y se definió la variable δ como:

$$\delta = \frac{A(1.20 \text{ eV}) - A(1.16 \text{ eV})}{l} \quad (2.2)$$

donde l es el paso óptico de cada celda en mm y $A(1.20 \text{ eV})$ y $A(1.16 \text{ eV})$ son las absorbancias en el máximo y en el valle de una banda seleccionada debida a la combinación de tonos de frecuencias del NH_3 [47] en el infrarrojo cercano (ver figura 2.8). Se supuso que δ era sólo función de la densidad de NH_3 e insensible al valor de T (para variaciones moderadas²) y obviamente de la celda empleada. El gráfico de $\ln c_2$ (donde c_2 es la concentración de soluto

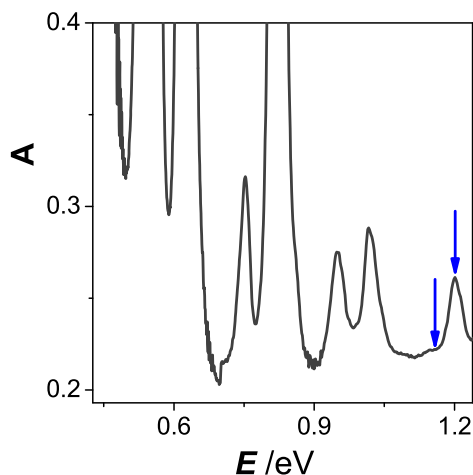


Figura 2.8: Espectro de NH_3 en el infrarrojo cercano para $\rho_1 = 9.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y $T = 426 \text{ K}$. Las flechas indican el máximo y el valle de la banda de combinación de tonos seleccionada para el cálculo de δ .

determinada según lo detallado en la sección 2.5.1) en función de δ mostró

²Un hecho observado anteriormente en soluciones supercríticas diluidas. [50]

un muy buen acuerdo entre los valores obtenidos empleando cada una de las celdas (ver figura 2.9). De esta manera se confirmó que la corrección efectuada para asignar los valores de T en cada celda era correcta.

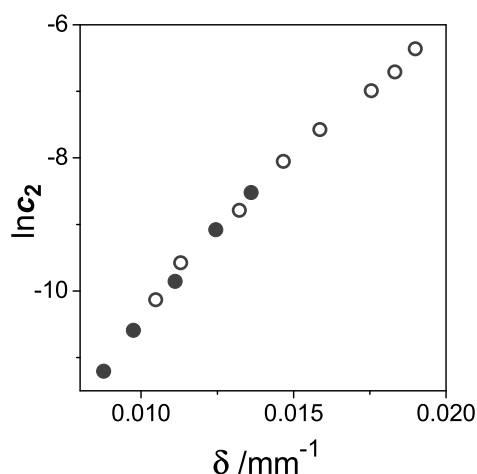


Figura 2.9: Logaritmo natural de la solubilidad de KI en $\text{NH}_3\text{-SC}$ a $T \sim 423$ K en función de δ . Círculos llenos, mediciones en la celda cúbica; círculos vacíos, mediciones en la celda cilíndrica.

Reactivos empleados

NH_3 +99.99 %. NaI cristalino 99.5+ %. KI cristalino 99.5+ %. CsI cristalino 99.999 %, patrón de masa. NH_4I cristalino 99+ %. Etanol (*pa*).

2.5 Medidas espectrofotométricas

Básicamente se realizaron dos tipos diferentes de medidas espectroscópicas. Las más sencillas, se efectuaron en condiciones de saturación (en equilibrio de solubilidad) de los distintos ioduros NaI, KI y CsI disueltos en NH_3 supercrítico. Por otro lado, se efectuaron medidas en soluciones subsaturadas, donde principalmente se trabajó con KI disuelto en NH_3 (líquido y supercrítico). Para ello se empleó el dispositivo experimental mostrado en la figura

2.1 y las celdas de alta presión detalladas en la sección 2.3, figuras 2.3 y 2.5, y en las fotos de las figuras 2.4 y 2.6. La adquisición de los espectros de absorción se realizó empleando un espectrofotómetro de doble haz. Las celdas fueron ubicadas sobre sendos soportes especialmente diseñados para asegurar la reproducibilidad de las medidas.

2.5.1 Medidas en condiciones de saturación de soluto

Se llevaron a cabo introduciendo el soluto en forma cristalina dentro de las respectivas celdas (ver sección 2.3 y figuras 2.3 y 2.5) en una cantidad tal que asegurara la saturación de soluto en las condiciones de medida. Para realizar las medidas espectroscópicas se procedió de la siguiente manera: primero, se elevó la temperatura hasta alcanzar el valor deseado (alrededor de 420 K), luego se evacuó la celda durante más de tres horas para eliminar la humedad retenida en los cristales y, finalmente, se agregó NH_3 por medio de una bomba manual (ver el dispositivo experimental mostrado en la figura 2.1) hasta que la densidad de la solución fuera lo suficientemente elevada como para lograr observar una señal apreciable (una banda de absorción UV que aparece a una energía de alrededor de 5 eV). Se registraron los espectros de absorción para distintas densidades de NH_3 , manteniendo la agitación continua de la solución. Con el objeto de confirmar que se hayan alcanzado las condiciones de equilibrio, se registraron espectros a distintos tiempos, luego de cada agregado de NH_3 : (i) inmediatamente después del agregado de NH_3 , (ii) luego de aproximadamente media hora y (iii) después de una hora de espera. Los espectros (ii) y (iii) no presentaron diferencia alguna y, con respecto a (i), las diferencias fueron muy pequeñas. Estas observaciones mostraron que la condición de equilibrio de solubilidad (soluto en exceso) se alcanzaba muy rápidamente. El mismo

fenómeno se observó en ambas celdas. La densidad de la solución se incrementó mediante el agregado de NH_3 en forma discreta y se realizó la adquisición de espectros de acuerdo a lo detallado anteriormente. De esta forma se registraron los espectros de absorción de NaI, KI, CsI, NH_4I en función de ρ_1^3 . Para el caso de KI se emplearon ambas celdas, por lo que el ámbito de densidades cubierto fue más amplio (hasta $\rho_1^* \sim 0.24$). En el caso de NH_4I se observó la descomposición del soluto por reacción con las paredes de la celda, por lo que se decidió no estudiarlo en este trabajo. La concentración de sal disuelta en cada uno de los casos investigados se determinó a partir de los respectivos valores de absorbancia de cada espectro y el valor de la absorptividad molar.

2.5.2 Medidas en soluciones subsaturadas

Las soluciones subsaturadas se prepararon en la celda cúbica (ver figuras 2.5 y 2.6). Se registró el espectro de absorción de KI disuelto en $\text{NH}_3\text{-SC}$ ($T \sim 418$ K) para densidades reducidas de NH_3 que fueron desde $\rho_1^* = 0.14$ hasta $\rho_1^* = 0.61$ (este último valor equivale a una presión de 300 bar, la máxima alcanzada). También se llevaron a cabo mediciones en condiciones subcríticas; es decir, en NH_3 líquido cerca de la curva de coexistencia líquido-vapor, desde temperatura ambiente hasta 403 K.

De acuerdo al tipo de información espectral requerida se realizaron dos procedimientos diferentes antes del registro de los espectros de absorción.

³Usualmente el espectro de absorción se registró en el ámbito de energías 3.5 eV a 6.2 eV, aunque también se tomaron espectros cubriendo un ámbito de energías más extenso, desde el IR cercano (0.4 eV) hasta el UV (6.2 eV), para tener un panorama más amplio y por la razón explicada en la sección 2.4.3.

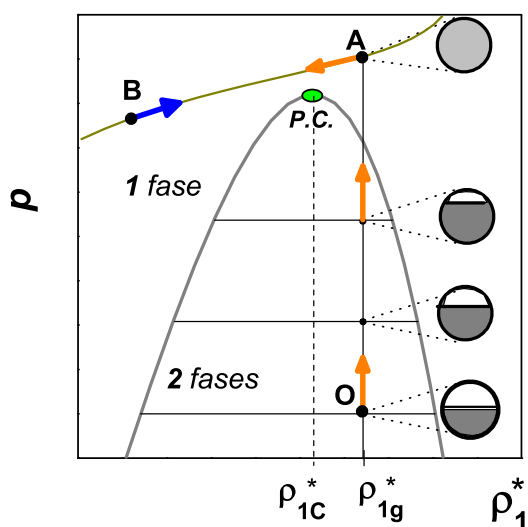
Procedimiento 1: Este procedimiento fue útil para realizar el registro de espectros de soluciones de concentración desconocida. Se procedió de la siguiente manera: se introdujo en la celda una cantidad de KI disuelto en solución etanólica, menor que la requerida para obtener una solución amoniacal saturada a $\rho_1^* = 0.14$. Se evaporó muy cuidadosamente el alcohol, se cerró la celda y se elevó la temperatura hasta el valor deseado. Luego se mantuvo el sistema a presión reducida durante más de tres horas para eliminar los restos de etanol y humedad, del mismo modo que en las medidas en condiciones de saturación. Se agregó NH_3 hasta alcanzar una densidad $\rho_1^* = 0.14$ y se registró el espectro de absorción en función del tiempo durante más de tres horas, manteniendo la agitación de la solución. El espectro mostró una dependencia temporal importante; la absorbancia se incrementaba muy lentamente con el paso del tiempo sin alcanzar valores estables. Este tipo de medidas sólo pudieron emplearse para analizar la posición del máximo de la banda de absorción.

Procedimiento 2: Para determinar las absorptividades molares de las distintas especies en solución de KI disuelto en $\text{NH}_3\text{--SC}$ no sólo es necesario registrar la banda de absorción sino también conocer de forma precisa la concentración de la solución contenida en la celda. Por esta razón el procedimiento anterior, mucho menos laborioso, no fue adecuado para calcular las absorptividades molares y debió modificarse de la siguiente manera: se introdujo en la celda una solución etanólica de KI, se evaporó el solvente cuidadosamente, se cerró la celda y se evacuó el sistema por más de tres horas a temperatura ambiente para eliminar restos de etanol y humedad. Luego se introdujo una cantidad medida de NH_3 por medio del empleo de una bomba manual (ver dispositivo experimental, figura 2.1).

La masa de NH_3 agregada era calculada de manera tal, que a la temperatura supercrítica de trabajo ($T \sim 418 \text{ K}$) la densidad alcance un valor aproximado $\rho_1^* \sim 0.45 > \rho_{1c}^* \equiv 0.31$. Al mismo tiempo, la cantidad de soluto agregada correspondía a una concentración de alrededor de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en las mismas condiciones.

En este procedimiento el NH_3 se agrega en la celda como líquido, debido a que la operación se realiza a temperatura ambiente. Esto aseguraba la completa disolución del soluto y por lo tanto el espectro no presentaba cambios con el paso del tiempo. Por otra parte, al partir de un sistema cuya densidad global ρ_{1g}^* se encontraba por encima de su valor crítico ρ_{1c}^* (ver figura 2.10), a medida que aumentaba la temperatura del sistema hasta alcanzar el valor deseado, la fase líquida incrementaba su proporción respecto de la fase gaseosa (regla de la palanca). Este fenómeno se esquematiza en la figura 2.10 a través de la recta vertical ubicada en ρ_{1g}^* . De esta manera se pudo asegurar la completa

Figura 2.10: Esquema del proceso de carga de NH_3 para el cálculo de absorptividades molares. $\overline{\text{O}\text{A}}$: calentamiento isocórico, aumenta la proporción de la fase líquida al aumentar la temperatura; $\overline{\text{A}\text{B}}$: descompresión y $\overline{\text{B}\text{A}}$: compresión a lo largo de la cual se realiza el registro de espectros a concentración constante. Punto crítico $\equiv P.C.$



disolución del soluto en condiciones supercríticas en el punto A de la figura. Luego de alcanzar el punto A se procedió a descomprimir cuidadosamente parte de la solución amoniacal en una matraz con H₂O, mediante el empleo de una válvula de seis vías colocada muy cerca de la entrada de NH₃ en la celda. Se alcanzó así el punto B de la figura 2.10 ($\rho_1^*=0.227$, $T \sim 418$ K). El registro de espectros en B no mostró dependencia temporal alguna por lo que se supuso que el soluto se encontraba totalmente disuelto (concentración constante). A continuación se agregó NH₃ y se procedió con la adquisición de espectros de absorción de acuerdo al procedimiento 1, para densidades crecientes.

Para determinar la concentración de soluto disuelta, se enfrió el sistema a temperatura ambiente y se completó el volumen de la celda con NH₃ líquido. La concentración de KI en la celda se calculó midiendo el espectro de absorción a temperatura ambiente y utilizando los datos de absorptividad molar obtenidos por Shapira y Treinin [49] para KI disuelto en NH₃ líquido en las mismas condiciones. De esta forma se pudo obtener la absorptividad molar para las distintas especies en solución, producto de la disolución de KI en NH₃ supercrítico en el extremo de baja y alta densidad.

2.5.3 Caracterización de la banda de absorción

Para determinar la energía en el máximo de absorción y el ancho a media altura de la banda se procedió del siguiente modo: se realizó una línea de base empleando NH₃ puro en las mismas condiciones (T, p) que las empleadas en la determinación de los espectros de absorción de las sales. Se descontó luego la contribución del solvente así como la absorción de las ventanas ópticas, por diferencia entre un dado espectro y la correspondiente línea de base. De esta manera, se pudo obtener la contribución a cada espectro de absorción debida

únicamente al proceso de transferencia electrónica. La banda de absorción de I^- (sv) en solventes polares como NH_3 , H_2O , etc., presenta una forma gaussiana; característica de las bandas CTTS [4]. Por dicho motivo, se realizó el ajuste de la banda de absorción de los espectros por funciones gaussianas. En los casos en que el ajuste por medio del uso de una función gaussiana no fue satisfactorio, se realizó un ajuste mediante el uso de dos funciones gaussianas (en la sección 6.1 se discute porque el ajuste de la banda de absorción por 2 funciones gaussianas es satisfactorio). En todos los casos el ajuste de los espectros de absorción por medio del empleo de dos funciones gaussianas fue muy bueno (residuos menores que 1 %).

Capítulo 3

Metodología computacional

Se realizaron simulaciones clásicas de dinámica molecular (DM) combinadas con cálculos de estructura electrónica *ab initio*. Las corridas de DM se llevaron a cabo utilizando el modelo de NH_3 propuesto por Impey y Klein [51] y los potenciales de interacción $\text{K}^+ - \text{NH}_3$, $\text{I}^- - \text{NH}_3$ y $\text{K}^+ - \text{I}^-$ determinados en este trabajo, y el programa comercial *AMBER8* [52]. Para los cálculos de estructura electrónica se utilizó *Gaussian98* [53] a distintos niveles de teoría empleado un conjunto de funciones de base aumentado con bases muy difusas —para describir al soluto correctamente— debido a la gran extensión espacial de los estados electrónicos excitados para este tipo de sistemas.

3.0.4 Métodos basados en la mecánica clásica

Existe un gran número de fenómenos que, por no requerir de una descripción electrónica detallada, pueden ser simulados correctamente por métodos de cálculo basados en la mecánica clásica. En dichos métodos las moléculas (o átomos) son modelados a través de masas puntuales provistas de carga, que interactúan a través de un campo de fuerzas clásico. Los estudios dinámicos de

solvatación de iones en diversos medios y los equilibrios de asociación iónica, en donde la estructura electrónica de las especies interactuantes (moléculas de solvente y iones) permanece prácticamente inalterada, son problemas que pueden ser abordados con éxito por este tipo de técnicas.

Dinámica molecular clásica: principios

Una simulación clásica de dinámica molecular [54] se basa en resolver la ecuación de Newton para un sistema de N átomos interactuantes según:

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.1)$$

Donde m_i y \vec{r}_i representan la masa y el vector posición del átomo i -ésimo y \vec{F}_i es la fuerza aplicada sobre dicha partícula. Las fuerzas se calculan a partir del gradiente de la función de energía potencial $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ como:

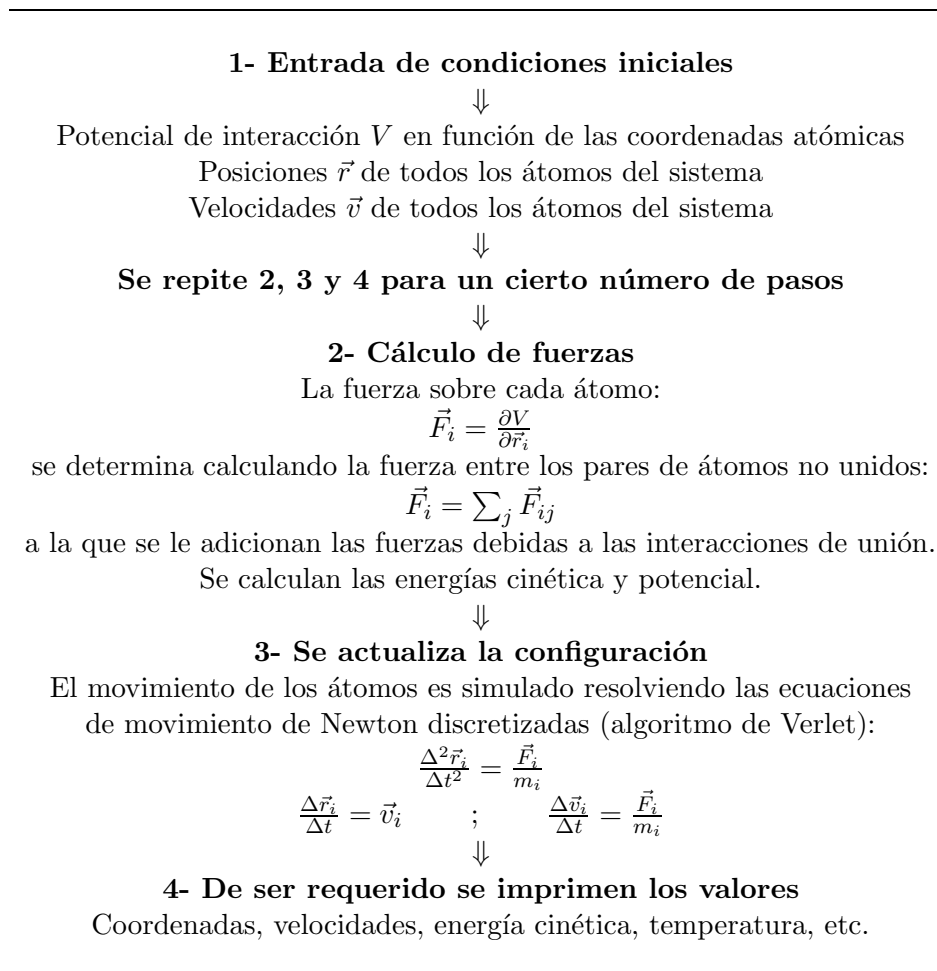
$$\vec{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \quad (3.2)$$

Las ecuaciones 3.1 y 3.2 se resuelven simultáneamente para pequeños pasos temporales (*time step*, en inglés) que suelen ser de 0.1 a 1 femtosegundo, dependiendo del algoritmo empleado. La variación de las coordenadas de los átomos en función del tiempo constituye la *trayectoria* del sistema. Un diagrama de flujo global para una corrida de DM se muestra en la tabla 3.1.

Condiciones periódicas de borde

La manera simple de minimizar efectos de contorno al emplear sistemas finitos para simular sistemas extendidos (soluciones), consiste en utilizar condiciones periódicas de borde [55]. Aquí los átomos que van a ser considerados en la

Tabla 3.1: Diagrama de flujo para una corrida de DM



simulación se disponen en una caja, la que se rodea por copias trasladadas de la misma, ver figura 3.1. De esta forma se elimina la frontera del sistema reemplazándola por un arreglo periódico infinito. Ahora el problema radica en resolver el conjunto de todas las interacciones en este sistema periódico infinito. Para ello, *AMBER8* cuenta con un método llamado *Particle Mesh Ewald* (PME) [56] que es una implementación muy rápida del método de sumas de Ewald empleado para calcular la energía electrostática total de una celda uni-

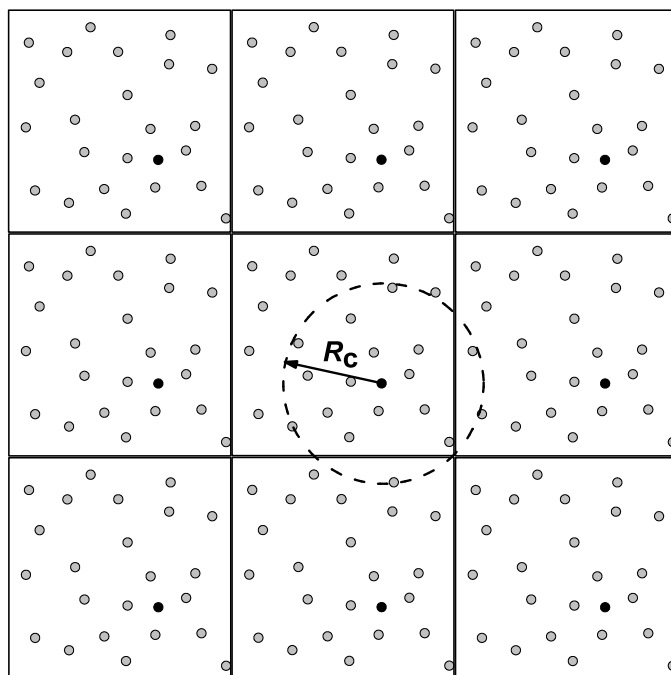


Figura 3.1: Condiciones periódicas de borde. Representación esquemática de un arreglo periódico en dos dimensiones. En la figura se representan 9 copias de la caja de simulación. R_c es el radio de corte mostrado para la partícula en color negro.

dad en un arreglo macroscópico de imágenes repetidas. Las interacciones de corto alcance de tipo Lennard Jones, y una parte de las interacciones electrostáticas, se calculan en el *espacio directo* hasta un determinado radio de corte R_c , por lo que no se incluyen en las sumas de Ewald. Un valor razonable para R_c es 8 \AA y no puede ser mayor que $\frac{L_m}{2}$, donde L_m es el lado menor de la caja. Típicamente $R_c < \frac{L_m}{2} - 2 \text{ \AA}$, ya que se reservan unos 2 \AA para aplicar una función que suavice el corte (función del tipo error) y evite una discontinuidad en la función de energía potencial.

3.1 Sistemas estudiados por DM

Se hicieron corridas de DM a (N, V, T) constantes empleando condiciones periódicas de borde (ver sección 3.0.4) para tres tipos de sistemas:

Sistema 1: Consistió en un ion K^+ , un ion I^- y 214 moléculas de NH_3 a diferentes densidades (generadas modificando el valor de V), a $T = 420$ K (y a $\rho_1^* = 0.827$, a $T = 298$ K).

Sistema 2: Consistió en un ion I^- y 215 moléculas de NH_3 a diferentes densidades (generadas modificando el valor de V), a $T = 420$ K.

Sistema 3: Consistió en un ion K^+ y 215 moléculas de NH_3 a diferentes densidades (generadas modificando el valor de V), a $T = 420$ K.

También se llevaron a cabo corridas de DM donde se incrementó el número de moléculas de NH_3 hasta 1000 (caja de mayor tamaño), para analizar si los resultados de DM y cálculos de estructura electrónica eran afectados por el tamaño de la caja de simulación.

La evolución de los sistemas fue seguida por más de 200 ps, después de 50 ps de equilibración, empleando el algoritmo *shake* [57] para mantener fijas las distancias intramoleculares del NH_3 . El paso temporal empleado fue de 0.4 fs. Como termostato se empleó un algoritmo simple [58] que aplica un dado factor a las velocidades de todos los átomos, de manera de que la distribución de velocidades reescalada se corresponda con el valor de temperatura elegido (el que resulta proporcional a la energía cinética E_c).

Para cada uno de los sistemas se seleccionaron aleatoriamente 100 fotos para cada valor de densidad simulado con la restricción de que el intervalo de tiempo entre las mismas fuera mayor que 1 ps. Además, otra restricción para el sistema 2 fue que la distancia entre el ion K^+ y el ion I^- sea menor a 4 Å — este criterio fue empleado para estudiar el par iónico de contacto $[K^+I^-](sv)$ —.

Estas fotos se emplearon para realizar los cálculos de estructura electrónica.

3.1.1 Modelo para NH₃: parámetros intermoleculares

El modelo para NH₃ propuesto por Impey y Klein [51] se implementó en *AMBER8*. Este modelo rígido, que consta de cuatro cargas y cinco sitios, se esquematiza en la figura 3.2. Cada hidrógeno posee una carga $Q_H = 0.462e$,

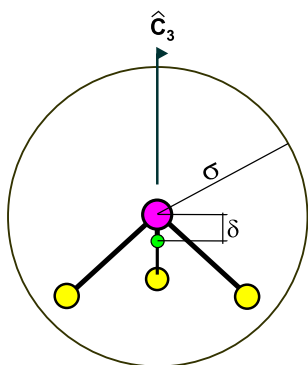


Figura 3.2: Esquema del modelo de NH₃ propuesto por Impey y Klein [51], ver texto. Notar la similitud con el conocido modelo TIP4P desarrollado para la molécula de H₂O [59].

donde e es la carga elemental. La cuarta carga $Q_Q = -3 Q_H$, se encuentra a una distancia $\delta = 0.156 \text{ \AA}$ del átomo de nitrógeno a lo largo del eje de simetría \hat{C}_3 hacia los hidrógenos. Un potencial de Lennard-Jones (LJ), definido según la ecuación 3.3, para la interacción N–N completa el potencial intermolecular NH₃–NH₃.

$$V_{ij}(\text{LJ}) = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.3)$$

El parámetro σ que se muestra en la figura es la distancia a la cual $V_{\text{NN}} = 0$. La distancia N–H es $d_{\text{NH}} = 1.0124 \text{ \AA}$ y la distancia H–H es $d_{\text{HH}} = 1.6243 \text{ \AA}$. Este modelo le asigna un dipolo de 1.50 D a la molécula de NH₃, que debe compararse con el valor experimental de 1.48 D [20]. El modelo representa correctamente la estructura de NH₃ líquido, aunque subestima el valor de la constante dieléctrica a 298 K [60].

3.1.2 Parámetros de interacción ion–NH₃ y ion–ion

Los iones K⁺ y I[−] interactúan a través de sus cargas (+1e y −1e respectivamente) y a través de los parámetros de LJ para las interacciones ion–ion y ion–N. Los parámetros de LJ entre los sitios K⁺–N, I[−]–N y K⁺–I[−], se ajustaron de manera de reproducir el mínimo de energía potencial (energía y distancia de equilibrio) para cada una de las interacciones de a pares (K⁺–NH₃, I[−]–NH₃ y K⁺–I[−]) obtenidas experimentalmente [61, 62], o por medio de cálculos *ab initio* en el presente trabajo. Los valores de los parámetros de LJ para cada par de sitios se muestran en la tabla 3.2 y los valores obtenidos para el mínimo de energía potencial en la tabla 3.3.

Tabla 3.2: Parámetros de LJ entre sitios $i - j$, de acuerdo con la ecuación 3.3.

^a referencia [51].

$i - j$	$A_{ij} / \frac{\text{eVnm}^{12}}{\text{mol}}$	$B_{ij} / \frac{\text{eVnm}^6}{\text{mol}}$
K ⁺ –N	3.0345×10^{-6}	1.1705×10^{-3}
I [−] –N	1.0621×10^{-7}	2.8178×10^{-4}
K ⁺ –I [−]	3.6848×10^{-7}	2.2976×10^{-4}
N–N ^a	1.1505×10^{-7}	7.4471×10^{-5}

3.2 Métodos basados en la mecánica cuántica

La mecánica cuántica [64] es una teoría que ha mostrado ser adecuada para describir todo tipo de materiales. La misma propone que un sistema mecano-cuántico se encuentra descrito por una función de onda, $\Psi(\{\vec{r}\}_N, t)$ que depende de la posición de todas las partículas y del tiempo, y cuya evolución temporal obedece la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(\{\vec{r}\}_N, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\{\vec{r}\}_N, t) \quad (3.4)$$

Tabla 3.3: Valores calculados para el mínimo de la energía potencial y la distancia de equilibrio.

