

# LAS INTERACCIONES MOLECULARES

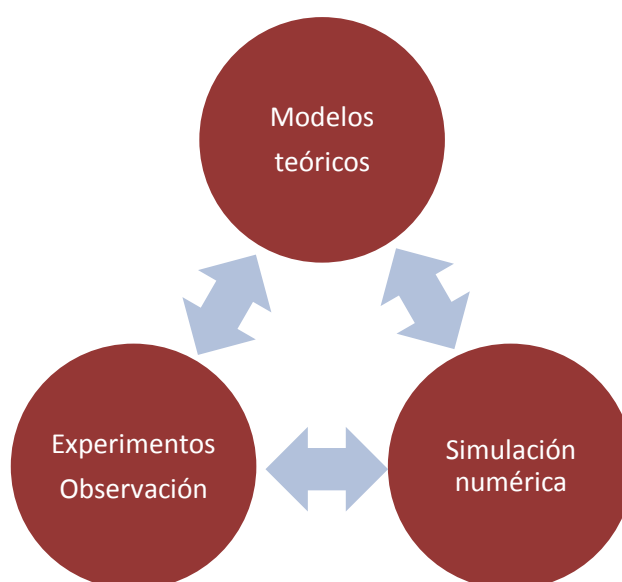
J. Bretón

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Canaria de Ciencias.  
Ilmos. Sres. Académicos.  
Señoras y Señores.

En primer lugar quiero manifestar mi agradecimiento a la Real Academia Canaria de Ciencias por proponer mi nombramiento como Académico de Número. Es para mí un gran honor ser miembro de esta Academia y espero no defraudar las expectativas que han puesto en mí.

El tema de este Discurso de ingreso está dedicado a las interacciones moleculares. Desde el punto de vista académico este Discurso está enmarcado en el campo de la Física Atómica y Molecular, que es donde he desarrollado mi actividad investigadora durante los más de cuarenta años que he estado al servicio de la Universidad de La Laguna. Aparte de esta motivación profesional, la elección de esta temática ha sido suscitada por el aspecto multidisciplinar que conlleva el estudio de las interacciones moleculares. Pretendo abordar desde el punto de vista físico un problema con conexiones obvias con la Química, con las Matemáticas, siempre presentes en nuestro lenguaje, e incluso, como veremos al final de este Discurso, con la Biología.

Mi objetivo es presentar, con el mayor rigor posible, las ideas básicas y las herramientas físico-matemáticas más importantes para describir las interacciones moleculares. Aunque el contenido de este Discurso será eminentemente teórico, pretendo enfocarlo bajo el soporte metodológico que dan los pilares en los que se sustenta la Física contemporánea, y que reflejo esquemáticamente en la figura (1).



*Figura (1). Los pilares de la Física contemporánea.*

El esqueleto del Discurso lo he extraído del magnífico libro del Prof. Anthony Stone [1], de la Universidad de Cambridge (Reino Unido) cuya segunda edición, corregida y ampliada con respecto a la primera (1996) se ha publicado en 2013. Este libro junto a las aportaciones relacionadas con nuestra Investigación reciente y las inevitables consultas a internet, forman el núcleo de las fuentes bibliográficas que he utilizado para escribir este Discurso.

No quiero terminar estos prolegómenos sin mostrar mi agradecimiento a todos aquellos que han contribuido a mi formación científica. En primer lugar, al Prof. D. Arturo Hardisson de la Rosa, que guió mis primeros pasos en el estudio de las interacciones moleculares. A mis estudiantes de licenciatura y de doctorado, algunos de ellos actuales compañeros en el Departamento de Física de la Universidad. A los Profesores Claude Girardet y Louis Galatry, de la Universidad Franche-Comté, en Besançon (Francia) que tanto contribuyeron en mi formación post-doctoral. También quiero expresar mi agradecimiento de forma explícita a los miembros de nuestro actual Grupo de Investigación: el Dr. D. Javier Hernández Rojas y al Prof. D. José María Gómez Llorente.

Un agradecimiento especial a mi padre, el Prof. D. José Luis Bretón Funes, antiguo Secretario de esta Real Academia, cuyo ejemplo y saber hacer tanto han contribuido a mi formación como persona y como científico.

Esta disertación la voy a desarrollar siguiendo el índice que presento a continuación:

1.- Introducción.

- 1.1. Algunas manifestaciones macroscópicas de las fuerzas intermoleculares.
- 1.2. Origen y clasificación de las interacciones moleculares.

2.- Superficies de energía potencial.

3.- Modelos teóricos para el estudio de las interacciones moleculares.

- 3.1. Interacciones moleculares de largo alcance.
  - 3.1.1. Interacción electrostática.
  - 3.1.2. Interacción de inducción.
  - 3.1.3. Interacción de dispersión.
- 3.2. Interacciones de corto alcance.
  - 3.2.1. Interacción electrostática: efectos de penetración.
  - 3.2.2. Interacción de canje y repulsión.
  - 3.2.3. Interacción de inducción y dispersión: efectos de amortiguamiento.

4.- Potenciales de interacción modelo. Algunos ejemplos de interacciones moleculares relacionados con nuestra investigación reciente.

- 4.1. La interacción He-He y He-coroneno.
- 4.2. Un potencial modelo para explicar la estructura de virus icosaédricos.

Donde no se especifique lo contrario utilizaré genéricamente el término “interacción molecular” para referirme a la interacción entre átomos, entre moléculas o entre átomos y moléculas.

## 1.- Introducción.

### 1.1. Algunas manifestaciones macroscópicas de las fuerzas intermoleculares.

La idea de que la materia está formada por corpúsculos es muy antigua. Todo el mundo conoce que el filósofo griego Demócrito estableció la hipótesis de que la división de la materia tenía un límite: el átomo (palabra griega que significa precisamente indivisible). Sin embargo, hasta finales del