V_{i-j}	E_{\min}^a /eV	r_{eq}^a /nm
$V_{K^+-NH_3}$	0.871 (0.871) ^c	0.283 (0.283) ^b
$V_{I^--NH_3}$	0.316 (0.320) ^c	0.400 (0.398) ^b
$V_{K^+-I^-}$	4.44 (4.45) ^d	0.307 (0.305-0.310) ^e

^aLos valores fueron obtenidos por minimización de la energía empleando los parámetros de LJ que figuran en la tabla 3.2. Los valores entre paréntesis se refieren a los valores obtenidos experimentalmente o por cálculos *ab initio*: ^b este trabajo (cálculos MP2), ^c referencia [61], ^d referencia [62], ^e referencia [75].

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano del sistema definido como:

$$\hat{H} = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\{\vec{r}\}_N, t) \quad (3.5)$$

En esta ecuación m_i representa la masa de cada partícula, $V(\{\vec{r}\}_N, t)$ es el potencial al que están sometidas, ∇_i^2 es el operador Laplaciano que actúa sobre la partícula i -ésima, definido en coordenadas cartesianas por $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. En los casos en que el potencial no dependa del tiempo se pueden hallar estados estacionarios (de energía definida), en cuyo caso la ecuación 3.4 se puede expresar como:

$$\left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\{\vec{r}\}_N, t) \right] \psi(\{\vec{r}\}_N) = E\psi(\{\vec{r}\}_N) \quad (3.6)$$

La ecuación 3.6 recibe el nombre de ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Ahora el Hamiltoniano es sólo función de las posiciones de las partículas y $\psi(\{\vec{r}\}_N)$ ¹ es la parte espacial de la función de onda $\Psi(\{\vec{r}\}_N, t) =$

¹También recibe el nombre de función de onda, ya que la cantidad observable que tiene sentido físico es la densidad de probabilidad $\Psi^*\Psi$ y en el caso de estados estacionarios vale

$e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(\{\vec{r}\}_N)$; E es la energía del sistema.

3.2.1 Teorema variacional

Conocida ψ (ver ecuación 3.6) el valor de E resulta ser su autovalor. Sin embargo, resulta imposible obtener una solución analítica exacta de la ecuación 3.6 cuando se tienen más de dos cuerpos, por lo que en la práctica se emplean funciones de onda aproximadas. El teorema variacional establece que el valor medio de la energía W asociado a una dada función de onda aproximada Φ se puede calcular como:

$$W = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (3.7)$$

y que $W \geq E_0$ donde E_0 es la energía del estado fundamental. Esta desigualdad es muy útil ya que permite modificar la función de prueba hasta obtener el menor valor posible para W^2 . De aquí en más se utilizarán, de no aclararse lo contrario, funciones de onda normalizadas ($\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$).

3.2.2 Método de Hartree-Fock

El operador Hamiltoniano para un sistema compuesto por M núcleos y N electrones esta dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e'^2}{r_{iA}} + \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e'^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B e'^2}{r_{AB}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

que $\Psi^* \Psi = \psi^* \psi$.

²En general, aunque no es rigurosamente cierto, se espera que cuanto más se acerque W a E_0 , más se parezca Φ a ψ .

Donde los subíndices i y j denotan a los electrones y los subíndices A y B denotan a los núcleos y e' es la carga elemental en las unidades adecuadas. Una aproximación muy útil que reduce la complejidad del cálculo fue realizada por Born y Oppenheimer. Ésta consiste en desacoplar el movimiento de los electrones (mucho más livianos) del de los núcleos por lo que el Hamiltoniano electrónico, para una configuración nuclear dada, puede escribirse como:

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e'^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (3.9)$$

El método de Hartree-Fock (HF) es el punto de partida para resolver sistemas polielectrónicos mediante la utilización de orbitales atómicos o moleculares. El procedimiento de Hartree-Fock consiste en escribir la función de onda de prueba como un producto de funciones espín-orbitales unielectrónicas $\phi_i(1)$ que cumple ciertos requerimientos de simetría respecto a la permutación de electrones,³ donde ϕ_i denota una dada función y el número entre paréntesis un dado electrón. Este el producto puede escribirse como un determinante del tipo Slater según:

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(1) & \phi_j(1) & \cdots & \phi_z(1) \\ \phi_i(2) & \phi_j(2) & \cdots & \phi_z(2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \phi_i(N) & \phi_j(N) & \cdots & \phi_z(N) \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

³El principio de antisimetría requerido para fermiones (como son los electrones) se conoce también como principio de exclusión de Pauli. Por otro lado, una función espín-orbital unielectrónica $\phi_i(1)$ no es más que el producto de una función espacial $f(\vec{r}_1)$ por una función de spin $\alpha(1)$ o $\beta(1)$ (según sea espín $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$) para un dado electron.

Las ecuaciones diferenciales para calcular los orbitales de HF tienen la forma dada por:

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, z \quad (3.11)$$

donde ϕ_i es el i -ésimo espín-orbital, el operador \hat{F} es el Hamiltoniano efectivo de HF que opera sobre funciones monoeléctricas, y ε_i es la energía del i -ésimo orbital.

El operador Hamiltoniano de HF está dado por:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{z=N} [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (3.12)$$

donde H^{core} es el Hamiltoniano del *core* de un electrón,⁴ \hat{J}_j se llama operador de Coulomb y \hat{K}_j es el operador de intercambio. Estos operadores actúan sobre funciones espín-orbitales monoeléctricas y están definidos por:

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (3.13)$$

$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1) = \phi_i(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (3.14)$$

$$\hat{K}_j(1)\phi_j(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)\phi_i(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (3.15)$$

\hat{H}^{core} opera sobre las coordenadas de un solo electrón y contiene los términos de energía cinética y de interacción con los núcleos. La definición de \hat{J}_j y \hat{K}_j involucra coordenadas de dos electrones. El operador de Coulomb representa la interacción electrostática efectiva (promediada) del electron 1 producida por el 2 (en una nube con densidad electrónica $|\phi_j(2)|^2$). Dado que, según 3.11 $\varepsilon_i = \langle \phi_i(1) | \hat{F} | \phi_i(1) \rangle$, la expresión para energía según HF (E_{HF}) para una

⁴Por simplicidad se empleará una notación más reducida que en la ecuación 3.9.

molécula de capa cerrada está dada por:

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{\text{Nuclear}} \quad (3.16)$$

donde la doble suma evita contar las repulsiones dos veces y V_{Nuclear} es la energía potencial de interacción entre los núcleos. Las expresiones 3.14 y 3.15 para las integrales de coulomb y de intercambio en notación *bracket* están dadas por:

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle \quad (3.17)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle \quad (3.18)$$

El procedimiento de HF es un método autoconsistente que busca los orbitales ϕ_i que minimizan la integral variacional E_{HF} . En el año 1951, Roothaan propuso representar los orbitales de HF por una combinación lineal de un conjunto compuesto por U funciones de base f_u como:

$$|\phi_i\rangle = \sum_{u=1}^U c_{ui} |f_u\rangle \quad (3.19)$$

Ahora el problema se reduce a obtener la matriz de coeficientes c_{ui} que minimicen la energía. Reescribiendo la ecuación de HF (3.11) se obtienen las llamadas ecuaciones de Roothan:

$$\sum_{u=1}^U c_{ui} (F_{ru} - \varepsilon_i S_{ru}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, U \quad (3.20)$$

donde $F_{ru} \equiv \langle f_r | \hat{F} | f_u \rangle$ y $S_{ru} \equiv \langle f_r | f_u \rangle$. Para una solución no trivial del conjunto de U ecuaciones homogéneas lineales se debe cumplir:

$$\det(F_{ru} - \varepsilon_i S_{ru}) = 0 \quad (3.21)$$

Ésta es una ecuación secular cuyas raíces dan las energías orbitales ε_i . Las ecuaciones de Roothaan se resuelven mediante un proceso iterativo, ya que las integrales F_{ru} dependen de los orbitales ϕ_i (a través de la dependencia de \hat{F} con ϕ_i), los que a su vez dependen de los coeficientes c_{ui} , que son las incógnitas.

Un conjunto de funciones de base comúnmente utilizado en cálculos de HF es el de los *orbitales de tipo Slater* (STO), cuya forma normalizada es:

$$f_{nlm} = \frac{(2\zeta/a_0)^{\frac{n+1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\frac{\zeta r}{a_0}} Y_l^m(\theta, \vartheta) \quad (3.22)$$

donde (nlm) representan los números cuanticos principal, azimutal y magnético, respectivamente, (r, θ, ϑ) representan la posición del electrón en coordenadas esféricas, ζ es un factor, a_0 es el radio de Bohr y $Y_l^m(\theta, \phi)$ el armónico esférico correspondiente. Otra posibilidad es usar funciones de base de tipo Gaussiana (GTF) en lugar de los STO. Una gaussiana centrada en el átomo b se define en coordenadas cartesianas (x, y, z) como:

$$f_{ijk} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{\frac{1}{2}} x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r^2} \quad (3.23)$$

donde $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ y (i, j, k) son índices enteros y positivos tales que cuando $i + j + k = 0$ la GTF se denomina de tipo s , y cuando $i + j + k = 1$ tenemos la gaussiana de tipo p , que contiene el factor x_b , y_b o z_b .

Funciones de onda para estados de capa abierta. Para los cálculos de átomos o moléculas de capa cerrada los electrones apareados están descriptos, casi siempre, por la misma función espacial. Una función de onda HF que representa un conjunto de electrones, en donde aquellos electrones con espines apareados ocupan el mismo orbital espacial, recibe el nombre de función de onda de HF *restringida* (RHF). Pese a que la función de onda RHF se usa

generalmente para estados de capa cerrada, hay dos aproximaciones usadas para estados de capa abierta: (i) el método de HF *de capa abierta restringido* (ROHF), donde los electrones que están apareados se incluyen en la misma función espacial, y (ii) el método de HF *sin restringir* (UHF) donde los electrones que están apareados se incluyen en orbitales espaciales levemente diferentes, ya que la interacción entre electrones con el mismo espín que el electrón de valencia difiere de aquella con el espín opuesto (por repulsión de Pauli).

3.2.3 Métodos *post* Hartree-Fock

Interacción de configuraciones

Las energías calculadas por HF tienen un error típico de 0.5 %. Las funciones de onda de HF tienen en cuenta la repulsión electrónica únicamente en forma promediada, cuando en realidad se deben considerar las interacciones instantáneas entre los electrones. La diferencia entre la energía exacta y la energía límite (base finita) de HF recibe el nombre de *energía de correlación* (E_{corr}).

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} \quad (3.24)$$

Una forma de corregir dicho error y dar cuenta de la correlación electrónica instantánea es mediante el método de *interacción de configuraciones* (CI), también llamado *mezcla de configuraciones*, basado en el método variacional. Se escoge una base de funciones monoeléctricas f_u del tipo STO o GTF. Los orbitales SCF atómicos (o moleculares) ϕ_i se escriben como combinaciones lineales de estas funciones. Se resuelven las ecuaciones de HF para determinar los coeficientes c_{ui} . El número de orbitales obtenidos ϕ_i es igual al número de funciones de base f_u usadas U . Los orbitales de energía más baja son los ocu-

pados en el estado fundamental y los restantes reciben el nombre de *orbitales virtuales*. Usando un conjunto de ϕ_i ocupados y virtuales se construyen funciones polielectrónicas con diferentes ocupaciones. Cada una de estas funciones polielectrónicas Φ_i es un determinante de Slater (3.10) o una combinación lineal de varios determinantes de Slater. Las funciones Φ_i reciben el nombre de *funciones de configuración de estado*.

La función de onda atómica (o molecular) CI ψ contiene contribuciones de configuraciones diferentes de la principal y se puede obtener como una combinación lineal de funciones de configuración:

$$\psi = \sum_i c_i \Phi_i \quad (3.25)$$

Se puede demostrar que si comenzamos con un conjunto de base monoeléctrico completo e incluimos todas las posibles funciones de configuración el cálculo CI da la función de onda atómica (o molecular) exacta para el estado bajo consideración. La variación de los coeficientes c_i para minimizar la integral variacional conduce al determinante secular:

$$\det(H_{ij} - WS_{ij}) = 0 \quad (3.26)$$

donde $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$, y $S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$. Las funciones Φ_i son generalmente ortonormales, y de no serlo pueden ortogonalizarse. Las funciones de configuración se clasifican como *monoexcitadas* (CI-S), *doblemente excitadas* (CI-D), etc., según se reemplacen en el determinante de Slater (3.10) uno, dos, etc., espín-orbitales ocupados ϕ_i , por virtuales ϕ_a . Debido a la lenta convergencia del método, a la falta de consistencia con el tamaño del sistema y a la pobreza de los resultados provenientes de cálculos CI-SD, los cálculos CI no son los más habituales para realizar cálculos de energías correlación electrónica.

Interacción de configuraciones *singles* El método CI *singles* (CIS, también llamado aproximación Tamm-Dancoff) es un procedimiento simple para calcular estados excitados.[65] Aquí, las funciones de onda de los estados excitados más bajos para una molécula se calculan del siguiente modo: se elige una geometría fija. Se calcula la función de onda del estado fundamental como un único determinante de Slater, Φ_0 . El cálculo da lugar a una serie de orbitales desocupados o virtuales. Se considera a continuación una serie de funciones Φ_i^a representadas por un determinante de Slater monoexcitado en el que el espín-orbital ϕ_i en Φ_0 se reemplaza por el espín-orbital virtual ϕ_a . Se construye entonces una función de variación lineal $\psi_{\text{CIS}} = \sum_a \sum_i c_{ia} \Phi_i^a$, donde las sumas se extienden a todos los espín-orbitales ocupados y virtuales. Finalmente, se resuelve la ecuación secular de donde se obtienen los valores c_{ia} de cada raíz, empleando el Hamiltoniano electrónico para evaluar los elementos de matriz correspondientes a la geometría elegida. La energía de excitación vertical para una dada geometría, se obtiene tomando la diferencia entre la energía del estado electrónico excitado, obtenida como raíz de la ecuación secular, y la energía del estado fundamental obtenida a partir de Φ_0 . Los valores obtenidos para las excitaciones verticales por este método son correctos semicuantitativamente. Los errores típicos son del orden de 1 eV, en una cantidad cuyo valor se encuentra en el ámbito 3 a 10 eV, dependiendo del sistema.

Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset

En el año 1934, Møller y Plesset propusieron un tratamiento de perturbaciones para átomos y moléculas en el que la función de onda sin perturbar es la función de onda de HF. Esta teoría recibió el nombre de *teoría de perturbaciones de Møller-Plesset* (MP). El método proporciona una manera de encontrar la

energía y la función de onda asociada a un Hamiltoniano \hat{H} , conociendo la solución para un Hamiltoniano similar \hat{H}^0 . La perturbación se introduce como una diferencia entre el Hamiltoniano verdadero y \hat{H}^0 .

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (3.27)$$

La perturbación de interés es la diferencia entre las repulsiones verdaderas y las obtenidas en forma promediada por HF, por lo que:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^N \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)] \quad (3.28)$$

donde $J_j(m)$ y $K_j(m)$ se definen para el electrón m -ésimo según 3.14 y 3.15, respectivamente. La función de onda de HF del estado fundamental sin perturbar $\psi_0^{(0)}$ es un determinante de Slater de espín-orbitales $|\phi_1\phi_2 \dots \phi_m|$, también representada como Φ_0 , y su desarrollo es una suma de $N!$ términos. Debido a que Φ_0 es una combinación lineal de $N!$ términos, resulta ser una función propia de \hat{H}^0 con valor propio $E_0^{(0)} = \sum_{m=1}^N \varepsilon_m$. Es decir,

$$\hat{H}^0\Phi_0 = E_0^{(0)}\Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^N \varepsilon_m\right)\Phi_0 \quad (3.29)$$

Si se define un parámetro λ en el Hamiltoniano de modo que:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \quad (3.30)$$

Cuando $\lambda = 0$, tenemos el sistema sin perturbar con $E_n|_{\lambda=0} = E_n^{(0)}$ y $\psi_n|_{\lambda=0} = \psi_n^{(0)} = \Phi_n$, donde n se refiere a un estado en particular (en general el estado fundamental, por lo que $n = 0$). Conforme λ aumenta, la perturbación crece y, cuando $\lambda = 1$ la perturbación se ha “aplicado” totalmente. El parámetro λ se introduce por conveniencia, ya que al final del tratamiento se elimina tomando

$\lambda = 1$. Si desarrollamos E_n y ψ_n como series de Taylor de potencias en λ se tiene:

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \left. \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \left. \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \lambda + E_n^{(2)} \lambda^2 \quad (3.31)$$

$$\psi_n = \psi_n|_{\lambda=0} + \left. \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \left. \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} \lambda + \psi_n^{(2)} \lambda^2 \quad (3.32)$$

donde $E_n^{(i)}$ y $\psi_n^{(i)}$ son las correcciones i -ésimas para la energía y la función de onda. Acotando el desarrollo de Taylor a segundo orden, exigiendo que $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$, haciendo $\lambda = 1$, e igualando los coeficientes de los términos λ^2 se obtiene:

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (3.33)$$

donde $\sum_{m \neq n}$ significa que la suma se extiende sobre todos los estados sin perturbar, excepto el estado n . La corrección de primer orden en la energía del estado fundamental $E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ ya que $\psi_0^{(0)} = \Phi_0$ y puede verse que $E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{\text{HF}}$. Para mejorar la energía de HF debemos incluir la corrección de segundo orden de la energía $E_0^{(2)}$

Corrección de Møller-Plesset de segundo orden

La corrección de segundo orden en la energía del estado fundamental $E_0^{(2)}$ está dada según la ecuación 3.33 por:

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (3.34)$$

donde las funciones $\psi_m^{(0)}$ son todos los determinantes de Slater formados a partir de N espín-orbitales. Se denota con i, j, k, l, \dots a los espín-orbitales ocupados y mediante a, b, c, d, \dots a los espín-orbitales virtuales. Se llama Φ_i^a

al determinante de Slater monoexcitado, que difiere de Φ_0 sólo en la sustitución de ϕ_i por el espín-orbital virtual ϕ_a y Φ_{ij}^{ab} al determinante doblemente excitado, donde ϕ_i y ϕ_j fueron reemplazados por ϕ_a y ϕ_b , respectivamente. Este procedimiento puede extenderse sucesivamente. Para el caso en que Φ_0 sea un determinante simple de capa cerrada, la integral $\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ se anula para monoexcitaciones. Dicha integral También se anula cuando el nivel de excitación es tres o mayor. La función doblemente excitada Φ_{ij}^{ab} es una función propia de $\hat{H}^0 = \sum_m \hat{F}(m)$ con un valor propio que difiere del valor propio de Φ_0 en las sustituciones de ε_i por ε_a y de ε_j por ε_b . Por lo tanto $E_0^{(0)} - E_m^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$ para $\psi_m^{(0)} = \Phi_{ij}^{ab}$. Usando la ecuación 3.28 para \hat{H}' y algunas operaciones algebraicas se obtiene para $E_0^{(2)}$:

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=N+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{|\langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle - \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (3.35)$$

donde N es el número de electrones, y

$$\langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle = \int \int \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) dv_1 dv_2 \quad (3.36)$$

Tomando la energía molecular como $E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = E_{\text{HF}} + E_0^{(2)}$ se obtiene la expresión en la que se basa el método MP2, donde 2 indica la inclusión de la corrección de la energía hasta segundo orden.

3.3 Cálculo de propiedades electrónicas

La estructura electrónica de cada foto seleccionada de una dada trayectoria de DM fue calculada empleando el paquete comercial *Gaussian98* [53] y se promediaron los resultados para un conjunto de 100 de estas fotos. De esta forma se obtuvo el valor promedio de algunas propiedades electrónicas para el sistema

1 y para el sistema 2, en cada condición termodinámica simulada (ver sección 3.1). Se emplearon métodos de referencia simple basados en la aproximación de HF y MP2, según el procedimiento de cálculo empleado por Bradforth y Jungwirth [66], quienes aproximaron el primer estado singlete excitado por el estado triplete de menor energía. Los resultados fueron comparados con los obtenidos por el método de interacción de configuraciones *singles*. Para realizar los cálculos de estructura electrónica se empleó para describir cuánticamente al soluto un conjunto de funciones de bases aumentadas con funciones muy difusas centradas en los átomos, mientras que el campo de moléculas de solvente fue representado mediante la misma distribución de cargas puntuales que la propuesta por Impey y Klein en su modelo de molécula de NH₃ [51].

3.3.1 Descripción cuántica del soluto

Debido a la gran extensión espacial del electrón excitado correspondiente a los estados de transferencia de carga al solvente, no pudieron usarse las bases disponibles usuales para el átomo de iodo, ya que éstas no son capaces de describir los estados CTTS de manera adecuada. Por este motivo se implementó un nuevo conjunto de bases gaussianas incluyendo funciones difusas para el átomo de iodo que reproduce en forma precisa los resultados obtenidos en otros trabajos [66] vinculados con la misma problemática.

Átomo de iodo y anión ioduro. Para describir al ioduro se empleó el potencial de core efectivo LanL2DZ con funciones gaussianas. Este conjunto de funciones gaussianas (ver ec. 3.23) para los 8 electrones de valencia de I⁻ ha sido aumentado con: un conjunto de bases gaussianas difusas de tipo *s* con 8 exponentes formando una serie geométrica con un factor de 2 con el

menor exponente de 1.406×10^{-3} , más un conjunto de tipo p con un exponente de 0.500 y 6 exponentes formando una serie geométrica con un factor de 2 y con el menor exponente de 4.688×10^{-4} más una función gaussiana de tipo d con exponente de 0.100. La inclusión de este conjunto de bases difusas fue fundamental para lograr reproducir la energía de desprendimiento electrónico del ion I^- a nivel MP2 (3.01 eV contra un valor experimental de 3.06 eV [68]). Más aún, esta representación cuántica para el ion I^- reproduce en forma muy precisa los valores de la energía de excitación vertical y de desprendimiento electrónico a nivel HF, MP2 y CIS obtenidos para clusters $[I^-(H_2O)_2]$ y $[I^-(H_2O)_6]$ por Bradforth y Jungwirth [66], quienes emplearon un pseudopotencial con bases difusas diferentes para I^- .

Átomo y catión potasio. Se describió mediante el empleo de las correspondientes funciones gaussianas 6-31++G* optimizadas. Con este conjunto de bases se obtuvo un valor para el potencial de ionización del átomo de K de 4.12 eV a nivel MP2, que debe compararse contra el valor experimental de 4.34 eV [45].

3.3.2 Descripción del solvente

La descripción del solvente en procesos CTTS puede ser muy variada. Dentro de las distintas opciones se encuentran distintos niveles de aproximación:

1. **Descripción cuántica completa:** Aquí todas las moléculas de solvente se describen cuánticamente mediante el empleo de bases del tipo 6-31G*, 6-31++G*, etc. Aunque esta es la mejor descripción para el campo de moléculas de solvente porque tiene en cuenta todos los efectos: polarización, repulsión electrónica de Pauli, apantallamiento de cargas nucleares,

etc., resulta extremadamente costosa computacionalmente. Por ello, se aplica normalmente a sistemas de tamaño restringido. Por ejemplo, para *clusters* del tipo $[I^-(H_2O)_n]$ [66, 67] con un número limitado de moléculas de H_2O , típicamente menor a 10.

- 2. Descripción cuántica a nivel de primeros vecinos:** Aquí se describe cuánticamente a las moléculas de solvente que se encuentran dentro de un entorno cercano (primeros vecinos) alrededor del soluto y el resto de las moléculas de solvente pueden modelarse como una distribución de cargas puntuales. Bradforth y Jungwirth emplearon esta aproximación para describir el fenómeno CTTS en soluciones acuosas de I^- . Ellos emplearon un radio de corte para el sistema cuántico de 4.4 Å, que corresponde al primer mínimo de la función de distribución radial $I^- - O$, siendo 8.5 el número promedio de moléculas de H_2O tratadas cuánticamente, pertenecientes a la primera esfera de solvatación.
- 3. Descripción semiclásica:** Es una metodología que utiliza pseudopotenciales [69] para la interacción electrón–solvente, electrón–soluto y soluto–solvente para llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular semiclásica. Esta metodología da una descripción bastante buena del fenómeno CTTS. Los electrones excitados a estados CTTS, al igual que los electrones solvatados, son bien descritos por funciones de onda ortogonales al solvente por lo que no es imprescindible describir cuánticamente al mismo. El empleo de un modelo dado por una distribución de cargas para las moléculas de solvente que represente correctamente la interacción Coulómbica con el electrón excitado acoplado a un potencial que refleje el efecto de la repulsión de Pauli que sufre el

electrón con los electrones del solvente, resulta suficiente para describir correctamente estos sistemas.

4. **Descripción como distribución de cargas puntuales:** Aquí se describe al campo de moléculas de solvente como una distribución de cargas puntuales. Para solventes polares la interacción predominante es la electrostática y, por lo tanto, la descripción del solvente como una distribución de cargas puntuales resulta adecuada para describir estados CTTS. Las propiedades electrónicas de estados CTTS de soluciones acuosas de I^- , donde todas las moléculas de solvente fueron consideradas como una distribución de cargas puntuales, resultaron muy similares a las obtenidas considerando la primera esfera de solvatación de forma cuántica [66]. Esta observación fue confirmada en este trabajo para el sistema 1 y para el sistema 2 (ver sección 3.1 y sección 5.2.1).

5. **Campo reactivo:** Es la forma más simple de representar la naturaleza extendida del solvente en soluciones y se basa en encapsular a un ion (u otro sistema cuántico más complejo) en un medio dieléctrico continuo [70].

Descripción empleada. Debido al elevado número de fotos que debían analizarse para obtener buenos valores promedios de las distintas propiedades electrónicas calculadas para los sistemas 1 y 2, los que a su vez debían calcularse para distintas densidades empleando distintos métodos de cálculo *ab initio* (HF, MP2 y CIS), se decidió optar por la opción (4) para describir el campo de moléculas de solvente. Los resultados obtenidos fueron validados empleando

la opción (2) en algunas de las fotos seleccionadas.⁵

⁵Aquí, para la descripción de las moléculas de NH_3 cuánticas, se empleó el conjunto de funciones de base 6-31++G*.

Capítulo 4

Resultados Experimentales

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos a partir de las determinaciones experimentales de los espectros de absorción UV de soluciones de ioduros alcalinos disueltos en NH_3 en condiciones sub- y supercríticas. Básicamente, las medidas se pueden dividir en dos grandes grupos. El primer grupo involucró la determinación de espectros de absorción UV de NaI, KI y CsI disueltos en NH_3 supercrítico en condiciones de equilibrio de solubilidad, de donde pudo obtenerse además de una detallada información espectral como la dependencia de los máximos de absorción con la densidad y con el tipo de sal utilizada, una buena estimación de los valores de solubilidad para cada uno de los solutos estudiados. El segundo grupo de medidas involucró la determinación de espectros de absorción UV de soluciones subsaturadas de KI disuelto en NH_3 líquido y supercrítico de concentración aproximada de $5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Al utilizar soluciones subsaturadas se pudo ampliar el ámbito de temperaturas y densidades estudiadas y pudo obtenerse, de acuerdo con el procedimiento de medida detallado en la sección [2.5.3](#), los valores de la energía del máximo de absorción para cada una de las especies encontradas en solución,

como así también los valores de sus absorptividades molares.

4.1 Soluciones saturadas

En la figura 4.1 se muestra un espectro típico de KI en NH_3 supercrítico en condiciones de equilibrio de solubilidad a $T = 418.4$ K y $\rho_1^* = 0.225$ (en donde aún no se ha restado la línea de base, ver sección 2.5.3). El espectro fue obtenido empleando la celda de geometría cilíndrica con paso óptico de 2.08 mm. Puede observarse una banda de absorción ancha, sin estructura, con forma

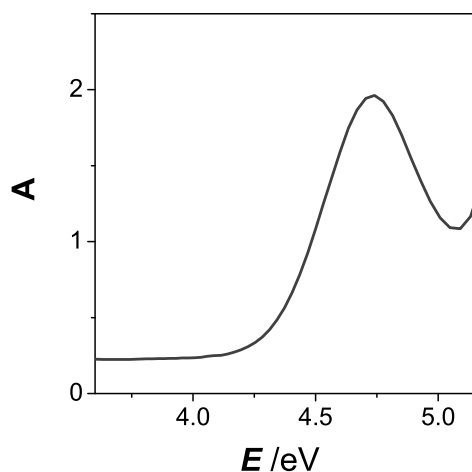


Figura 4.1: Espectro de KI disuelto en NH_3 supercrítico a $\rho_1^* = 0.225$ y $T = 426.0$ K.

gaussiana, que presenta un máximo alrededor de 4.7 eV. Estas características son usuales en las bandas de transferencia de carga al solvente.

4.1.1 Solubilidad de ioduros alcalinos

Como un paso previo a un estudio espectroscópico del fenómeno de transferencia de carga al solvente de ioduros alcalinos disueltos en NH_3 , se llevaron a cabo medidas de solubilidad para las distintas sales (NaI, KI y CsI) disueltas

en $\text{NH}_3\text{-SC}$ ($T \sim 420$ K). La concentración de c_2 de las soluciones saturadas¹ se obtuvo a partir de los espectros de absorción de cada una de las sales, suponiendo para la absorptividad molar de todos los ioduros² un valor constante de $650 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; se empleó la ecuación:

$$c_2 = \frac{A_{\max}}{\epsilon_{\max} \cdot l} \quad (4.1)$$

donde c_2 es la concentración de soluto en saturación en la escala de molaridad, ϵ_{\max} y A_{\max} son la absorptividad molar en ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) y la absorbancia en el máximo y l es el paso óptico de la celda utilizada en mm. Los resultados obtenidos para las solubilidades de cada uno de los solutos investigados se detallan en las tablas 4.1-4.3.

En la figura 4.2 se muestra un gráfico del logaritmo natural de la solubilidad del soluto (en la escala de molaridad) en función de la densidad reducida de NH_3 . Para el caso de KI, donde se emplearon dos celdas ópticas de alta presión diferentes, se puede observar una muy buena coincidencia entre los conjuntos de valores obtenidos a partir de cada una de ellas, lo que garantiza que el cálculo de los valores de ρ_1^* a partir de la medida de T es correcto, como fue discutido en la sección 2.4.3.

Por extrapolación de los respectivos valores de $\ln c_2$ a $\rho_1^* = 0$ se obtuvieron los factores de enriquecimiento³ I_0 para cada soluto en el límite de $\rho_1^* \rightarrow 0$

¹Se verá más adelante que las especies predominantes en dichas soluciones son los pares iónicos de contacto $[\text{M}^+\text{I}^-](\text{sv})$.

²El valor de la absorptividad molar de KI se obtuvo a partir del promedio de cuatro valores medidos en un ámbito de densidades donde predominaban los pares iónicos de contacto $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$, y luego se empleó el mismo valor para los demás ioduros alcalinos.

³Cantidad que refleja cuánto aumenta la solubilidad de un soluto disuelto en un fluido

	p /MPa	ρ_1^*	$10^3 \times c_2$ /mol·dm ⁻³
	9.7	0.102	0.014
Tabla 4.1: Solubilidad de KI(cr) en	10.3	0.113	0.025
NH ₃ -SC.	11.0	0.130	0.052
	11.6	0.147	0.114
	12.1	0.163	0.200
	11.2	0.123	0.040
Los primeros cinco datos fueron obte-	11.8	0.137	0.069
nidos empleando la celda cúbica a $T =$	12.6	0.158	0.153
419.5 K. Los últimos ocho datos fueron	13.2	0.180	0.319
obtenidos empleando la celda cilíndrica	13.6	0.194	0.514
a $T = 426.0$ K.	14.0	0.213	0.920
	14.2	0.225	1.220
	14.4	0.236	1.730

como:

$$I_0 = \frac{c_2(\rho_1^* \rightarrow 0)}{c_2^*} \quad (4.2)$$

La extrapolación de la concentración de soluto $c_2(\rho_1^* \rightarrow 0)$ se realizó por medio de ajustes del $\ln c_2$ versus ρ_1^* empleando ecuaciones simples (lineales en ρ_1^* para NaI y CsI, y cuadrática para KI). El símbolo c_2^* denota la concentración de soluto puro en el vapor, en equilibrio con su sólido; esta cantidad se obtiene a partir de los datos de presión de vapor de los solutos a la temperatura de trabajo. Cogin y Kimball [72] determinaron los valores de la presión de vapor p_v de los ioduros de metales alcalinos para temperaturas superiores a los 690 K y propusieron ecuaciones para calcular p_v en función de la temperatura. Se

supercrítico respecto de su valor ideal (aquel obtenido a partir de la presión de vapor del soluto puro) [71].

Tabla 4.2: Solubilidad de NaI(cr) en NH₃-SC.

	p /MPa	ρ_1^*	$10^3 \times c_2$ /mol·dm ⁻³
Los datos se obtuvieron empleando la celda de geometría cúbica (ir a seccion 2.3) a $T = 418.4$ K.	8.2	0.078	0.006
	9.7	0.104	0.017
	10.3	0.116	0.031
	11.0	0.132	0.058
	11.6	0.151	0.118

Tabla 4.3: Solubilidad de CsI(cr) en NH₃-SC.

p /MPa	ρ_1 /mol·dm ⁻³	$10^3 \times c_2$ /mol·dm ⁻³	
11.0	0.132	0.007	Los datos se obtuvieron empleando la celda de geometría cúbica a $T = 418.4$ K.
11.5	0.149	0.015	
12.1	0.168	0.033	
12.8	0.206	0.133	

emplearon estas ecuaciones para obtener los valores de p_v de los solutos a la temperatura de interés. El valor de la presión de vapor de KI a 423 K obtenido usando estas ecuaciones fue alrededor de la mitad del dado por las tablas termodinámicas JANAF [73], por lo se consideró que la extrapolación de los resultados de Cugin y Kimball a las condiciones de este trabajo era razonablemente buena. Los valores de $c_2(\rho_1 \rightarrow 0)$, c_2^* e I_0 se detallan en la tabla 4.4, para las sales estudiadas.

Usualmente, el logaritmo de la solubilidad de solutos no iónicos disueltos en solventes supercríticos no polares o poco polares presenta un comportamiento lineal en función de la densidad del fluido. Por ejemplo, las soluciones de

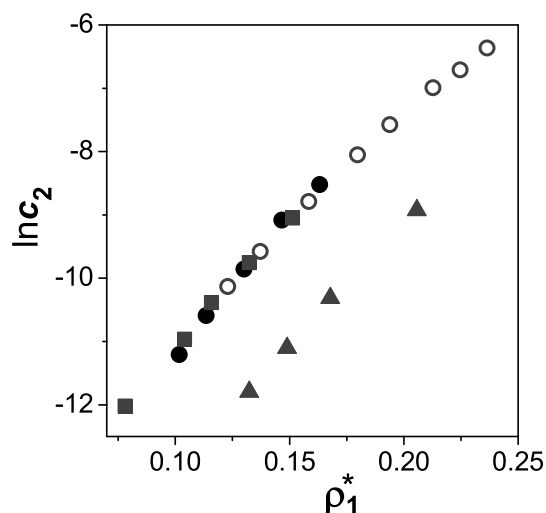


Figura 4.2: $\ln c_2$ en función de ρ_1^* . KI(cr) en celda cúbica a $T = 419.5$ K, círculos llenos; KI(cr) en celda cilíndrica a $T = 426.0$ K, círculos vacíos; NaI(cr), cuadrados; CsI(cr), triángulos.

Tabla 4.4: Factores de enriquecimiento de los ioduros alcalinos disueltos en $\text{NH}_3\text{-SC}$ en el límite $\rho_1 \rightarrow 0$.

	T / K	$10^{19} \times c_2^* / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$10^8 \times c_2(\rho_1 \rightarrow 0) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	I_0
NaI	418	0.83	20	2.41×10^{12}
KI	423	1.23	4.16	3.38×10^{11}
CsI	418	5.8	4	6.90×10^{10}

naftaleno en $\text{CO}_2\text{-SC}$ o en $\text{CHF}_3\text{-SC}$ exhiben este tipo de comportamiento observándose, como es de esperar, que el valor de c_2 en el límite $\rho_1 \rightarrow 0$ coincide bastante bien con el valor c_2^* obtenido a partir de la presión de vapor del soluto puro a una dada temperatura (I_0 muy cercano a la unidad [50]). En nuestro caso, el logaritmo de la solubilidad de las sales estudiadas en $\text{NH}_3\text{-SC}$ también exhibe un comportamiento casi lineal con ρ_1 , pero como puede observarse en la tabla 4.4, aquí los valores de I_0 son notablemente superiores a la unidad. Los altos valores de I_0 para los sistemas estudiados son debidos a la fuerte interacción presente entre el soluto y el solvente, lo que conduce a la formación

de un solvato molecular⁴ aún a muy bajas densidades.

4.1.2 Máximos de absorción de ioduros alcalinos

Es de esperar que la formación de pares iónicos de contacto, $[M^+I^-](sv)$ con M = metal alcalino, cambie la posición del máximo de absorción al sustituir un catión por otro. A su vez, es esperable que el valor de E_{\max} correspondiente a $[M^+I^-](sv)$ difiera de aquel encontrado para el anión libre disuelto en un solvente dado, $I^-(sv)$. Estos sistemas poseen distintos entornos de solvatación, lo que afecta de forma directa la energía de la transición CTTS (*vide infra*). La banda CTTS de ioduros ha sido ampliamente investigada en solventes de alta polaridad donde predominan los iones libres,⁵ pero es poca la información con la que se cuenta respecto al comportamiento espectroscópico de pares iónicos, y en general los datos se restringen a soluciones en solventes de baja polaridad [4]. En este trabajo fue posible observar una clara dependencia en los valores de E_{\max} en función del tamaño del catión alcalino estudiado. Los valores obtenidos de E_{\max} para cada uno de los pares iónicos de contacto a $T \sim 420$ K⁶ (ver también los capítulos de Resultados Computacionales y Discusión) fueron 4.76 eV para NaI, 4.71 eV para KI y 4.67 eV para CsI; dichos valores no mostraron dependencia con la densidad de NH_3 dentro del error experimental (~ 0.02 eV) y dentro del rango de ρ_1 cubierto para cada

⁴Especie formada por el soluto y unas pocas moléculas de solvente.

⁵Donde el tipo de transición electrónica esta bien establecida como una transferencia de carga al solvente.

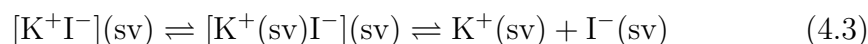
⁶En estos experimentos ρ_1^* se mantuvo por debajo de 0.24 y la constante dieléctrica del NH_3 no superará el valor de 3.5 (ver tabla 2.2 en el capítulo de metodología experimental); por lo que las especies predominantes eran los pares iónicos de contacto.

sal. El análisis de estos valores indica que existe un desplazamiento monótono hacia el rojo de los máximos de absorción a medida que el tamaño del catión aumenta.⁷

4.2 Soluciones subsaturadas

La polaridad del medio solvente juega un papel importante en las soluciones de electrolitos, en cuanto al tipo y proporción de las especies presentes en el sistema. En medios de baja constante dieléctrica, predomina la asociación iónica del tipo pares iónicos de contacto $[C^{z+}A^{z-}](sv)$, debido a la elevada atracción ejercida entre iones de signo opuesto. Al incrementar la polaridad del medio los equilibrios de asociación iónica se desplazan hacia la formación de pares iónicos separados por solvente $[C^{z+}(sv)A^{z-}](sv)$, y finalmente los iones se solvatan independientemente [17, 18, 19].

El hecho de emplear NH_3 desde condiciones subcríticas hasta supercríticas resultó de suma utilidad ya que se pudo variar la ϵ_D del medio en más de un orden de magnitud (ver la tabla 2.2 mostrada en el capítulo de metodología experimental). De esta manera se pudo controlar la proporción de las distintas especies existentes en soluciones amoniacaes de KI, por desplazamiento de los equilibrios de asociación iónica:



⁷Esta tendencia fue observada en solventes de baja polaridad, pero para series de cationes más voluminosos [4].

4.2.1 Determinaciones en NH₃ líquido

Desde hace varios años, ha sido ampliamente discutida [4] la variación con la temperatura del máximo de absorción de la banda CTTS de ciertos aniones como el ioduro, en soluciones de diversos solventes líquidos polares como NH₃, H₂O, alcoholes, etc. En estos solventes líquidos E_{\max} presenta una dependencia lineal con la temperatura, desplazándose al rojo la banda de absorción al aumentar T . Este comportamiento era considerado característico de los espectros CTTS. En el año 1966, Shapira y Treinin [49] determinaron los espectros de absorción CTTS para KI ($c_2 \sim 10^{-4}$ mol·dm⁻³) disuelto en NH₃ líquido en condiciones de coexistencia líquido-vapor, pero sus medidas no fueron más allá de una temperatura de 328 K. En este trabajo, se amplió el ámbito de temperatura explorado y se observó un comportamiento anómalo en la dependencia de E_{\max} con T . La figura 4.3 muestra un conjunto de espectros de KI disuelto en NH₃ líquido; los tres primeros fueron tomados en condiciones de coexistencia líquido-vapor y el cuarto en condiciones supercríticas a $T > 405.4$ K. La curva de trazos de la figura une los máximos de los espectros de absorción UV y sirve como una guía visual para indicar el comportamiento del máximo de absorción global de los espectros ($E_{\max,G}$) con la temperatura. Partiendo de temperatura ambiente, puede observarse como a medida que aumenta T el valor del máximo de absorción se desplaza hacia el rojo; este comportamiento es el que se observa habitualmente en líquidos polares. Sin embargo, a mayor temperatura, los valores de $E_{\max,G}$ de las soluciones de KI en NH₃ pasan por un mínimo y luego la banda se corre hacia el azul. Este comportamiento resulta aparentemente anómalo y nunca fue observado anteriormente para el caso de transiciones CTTS de aniones en solventes polares. Esta observación puede ser explicada si se supone la existencia de otra especie que contribuye

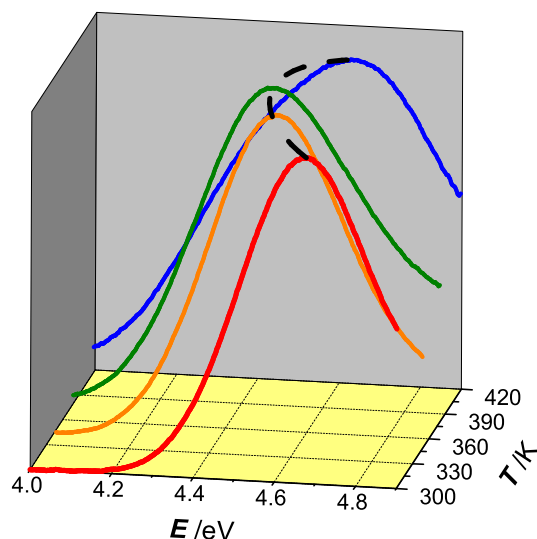


Figura 4.3: Espectros de absorción de KI en NH_3 líquido. Desde el frente hacia atrás: en condiciones de coexistencia líquido-vapor a $T = 300.5$ K y $\rho_1^* = 0.832$, a $T = 348.5$ K y $\rho_1^* = 0.716$, a $T = 380.1$ K y $\rho_1^* = 0.605$ y en condiciones supercríticas a $T = 418.2$ K y $\rho_1^* = 0.544$.

al espectro de absorción UV, cuya concentración se incrementa al aumentar la temperatura, o sea al disminuir ϵ_D (ver tabla 2.2). Fue así como se obtuvo un segundo indicio⁸ que señalaba la formación de pares iónicos de contacto⁹ en cantidades considerables, aún en condiciones subcríticas en las que el solvente presenta una alta densidad desfavoreciéndose el proceso de asociación iónica.

Puede observarse en la figura 4.3 que el máximo de absorción correspondiente al espectro tomado a mayor temperatura es cercano al valor observado

⁸El primero fue presentado en la sección 4.1.

⁹Como se verá más adelante en la sección 6.1, la especie $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-(\text{sv})]$ posee prácticamente el mismo valor de E_{max} que la especie $\text{I}^-(\text{sv})$.

para soluciones saturadas de KI en $\text{NH}_3\text{-SC}$ a baja ρ_1 , donde predominan los pares iónicos de contacto (ver sección 4.1). En la tabla 4.5 se detallan los valores de los máximos de absorción de las soluciones de KI en NH_3 líquido tomados en condiciones de equilibrio líquido-vapor y fuera de ella. En la tabla se muestran los máximos de absorción globales y el máximo de absorción para la contribución de menor energía $E_{\text{max,L}}$ (banda-L), obtenidos luego de realizar la descomposición de los espectros en dos contribuciones gaussianas de acuerdo a lo especificado en la sección 2.5.3. De esta forma, se descontó el aporte a la banda UV debido a la absorción de luz por parte de los pares iónicos de contacto.

En la figura 4.4 se muestra la dependencia de $E_{\text{max,G}}$ y $E_{\text{max,L}}$ con la temperatura y también un inserto con la dependencia de la densidad de NH_3 con la temperatura. Se han incorporado al gráfico los resultados obtenidos por otros autores en condiciones de equilibrio líquido-vapor. En el inserto se muestra la dependencia lineal que adopta ρ_1^* en función de T en esta región. En la figura puede observarse que la dependencia suave de los valores de $E_{\text{max,L}}$ con la temperatura¹⁰ se alinea con los valores de $E_{\text{max,G}}$ obtenidos por otros autores en NH_3 líquido, usualmente atribuidos a la especie $\text{I}^-(\text{sv})$.¹¹

4.2.2 Determinaciones en NH_3 supercrítico

En esta parte del trabajo, el empleo de soluciones subsaturadas de KI disuelto en $\text{NH}_3\text{-SC}$ ($c_2 \sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), nos permitió extender el intervalo

¹⁰Como se veá más adelante, la variable de importancia en el comportamiento espectroscópico de la banda CTTS es ρ_1 .

¹¹En este trabajo, la contribución de baja energía (banda-L) se atribuye a las especies $\text{I}^-(\text{sv})$ y $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-(\text{sv})]$ (ver sección 6.1).

Tabla 4.5: Dependencia de E_{\max} con T a lo largo de la curva de coexistencia líquido-vapor (excepto para los puntos b y c). $E_{\max,G}$ corresponde al máximo de absorción global, o simplemente E_{\max} para otros autores. $E_{\max,L}$ corresponde al máximo de absorción del componente-L luego de la descomposición de los espectros en dos contribuciones gaussianas.

T /K	$E_{\max,L}$ /eV	$E_{\max,G}$ /eV	ρ_1^*	ref.
195.2		5.02		[48]
223.2		4.97	0.974	[48]
293.2		4.69	0.846	[49]
300.5	4.66	4.67	0.832	tpr.
301.8		4.67	0.830	[49]
310.7		4.64	0.811	[49]
319.7		4.62	0.790	[49]
327.2		4.60	0.771	[49]
348.5	4.52	4.54	0.716	tpr.
366.8	4.48	4.51	0.657	tpr.
380.1	4.45	4.50	0.605	tpr.
402.7	4.39	4.55	0.565	tpr ^b .
418.2	4.35	4.64	0.544	tpr ^c .

tpr.: trabajo presente. ^b En NH_3 líquido fuera de la curva coexistencia L-V. ^c En condiciones supercríticas. ^{b,c} Valores seleccionados de manera tal de mantener constante la variación de la densidad de NH_3 con la temperatura ($d\rho_1/dT$). El valor a $T = 402.7$ K se encuentra en condiciones subcríticas pero en una zona de alta compresibilidad y el valor a $T = 418.2$ K se encuentra en condiciones supercríticas.

de densidades estudiado y analizar el efecto de ρ_1 sobre el comportamiento espectral de la banda de transferencia de carga. Estas medidas se suman a las

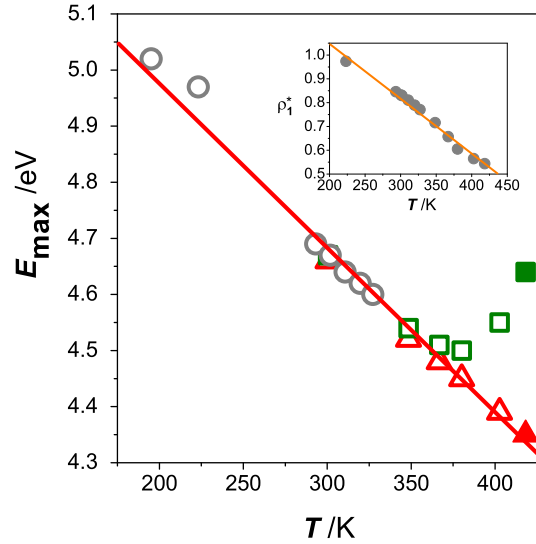


Figura 4.4: Dependencia de $E_{\max,G}$ y $E_{\max,L}$ con la temperatura. Puede verse que la banda hallada en NH_3 líquido a baja temperatura (debida a ioduro libre) correlaciona con la contribución de baja energía a la banda UV global. Círculos vacíos, valores de E_{\max} de otros autores [48, 49]. Cuadrados, valores de $E_{\max,G}$ y triángulos, valores de $E_{\max,L}$ del presente trabajo; los símbolos llenos denotan condiciones supercríticas. La figura insertada muestra la dependencia de ρ_1^* con T para cada uno de los espectros de la figura.

obtenidas para soluciones subsaturadas de KI en NH_3 líquido (tabla 4.5) y a aquellas obtenidas para soluciones saturadas de KI en $\text{NH}_3\text{-SC}$ (sección 4.1).

Contribuciones a la banda global de absorción UV

En la figura 4.5 se muestran espectros típicos obtenidos de soluciones de KI en $\text{NH}_3\text{-SC}$ a diferentes densidades, a $T \sim 418$ K. En cada panel de la figura puede observarse la contribución de baja y alta energía (banda-L y banda-H,

respectivamente) al espectro de absorción UV. Se debe notar que a medida que ρ_1 aumenta la contribución de menor energía se hace cada vez más importante respecto a la de mayor energía. Una observación importante es que el componente–H de la banda global de absorción UV se hace predominante en el extremo de bajas densidades (baja constante dieléctrica), donde prevalece la formación de $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$.¹² Por otro lado, el componente–L de la banda global de absorción UV se encuentra vinculado con el espectro observado para soluciones diluídas de KI en NH_3 líquido donde predominan los iones libres. En la tabla 4.6 se muestran los valores de los máximos de absorbancia para las contribuciones L y H a la banda global, para una solución de KI de concentración $3.37 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en $\text{NH}_3\text{--SC}$ a $T = 418.2 \text{ K}$, para cuatro valores de ρ_1^* .

Con el objeto de mantener la concentración de KI constante durante el registro de los espectros para los cuatro valores de ρ_1^* mencionados se procedió de acuerdo con lo detallado en la sección 2.5.2. Se empleó la celda de geometría cúbica de paso óptico 20.4 mm (ver sección 2.3). En la tabla 4.6 $A_{\text{max,L}}$ representa el valor de la absorbancia en el máximo de la banda–L (en $E_{\text{max,L}}$) y $A_{\text{max,H}}$ el valor de la absorbancia en el máximo de la banda–H (en $E_{\text{max,H}}$). Los valores consignados en la tabla muestran en forma cuantitativa el incremento de la absorbancia de la banda–L y la disminución de la absorbancia de la banda–H al aumentar ρ_1^* . Una vez conocida la concentración total de la solución pueden obtenerse los valores de las absorptividades molares de cada contribución empleando el método que se describe a continuación.

¹²Lo que está de acuerdo con lo hallado para soluciones saturadas de KI en NH_3 (sección 4.1).

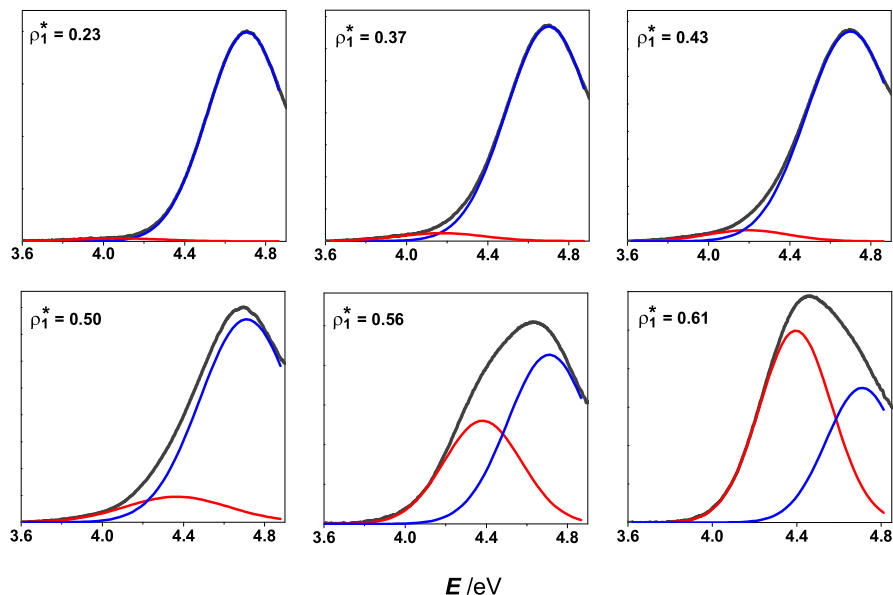


Figura 4.5: Espectros de KI en $\text{NH}_3\text{-SC}$ a $T = 418$ K y diferentes densidades de NH_3 . El componente–H de la banda global de absorción UV (a mayores energías) se debe a la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$, mientras que el componente–L (a menores energías) se debe a las especies $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-](\text{sv})$ y $\text{I}^-(\text{sv})$.

Determinación de las absorptividades molares

Para determinar las absorptividades molares de cada una de las contribuciones, banda–L y banda–H, se emplearon los resultados detallados en la tabla 4.6. La concentración total de la sal (c_t) está relacionada con la absorción de cada contribución, $A_{\text{max,L}} \equiv A_L$ y $A_{\text{max,H}} \equiv A_H$, de acuerdo a la ecuación:

$$c_t = \frac{A_L}{\epsilon_L \cdot l} + \frac{A_H}{\epsilon_H \cdot l} \quad (4.4)$$

donde ϵ_L y ϵ_H corresponden a las absorptividades molares para la banda–L y para la banda–H, a la longitud de onda de los respectivos máximos de

Tabla 4.6: Contribuciones a la banda de absorción UV de KI disuelto en NH_3 supercrítico a 418.2 K (banda-L y banda-H). La concentración de las soluciones es $c_2 = 3.37 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Estos puntos se emplearon para el cálculo de las absorptividades molares de las contribuciones L y H.

ρ_1^*	$A_{\text{max,H}}$	$E_{\text{max,H}} / \text{eV}$	$A_{\text{max,L}}$	$E_{\text{max,L}} / \text{eV}$
0.381	0.464	4.70	0.056	4.19
0.440	0.438	4.71	0.073	4.25
0.503	0.408	4.71	0.132	4.32
0.544	0.380	4.71	0.179	4.35

Los valores de A_{max} corresponden a los valores de absorbancia en el máximo de absorción de cada contribución a la banda UV. Estos valores se obtuvieron empleando la celda cúbica de paso óptico (l) de 20.4 mm.

absorción. La ecuación 4.4 puede escribirse como:

$$\frac{A_{\text{L}}}{A_{\text{H}}} = \frac{c_t \cdot \epsilon_{\text{L}} \cdot l}{A_{\text{H}}} - \frac{\epsilon_{\text{L}}}{\epsilon_{\text{H}}} \quad (4.5)$$

y también como:

$$\frac{A_{\text{H}}}{A_{\text{L}}} = \frac{c_t \cdot \epsilon_{\text{H}} \cdot l}{A_{\text{L}}} - \frac{\epsilon_{\text{H}}}{\epsilon_{\text{L}}} \quad (4.6)$$

Para calcular la absorptividad molar de cada contribución se supuso que los valores de las mismas eran constantes en el ámbito de densidades que abarca la tabla 4.6. Se graficó $A_{\text{L}}/A_{\text{H}}$ y $A_{\text{H}}/A_{\text{L}}$ en función de $1/A_{\text{H}}$ y $1/A_{\text{L}}$, respectivamente, y los valores de ϵ_{L} y ϵ_{H} fueron obtenidos de las pendientes de cada recta. La figura 4.6 muestra los datos experimentales y las regresiones lineales para cada representación. Las regresiones fueron razonablemente buenas y los valores obtenidos fueron $\epsilon_{\text{H}} = (710 \pm 80) \text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\epsilon_{\text{L}} = (1110 \pm 140) \text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. El valor de ϵ_{H} es levemente superior al hallado anteriormente de (650

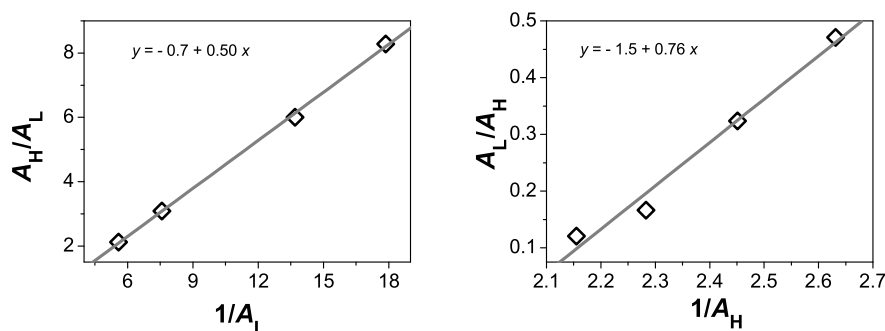


Figura 4.6: Cálculo de la absorptividad molar de las contribuciones L y H según las ecuaciones 4.5 y 4.6. Las rectas indican las regresiones lineales y los puntos los datos experimentales.

± 30) $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, para densidades en donde predominaban los pares iónicos de contacto y donde se despreció la existencia de otras especies. El valor de ϵ_L no puede asignarse a una especie bien definida ya que a la absorción de la banda-L contribuyen, como se verá más adelante en la Discusión, tanto la especie $\text{I}^-(\text{sv})$ como la especie $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-(\text{sv})]$.

Con los valores obtenidos para ϵ_L y ϵ_H se calculó el cociente de concentraciones de ambas contribuciones ($Q = c_L/c_H$) para soluciones de KI en $\text{NH}_3\text{-SC}$ a $T = 418$ K, donde la concentración total de sal disuelta fue $(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Q se obtuvo como:

$$Q = \frac{c_L}{c_H} = \frac{\epsilon_H \cdot A_L}{\epsilon_L \cdot A_H} \quad (4.7)$$

La figura 4.7 muestra la dependencia de Q en función de la densidad reducida de NH_3 . Se debe recordar que la banda-H fue asignada al par iónico de contacto $[\text{K}^+\text{I}^-(\text{sv})]$ y la banda-L a las especies $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-(\text{sv})]$ y $\text{I}^-(\text{sv})$. Puede observarse en la figura que alrededor de $\rho_1^* = 0.50$ el valor de Q se incrementa

rápidamente, lo que evidencia que la separación de iones se hace importante a partir de este punto.

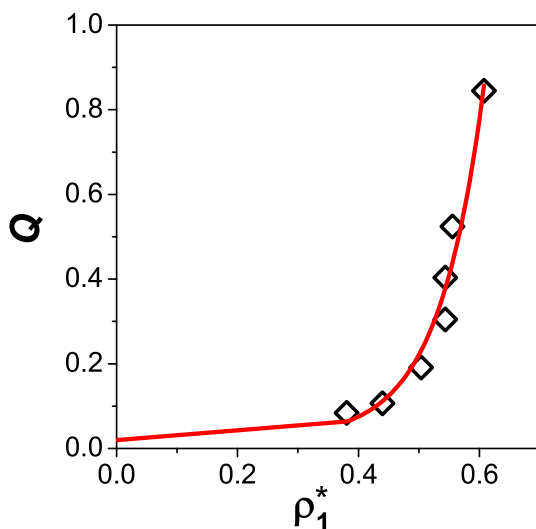


Figura 4.7: Dependencia con ρ_1^* del cociente de concentraciones de ambas contribuciones $Q = c_L/c_H$. Los puntos representan valores experimentales y la línea continua es un ajuste exponencial de los datos.

Dependencia de los máximos de absorción con la densidad

Para obtener la dependencia de los máximos de absorción de cada contribución $E_{\max,L}$ y $E_{\max,H}$ no es necesario conocer la concentración de la solución de KI, por lo que se procedió de acuerdo a lo detallado en el procedimiento 1 de la sección 2.5.3. La figura 4.8 muestra la dependencia con la densidad de los valores de $E_{\max,L}$ y $E_{\max,H}$ obtenidos por medio del ajuste de los espectros por dos funciones gaussianas. Para la contribución L sólo se consideraron aquellos espectros donde ρ_1^* era mayor que 0.28, ya que para valores menores $A_{\max,L}$ era muy pequeña y el valor para $E_{\max,L}$ no resultaba confiable. Puede notarse en la figura 4.8 que los valores de los máximos de absorción de ambas contribuciones difieren en unos 0.3 eV a una densidad reducida de alrededor de 0.6 y que esta diferencia se hace mayor al disminuir ρ_1^* . Se observa que $E_{\max,H}$ no depende de

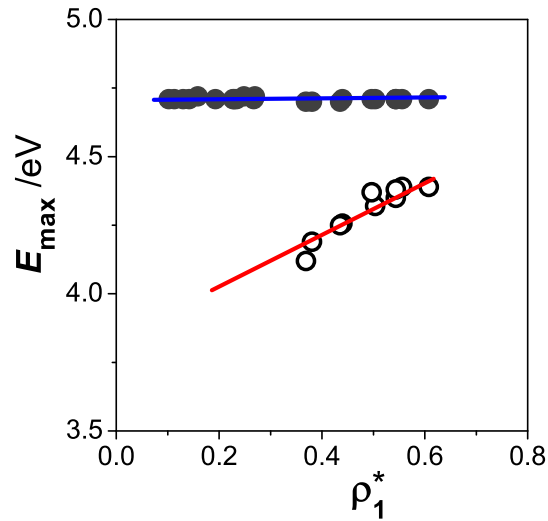


Figura 4.8: Dependencia con ρ_1^* de los máximos de absorción $E_{\max,L}$ (círculos vacíos) y $E_{\max,H}$ (círculos llenos) obtenidos por ajuste de los espectros con dos funciones gaussianas. La temperatura de trabajo fue 418 K.

ρ_1^* dentro del error experimental (~ 0.05 eV, incluido el error proveniente del ajuste) en el ámbito de densidades estudiado y que $E_{\max,L}$ se desplaza hacia el azul al aumentar ρ_1^* . Los anchos a media altura de las contribuciones L y H a la banda global de absorción UV fueron de alrededor de 0.5 a 0.6 eV y no presentaron ningún tipo de dependencia con la densidad.

Capítulo 5

Resultados Computacionales

En primera instancia se presentarán los resultados obtenidos a partir de simulaciones de dinámica molecular para los sistemas indicados en la sección 3.1 a saber: sistema 1 (iones K^+ y I^- disueltos en NH_3), sistema 2 (ion I^- disuelto en NH_3) y sistema 3 (ion K^+ disuelto en NH_3). Se realizaron estudios de especiación y se efectuó un análisis del cambio de las estructuras de solvatación en función de la densidad de NH_3 . En segunda instancia, se presentarán los resultados obtenidos a partir de los cálculos *ab initio* de estructura electrónica de las fotos seleccionadas a lo largo de las diferentes corridas de dinámica molecular. A partir de estos cálculos se obtuvieron, entre otras propiedades, los valores promedio de las energías de los máximos de absorción de las especies $[K^+I^-](sv)$ y $I^-(sv)$ para distintas ρ_1 , a $T \sim 420$ K. Estos resultados comprobaron que la asignación de especies realizada para las contribuciones L y H a la banda global de absorción UV experimental era correcta.

5.1 Dinámica molecular clásica

5.1.1 Especies presentes

Es sabido que el potencial intermolecular de NH_3 utilizado en este trabajo [51] subestima el valor de la constante dieléctrica [60] del fluido, por ejemplo a 298 K $\epsilon_D = 9.8$ frente al valor experimental de 18.2 (ver tabla 2.2). Sin embargo, éste permite representar correctamente la estructura molecular del NH_3 líquido [51, 60] y también fue utilizado con éxito para estudiar electrones solvatados en NH_3 supercrítico por Rodriguez *et al.* [74]. Por dicha razón, es de esperar que la información obtenida respecto a la proporción de especies en solución sea sólo de valor cualitativo o semicuantitativo, teniendo en cuenta que la cantidad relativa de iones libres respecto a la de pares iónicos se encontrará subestimada. Pese a esta limitación, resulta interesante observar cómo se ven influenciados los equilibrios de asociación iónica en solución al cambiar ρ_1 o T . La figura 5.1 muestra la evolución temporal de la distancia de separación catión–anión ($d_{\text{K}^+-\text{I}^-}$) obtenida para el sistema 1 en distintas condiciones de temperatura y densidad. Las líneas de trazos ubicadas a $d_{\text{K}^+-\text{I}^-} = 0.33$ nm y $d_{\text{K}^+-\text{I}^-} = 0.60$ nm denotan la formación de las especies $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})^1$ y $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-](\text{sv})$, respectivamente. Puede observarse que para las densidades estudiadas predominan los pares iónicos de contacto, y a medida que aumenta ρ_1 a T constante (o disminuye T a $\rho_1^* = 0.827$) se ven favorecidos los procesos de disociación iónica. En ambos casos, ya sea aumentando ρ_1 o disminuyendo T , la constante dieléctrica del medio aumenta por lo que los equilibrios de

¹La distancia interiónica $d_{\text{K}-\text{I}}$ en fase vapor es (0.308 ± 0.03) nm [75].

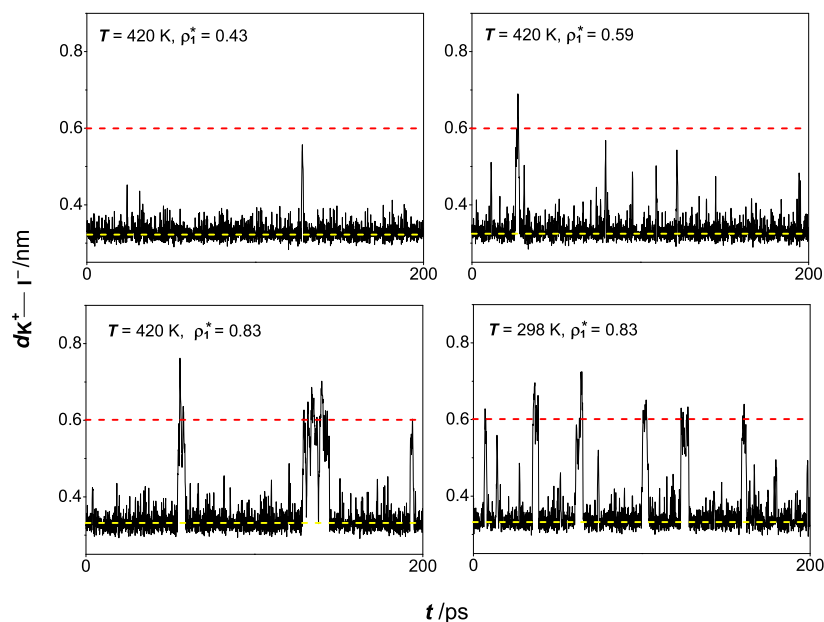


Figura 5.1: Evolución temporal de la distancia entre K^+ y I^- ($d_{K^+-I^-}$) para distintas condiciones termodinámicas. La línea de trazos ubicada en $d_{K^+-I^-} = 0.33$ nm denota la distancia interiónica media de la especie $[K^+I^-](sv)$ y la línea de trazos ubicada en $d_{K^+-I^-} = 0.60$ nm la de pares iónicos separados por solvente $[K^+(sv)I^-(sv)]$.

asociación se desplazan hacia la formación de iones libres.²

Para descartar posibles efectos de borde en las simulaciones de DM sobre la distribución de los valores de $d_{K^+-I^-}$ se repitieron algunos cálculos para cajas de mayor tamaño. La figura 5.2 muestra la evolución temporal de $d_{K^+-I^-}$ durante 400 ps para una simulación de DM correspondiente a un ion K^+ y un

²Según el modelo de continuo para electrolitos, la variable importante no es ϵ_D sino $\epsilon_D \cdot T$. Sin embargo, en general tanto ϵ_D como $\epsilon_D \cdot T$ se incrementan con la disminución de la temperatura, debido a la marcada dependencia de ϵ_D con T .

ion I^- en una caja de 1000 moléculas de NH_3 a $\rho_1^* = 0.83$ y $T = 298$ K. En este caso, el tamaño del lado de la caja cúbica resultó $L_c = 3.61$ nm, mucho mayor que para el caso de 214 moléculas de NH_3 empleada en las simulaciones del sistema 1 (ver sección 3.1) que, en las mismas condiciones de ρ_1 y T , fue de 2.17 nm. A pesar de ello, no se observaron diferencias en cuanto a la

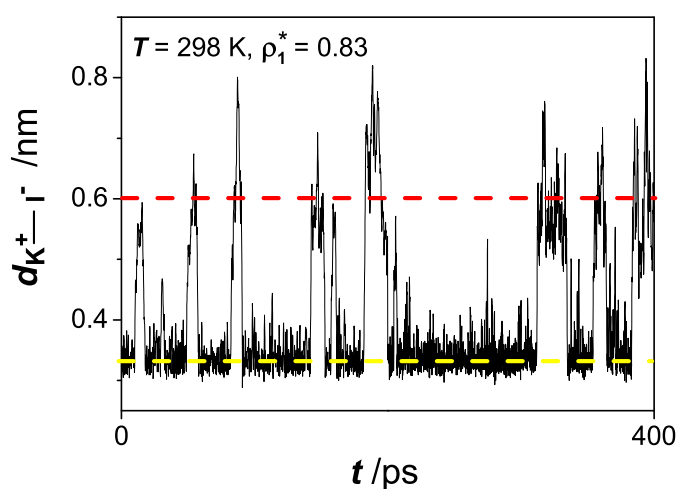


Figura 5.2: Evolución temporal de la distancia entre K^+ y I^- ($d_{K^+-I^-}$) para $\rho_1^* = 0.83$ y $T = 298$ K. La DM se realizó en una caja cúbica de 3.61 nm de lado.

distribución de los valores de $d_{K^+-I^-}$ obtenidos para la caja pequeña y la caja grande (comparar el panel inferior derecho de la figura 5.1 y la figura 5.2). Por esta razón, en adelante las simulaciones se efectuaron empleando cajas de 214 moléculas de NH_3 . En la figura 5.1.1 se muestra en forma de histograma la distribución de distancias entre K^+ y I^- obtenida a partir de los datos de la figura 5.2. Se puede observar un primer pico ubicado a $d_{K^+-I^-} \approx 0.33$ nm debido a la formación de la especie $[K^+I^-](sv)$ y un segundo pico a $d_{K^+-I^-} \approx 0.58$ nm correspondiente a la formación de la especie $[K^+(sv)I^-](sv)$. Se debe

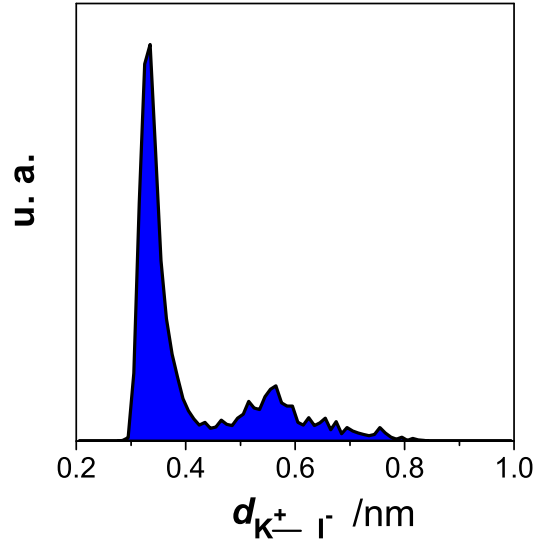


Figura 5.3: Histograma de poblaciones en función de d_{K+I-} para la simulación de 400 ps a $T = 298$ K y $\rho_1^* = 0.827$, que corresponde a la figura 5.2. u.a. \equiv unidades arbitrarias.

notar que no se observaron configuraciones en las que d_{K+I-} supere 0.85 nm a pesar de que $L_c/2 = 1.805$ nm. Por lo tanto, estos estudios de DM efectuados a lo largo de 400 ps no revelaron eventos que llevaran a la formación de iones libres; esto se debe probablemente, a la subestimación de ϵ_D que, como fue discutido, es propia del modelo de NH_3 empleado [60].

5.1.2 Funciones de distribución radial

La figura 5.4 muestra las funciones de distribución radial $g(r_{i-N})$ donde r_{i-N} corresponde a la distancia entre cada uno de los iones y el átomo de nitrógeno de las moléculas de NH_3 . Los valores de $g(r_{i-N})$ fueron obtenidos a partir de simulaciones de DM para cada uno de los iones solvatados independientemente

en $\text{NH}_3\text{-SC}$ a $T = 420$ K y $\rho_1^* = 0.426$ (sistema 2 y sistema 3, ver sección 3.1). Puede observarse que $g(r_{\text{K}^+-\text{N}})$ posee un primer pico mucho más estructurado

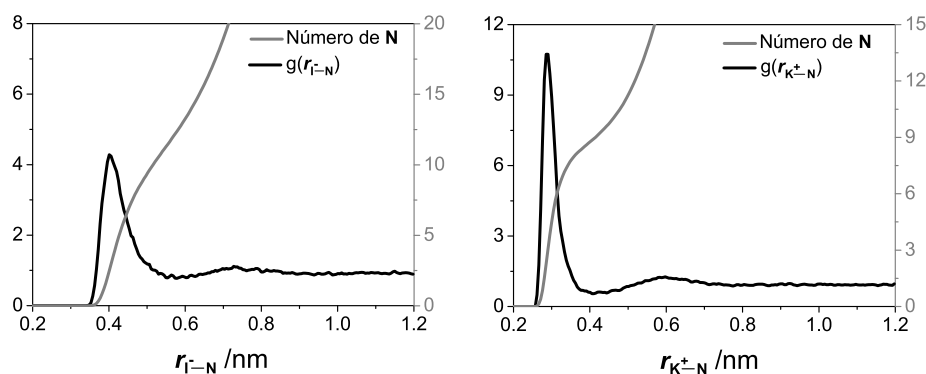


Figura 5.4: Funciones de distribución radial (eje izquierdo) para $\text{I}^- - \text{N}$ [$g(r_{\text{I}^--\text{N}})$] y $\text{K}^+ - \text{N}$ [$g(r_{\text{K}^+-\text{N}})$] y número de átomos de nitrógeno (eje derecho) en función de la distancia al centro de cada ión, para una simulación de DM a $T = 420$ K y $\rho_1^* = 0.426$.

que $g(r_{\text{I}^--\text{N}})$, lo que está de acuerdo con el hecho de que la magnitud de la energía de interacción del par $\text{K}^+ - \text{NH}_3$ es mucho mayor que para $\text{I}^- - \text{NH}_3$ (ver tabla 3.2). El primer mínimo para $g(r_{\text{K}^+-\text{N}})$ se encuentra aproximadamente en $r_{\text{K}^+-\text{N}} = 0.40$ nm para todas las densidades estudiadas, mientras que para $g(r_{\text{I}^--\text{N}})$ se ubica en $r_{\text{I}^--\text{N}} \sim 0.55$ nm. La línea gris de la figura 5.4 representa el número de átomos de nitrógeno que se encuentran a menores distancias que un dado valor $r_{\text{i}-\text{N}}$. Este número fue obtenido por integración de las funciones $g(r_{\text{i}-\text{N}})$. Puede observarse que el número de átomos de nitrógeno ubicados a distancias menores que la posición del primer mínimo, que puede asignarse como el número promedio de moléculas de NH_3 que forman parte de la primera esfera de solvatación de cada especie, es de 7.0 para $\text{K}^+(\text{sv})$ y de

11.2 para $I^-(sv)$, a $T = 420$ K y $\rho_1^* = 0.426$.

5.1.3 Primera esfera de solvatación

Las tabla 5.1 muestra el número promedio de moléculas de NH_3 ubicadas en la primera esfera de solvatación (N_N) de las especies $K^+(sv)$, $I^-(sv)$ y $[K^+I^-(sv)]$ a $T = 420$ K y diferentes densidades de NH_3 .³ El valor de N_N para la especie

Tabla 5.1: Primera esfera de solvatación. Número de primeros vecinos NH_3 alrededor de las especies $K^+(sv)$, $I^-(sv)$ y $[K^+I^-(sv)]$ a $T = 420$ K y diferentes ρ_1^* .

ρ_1^*	N_N para K^+	N_N para I^-	N_N para $[K^+I^-]$
0.007	4.3	0.3	4.2
0.071	6.0	7.1	10.3
0.236	–	9.1	13.4
0.426	7.0	11.2	16.1
0.591	–	12.8	18.3
0.827	8.0	15.4	21.2

$[K^+I^-](sv)$ ⁴, se obtuvo contando el número de moléculas de NH_3 que en promedio se encontraban a menos de 0.55 nm del ion I^- o a menos de 0.40 nm del ion K^+ a lo largo de las trayectorias de DM. Los valores 0.55 nm y 0.40 nm corresponden a los primeros mínimos de las funciones $g(r_{I^-N})$ y $g(r_{K^+N})$, respectivamente.

³Dichos valores se obtuvieron promediando 2000 fotos a lo largo de cada corrida de DM.

⁴Aquí N_N se obtuvo como promedio de aquellas fotos en donde $d_{K-I} < 0.40$ nm. El número de fotos fue mayor a 1500 en todos los casos.

5.2 Cálculos *ab initio*

Se presentarán aquí los resultados de los cálculos de estructura electrónica *ab initio* realizados sobre configuraciones seleccionadas a lo largo de las corridas de DM para las especies $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ y $\text{I}^-(\text{sv})$. Entre los métodos utilizados se empleó CIS, HF y MP2 (ver sección 3.2). Los cálculos HF y MP2, se realizaron empleando el procedimiento de Bradforth y Jungwirth [66] para lograr obtener información a cerca del primer estado electrónico excitado. Estos autores aproximaron el primer estado electrónico singlete excitado del sistema por el estado electrónico triplete de menor energía.

Para el soluto se empleó un conjunto de bases gaussianas (ver ecuación 3.23) aumentado con funciones muy difusas y el solvente se describió mediante una distribución de cargas puntuales (ver sección 3.3.2). A continuación se detallan los procedimientos de validación empleados para el cálculo y los resultados obtenidos.

5.2.1 Validación de las aproximaciones realizadas

Cálculo del primer estado electrónico excitado

El estado singlete excitado de menor energía para el ion I^- en clusters de H_2O fue descrito por Chen y Sheu [67] empleando cálculos HF. Estos autores lograron la convergencia de la función de onda del estado CTTS singlete de menor energía de *clusters* $[\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n]$ empleando funciones de onda de prueba “cercanas” a la del estado de interés. Sin embargo, estrictamente hablando, la solución de Hartree-Fock para un estado excitado singlete no es variacional (ver teorema variacional en la sección 3.2.1). En cambio, la solución de HF no restringida (UHF) para el estado triplete de menor energía es meto-

dológicamente correcta. Se ha considerado la posibilidad de describir el primer estado electrónico singlete excitado empleando para ello el estado electrónico triplete de menor energía, más accesible desde el punto de vista de cómputo ya que es el estado fundamental para esa multiplicidad de espín, y por ende su cálculo resulta directo. Esta aproximación resultó muy buena para el tipo de sistemas estudiados en el presente trabajo. El éxito de esta aproximación radica en que cuando el electrón $5p$ del ion I^- es excitado, éste alcanza un estado que se encuentra muy poco ligado al átomo de yodo germinal, por lo que tanto su energía como su distribución espacial se verán muy poco afectadas por un cambio de espín en la función de onda. De esta forma, se puede obtener información muy valiosa respecto a este tipo de estados excitados a partir de métodos de referencia única basados en la aproximación de HF, con un bajo costo computacional. Los cálculos de estructura electrónica realizados por CIS sobre configuraciones que poseen pares iónicos de contacto $[K^+I^-](sv)$ mostraron que la diferencia de energía entre el primer estado electrónico singlete excitado y el estado electrónico triplete de menor energía de este sistema fue ~ 0.3 eV para todas las densidades investigadas (incluso para $\rho_1 = 0$). Los mismos cálculos aplicados a la especie $I^-(sv)$ mostraron que la diferencia de energía entre el estado singlete excitado y el estado triplete depende de la densidad del medio, tomando valores desde ~ 0.3 eV para $\rho_1^* = 0.827$ hasta 0.0 eV para $\rho_1 = 0$.⁵ La figura 5.5 muestra los contornos de isodensidad de carga

⁵La diferencia de energía entre los estados singlete excitado y triplete tiende a 0 a medida que el e^- excitado se encuentra más cerca de alcanzar el continuo y se deslocaliza cada vez más. Al alcanzar un estado más deslocalizado, interactúa mucho menos con el carozo del átomo de yodo por lo que un cambio en el espín de la función de onda del estado excitado modifica aún menos su energía.

obtenidos por CIS a partir de la diferencia de densidades electrónicas entre el estado electrónico excitado y el fundamental, para una foto extraída de una trayectoria de DM para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ en $\text{NH}_3\text{-SC}$,⁶ a $\rho_1^* = 0.591$ y $T = 420$ K. En el panel (a) de la figura, el contorno de isodensidad de carga mostrado se obtuvo a partir de la diferencia de densidad electrónica entre el primer estado singlete excitado (obtenido por CIS) y el estado electrónico fundamental, mientras que en el panel (b), se obtuvo a partir de la diferencia de densidad electrónica entre el estado triplete de menor energía (obtenido por CIS) y el estado electrónico fundamental. Además de las consideraciones energéticas realizadas la comparación de ambos paneles de la figura 5.5 señala que el estado electrónico triplete de menor energía y el primer estado electrónico singlete excitado presentan distribuciones electrónicas espaciales muy similares. Las zona en gris claro de la figura 5.5 indica que la isodensidad de carga posee signo negativo y representa la distribución espacial del electrón en el estado excitado. La zona en gris oscuro indica que el signo del contorno de isodensidad de carga es positivo y representa el lugar desde el cual ha sido emitido el e^- al excitarse (nótese que esta región posee la forma de un orbital de tipo p).

De acuerdo con los resultados obtenidos se concluyó que el estado triplete de menor energía consiste en una buena aproximación para representar al primer estado electrónico singlete excitado en este tipo de sistemas.

La figura 5.6 (b) muestra un contorno para el orbital monoocupado de mayor energía del estado triplete (HOMO), que es otra manera de representar la distribución espacial del electrón excitado [67, 66]. Para efectuar una com-

⁶Por simplicidad se omitieron en la figura las moléculas de solvente que fueron consideradas en los cálculos como una distribución de cargas puntuales (ver sección 3.3.2).

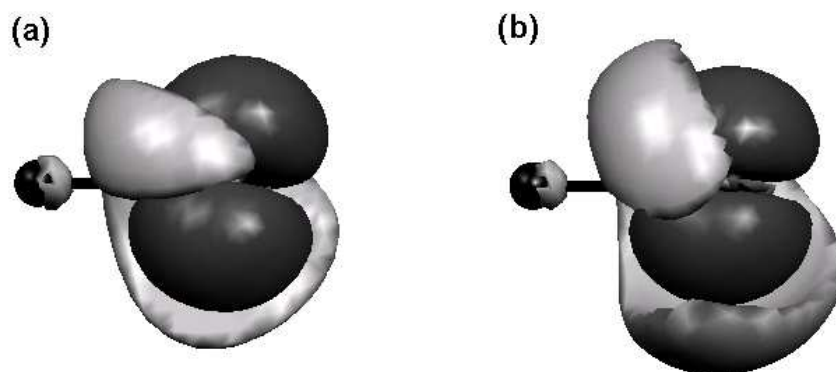


Figura 5.5: Ilustración de la distribución espacial del electron excitado en la especie $[K^+I^-](sv)$ a $\rho_1^* = 0.591$ y $T = 420$ K. (a) Contorno de isodensidad de carga para la diferencia de densidad electrónica entre el primer estado electrónico singlete excitado (obtenido por CIS) y el estado electrónico fundamental. (b) Contorno de isodensidad de carga para la diferencia de densidad electrónica entre el estado electrónico triplete de menor energía (obtenido por CIS) y estado electrónico fundamental. Gris oscuro: densidad de carga con signo (+). Gris claro: densidad de carga con signo (-).

paración, se agregó en la figura 5.6 (a) el contorno de isodensidad de carga negativa de la figura 5.5 (a). Puede observarse nuevamente la similitud que existe entre ambos tipos de descripciones del estado excitado del par iónico de contacto $[K^+I^-](sv)$. El mismo tipo de observaciones se obtuvieron para la especie $I^-(sv)$.

El campo solvente como una distribución de cargas puntuales

Todos los resultados de los cálculos *ab initio* mostrados a lo largo de este trabajo de tesis consideran al campo solvente como una distribución de cargas puntuales. La validez de esta aproximación se ha ensayado comparando estos

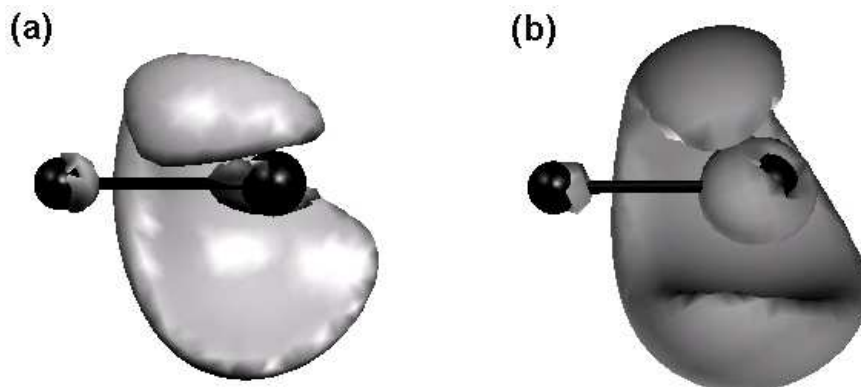


Figura 5.6: Ilustración de la distribución espacial del electron excitado en la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ a $\rho_1^* = 0.591$ y $T = 420$ K. (a) Contorno de isodensidad de carga negativa para la diferencia de densidad electrónica entre el primer estado electrónico singlete excitado (obtenido por CIS) y el estado electrónico fundamental. (b) Un contorno del orbital de mayor energía monoocupado del estado triplete obtenido por HF.

resultados con cálculos efectuados para algunas configuraciones en las que el soluto y las moléculas de NH_3 localizadas en la primera esfera de solvatación han sido descritas cuánticamente (ver sección 3.3.2). La figura 5.7 ilustra la distribución espacial del electrón excitado (HOMO del estado triplete obtenido por HF) para una dada configuración obtenida para la especie $\text{I}^-(\text{sv})$ en $\text{NH}_3\text{-SC}$, a $\rho_1^* = 0.236$ y $T = 420$ K. En el panel (a) las moléculas de NH_3 más próximas al soluto fueron consideradas cuánticas y al resto fue descrita como una distribución de cargas puntuales; por otro lado, en el panel (b) todas las moléculas de solvente fueron descritas como una distribución de cargas puntuales. Si se comparan ambas representaciones puede observarse que la

⁶Para la descripción cuántica de las moléculas de NH_3 se empleó el conjunto de bases 6-31++G*.

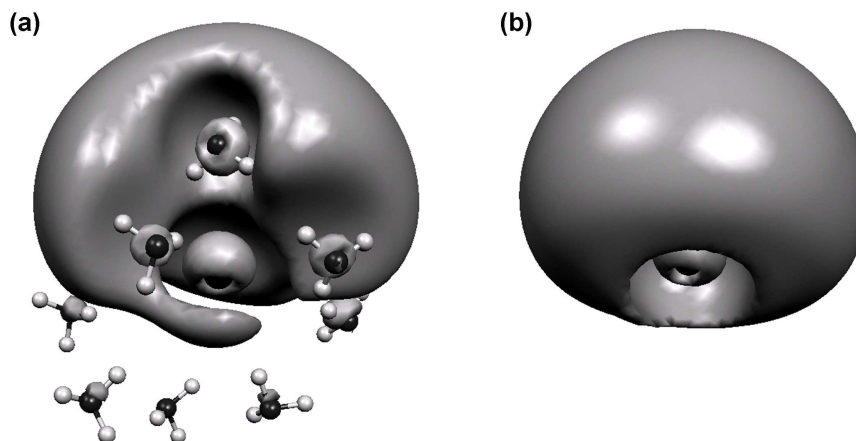


Figura 5.7: Ilustración de la distribución espacial del electron excitado CTTS para la especie $I^-(sv)$ en NH_3-SC a $\rho_1^* = 0.236$ y $T = 420$ K. Se representa un contorno del orbital HOMO del estado triplete obtenido por HF. (a) Las moléculas de NH_3 de la primera esfera de solvatación fueron descritas cuánticamente y el resto de ellas como una distribución de cargas puntuales. (b) Todas las moléculas de solvente se fueron descritas como una distribución de cargas puntuales.

distribución espacial del e^- excitado dada en (a) es similar a la de (b), aunque la primera presenta concavidades alrededor de las moléculas de solvente. Esto es una consecuencia del efecto de exclusión de Pauli que se manifiesta como una repulsión entre el e^- excitado y los electrones de las moléculas de solvente. La diferencia entre los valores de la energía de excitación vertical (E_{max}) y de la energía de desprendimiento electrónico vertical (EDV) entre ambas formas de representar al solvente resultó menor que 0.2 eV en todas las fotos calculadas para las especies $[K^+I^-(sv)]$ y $I^-(sv)$ a diferentes densidades. En cuanto al costo computacional, el cálculo del estado triplete para una foto de la especie

$[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ en $\text{NH}_3\text{-SC}$ a $\rho_1^* = 0.591^7$ pasa del orden de unos pocos segundos, cuando el solvente se describe como una distribución de cargas puntuales, a unos 3 días cuando la primera esfera de solvatación se describe cuánticamente en un cálculo de HF⁸.

5.2.2 Transiciones electrónicas

Energía promedio de excitación vertical. El valor de E_{max} se obtuvo promediando el valor calculado para 100 fotos seleccionadas aleatoriamente para las especies $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ y $\text{I}^-(\text{sv})$ a partir de simulaciones de dinámica molecular efectuadas a $T = 420$ K y diferentes ρ_1 , de acuerdo a lo especificado en el capítulo de metodología computacional. En cálculos de referencia única, como ser Hartree-Fock o MP2 (*post*-HF), la energía de excitación vertical se calculó como la diferencia entre el estado triplete de menor energía y el estado fundamental singlete. En los casos donde se utilizó el método CIS, el valor de E_{max} se obtuvo como la diferencia entre el primer estado electrónico singlete excitado y el estado electrónico fundamental.

Energía promedio de desprendimiento electrónico vertical. Los valores de la energía de desprendimiento electrónico vertical desde el estado fundamental EDV se obtuvieron por HF y MP2 como la diferencia de energía entre el estado generado removiendo un e^- (estado doblete para ambos sistemas) y el estado singlete fundamental, y promediando este valor para 100 fotos ob-

⁷El número de moléculas de NH_3 en la primera esfera de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ a $T = 420$ K y $\rho_1^* = 0.236$ es aproximadamente 18.

⁸Empleando un procesador Intel con tecnología HT de 3.0 GHz en una computadora con 1 GB de memoria RAM.

tenidas a partir de las corridas de DM para cada valor de ρ_1 , a $T = 420$ K. La energía promedio de desprendimiento electrónico vertical desde el estado excitado se calculó como $EDV^* = EDV - E_{\max}$ (ver figura 5.8).

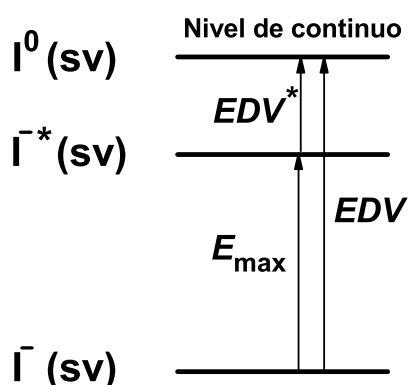


Figura 5.8: Esquema genérico de los niveles de energía electrónica de interés de la especie $I^-(sv)$. Se esquematiza el nivel fundamental, el primer nivel electrónico excitado y el nivel de desprendimiento electrónico. Las transiciones son verticales (a coordenada nuclear fija).

La tabla 5.2 muestra los resultados obtenidos para los valores de E_{\max} y EDV para las especies $[K^+I^-](sv)$ y $I^-(sv)$ a $T = 420$ K y diferentes ρ_1^* . Debe observarse que todos los métodos muestran la misma tendencia para E_{\max} y EDV en función de la densidad de NH_3 . Los valores de E_{\max} obtenidos para una dada especie difieren en un valor de energía aproximadamente constante al comparar un método con otro; se incrementan de 0.4-0.5 eV al pasar de HF a MP2 y otros 0.4-0.5 eV al pasar de MP2 a CIS. Para el caso de EDV la diferencia de los valores obtenidos empleando los distintos métodos de cálculo es de 0.5-0.6 eV, aumentando al pasar de HF a MP2. Sin embargo, puede observarse que la diferencia de energías al cambiar del sistema $I^-(sv)$ a $[K^+I^-](sv)$ es prácticamente independiente de la metodología de cálculo utilizada y disminuye al aumentar ρ_1^* .

Tabla 5.2: Propiedades energéticas obtenidas para las especies $I^-(sv)$ y $[K^+I^-](sv)$ en NH_3-SC , a $T = 420$ K y diferentes ρ_1^* . Los valores en el vacío corresponden las especies aisladas I^- y $[K^+I^-]$. Métodos empleados: HF, MP2 y CIS. E_{max} : energía de excitación vertical. EDV : energía de desprendimiento electrónico vertical desde el estado fundamental.

ρ_1^*	$I^-(sv)$					$[K^+I^-](sv)$				
	E_{max} /eV			EDV /eV		E_{max} /eV			EDV /eV	
	HF	MP2	CIS	HF	MP2	HF	MP2	CIS	HF	MP2
en vacío	2.47	3.04	3.4	2.42	3.01	3.13	3.55	4.15	6.70	7.28
0.007	2.53	3.11	3.49	2.53	3.11	3.97	4.38	4.91	6.58	7.14
0.071	3.56	4.07	4.45	3.66	4.22	4.43	4.81	5.32	6.73	7.28
0.236	3.79	4.26	4.68	4.01	4.57	4.52	4.89	5.41	6.76	7.32
0.426	4.06	4.48	4.94	4.32	4.88	4.68	5.02	5.57	6.86	7.41
0.591	4.27	4.66	5.15	4.56	5.11	4.84	5.16	5.72	7.02	7.57
0.827	4.53	4.88	5.39	4.86	5.41	4.99	5.28	5.87	7.08	7.63

5.2.3 Espectros de absorción

A partir de cálculos MP2. La figura 5.9 muestra espectros de absorción típicos calculados para las especies $I^-(sv)$ y $[K^+I^-](sv)$ disueltas en NH_3-SC a $\rho_1^* = 0.591$ y $T = 420$ K. Cada espectro fue obtenido como un histograma generado a partir de cálculos MP2 sobre 100 fotos de simulación de DM. Puede observarse que los mismos poseen forma gaussiana⁹ y tienen un ancho a media altura característico de transiciones del tipo CTTS (de unos 0.5-0.6 eV). Tanto los anchos espectrales como la posición relativa de los máximos de absorción están en buen acuerdo con las observaciones experimentales (ver sección 4.2.2).

⁹Por lo que los valores medios son buenos estimadores de los máximos respectivos.

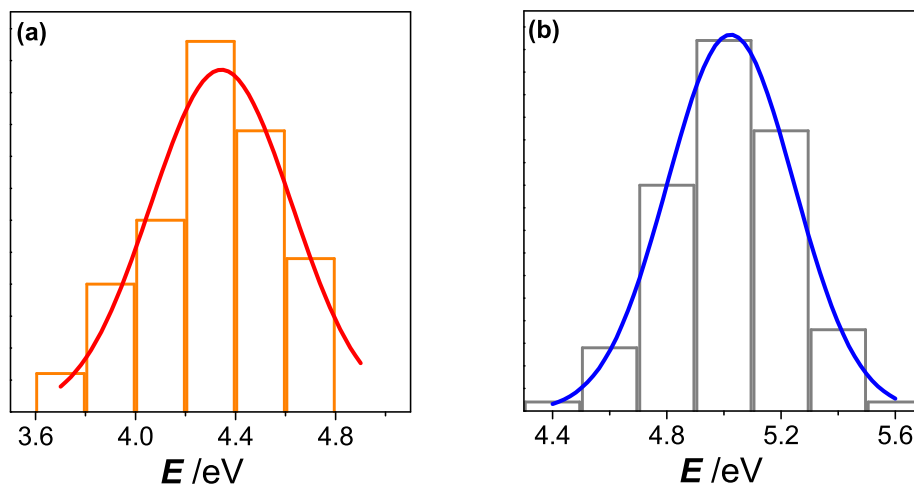


Figura 5.9: Espectros electrónicos (histogramas) de excitación vertical obtenidos por cálculos MP2 sobre un centenar de fotos seleccionadas a lo largo de trayectorias de simulación de DM efectuadas a $\rho_1^* = 0.591$ y $T = 420$ K. Las líneas llenas corresponden al ajuste gaussiano de los histogramas.

A partir de cálculos CIS. Los espectros mostrados en la figura 5.9 representan la transición electrónica de menor energía. En dichos histogramas todas las transiciones calculadas poseen el mismo peso, lo que equivale a considerarlas igualmente intensas. El cálculo CIS implementado en *Gaussian98* [53] brinda información sobre las distintas transiciones electrónicas que contribuyen a una banda determinada y además permite obtener la fuerza del oscilador (intensidad) asociada a cada transición. La figura 5.10 muestra el espectro de absorción obtenido por este método para la especie $I^-(sv)$ en NH_3-SC a $T = 420$ K y $\rho_1^* = 0.591$. El espectro se obtuvo de la misma forma que los espectros de la figura 5.9, pero aquí cada transición encontrada fue pesada por su

intensidad respectiva. Nuestros cálculos CIS muestran un grupo de tres exci-

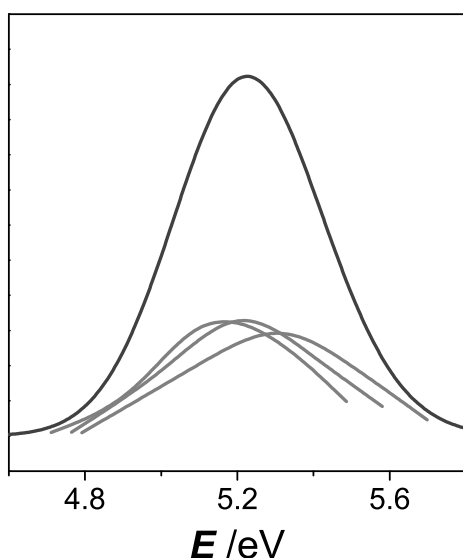


Figura 5.10: Espectro electrónico de excitación vertical obtenido por CIS para la especie $I^-(sv)$ en NH_3-SC a $T = 420$ K y $\rho_1^* = 0.591$. La línea oscura se obtuvo sumando las tres contribuciones *quasi*-degeneradas (líneas grises).

taciones que parten desde cada uno de los orbitales $5p$ *quasi*-degenerados de la especie $I^-(sv)$ hacia un único orbital CTTS, que es mayoritariamente una mezcla de funciones de base con carácter s y p . Esto también fue observado por Bradforth y Jungwirth [66] para la especie I^- disuelta en agua.

5.2.4 Cálculo de intensidades de las bandas de absorción

5.2.5 Fuerza del oscilador

La fuerza del oscilador f_{ge} para una dada transición electrónica entre dos estados dados (g y e) es una medida de la intensidad de la banda espectral o de la probabilidad de que dicha transición ocurra. Teóricamente, f_{ge} es proporcional al cuadrado del momento de transición y a la diferencia de energía entre los

estados electrónicos involucrados [78, 79]:

$$f_{ge} \sim |\vec{\mu}_{ge}|^2 \cdot \Delta E_{ge} \quad (5.1)$$

El momento dipolar eléctrico de transición proviene de considerar la interacción de una onda electromagnética con la materia y está definido en forma general por [78, 80]:

$$\vec{\mu}_{ge} = \langle \Psi_e | - \sum_i e \cdot \vec{r}_i | \Psi_g \rangle \quad (5.2)$$

donde \vec{r}_i es el vector posición del i -ésimo electrón y e la carga del mismo. Las funciones de onda que describen al estado electrónico de partida y al de llegada se representan respectivamente por Ψ_g y Ψ_e .

Aunque los cálculos realizados con HF y MP2 proveen un único estado electrónico excitado de transferencia de carga, aproximado en este trabajo por el estado triplete de menor energía, el cálculo realizado por CIS nos permite obtener además información de los valores de energía y fuerza de oscilador de otras posibles transiciones que pueden contribuir a una banda de absorción determinada.

El valor de $|\vec{\mu}_{ge}|^2$ depende del tipo de simetría de la función de onda que describe a cada estado electrónico, como así también de la proximidad espacial entre las mismas. El método CIS emplea funciones de configuración monoexcitadas (ver sección 3.2.3) por lo que el momento de transición puede escribirse, por ejemplo, para el electrón (1) que se transfiere desde el orbital $5p_x$ del ion I^- al orbital excitado CTTS como [5]:

$$\vec{\mu} \sim \langle \phi_{\text{CTTS}}(1) | \vec{r}(1) | \phi_{p_x}(1) \rangle \quad (5.3)$$

donde ϕ_{p_x} es el espín-orbital $5p_x$ ¹⁰ y ϕ_{CTTS} es la función espín-orbital CTTS

¹⁰Es una combinación lineal de funciones gaussianas como la que refiere la ecuación 3.23.

que es una combinación lineal de espines-orbitales virtuales. La tabla 5.3 muestra los resultados obtenidos para la fuerza del oscilador que presentan las bandas de absorción obtenidas por CIS para las especies $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ y $\text{I}^-(\text{sv})$, en función de ρ_1^* .

Tabla 5.3: Fuerzas del oscilador obtenidas a partir de cálculos CIS para las especies $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ y $\text{I}^-(\text{sv})$ en NH_3 a $T = 420 \text{ K}$, en función ρ_1^* . f_{sub} es la fuerza del oscilador de la subbanda de menor energía (ver figura 5.10) y f es la fuerza del oscilador de la banda de absorción (donde se consideraron las 3 contribuciones mostradas en la figura 5.10).

ρ_1^*	$\text{I}^-(\text{sv})$		$[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$	
	f_{sub}	f	f_{sub}	f
en vacío	0.000	0.000	0.0302	—
0.007	0.003	0.006	0.071	—
0.071	0.030	0.090	0.101	0.287
0.236	0.060	0.180	0.107	0.304
0.426	0.088	0.264	0.121	0.345
0.591	0.107	0.320	0.136	0.387
0.827	0.120	0.360	0.146	0.416

Experimentalmente, f se determina por integración de la banda de absorción de acuerdo con [79]:

$$f = \frac{k}{n_m} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (5.4)$$

donde $\epsilon(\bar{\nu})$ es la absortividad molar en el número de onda $\bar{\nu}$, n_m es el índice de refracción del medio y $k = 4.32 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1}$ (si ϵ se expresa en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). En base a esta definición, la fuerza del oscilador es una cantidad adimensional.

Fuerza del oscilador a partir de las bandas de absorción UV experimentales. El valor experimental del coeficiente de absorptividad molar para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ en el ámbito de densidades reducidas de 0.23 a 0.55 es del orden de $700 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ y el ancho a media altura es de $\sim 0.5 \text{ eV}$ (lo que equivale en número de onda a $\sim 4 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$). La fuerza del oscilador experimental puede estimarse a partir de la ecuación 5.4, que para una banda gaussiana se puede expresar como:

$$f = \frac{k}{n_m} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \sim \frac{k}{n_m} \epsilon_{\text{max}} \cdot \Delta\bar{\nu} \quad (5.5)$$

donde ϵ_{max} es el valor de la absorptividad molar en el máximo de absorción y $\Delta\bar{\nu}$ es el ancho del espectro a media altura en las unidades adecuadas. El valor experimental de la fuerza del oscilador (aproximando $n_m = 1$) para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ es:

$$f \sim 4.3 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot (700 \times 2 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \times 4 \times 10^5 \text{ m}^{-1} = 0.24 \quad (5.6)$$

El factor 2 que multiplica a ϵ_{max} debe tenerse en cuenta debido a que experimentalmente la banda CTTS está desdoblada en dos por el acoplamiento espín-órbita del átomo de yodo (0.94 eV), lo que da lugar a los términos espectroscópicos ${}^2\text{P}_{1/2}$, ${}^2\text{P}_{3/2}$. Los valores de ϵ_{max} medidos experimentalmente corresponden al término ${}^2\text{P}_{3/2}$.

Para el caso de la especie $\text{I}^-(\text{sv})$, el valor experimental promedio de f^{11} en el ámbito de $\rho_1^* \sim 0.43 - 0.55$ es aproximadamente de 0.37, mientras que el obtenido a partir de cálculos es ~ 0.27 .

A pesar de las limitaciones de los cálculos y de que la estimación experimental de la fuerza del oscilador para ambas especies sólo es de validez semi-

¹¹En realidad de la banda-L, donde también hay contribución de la especie $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-](\text{sv})$.

cuantitativa [80], los valores experimentales y teóricos presentan un acuerdo razonable.

Capítulo 6

Discusión y Conclusiones

6.1 Bandas L y H en el espectro UV

La primera pregunta que surge del análisis de los espectros experimentales de absorción UV es: ¿por qué se observa únicamente dos contribuciones a la banda de absorción, cuando potencialmente hay tres posibles especies capaces de absorber luz: $[K^+I^-](sv)$, $[K^+(sv)I^-](sv)$ y $I^-(sv)$? Para contestar esta pregunta se realizaron corridas de DM para el sistema 1 (ver sección 3.1) a $T = 420$ K y $\rho_1^* = 0.591$ imponiendo una restricción en la distancia de separación de los iones K^+ y I^- ($d_{K^+-I^-}$). Luego, empleando un conjunto de 100 fotos seleccionadas al azar a lo largo de cada simulación, se calculó la energía de excitación vertical a nivel MP2 para cada valor de $d_{K^+-I^-}$. La figura 6.1 muestra el valor de E_{\max} en función de $d_{K^+-I^-}$. Puede observarse que el valor de E_{\max} para $d_{K^+-I^-} = 0.33 \text{ nm}^1$ coincide con el valor de E_{\max} hallado para el par iónico de contacto $[K^+I^-](sv)$ en las mismas condiciones termodinámicas. Por otro lado,

¹Corresponde al valor encontrado para la distancia media de separación de los iones en el par de contacto $[K^+I^-](sv)$ (ver figura 5.1 en Resultados Computacionales.)

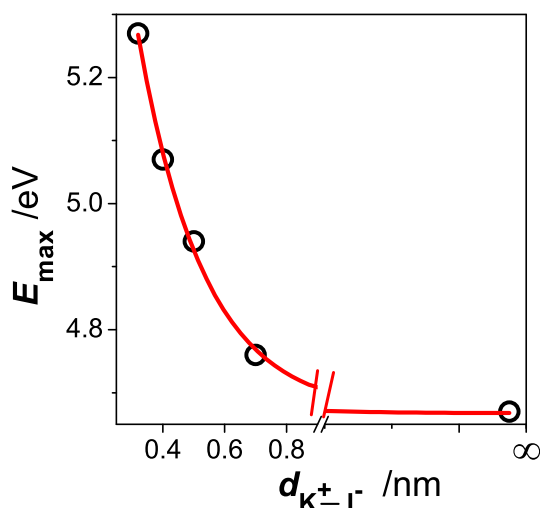


Figura 6.1: E_{\max} en función de la distancia interiónica $d_{K^+-I^-}$ a $T = 420$ K y $\rho_1^* = 0.591$. Calculados por MP2.

se puede observar que el valor de E_{\max} cuando $d_{K^+-I^-} = 0.60$ nm, distancia interiónica correspondiente a la especie $[K^+(sv)I^-](sv)$ (ver figura 5.1), es muy similar al calculado para $I^-(sv)$. Dicho resultado muestra que el método empleado para ajustar los espectros experimentales de absorción UV usando dos funciones gaussianas es satisfactorio y que la absorción debida a las especies $[K^+(sv)I^-](sv)$ y $I^-(sv)$ puede asignarse a una única banda (banda-L). Esta observación señala que cuando el catión se encuentra por fuera de la esfera de solvatación del anión, como en la especie $[K^+(sv)I^-](sv)$, la presencia de la carga positiva estabiliza de forma similar los estados fundamental y excitado de $I^-(sv)$. El estado excitado de la especie $[K^+(sv)I^-](sv)$ puede verse entonces como un estado CTTS modificado en parte por la presencia de $K^+(sv)$. Por otro lado, es lógico pensar que la presencia de moléculas de solvente entre los iones en la especie $[K^+(sv)I^-](sv)$ impide la transferencia electrónica hacia el catión durante el proceso de fotoexcitación, estableciéndose una diferencia con el mecanismo observado en fase vapor. Esta hipótesis de desactivación del

camino de TCI, basada en el alejamiento de los iones del par, fue presentada por Jouvét y colaboradores [26] a partir de los resultados espectroscópicos obtenidos en *clusters* $[\text{Na}^+\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n]$ y $[\text{Na}^+\text{I}^-(\text{NH}_3)_n]$.

Esta dificultad que presenta la espectroscopía de absorción UV-Vis para lograr discernir entre las especies $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-(\text{sv})]$ y $\text{I}^-(\text{sv})$, puede haber sido el motivo que generó antiguas inconsistencias entre los resultados obtenidos mediante esta técnica y los obtenidos de medidas de conductividad [4]. A diferencia de lo advertido con el método espectroscópico, la técnica conductimétrica permite cuantificar separadamente los iones libres de aquellas especies que forman pares iónicos debido a que presentan contribuciones al transporte de carga muy diferentes [76].

6.2 La densidad. Variable termodinámica del comportamiento espectral

Está bien establecido que la banda CTTS de I^- y de otros aniones disueltos en solventes líquidos polares se corre al rojo al aumentar la temperatura [4].² La dependencia lineal observada para E_{max} en función de T hizo que la temperatura se convirtiera en la variable termodinámica de interés en los procesos de transferencia de carga al solvente. Este hecho no se corresponde con lo hallado al estudiar procesos de solvatación en fluidos supercríticos donde se ha comprobado que la variable fundamental es la densidad de moléculas de solvente y no T , que juega un papel secundario [50, 71]. Todas las medidas espectroscópicas de transiciones CTTS llevadas a cabo por otros autores [4] en

²Y se corre en hacia el azul por aumentos de presión.

solventes líquidos polares, como por ejemplo NH_3 líquido, se realizaron en una zona muy alejada del punto crítico, donde la dependencia de la densidad con la temperatura presenta un comportamiento lineal: $(\partial\rho_1/\partial T)_\sigma \sim \text{constante}$. Esta característica de los líquidos puede observarse en el inserto de la figura 4.4. En este trabajo pudimos desacoplar los efectos debidos a T de los debidos a ρ_1 efectuando mediciones a temperatura constante en la región supercrítica del fluido. La figura 6.2 muestra la dependencia de los valores de E_{max} obtenidos por otros autores [48, 49] junto con los valores de $E_{\text{max,L}}$ obtenidos en este trabajo, en función de la densidad reducida de NH_3 . En la figura se incluyeron los valores obtenidos en condiciones supercríticas a $T \sim 420$ K. Se observa

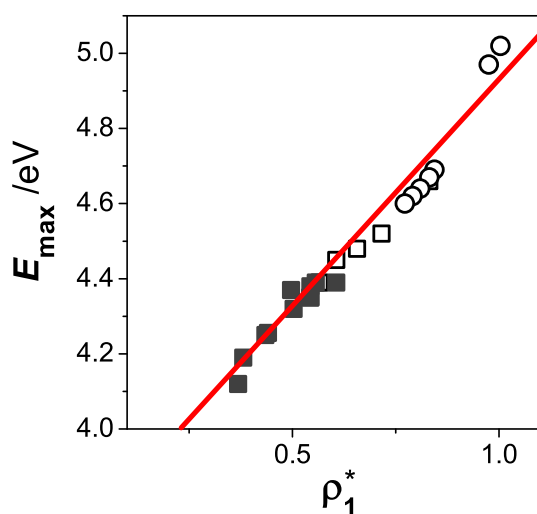


Figura 6.2: Dependencia de E_{max} con ρ_1^* . Círculos, otros autores (máximo global); cuadrados vacíos, $E_{\text{max,L}}$ de este trabajo en condiciones subcríticas; cuadrados llenos, $E_{\text{max,L}}$ de este trabajo en condiciones supercríticas a $T \sim 420$ K.

un comportamiento lineal de los valores E_{max} y $E_{\text{max,L}}$ con ρ_1 , que aún se extiende a lo largo de las medidas realizadas en condiciones supercríticas donde la temperatura se mantuvo constante. Esto establece que la variable termodinámica que gobierna el comportamiento espectral de las bandas CTTS no es la *temperatura* sino la *densidad* de moléculas de solvente.

6.3 Dependencia del máximo de absorción con ρ_1

La figura 6.3 muestra la dependencia de los máximos de absorción de las bandas de transferencia electrónica del par iónico de contacto $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ y de $\text{I}^-(\text{sv})$ ³ en función de la densidad reducida de NH_3 a $T \sim 420$ K. En el pa-

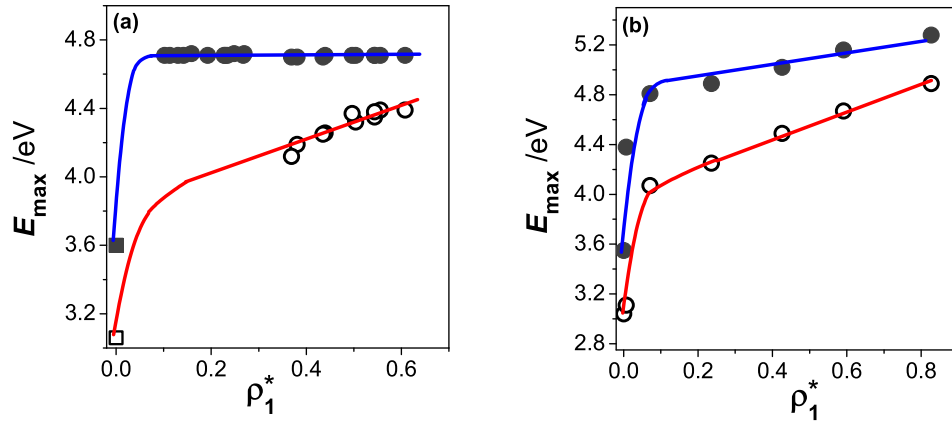


Figura 6.3: Dependencia de los máximos de absorción con ρ_1^* , a $T \sim 420$ K. (a) Experimental. Símbolos llenos, E_{\max} de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$; símbolos vacíos, E_{\max} de la especie $\text{I}^-(\text{sv})$. Los círculos corresponden a las determinaciones realizadas en el presente trabajo y los cuadrados indican el comportamiento límite de las especies aisladas (medidas realizadas en fase vapor, referencias [31, 68]). (b) Cálculos MP2. Círculos llenos, E_{\max} de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$; círculos vacíos, E_{\max} de la especie $\text{I}^-(\text{sv})$.

³Como ya se discutió anteriormente, las especies $\text{I}^-(\text{sv})$ y $[\text{K}^+(\text{sv})\text{I}^-](\text{sv})$ no pueden distinguirse por espectroscopía de absorción, por lo que de ahora en más se hablará de $\text{I}^-(\text{sv})$.

nel (a) de la figura 6.3 se muestran los valores experimentales para $E_{\max,L}$ y $E_{\max,H}$ obtenidos a partir de la descomposición de los espectros de absorción en dos contribuciones gaussianas. En el mismo gráfico se incluyeron los valores experimentales para ambas especies en fase vapor ($\rho_1 = 0$) obtenidos de las referencias [31, 68]. Por otro lado, en el panel (b) de la misma figura se muestran los valores calculados por MP2 para las especies $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ y $\text{I}^-(\text{sv})$ (ver tabla 5.2). Puede observarse una buena concordancia de la tendencia observada en las curvas experimentales y aquellas obtenidas a partir de simulaciones de DM y cálculos *ab initio*. Se ve claramente que para $\rho_1^* > 0.07$ la transición electrónica de la especie $\text{I}^-(\text{sv})$ se corre al azul al aumentar ρ_1 de forma más pronunciada que para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$. Aunque los valores de E_{\max} calculados para $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ presentan un corrimiento hacia el azul al aumentar ρ_1 , dicha tendencia no se observa en las mediciones dentro del error experimental (~ 0.05 eV). Comenzaremos por fundamentar la dependencia observada para la energía del máximo de la banda CTTS de $\text{I}^-(\text{sv})$ en función de ρ_1 .

6.3.1 Corrimiento de la banda CTTS de $\text{I}^-(\text{sv})$ en función de ρ_1

El efecto observado del corrimiento al azul de la banda CTTS de $\text{I}^-(\text{sv})$ provocado por el aumento de la densidad de NH_3 puede analizarse dividiendo la interacción con el solvente en dos contribuciones: (i) contribución a nivel de primeros vecinos, o de corto alcance, y (ii) contribución del solvente a largo alcance.

Efecto del solvente. Contribución de corto alcance. Para desarrollar este punto debemos considerar separadamente el efecto que causan las

moléculas de NH_3 más próximas al ion I^- . Para ello se analizará cómo se modifica el número de primeros vecinos NH_3 (N_N) alrededor del ion I^- en función de ρ_1 . La figura 6.4 muestra la dependencia de N_N con ρ_1^* obtenida a partir de los resultados de DM a $T = 420$ K (ver tabla 5.1). Partiendo de $\rho_1 = 0$,

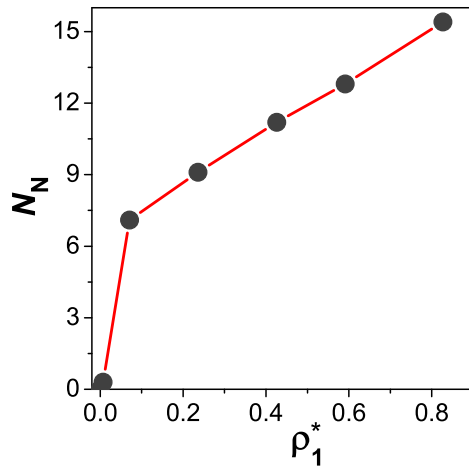


Figura 6.4: Número de primeros vecinos NH_3 (N_N) alrededor del ion I^- en función de ρ_1^* a $T = 420$ K, obtenidos a partir de simulaciones de DM.

el valor de N_N se incrementa, primero bruscamente hasta alcanzar un valor de 7.1 a $\rho_1^* = 0.071$, y luego menos pronunciadamente con una funcionalidad lineal con la densidad, alcanzando N_N un valor de 15.4 a $\rho_1^* = 0.827$.

Con el objeto de relacionar la estructura del entorno de solvatación con las propiedades fotofísicas de la especie $\text{I}^-(\text{sv})$ nos detendremos en la figura 6.5, donde se compara la variación de E_{\max} y N_N en función de la densidad. Aquí los valores de E_{\max} y de N_N de las figuras 6.3 y 6.4, fueron reescalados de acuerdo a:

$$\text{nuevo Valor}(\rho_1^*) = [\text{Valor}(\rho_1^*) - \text{Valor}(\rho_1^* = 0)] \cdot C \quad (6.1)$$

donde C es una constante arbitraria. Puede verse en la figura que la funcionalidad con ρ_1^* que exhiben E_{\max} y N_N es cualitativamente idéntica, por lo que

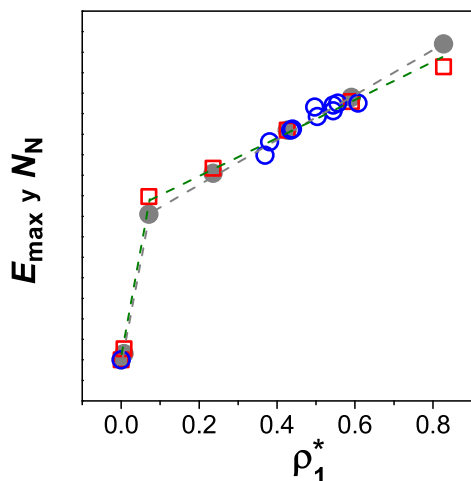


Figura 6.5: Análisis comparativo de la funcionalidad con ρ_1^* de E_{\max} y N_N de la especie $\text{I}^-(\text{sv})$. Los valores fueron reescalados de acuerdo con la ecuación 6.1. Círculos llenos, N_N ; círculos vacíos, E_{\max} obtenido experimentalmente; cuadrados vacíos, E_{\max} obtenido a partir de cálculos MP2. Las líneas de trazos son orientativas.

puede inferirse que el corrimiento al azul de la energía del máximo de absorción de la especie $\text{I}^-(\text{sv})$ se debe mayormente a la contribución de corto alcance del proceso de solvatación. Resulta razonable pensar que, a medida que aumenta N_N el estado electrónico fundamental de la especie $\text{I}^-(\text{sv})$ se estabiliza en mayor medida que el estado excitado CTTS ya que, por tratarse de una transición vertical, las moléculas de solvate se encuentran en la configuración que había establecido el campo de fuerzas del anión antes de la fotoexcitación. Este fenómeno de corrimiento hacia el azul de las bandas CTTS al incrementarse el número de moléculas de solvate cercanas a la especie donora ya había sido observado experimentalmente y a partir de cálculos en *clusters* $[\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n]$ y $[\text{I}^-(\text{NH}_3)_n]$ [13, 14, 67]. Estos sistemas de tamaño restringido brindan información importante a cerca del fenómeno de solvatación, ya que sólo exhiben su manifestación de corto alcance.

Para analizar el efecto de la solvatación a mayor alcance sobre los corrimientos de los máximos de absorción se rehicieron, en el presente trabajo, los cálculos de estructura electrónica mostrados en la tabla 5.2 considerando

esta vez únicamente las moléculas de NH_3 ubicadas en la primera esfera de solvatación.⁴ Los resultados obtenidos para las especies $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ y $\text{I}^-(\text{sv})$ se muestran en la tabla 6.1 donde ahora E'_{\max} corresponde a la energía del máximo del máximo de absorción y EDV' a la energía de desprendimiento electrónico vertical, cuando el efecto del solvente se restringe a los primeros vecinos. De la comparación de las tablas 5.2 y 6.1 puede notarse una diferencia

Tabla 6.1: Valores calculados de E'_{\max} y EDV' para las especies $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv}, \text{primeros vecinos})$ y $\text{I}^-(\text{sv}, \text{primeros vecinos})$ en $\text{NH}_3\text{-SC}$. Se considera sólo la primer esfera de solvatación, como una distribución de cargas puntuales.

ρ_1^*	$\text{I}^-(\text{sv})$					$[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$				
	E'_{\max} / eV			EDV' / eV		E'_{\max} / eV			EDV' / eV	
	HF	MP2	CIS	HF	MP2	HF	MP2	CIS	HF	MP2
en vacío	2.47	3.04	3.4	2.42	3.01	3.13	3.55	4.15	6.70	7.28
0.071	3.33	3.89	4.24	3.33	3.89	4.36	4.76	5.26	6.70	7.26
0.236	3.37	3.93	4.28	3.37	3.93	4.39	4.79	5.29	6.75	7.30
0.426	3.56	4.11	4.45	3.56	4.11	4.51	4.91	5.41	6.86	7.42
0.591	3.75	4.30	4.63	3.75	4.30	4.63	5.02	5.53	6.94	7.49
0.827	3.94	4.48	4.81	3.94	4.49	4.75	5.13	5.64	7.04	7.59

(') indica que el efecto del solvente se restringe a la contribución de los primeros vecinos (corto alcance).

entre los valores de E_{\max} y E'_{\max} , como así también entre los valores de EDV y EDV' , para la especie $\text{I}^-(\text{sv})$. De esto se desprende por ejemplo, que apro-

⁴Las moléculas de NH_3 fueron descriptas como una distribución de cargas puntuales.

ximadamente el 80 %⁵ del efecto del solvente sobre E_{\max} de la especie $I^-(sv)$ se debe a las moléculas de NH_3 más próximas a la especie donora.

Efecto del solvente. Contribución de largo alcance. Puede observarse en la tabla 6.1 que los valores de E'_{\max} de la especie $I^-(sv)$, (primeros vecinos), obtenidos por HF y MP2, coinciden con los correspondientes valores de EDV' . Esto implica que para la especie I^- disuelta en NH_3-SC la estabilización del estado CTTS respecto del nivel de desprendimiento electrónico ($EDV^{*'} = EDV' - E'_{\max}$) es nula si se considera únicamente la contribución debida a las moléculas de NH_3 pertenecientes a la primera esfera de solvatación. En la figura 6.6 se comparan los valores de EDV^* y $EDV^{*'}$ obtenidos para la especie $I^-(sv)$ a partir de cálculos MP2. Puede verse que, tal como se men-

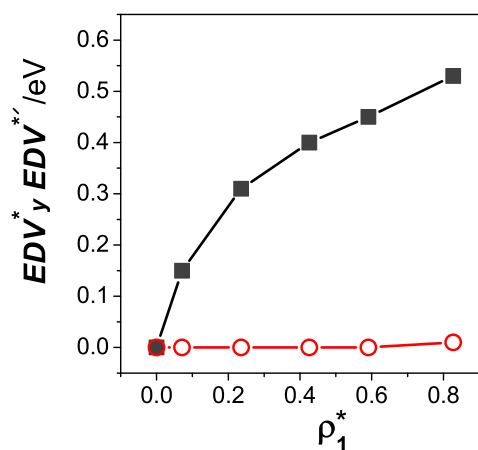


Figura 6.6: Dependencia con ρ_1^* de EDV^* (cuadrados) y $EDV^{*'}$ (círculos) de la especie $I^-(sv)$ obtenidos a partir de cálculos MP2 (tablas 5.2 y 6.1).

cionó anteriormente, la contribución a la estabilización energética del estado

⁵Por ejemplo, a $\rho_1^* = 0.426$ y para el valor correspondiente al cálculo MP2, dicho porcentaje se determinó según: $\frac{(4.11-3.04)}{(4.48-3.04)}$, donde 4.11 y 4.48 son los valores de E'_{\max} y E_{\max} obtenidos de las tablas 6.1 y 5.2, respectivamente, y 3.04 es valor de E_{\max} en el vacío tomado como referencia.

CTTS de la especie $I^-(sv)$ respecto del nivel de desprendimiento electrónico es nula cuando se considera únicamente la participación de las moléculas de NH_3 más próximas a la especie donora, y aumenta a medida que sube ρ_1 cuando se tiene en cuenta el efecto de todas las moléculas de solvente. Puede concluirse de este análisis que la contribución de largo alcance del proceso de solvatación es la responsable de la existencia de estados CTTS al fotoexcitar la especie $I^-(sv)$.⁶ Este hecho fue observado anteriormente por Bradforth y Jungwirth [66] en soluciones acuosas de la especie I^- . Esta conclusión resulta de suma importancia al momento de emplear los resultados obtenidos para estados CTTS del ion I^- en sistemas confinados (*clusters*) para referirse al comportamiento de las soluciones.

Por ejemplo, experimentos llevados a cabo por Neumark y colaboradores en *clusters* $[I^-(NH_3)_{n=4-15}]$ arrojaron un valor de $EDV^* \gtrsim 0.1$ eV. Por otro lado, los resultados de cálculos *ab initio* a nivel MP2 para estados CTTS de *clusters* $[I^-(H_2O)_6]$ [67, 66] dieron un valor de $EDV^* > 0.1$ eV. Se advierte que para estos sistemas confinados la fotoexcitación del ion I^- produce estados CTTS ligados por la estructura del solvente, que se encuentra limitada por el tamaño del *cluster*. Sin embargo, nuestros resultados obtenidos para la especie $I^-(sv)$ en solución presentan diferencias notorias con lo que emerge del estudio de *clusters*. Como hemos dicho, el hecho que la especie I^- en solución presente $EDV^{*'} = 0$ señala al efecto de solvente de largo alcance como el responsable de la estabilización del estado CTTS.

⁶En otras palabras, la estructura de solvente más próxima a la especie I^- afecta a la diferencia de energía relativa entre los estados fundamental y excitado, mientras que la contribución de largo alcance del efecto solvente es responsable de estabilizar el valor de energía de ambos estados.

Existe una tendencia a considerar que ciertos fenómenos de solvatación en solución pueden explicarse exclusivamente a partir de las observaciones realizadas en *clusters*, suponiendo que la primera esfera de solvatación captura la mayor parte del fenómeno. Sin embargo, el hecho de pasar por alto la contribución de largo alcance del efecto del solvente en el análisis de ciertas propiedades que involucren estados CTTS puede conducir a errores cualitativos importantes (ver referencia [66]).

Todo lo contrario sucede para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$, donde la contribución de largo alcance del solvente no tiene efecto alguno sobre los valores de E_{max} y EDV (comparar los valores de E_{max} y E'_{max} y los valores de EDV y EDV' para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ que figuran en las tablas 5.2 y 6.1). ¿A qué se debe esta diferencia de comportamiento? Antes de proseguir con una descripción más detallada de los estados electrónicos CTTS de la especie I^- disuelta en $\text{NH}_3\text{-SC}$, avanzaremos en el estudio de la transición electrónica del par iónico de contacto $[\text{K}^-\text{I}^-](\text{sv})$ y contestaremos la pregunta anterior.

6.3.2 Corrimiento de la banda de $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ en función de ρ_1

Particularidad de la transferencia de carga de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$

¿Cómo es el mecanismo del proceso de transferencia de carga de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ disuelta en $\text{NH}_3\text{-SC}$? ¿consiste en una TCI como la observada para las moléculas $[\text{K}^+\text{I}^-]$ en fase vapor? o ¿consiste en una transición de tipo CTTS como la descrita en la sección anterior para la especie $\text{I}^-(\text{sv})$? Nuestros resultados revelaron que el mecanismo de fotoexcitación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ presenta un *cambio de ruta* a una densidad $\rho_1^* \sim 0.07$. Como se verá más

adelante, por encima de $\rho_1^* \sim 0.07$ el proceso de fotoexcitación de tipo TCI característico de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ aislada es reemplazado por un proceso del tipo CTTS, aunque en este caso la estructura de solvatación es gobernada por el catión, y no por el anión como ocurre en el caso de la especie $\text{I}^-(\text{sv})$.

Se presentarán a partir de ahora, en forma ordenada, las evidencias que nos llevaron a concluir que la transferencia electrónica de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ disuelta en $\text{NH}_3\text{-SC}$ pasa a ser del tipo CTTS a partir de $\rho_1^* \sim 0.07$.

Como se adelantó en la sección anterior, el análisis de las tablas 5.2 y 6.1 indica que la contribución de largo alcance del solvente no tiene efecto alguno sobre los valores de E_{\max} y EDV de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ (notar que son equivalentes a los respectivos valores primados). Analicemos entonces lo que sucede con el número de moléculas de NH_3 ubicadas en la primera esfera de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ a medida el valor de ρ_1 es modificado. La figura 6.7 muestra el valor de N_N del par iónico de contacto en función de la densidad reducida de NH_3 . Puede observarse que en este caso, al igual que lo

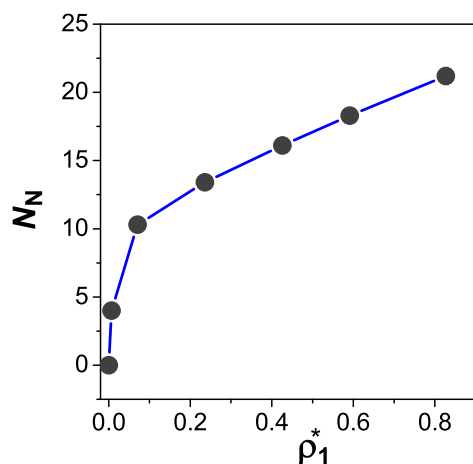


Figura 6.7: Número de primeros vecinos NH_3 alrededor de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ en función de ρ_1^* , a $T = 420$ K. Valores obtenidos a partir de simulaciones de DM.

que ocurre para la especie $\text{I}^-(\text{sv})$, N_N se incrementa a partir de $\rho_1 = 0$ primero

bruscamente hasta alcanzar un valor $N_N = 10.3$ a $\rho_1^* = 0.071$ y luego aumenta casi linealmente hasta alcanzar un valor $N_N = 21.2$ a $\rho_1^* = 0.827$. Si ahora se compara la funcionalidad con ρ_1^* de E_{\max} y N_N de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ en la figura 6.8, se ve que ambas cantidades no se encuentran correlacionadas en este caso.

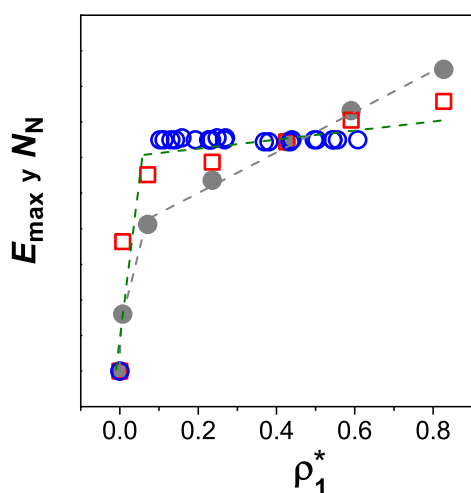


Figura 6.8: Análisis comparativo de la funcionalidad con ρ_1^* de E_{\max} y N_N de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$. Los valores fueron extraídos de las figuras 6.3 y 6.7, y reescalados de acuerdo con la ecuación 6.1. Círculos llenos, N_N ; círculos vacíos, E_{\max} obtenido experimentalmente; cuadrados vacíos, E_{\max} obtenido a partir de cálculos MP2. Las líneas de trazos son orientativas.

La tabla 3.3 muestra los valores para el mínimo de la energía de interacción de los pares aislados $\text{K}^+ - \text{NH}_3$ (0.871 eV) y $\text{I}^- - \text{NH}_3$ (0.316 eV). Puede verse que la magnitud de la energía de interacción catión- NH_3 es muy diferente a la que presenta el anión.⁷ Por dicho motivo, resultó necesario realizar un análisis más detallado de la primera esfera de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$. Se realizaron cálculos *ab initio* a nivel MP2 para ver como se modifica el valor de la energía de interacción para los pares $\text{K}^+ - \text{NH}_3$ y $\text{I}^- - \text{NH}_3$ por la presencia del respectivo contraión, ubicados a una distancia correspondiente al par de

⁷Esto se evidencia también en la figura 5.4, donde la comparación de las funciones $g(r_{\text{K}^+-\text{N}})$ y $g(r_{\text{I}^--\text{N}})$ muestra una mayor estructuración en el primer caso.

contacto. Se encontraron básicamente 3 regiones alrededor del par iónico de contacto con energías de interacción $[\text{K}^+\text{I}^-]-\text{NH}_3$ muy diferentes. La figura 6.9 muestra las regiones en las que fue dividida la primera esfera de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ de acuerdo con la magnitud de la interacción hallada. La

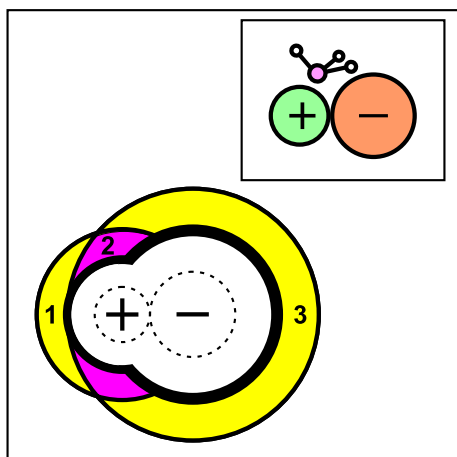


Figura 6.9: Regiones en las que fue dividida la primera esfera de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$. (1) Región catiónica o R_{cat} , (2) región interiónica o R_{int} y (3) región aniónica o R_{an} . El inserto de la figura esquematiza la orientación de las moléculas de NH_3 en R_{int} .

región R_{int} es la región de intersección entre las esferas de solvatación del catión y del anión, R_{cat} es la región catiónica y R_{an} es la región aniónica. Los valores calculados por MP2 para las energías de interacción del par $[\text{K}^+\text{I}^-]-\text{NH}_3$ en cada región fueron: $E(R_{\text{cat}}) \sim -0.4$ eV, $E(R_{\text{int}}) \sim -0.7$ eV y $E(R_{\text{an}}) \sim -0.1$ eV. Las moléculas de solvente en R_{int} se orientan por el campo de fuerzas del soluto de manera de interactuar favorablemente con ambos iones, posicionando su extremo negativo (N) hacia el ion K^+ y su extremo positivo (H) hacia el ion I^- , tal como puede observarse en el inserto de la figura 6.9. En R_{cat} y en R_{an} la presencia del contraión reduce la magnitud de la energía de interacción ion- NH_3 a aproximadamente la mitad de su valor en ausencia del mismo (ver tabla 3.3). En particular, la magnitud de la energía de interacción $[\text{K}^+\text{I}^-]-\text{NH}_3$ en R_{an} se vuelve tan pequeña como la que corresponde al dímero NH_3-NH_3 [77].

El número de moléculas de NH_3 promedio localizadas en cada región de la primera esfera de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ resulta relevante para efectuar un análisis de como influye la estructura de solvatación del estado electrónico fundamental del par $[\text{K}^+\text{I}^-]$ en el mecanismo de la transición óptica. Se determinó entonces el número de primeros vecinos ubicados en R_{cat} , R_{int} y R_{an} — $N_{\text{N}}(R_{\text{cat}})$, $N_{\text{N}}(R_{\text{int}})$ y $N_{\text{N}}(R_{\text{an}})$, respectivamente— en función de ρ_1^* , a $T = 420$ K, empleando las mismas corridas de DM de donde se obtuvieron los valores de N_{N} totales para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ (ver tabla 5.1). $N_{\text{N}}(R_{\text{int}})$ se determinó promediando el número de moléculas de NH_3 que se encontraban, a lo largo de cada trayectoria de DM, a menos de 0.40 nm del catión y, a la vez, a menos de 0.55 nm del anión. $N_{\text{N}}(R_{\text{cat}})$ y $N_{\text{N}}(R_{\text{an}})$ se determinaron promediando el número de moléculas de NH_3 que se encontraban a menos de 0.40 nm y 0.55 nm de los respectivos iones, y descontando a aquellas moléculas de NH_3 ubicadas en R_{int} . La figura 6.10 muestra el número de moléculas de NH_3 ubicadas en cada una de las tres regiones en las que fue dividida la primera esfera de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ en función de ρ_1^* . Puede

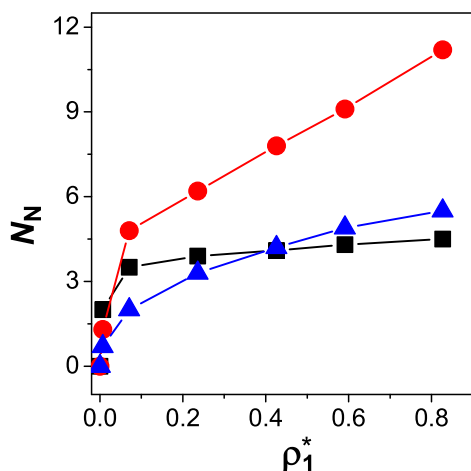


Figura 6.10: Número de moléculas de NH_3 ubicadas en cada una de las regiones en las que fue dividida la primera esfera de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ en función de ρ_1^* , a $T = 420$ K. Triángulos, $N_{\text{N}}(R_{\text{cat}})$; cuadrados, $N_{\text{N}}(R_{\text{int}})$; círculos, $N_{\text{N}}(R_{\text{an}})$.

observarse que el comportamiento con ρ_1^* que exhibe N_N en cada región refleja las diferentes magnitudes de la energía de interacción $[\text{K}^+\text{I}^-]-\text{NH}_3$ encontradas en cada zona. Para $\rho_1^* \gtrsim 0.07$, $N_N(R_{\text{an}})$ se incrementa linealmente al aumentar ρ_1 , mientras que $N_N(R_{\text{cat}})$ tiende asintóticamente a un valor límite de unas 5 o 6 moléculas de NH_3 cuando $\rho_1^* \rightarrow 1$. En R_{int} el valor de N_N alcanza un valor casi constante para $\rho_1^* \gtrsim 0.07$ correspondiente a ~ 4 moléculas de NH_3 , que se ubican en forma de anillo alrededor del par iónico de contacto.

En la figura 6.11 se realiza un análisis comparativo de la funcionalidad de E_{\max} y $N_N(R_{\text{int}})$ de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ con ρ_1^* . A simple vista se ve que la dependencia con ρ_1^* que exhiben ambas cantidades es muy similar. La

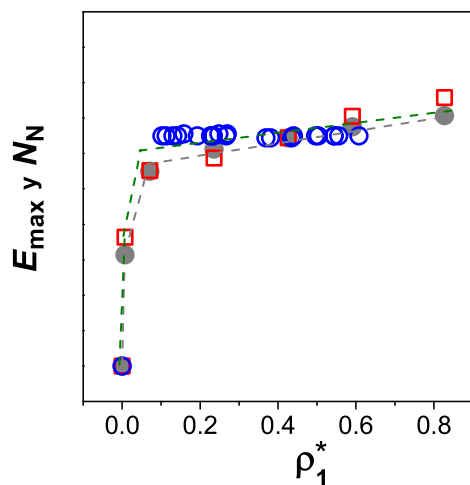


Figura 6.11: Funcionalidad con ρ_1 de $N_N(R_{\text{int}})$ y E_{\max} para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ (los valores fueron reescalados según la ecuación 6.1). Círculos llenos, $N_N(R_{\text{int}})$ (figura 6.10); círculos vacíos, E_{\max} obtenido experimentalmente; cuadrados vacíos E_{\max} obtenido a partir de cálculos MP2. Las líneas de trazos son orientativas.

concordancia es notoria, principalmente si se comparan los valores de $N_N(R_{\text{int}})$ con los calculados por MP2 para E_{\max} . Los valores de E_{\max} para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ medidos en el presente trabajo no varían con ρ_1 dentro del error experimental. Por este motivo, resulta razonable esperar que $N_N(R_{\text{int}})$ presente una variación con ρ_1 aún menor a la obtenida a partir de corridas de DM.

A densidades reducidas de NH_3 mayores que 0.07 el número de moléculas

de NH_3 ubicadas en las regiones R_{cat} y R_{an} de la primera esfera de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ se incrementa apreciablemente a medida que aumenta ρ_1 . Por lo tanto, si la fotoexcitación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ produjese una TCI, el estado electrónico verticalmente excitado de carácter no iónico $[\text{K}^0\text{I}^0](\text{sv})$ se estabilizaría mucho menos al aumentar ρ_1 que el estado iónico fundamental. Entonces, si la fotoexcitación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ fuera una TCI, al aumentar ρ_1 debería ocurrir un corrimiento de E_{max} muy notorio hacia el azul, que no se observa (ver figura 6.11).

A continuación veremos que la independencia con ρ_1 observada para los valores de E_{max} de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ sólo puede ser explicada a través de la siguiente hipótesis que propone un *cambio de ruta* en el proceso de transferencia electrónica. Como vimos, la fotoexcitación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ aislada en el vapor procede a través de una TCI. A partir de $\rho_1^* \gtrsim 0.07$ dicho mecanismo es reemplazado por uno del tipo CTTS donde el electrón excitado abandona el centro metálico para localizarse entre las moléculas de solvente cercanas al átomo de yodo. De esta forma, las moléculas de NH_3 de la primera esfera de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ ubicadas en la región catiónica estabilizarán de modo similar al estado electrónico excitado y al fundamental ya que, en ambos casos, las moléculas de NH_3 interactúan mayoritariamente con el ion K^+ . Por otro lado, las moléculas de NH_3 más próximas a la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ y localizadas en R_{an} tendrán un efecto menor, siendo la magnitud de esa interacción mucho menor que para el caso $\text{I}^- - \text{NH}_3$, debido a la proximidad del catión. Esto último se refleja en la constancia del valor $EDV \sim 7.4$ eV, obtenido por MP2 para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ (ver tabla 5.2).

Es así como a partir del análisis del comportamiento espectral observado y de los cambios en la estructura de solvatación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ en función

de la densidad de NH_3 , se pudo concluir que el proceso de excitación de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ es del tipo CTTS y no una TCI como ocurre en el vapor. Cabe mencionar que dicha conclusión proviene, como se dijo anteriormente, del análisis funcional de ciertas propiedades de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ con la densidad de moléculas de NH_3 , una variable que sólo puede ser explorada mediante el empleo de *condiciones supercríticas*.

Ahora veremos como se ve reflejado el *cambio de ruta* del proceso de fotoexcitación que experimenta la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ en la estructura de la banda de absorción de transferencia de carga.

6.3.3 Diferencias entre bandas TCI y bandas CTTS

En fase vapor el proceso de fotoexcitación promueve la transferencia electrónica de un electrón $5p_{x,y,z}$ del anión I^- hacia el catión alcalino. La banda de absorción experimental de menor energía, obtenida de la referencia [31], se muestra en la figura 6.12. Puede observarse que la banda es ancha y asimétrica con un máximo de absorción ubicado aproximadamente en 4.76 eV. El ancho del espectro está vinculado con la forma de la superficie del estado electrónico excitado; un cambio pequeño alrededor de la distancia de equilibrio catión–anión se ve reflejado en una gran variación de la energía potencial del estado electrónico excitado (ver figura 1.2). La banda de absorción está compuesta básicamente por tres transiciones desde los orbitales $5p_i$ ($i = x, y, z$) del anión I^- hacia el orbital de $4s$ del catión K^+ [34]. Las transiciones que corresponden a los orbitales $5p_x$ y $5p_y$ perpendiculares al eje internuclear (ubicado a lo largo del eje z), son degeneradas, y la transición desde el orbital $5p_z$ se encuentra desplazada hacia el azul respecto de las primeras. En la figura 6.12 la banda de absorción de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ en el vapor se descompuso en dos contribuciones

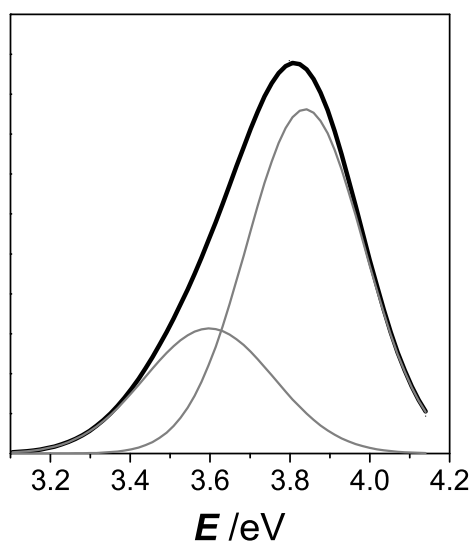


Figura 6.12: Banda TCI de la especie $[K^+I^-]$ en fase vapor obtenida de la referencia [31] (gris oscuro). En gris claro, contribuciones obtenidas a partir de un ajuste del espectro por dos funciones gaussianas. El componente izquierdo se atribuyó a las transiciones que parten desde los orbitales degenerados $5p_x$ y $5p_y$ del ion I^- (perpendiculares al eje internuclear), y el componente de la derecha a la transición que parte desde el orbital $5p_z$ (orientado a lo largo del eje internuclear).

y se asignó la de la izquierda a las transiciones desde los orbitales degenerados $5p_x$ y $5p_y$ del ion I^- , y la de la derecha a la transición desde el orbital $5p_z$. Los dos componentes de la banda de la figura fueron obtenidos mediante el ajuste del espectro de absorción por dos funciones gaussianas. Puede observarse que la separación entre los componentes es de aproximadamente 0.25 eV y que la relación de sus intensidades es 1 : 2.75. La diferencia de energía entre estas transiciones obtenida por cálculos CIS fue 0.4 eV y la fuerza del oscilador para el componente de menor energía fue 0.06 (0.03×2), mientras que para la transición de mayor energía fue de aproximadamente el doble (0.11). La diferencia entre los valores de la fuerza del oscilador de cada transición contribuye a la asimetría observada en la envolvente.

La banda CTTS de la especie $[K^+I^-](sv)$ es diferente a la de la especie

aislada. La figura 6.13 muestra el espectro CTTS obtenido por CIS para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ a $\rho_1^* = 0.591$ y $T = 420$ K. Puede observarse la ruptura de

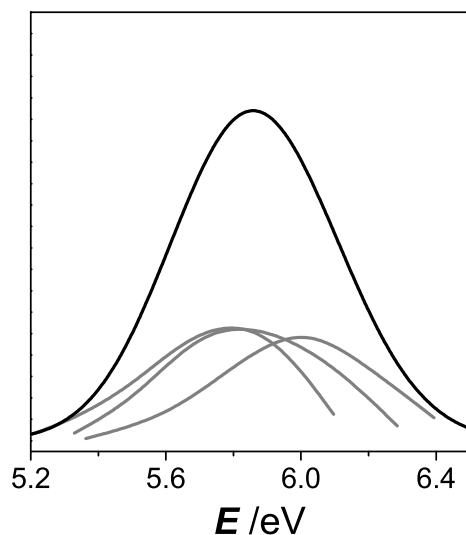


Figura 6.13: Espectro electrónico de excitación vertical obtenido por CIS para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ en $\text{NH}_3\text{-SC}$ a $T = 420$ K y $\rho_1^* = 0.591$. La línea oscura se obtuvo de la suma de las tres contribuciones *quasi*-degeneradas (líneas grises).

la degeneración de los orbitales p_x y p_y que muestran un desdoblamiento de ~ 0.08 eV y además se ve que la transición que involucra al orbital p_z se acerca a las demás. Debe notarse además, que la banda global tiene forma gaussiana debido a que el ensanchamiento espectral producido por solvente [66] resulta mucho mayor que la separación entre las tres transiciones. Por otro lado puede verse en la figura que la fuerza del oscilador de los tres componentes de la banda CTTS de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ es aproximadamente igual, tal como se observó anteriormente para la especie $\text{I}^-(\text{sv})$.

Ahora analizaremos en detalle las propiedades del electrón excitado verticalmente en los sistemas $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ y $\text{I}^-(\text{sv})$ en función de ρ_1^* . Se verá además que el *cambio de ruta* del proceso de fotoexcitación para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ se evidencia también en el comportamiento con ρ_1 de ciertas propiedades del e^- excitado.

6.4 Estados excitados

Dentro de las propiedades de interés útiles para describir al e^- excitado en este tipo de sistemas, se encuentran la distancia media e^- -iodo y su dispersión espacial.

6.4.1 Distancia media electrón-iodo

La distancia media de separación promedio entre el electrón excitado y el átomo de iodo germinal $\langle r_{I-e^-} \rangle$ en ambos sistemas se calculó de la siguiente manera:

$$\langle r_{I-e^-} \rangle = \langle |\langle \Psi_{\text{est.exc.}} | \vec{r} | \Psi_{\text{est.exc.}} \rangle - \langle \Psi_{\text{carozo}} | \vec{r} | \Psi_{\text{carozo}} \rangle| \rangle \quad (6.2)$$

siendo el centro de coordenadas la posición del átomo de iodo, $\Psi_{\text{est.exc.}}$ la función de onda del estado electrónico excitado (estado triplete de menor energía obtenido por HF) y Ψ_{carozo} la función de onda del estado resultante luego de que se ha producido el desprendimiento electrónico (estado doblete con un e^- menos calculado por HF). De la misma forma que las demás propiedades electrónicas calculadas en este trabajo, el valor $\langle r_{I-e^-} \rangle$ se obtuvo como promedio a partir de 100 fotos para cada condición de densidad estudiada, a $T = 420$ K. La figura 6.14 muestra los valores de $\langle r_{I-e^-} \rangle$ en función de ρ_1^* para las especies $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ y $\text{I}^-(\text{sv})$. Puede observarse para $\text{I}^*(\text{sv})$ que a medida que la densidad de NH_3 aumenta, la distancia media electrón-iodo disminuye notoriamente. En el límite $\rho_1 \rightarrow 0$ el e^- excitado alcanza el nivel de continuo, por lo que $\langle r_{I-e^-} \rangle \rightarrow \infty$. Al aumentar ρ_1 el solvente se dispone alrededor del átomo de iodo y su campo de fuerzas⁸ estabiliza al e^- excitado

⁸En este caso, el campo de solvente responde a la perturbación que introduce el ion I^- .

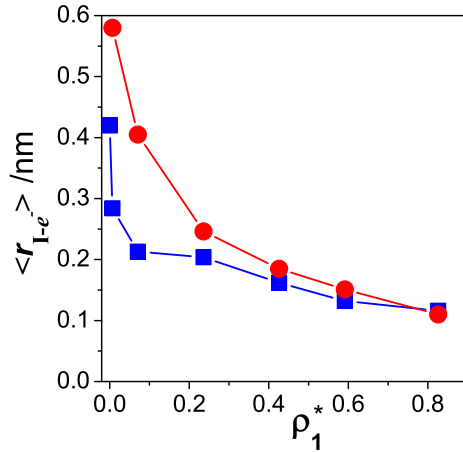


Figura 6.14: Distancias medias $I - e^-$ en función de ρ_1^* obtenidas partir de fotos de corridas de DM a $T = 420$ K. Especie $I^-(sv)$, cuadrados; especie $[K^+I^-](sv)$, círculos.

en las proximidades de $I^0(sv)$. Para la especie $[K^+I^-](sv)$ la situación cambia drásticamente ya que el e^- excitado permanece ligado incluso a $\rho_1 = 0$ (en cuyo caso se ubica sobre el catión⁹) por la presencia del ion K^+ . A $\rho_1^* \gtrsim 0.07$ el e^- excitado se localiza en un estado CTTS en las cercanías del átomo de yodo germinal, y subsecuentes aumentos de ρ_1 lo acercan un poco más a este último. Una forma de visualizar la localización del e^- excitado de la especie $[K^+I^-](sv)$ en 3 dimensiones está dada en la figura 6.15 donde el vector \vec{r}_{I-e^-} obtenido a partir de cálculos HF para cada una de las 100 fotos provenientes de corridas de DM a $\rho_1^* = 0.827$ y $T = 420$ K se representa mediante un punto. Puede observarse que el e^- excitado se localiza en las cercanías del átomo de yodo y, aunque es de esperar que la distribución electrónica promedio presente simetría axial (\hat{C}_∞), la dispersión de la posición del vector \vec{r}_{I-e^-} entre una foto y otra (para cada microconfiguración) es grande y refleja los cambios debidos

⁹ $\langle r_{I-e^-} \rangle$ es un poco mayor a 0.33 nm (distancia de separación $K^+ - I^-$) debido a que el e^- excitado es repelido por los electrones del átomo de yodo desplazándose a lo largo del eje nuclear de manera de alejarse del yodo.

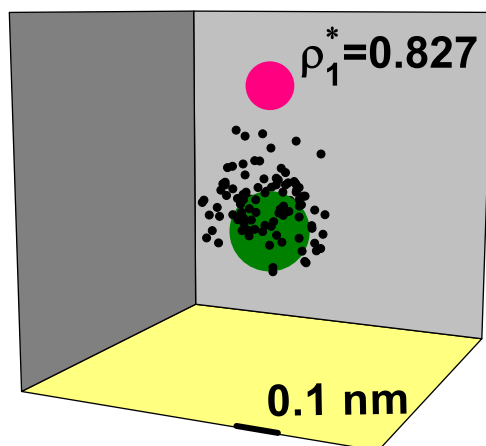


Figura 6.15: Distribución de las posiciones medias que adopta el e^- excitado del sistema $[K^+I^-](sv)$: cada punto representa al vector \vec{r}_{I-e^-} calculado por HF para cada una de las 100 fotos obtenidas a lo largo de corridas de DM a $\rho_1^* = 0.827$ y $T = 420$ K. El ion K^+ se encuentra representado arriba del átomo de yodo.

a fluctuaciones estructurales del entorno de solvatación.¹⁰

6.4.2 Extensión espacial del electrón excitado

Para tener una idea de la extensión espacial instantánea del e^- excitado se calculó la dispersión σ_{e^-} de la siguiente manera:

$$\sigma_{e^-} = \langle (\langle r_{I-e^-}^2 \rangle - \langle r_{I-e^-} \rangle^2)^{1/2} \rangle \quad (6.3)$$

¹⁰Esto también se ve reflejado en el ancho de la banda de absorción CTTS obtenida a partir de los cálculos y de los experimentos.

donde $\langle r_{\text{I}^-e^-}^2 \rangle$ se obtuvo como:

$$\langle r_{\text{I}^-e^-}^2 \rangle = \langle \langle \Psi_{\text{est.exc}} | r^2 | \Psi_{\text{est.exc}} \rangle - \langle \Psi_{\text{carozo}} | r^2 | \Psi_{\text{carozo}} \rangle \rangle \quad (6.4)$$

siendo el centro de coordenadas el átomo de yodo. La figura 6.16 muestra los resultados obtenidos de σ_{e^-} en función de ρ_1^* , para el electrón excitado en los dos sistemas: $\text{I}^- (\text{sv})$ y $[\text{K}^+\text{I}^-] (\text{sv})$, a $T = 420$ K. Puede observarse para $\text{I}^- (\text{sv})$

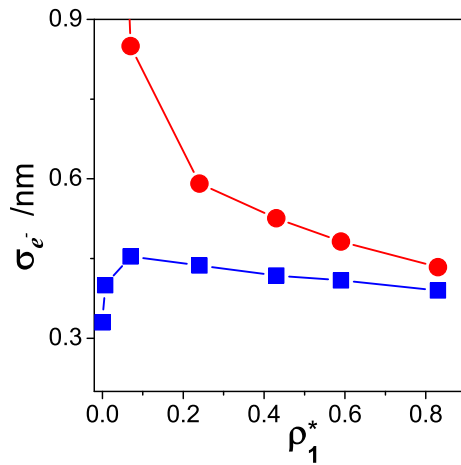


Figura 6.16: Dependencia con ρ_1^* de la dispersión del e^- excitado σ_{e^-} obtenida por HF a partir de configuraciones seleccionadas de corridas de DM a $T = 420$ K. Círculos, especie $\text{I}^- (\text{sv})$; cuadrados, especie $[\text{K}^+\text{I}^-] (\text{sv})$.

que a medida que $\rho_1 \rightarrow 0$ el valor de σ_{e^-} tiende a ∞ . Esto es debido a que el e^- excitado no presenta estados ligados en la especie I^- cuando se encuentra aislada, alcanzando el nivel de continuo y deslocalizándose en todo el espacio.

Por otro lado, el valor de la dispersión del e^- excitado en la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ a $\rho_1 = 0$ coincide con el calculado para el electrón de valencia de un átomo de potasio aislado ($\sigma_{e^-} = 0.33$ nm). Este hecho indica que, en ausencia de solvente, el proceso de fotoexcitación efectivamente provoca la transferencia del electrón $5p$ del anión al catión, generando dos átomos neutros muy próximos. Además, lo que es más importante aún, el cambio abrupto de σ_{e^-} con ρ_1 alrededor de $\rho_1^* = 0.07$ observado en la figura 6.16 (y en la figura 6.14 para

$\langle r_{I-e^-} \rangle$) se debe al *cambio de ruta* que experimenta el proceso de fotoexcitación de la especie $[K^+I^-](sv)$ discutido anteriormente. A $\rho_1^* > 0.07$ el e^- excitado ya no se transfiere a regiones cercanas al catión sino que se localiza en el solvente, en las proximidades del átomo de iodo germinal (ver figura 6.14). Puede observarse además que, a medida que $\rho_1^* \rightarrow 1$, los valores de σ_{e^-} en los sistemas $[K^+I^-](sv)$ y $I^-(sv)$ se parecen cada vez más. Esto último se debe a que a alta densidad el tamaño de la cavidad en la estructura de solvatación donde se aloja el e^- excitado se parece cada vez más y el comportamiento de ambos sistemas pasa a ser gobernado por el mismo tipo de fuerzas repulsivas soluto-solvente.

6.5 Intensidad de las transiciones electrónicas

Veremos como la dependencia con la densidad de NH_3 de ciertas propiedades del e^- excitado en los sistemas $[K^+I^-](sv)$ y $I^-(sv)$ están directamente vinculadas con los cambios que experimenta la fuerza del oscilador de la banda CTTS de dichas especies. La figura 6.17 muestra la dependencia con ρ_1^* de la fuerza del oscilador f de la banda CTTS de ambas especies. Los valores de f fueron obtenidos a partir de cálculos CIS realizados sobre fotos de DM a $T = 420$ K (ver tabla 5.3). Para la especie $I^-(sv)$ puede observarse que $f \rightarrow 0$ y los valores de $\langle r_{I-e^-} \rangle$ y σ_{e^-} tienden a ∞ a medida que $\rho_1 \rightarrow 0$ (ver figuras 6.14 y 6.16, respectivamente). Esto es consistente con el hecho de que a medida que $\rho_1 \rightarrow 0$ el estado CTTS se aproxima al nivel de continuo y la función de onda que describe al orbital CTTS se hace cada vez más difusa, provocando una disminución importante del momento de transición $-\vec{\mu} \sim \langle \phi_{CTTS}(j) | \vec{r}(j) | \phi_{p_i}(j) \rangle$, con $i = x, y, z$. La disminución de $\langle \phi_{CTTS}(j) | \vec{r}(j) | \phi_{p_i}(j) \rangle$ se debe princi-

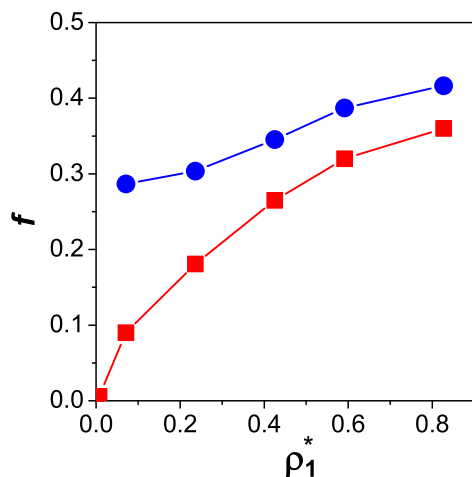


Figura 6.17: Dependencia con la densidad reducida de NH_3 de la fuerza del oscilador f de la banda CTTS de ambas especies a $T = 420$ K, obtenidas a partir de cálculos CIS. $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$, círculos; $\text{I}^-(\text{sv})$, cuadrados.

palmente a un menor proximidad espacial entre las funciones ϕ_{CTTS} y ϕ_{p_i} a medida que disminuye ρ_1 .¹¹ Como puede observarse para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ (ver figura 6.17), la presencia del catión hace que los valores de f de la banda CTTS no varíen apreciablemente por encima de $\rho_1^* \sim 0.07$. De la misma manera, las cantidades $\langle r_{\text{I}^-} \rangle$ y σ_{e^-} y por lo tanto $\langle \phi_{\text{CTTS}}(j) | \vec{r}(j) | \phi_{p_i}(j) \rangle$, presentan variaciones moderadas.

Dado que la estabilización del estado CTTS de la especie $\text{I}^-(\text{sv})$ se debe a efectos de solvatación de largo alcance, es de esperar que los valores de f estén subestimados por dos motivos: (i) la limitación propia del modelo empleado para describir al NH_3 , que subestima el valor de la constante dieléctrica del NH_3 [60] y, (ii) el tamaño finito de la caja de simulación empleada. Soslayar

¹¹Teniendo en cuenta consideraciones de simetría, los orbitales de partida ϕ_{5p_i} se mantienen invariantes con los cambios de ρ_1 . Con respecto al orbital CTTS tampoco se esperan cambios de simetría importantes con la densidad de NH_3 . El orbital ϕ_{CTTS} es similar a un orbital del tipo s deformado por el campo del solvente y puede representarse por una combinación lineal de espines-orbitales que en general presentan simetría del tipo s y p .

la limitación (i) requeriría de desarrollar un nuevo modelo para NH_3 , lo que escapa del alcance de este trabajo. Para estimar el efecto de (ii) se realizaron corridas de DM empleando diferentes tamaños de caja y se calcularon los valores de E_{max} , EDV , σ_{e^-} , etc. Las corridas de DM se realizaron para la especie $\text{I}^-(\text{sv})$ en $\text{NH}_3\text{-SC}$ a $T = 420$ K y $\rho_1^* = 0.827$ usando un ion I^- en una caja con 215 moléculas de NH_3 (sistema 2, ver sección 3.1), en una caja con 511 moléculas de NH_3 y en otra con 1000 moléculas de NH_3 . Se observaron diferencias significativas, principalmente en los valores de EDV (o EDV^*). Los valores calculados por MP2 para EDV^* resultaron 0.53 eV para la caja pequeña de 2.2 nm de lado, 0.66 eV para la caja mediana de 2.9 nm de lado y 0.79 eV para la caja grande de 3.6 nm de lado. Por su parte, se confirmó que el empleo de cajas de mayor tamaño incrementaba hasta un 25 % el valor de f .

6.6 Semejanza con otros sistemas

A continuación se presentará un estudio comparativo de algunos resultados de este trabajo con los obtenidos por otros autores en *clusters* de amoníaco conteniendo ioduros alcalinos y metales alcalinos.

6.6.1 Clusters $[\text{M}^+\text{I}^-(\text{NH}_3)_n]$

El hecho de que el fenómeno de solvatación de largo alcance tenga un efecto despreciable sobre las propiedades electrónicas de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ disuelta en $\text{NH}_3\text{-SC}$ nos permite comparar nuestros resultados con aquellos provenientes del estudio de pares iónicos de contacto del tipo $[\text{M}^+\text{I}^-]$ en *clusters* $(\text{NH}_3)_n$. Jouvét y colaboradores [26] determinaron los espectros de absorción de *clusters*

$[\text{Na}^+\text{I}^-(\text{NH}_3)_{n=2-6}]$ y observaron un corrimiento muy marcado del máximo de absorción hacia el azul con respecto al valor reportado para la molécula aislada $[\text{Na}^+\text{I}^-]$ ($E_{\text{max}} \sim 3.8$ eV) [81]. El máximo de absorción medido para el *cluster* $[\text{Na}^+\text{I}^-(\text{NH}_3)_{n=2}]$ fue de 4.6 eV,¹² obteniéndose corrimientos mucho menores al ir de $n = 2$ a $n = 6$. Estos autores supusieron que el estado excitado de la especie $[\text{Na}^+\text{I}^-]$ en el *cluster* era del mismo tipo que el que presenta la molécula aislada —un estado covalente producido por una TCI— y no pudieron explicar la poca dependencia observada para el máximo de absorción a partir de $n \geq 2$. Sin embargo nuestros resultados nos permiten interpretar la independencia observada por dichos autores para máximo de absorción en términos del *cambio de ruta* que sufre el proceso de fotoexcitación. Es de esperar que el estado excitado en *clusters* con pocas moléculas de NH_3 , mantenga un carácter iónico importante, donde el e^- excitado se encuentre alejado del catión y localizado en el solvente. Por lo tanto, la fotoexcitación en estos sistemas *no sería una TCI* como han sugerido estos autores, sino un proceso *del tipo CTTS*.

6.6.2 Clusters $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]$

Ahora veremos que el estado excitado de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ disuelta en NH_3 –SC presenta analogías con el estado fundamental de *clusters* de NH_3 conteniendo metales alcalinos del tipo $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]$. En el año 1986 Schulz y colaboradores realizaron los primeros experimentos de fotoionización de *clusters* $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]$ [82]. En 1991, el mismo grupo realizó las primeras medidas precisas del potencial de ionización *PI* de *clusters* $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]$ con $n \leq 20$ [83] y encontraron una constancia en los valores de *PI* (~ 2.48 eV) cuando $10 \leq n \leq 16$. A

¹²El valor del máximo de absorción obtenido en este trabajo para la especie $[\text{Na}^+\text{I}^-]$ disuelta en NH_3 –SC fue 4.76 eV.

partir de $n > 16$, el valor de PI comenzaba a disminuir nuevamente tendiendo al valor observado en soluciones diluidas de Na en NH_3 líquido [84]. Medidas muy recientes del PI de *clusters* $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]$ con $n = 10 - 1500$ fueron llevadas a cabo por Steinbach y Buck [85] y verificaron las observaciones de Schulz y colaboradores. La figura 6.18 muestra los valores de PI de *clusters* $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]$ en función de n , extraídos de la referencia [83]; la tendencia observada por es-

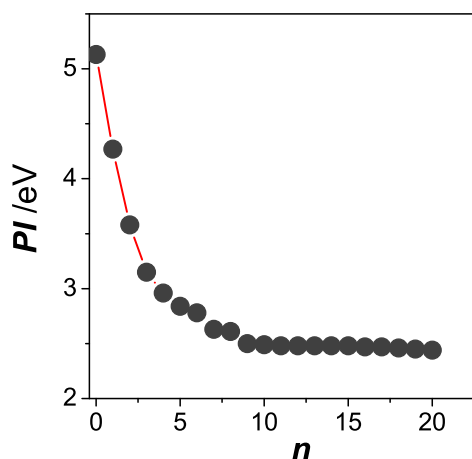


Figura 6.18: Potencial de ionización de *clusters* $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]$ en función de n , obtenidos de la referencia [83]

tos autores fue atribuida a un cambio importante en la estructura electrónica del metal alcalino. A partir de $n \gtrsim 10$, el e^- de valencia del metal abandona el centro metálico y se localiza en el solvente en un estado de tipo Rydberg, provocando una separación de cargas del tipo $[\text{Na}^+ - e^-(\text{NH}_3)_n]$. El mismo tipo de observaciones se llevaron a cabo para *clusters* $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]$ con $\text{M} = \text{Li}$ y Cs [86].

El comportamiento que exhibe el potencial de ionización de *clusters* $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]$ en función del tamaño de los mismos se muestra en la figura 6.18. Se observa que la funcionalidad de PI con el tamaño del *cluster* n presenta cierta homología con la variación de la energía de desprendimiento electrónico vertical

del estado excitado de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ en función de ρ_1^* recogida en este trabajo. La dependencia con ρ_1^* de valores de EDV^* obtenidos por cálculos MP2 a $T = 420$ K se muestran en la figura 6.19 para la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$. La comparación de las figuras 6.18 y 6.19 marca además que el número de

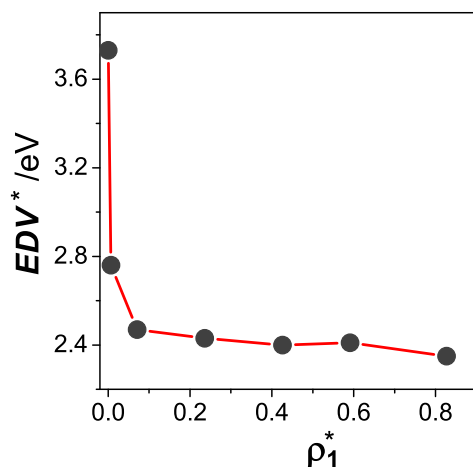


Figura 6.19: EDV^* de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$ en función de ρ_1^* a $T = 420$ K, obtenidas por cálculos MP2.

moléculas de solvente n que forman parte de un *cluster* resulta en este caso un buen parámetro de orden para representar la construcción gradual de la primera esfera de solvatación en un fluido. A pesar de que el estado excitado CTTS es un estado que se alcanza verticalmente —la estructura de solvatación es la que corresponde a la del estado fundamental— aún resulta útil comparar el PI de clusters pequeños $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]$ con la EDV^* del estado excitado de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$.¹³ Una vez que el e^- de valencia del metal se separa del centro positivo formando $[\text{M}^+ - e^-(\text{NH}_3)_n]$, la estructura de solvatación se relaja y pasa a ser gobernada por el catión [88], de la misma forma que ocurre en el sistema $[\text{K}^+\text{I}^-](\text{sv})$. Por este motivo, la energía de desprendimiento electrónico

¹³En *clusters* pequeños la energía de reorganización de solvente luego de la ionización del metal es muy pequeña [87, 88].

vertical del estado CTTS $[M^+ - I^0 - e^-](sv)$ deberá presentar las mismas características que la pérdida del e^- de valencia de *clusters* $[M^+ - e^-(NH_3)_n]$ una vez que el mismo haya abandonado el centro metálico.

La similitud mostrada por las dos figuras anteriores resulta otra evidencia que sostiene la hipótesis planteada en este trabajo que postula un *cambio de ruta* del proceso de fotoexcitación de la especie $[K^+I^-](sv)$ a partir de $\rho_1^* \gtrsim 0.07$.

6.7 Conclusiones

El alcance de los resultados y observaciones realizadas en este trabajo se resume a continuación:

1. Se aporta nueva información experimental a cerca de sistemas formados por solutos iónicos disueltos en NH_3 en condiciones supercríticas, que son de suma utilidad para analizar el fenómeno de solvatación de estos sistemas.
2. El empleo de NH_3 -SC permitió estudiar el comportamiento espectral de soluciones de KI en función de una variable pocas veces explorada: la densidad.
3. A partir del análisis de la dependencia con ρ_1 del valor de E_{max} de la especie $I^-(sv)$ puede concluirse que la *temperatura no es* la variable fundamental para describir los procesos CTTS sino *la densidad* de moléculas de solvente.
4. Mediante estudios de la banda CTTS *no se puede* discernir entre pares iónicos separados por solvente $[M^+(sv)I^-](sv)$ y iones libres $I^-(sv)$. Sin

embargo se puede diferenciar a la especie $[M^+I^-](sv)$.

5. El máximo de absorción de la banda CTTS de pares iónicos de contacto $[M^+I^-](sv)$ mostró una clara dependencia con el tamaño del catión alcalino.
6. El proceso de fotoexcitación de $[M^+I^-]$ disuelto en NH_3-SC (o en *clusters* de NH_3 o de H_2O) *no es una TCI* como ocurre en fase vapor sino una transición del *tipo CTTS*, incluso a muy baja densidad (o en presencia de unas pocas moléculas de solvente). Esto es debido a que la interacción que presenta del catión alcalino con las moléculas de solvente es muy intensa.
7. El estado CTTS de la especie $I^-(sv)$ en solución existe gracias a los efectos de solvatación de largo alcance. Por dicho motivo los estados CTTS de los iones en solución difieren sustancialmente de aquellos estudiados en *clusters* de solventes polares donde únicamente se manifiesta el fenómeno de solvatación de corto alcance. Por otro lado, el estado CTTS de la especie $[M^+I^-](sv)$ no se encuentra afectado por la solvatación de largo alcance por lo que el estudio espectroscópico de pares iónicos de contacto en solución se relaciona fácilmente con las observaciones halladas en *clusters*.
8. Los estados CTTS de pares iónicos $[M^+I^-](sv)$ pueden utilizarse como sistema modelo para estudiar el proceso de separación de cargas que ocurre al disolver metales alcalinos en solventes polares.
9. Finalmente hemos visto que el *cambio de ruta* observado para el proceso de fotoexcitación de la especie $[K^+I^-](sv)$ se manifiesta en el comporta-

miento con la densidad de diversas propiedades que involucran al estado excitado. Sin embargo, también es esperable que el *cambio de ruta* se manifieste provocando variaciones importantes en cantidades vinculadas al estado fundamental del sistema; por ejemplo la solubilidad, c_2 (en saturación). Como puede verse en la figura 6.20, el $\ln c_2$ también presenta un cambio abrupto con la densidad de NH_3 a $\rho_1^* \sim 0.07$, que puede

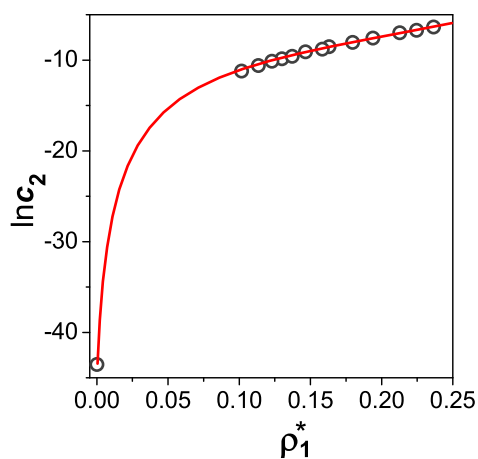


Figura 6.20: Dependencia con ρ_1^* del logaritmo natural de la solubilidad de KI(cr) en NH_3 -SC. El valor a $\rho_1^* = 0$ se obtuvo del valor de presión de vapor de la referencia [72]. La línea tiene la finalidad de guiar al ojo.

asociarse a un cambio importante en el potencial químico de la especie $[\text{K}^+\text{I}^-]$ producto de la fuerte interacción que presenta con el solvente.

Agradecimientos

A mi familia, mis viejos Beto y Mari y a mis hermanos, Maxi y Sandra que siempre me apoyaron incondicionalmente... A vos abuelo que ya no estás, por preguntarme siempre que te veía ¿cuánto falta?...

A mis directores: Roberto y Ernesto por saber guiarme en este camino. A vos Roberto por insistir en que no piense en el detalle. A vos Ernesto por corregir la tesis aún pensando en que no iba a pasar tus correcciones. A ambos, porque aunque crean que nos los escucho, lo que me dijeron me sirvió y servirá de mucho...

A mi consejero de estudios, Hector, porque más que consejero resultaste un amigo...

A Gus, por ser un ejemplo a seguir imponiendo un nuevo estilo...y a Marcos y Alvaro que me soportaron todos los días...Por la buena onda y los infinitos favores...

A Dario, por decirme que me iba a salir y bancarte mis preguntas...a Marce, por guiarme en los primeros pasos con AMBER...a Nano, Ale, Adrián, Damianes, Vero, Lula, PD, Laura y demás Dario's boys por los infinitos HH compartidos...

A Pedro por todos los favores...

A Cristian, por las charlas de pasillo...

A Andi, por tus jodas infinitas!!!...

A Diana por tus correcciones lingüísticas...

A Flor por tus budines...

Al Chino, por nuestras jodas...

A PH. Tu nuevo corte no te favorece...lo dije.

Al pelado (peladiinn), Sol, Manolón y Lula, Hernán, Vero, Marce, Ceci, Cabeza y Pau por la despedida, me hicieron caer!!!

A Blues por supuesto, por los pocos partidos ganados, muy pocos empatados y muchos otros perdidos...A Diego B y al Mencho...

A Esteban por los cafés compartidos...

A Martín, muy buenos tus vinos...

A Laura, por la cantidad de galletitas suministradas... a Jorge y Hugo...a las niñas Karin y Lucila, por las sopitas compartidas...A Juan K. por el empujón inicial...A Carlos por el chivito...

A Pocha, Juan R y Diego P., por las pizzas libres...a vos Mario también aunque trates de pasar desapercibido...

A Eliseo, por aguantarte mis jodas...por enseñarme a usar el torno, y por la cantidad de herramientas que te desafilé.

A la 603: Pocho y Ari por siempre estar...

A vos Fer, por ser testigo fiel...

A vos Marce por las charlas con empanadas...

A Coco y Mariam, por el viaje a las termas compartido...

A Walter, porque aunque estás lejos estás cerca...

A las sece del 3º, Alicia, Andrea y Maria, por todos los mate cocidos...

A las sece del 1º, Claudia y Ale, por las indirectas divertidas...

A Juana, por limpiar la ofina con excesiva dedicación todos los santos días...

A Fede y ALe, por las caras cenas compartidas...

A todos los que me olvido por desmemoriado y porque tengo que imprimir la tesis yaaaaa...

A todos los miembros del DQIAQF/INQUIMAE por soportarme...

Bibliografía

- [1] (a) M. A. Fox, *Chem. Rev.*, **92**, 365 (1992). (b) V. L. Davidson, *Biochemistry*, **41**, 14634 (2002).
- [2] M. Smith y M. C. R. Symons, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1074 (1956).
- [3] E. Ravinowitch, *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 112 (1942).
- [4] M. J. Blandamer y M. F. Fox, *Chem. Rev.*, **70**, 59 (1970).
- [5] J. Jortner y A. Treinin, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1503 (1962) y algunas de sus referencias.
- [6] J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, *J. Phys. Chem.*, **68**, 247 (1964).
- [7] J. A. Kloepfer, V. H. Vilchiz, V. A. Lenchenkov, A. C. Germaine, y S. E. Bradforth, *J. Chem. Phys.*, **113**, 6288 (2000).
- [8] F. H. Long, X. Shi, H. Lu, K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7252 (1994).
- [9] Y. Gaudeul, H. Gelabert, M. Ashokkumar, *Chem. Phys.* **197**, 167 (1995).
- [10] J. A. Kloepfer, V. H. Vilchiz, V. A. Lenchenkov, S. E. Bradforth, *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 120 (1998).

- [11] W. -S. Sheu and P. J. Rossky, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 233 (1993).
- [12] A. Staib and D. Borgis, *J. Chem. Phys.*, **104**, 9027 (1996).
- [13] D. Serxner, C. E. Dessent, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **105**, 7231 (1996).
- [14] (a) L. Lehr, M. T. Zanni, C. Frischkorn, R. Weinkauff y D. M. Neumark, *Science*, **284**, 635 (1999). (b) C. Frischkorn, M. T. Zanni, A. V. Davisa y D. M. Neumark, *Faraday Discuss.*, **115**, 49 (2000).
- [15] M. D. Elola y D. Laria, *J. Chem. Phys.*, **117**, 2238 (2002).
- [16] I. B. Martini, E. R. Barthel y B. J. Schwartz, *Science*, **293**, 462 (2001).
- [17] (a) P. T. Cummings y A. A. Chialvo, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 9281 (1996). (b) A. A. Chialvo, P. T. Cummings y J. M. Simonson, *J. Chem. Phys.*, **113**, 8093 (2000) (c) A. A. Chialvo, J. M. Simonson, *J. Chem. Phys.*, **124**, (15), art. N°. 154509 (2006), disponible *on-line*.
- [18] A. Wahab, S. Mahiuddin, G. Hefter, W. Kunz, B. Minofar y P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 24108 (2005).
- [19] V. F. Hnizda y C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1565 (1949)
- [20] (a) M. Buback y W. D. Harder, *Ber. Bunsen-Ges.*, **81**, 603 (1977). (b) M. Buback y W. D. Harder, *Ber. Bunsen-Ges.*, **81**, 609 (1977). (c) M. Buback y W. D. Harder, *Ber. Bunsen-Ges.*, **81**, 735 (1977).
- [21] N. Bjerrum, *K. Dan. Vidensk. Selsk.*, **7**, 9 (1926). (b) J.-C. Justice, *J. Phys. Chem.*, **79**, 454 (1975). (c) *In Ionic Interactions*; Editor: Petrucci, S., Academic Press: New York, 1971.

- [22] (a) M. Eigen y K. Tamm, *Z. Elektrochem*, **66**, 107 (1962). (b) M. Eigen y G. Maass, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **49**, 163 (1966). (c) G. Maass, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **60**, 138 (1968) (d) P. Hemmes y S. Petrucci, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3986 (1968).
- [23] L. Méndez De Leo, H. L. Bianchi, R. Fernández-Prini, *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 503 (2005).
- [24] (a) G. H. Peslherbe, B. M. Ladanyi y J. T. Hynes, *Chem. Phys.*, **258**, 201 (2000). (b) G. H. Peslherbe, B. M. Ladanyi y J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4533 (2000).
- [25] D. Laria y R. Fernández-Prini, *Chem. Phys. Lett.*, **205**, 260 (1993).
- [26] (a) G. Grégoire, M. Mons, I. Dimicoli, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, *J. Chem. Phys.*, **110**, 1521 (1999). (b) G. Grégoire, M. Mons, I. Dimicoli, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8794 (2000). (c) C. Dedonder-Lardeux, G. Grégoire, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, *Chem. Rev.*, **100**, 4023 (2000).
- [27] (a) R. T. Sanderson in *Chemical Periodicity*, Reinhold, New York, USA, (1960). (b) N. N. Greenwood and A. Earnshaw in *Chemistry of the Elements*, 2nd edition, Butterworth, UK, (1997). (c) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, y M. Bochmann, in *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, (1999). (d) A. F. Trotman-Dickenson, (ed.) in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon, Oxford, UK, (1973). (e) R. W. G. Wyckoff, in *Crystal Structures*, volume 1, Interscience, John Wiley & Sons, (1963).

- [28] A. Terenin, *Zeits. f. Physik*, **37**, 98 (1926).
- [29] V. Kondratjew, *Zeits. f. Physik*, **39**, 191 (1926).
- [30] (a) L. A. Müller, *Ann. d. Physik*, **82**, 39 (1928). (b) J. Franck, H. Kuhn y G. Rollefson, *Zeits. f. Physik*, **43**, 155 (1927).
- [31] P. Davidovits, D. C. Brodhead, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2968 (1967).
- [32] Berry, R. S. In Alkali Halide Vapors; Davitovits, P., McFadden, D. L., Eds.; Academic: New York, 1979; y sus referencias para trabajos anteriores.
- [33] (a) T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6672 (1988). (b) T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **91**, 7415 (1989).
- [34] (a) C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, C. Dedonder-Lardeux, M. Mons, G. Grgoire, I. Dimicoli, F. Piuzzi, J. P. Visticot, J. M. Mestdagh, P. D'Oliverida, P. Meynadier, M. Perdrix, *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 2555 (1997) (b) T. J. Martinez y R. D. Levine, *J. Chem. Phys.*, **105**, 6334 (1996). (c) A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, N. Balakrishnan, H. R. Sadeghpour, S. T. Cornett y M. J. Cavagnero, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1514 (2000).
- [35] T. Andrews, *Philos. Trans.*, 159, 575 (1869)
- [36] (a) J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **90**, 357 (1986). (b) J. Schroeder y J. Troe, *J. Annu. Rev. Phys. Chem.*, **38**, 163 (1987).
- [37] R. Fernández-Prini y M. L. Japas, *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 155 (1994).

- [38] O. Kajimoto, *Chem. Rev.*, **99**, 355 (1999).
- [39] S. C. Tucker, *Chem. Rev.*, **99**, 391 (1999).
- [40] *Chemical Reviews*, Editor invitado: R. Noyori, **99** (2), 1999.
- [41] J. A. Darr y M. Poliakoff, *Chem. Rev.*, **99**, 495 (1999).
- [42] S. J. Suresh y V. M. Naik, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9727 (2000)
- [43] H. W. Xiang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **33**, 1005 (2004).
- [44] W. S. Benedict, E. K. Pliler, *Can. J. Phys.*, **35**, 1235 (1957).
- [45] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, editado por: D. R. Lide, CRC Press, 85th edition, 2004-2005.
- [46] L. Haar y J. S. Gallagher, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **7**, 635 (1978).
- [47] J. O. P. McBride, R.W. Nicholls, *J. Phys. B*, **5**, 408 (1972).
- [48] J. T. Nelson, R. E. Cuthrell, J. J. Lagowski, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1492 (1966).
- [49] D. Shapira, A. Treinin, *J. Phys. Chem.*, **70**, 305 (1966).
- [50] D. P. Fernández, G. Hefter y R. Fernández-Prini, *J. Chem. Thermodyn.*, **33**, 1309 (2001). (b) J. L. Alvarez, R. Fernández-Prini, M. L. Japas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3625 (2000).
- [51] W. Impey y M. L. Klein, *Chem. Phys. Lett.*, **104**, 579 (1984).
- [52] D. A. Case, T. A. Darden, T. E. Cheatham, III, C. L. Simmerling, J. Wang, R. E. Duke, R. Luo, K. M. Merz, B. Wang, D. A. Pearlman, M.

- Crowley, S. Brozell, V. Tsui, H. Gohlke, J. Mongan, V. Hornak, G. Cui, P. Beroza, C. Schafmeister, J. W. Caldwell, W. S. Ross, P. A. Kollman, *AMBER8*; University of California: San Francisco, 2004.
- [53] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian98*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- [54] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, 2004.
- [55] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press-Oxford University Press, 1996.
- [56] (a) T. Darden, D. York y L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089 (1993). (b) U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. A. Darden, H. Lee y L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **103**, 8577 (1995). (c) M. F. Crowley, T. A. Darden, T. E. Cheatham, III y D. W. Deerfield, II., *J. Supercomput.*, **11**, 255 (1997). (d) C. Sagui y T. A. Darden. *P3M and PME: a comparison of*

- the two methods. In Simulation and Theory of Electrostatic Interactions in Solution*, L.R. Pratt and G. Hummer, Ed. Melville, NY: American Institute of Physics, (1999). pp. 104-113.
- [57] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti y H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Phys.*, **23**, 327 (1977).
- [58] (a) H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola y J. R. Haak. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3684 (1984). (b) S. C. Harvey, R. K. Tan y T. E. Cheatham, III., *J. Comput. Chem.*, **19**, 726 (1998).
- [59] W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8910 (2000).
- [60] J. T. Kindt y C. A. Schmuttenmaer, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4389 (1997).
- [61] D. H. Evans, R. G. Keesee y A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2927 (1987).
- [62] J. E. Mayer, T. Helmholtz, *Z. Phys.*, **75**, 19 (1932).
- [63] H. G. Hartley y M. Fink, *J. Chem. Phys.*, **89**, 6053 (1988).
- [64] (a) I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5th Edition, Prentice Hall, 2000. (b) G. C. Schatz y M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Dover Publications, Inc., 2002.
- [65] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople y M. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **96**, 135 (1992)
- [66] S. E. Bradforth y P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1286 (2002).
- [67] H. -Y. Chen y W. -S Sheu, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7534 (2000).

- [68] H. Hotop y W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 731 (1985).
- [69] W. -S. Sheu y P. J. Rossky, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7729 (1993) y sus referencias.
- [70] S. Miertus y J. Tomasi, *Chem. Phys.*, **65**, 239 (1982).
- [71] R. Fernández-Prini, E. Marceca y H. Corti, *Materia y Moléculas*, 2^{da} Edición, EUDEBA, 2005.
- [72] G. E. Cogin, G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1035 (1948).
- [73] M. W. Chase, NIST-JANAF thermochemical tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. 9, ACS-AIP-NIST, 1998.
- [74] J. Rodriguez, M. S. Skaf y D. H. Laria, *J. Chem. Phys.*, **119**, 8044 (2003).
- [75] H. G. Hartley, M. Fink, *J. Chem. Phys.*, **89**, 6053 (1988).
- [76] D. A. Palmer, R. Fernández-Prini y A. H. Harvey, *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*, ELSEVIER Academic Press, 2004.
- [77] A. Hinchliffe, D. G. Bounds, M. L. Klein, I. R. McDonald y R. Righini, *J. Chem. Phys.*, **74**, 1211 (1981).
- [78] R. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **7**, 14 (1939) y posteriores trabajos del mismo autor.
- [79] S. E. Braslavsky, K. N. Houk y J. W. Verhoeven, *Glossary of terms used in Photochemistry*, 3rd edition, IUPAC, 2003.

-
- [80] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, 1991.
- [81] R. A. Berg y G. W. Skewes, *J. Chem. Phys.*, **51**, 5430 (1969).
- [82] C. P. Schulz, R. Haugstätter, H. U. Tittes y I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1703 (1986).
- [83] (a) I. V. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch y C. P. Schulz, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1767 (1991). (b) C. Nitsch, C. P. Schulz, A. Gerber, W. Zimmermann-Edling y I. V. Hertel, *Z. Phys. D*, **22**, 651 (1992).
- [84] J. Häsing, *Ann. Phys.*, **37**, 509 (1940).
- [85] C. Steinbach y U. Buck, *J. Chem. Phys.*, **122**, 134301 (2005).
- [86] (a) R. Takasu, K. Hashimoto, K. Fuke, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 94 (1996). (b) R. Takasu, K. Hashimoto, K. Fuke, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3078 (1997) y sus referencias.
- [87] R. N. Barnett y U. Landman, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1775 (1993).
- [88] (a) G. J. Martyna y M. L. Klein, *J. Phys. Chem.*, **95**, 515 (1991). (b) G. J. Martyna y M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **96**, 7662 (1992).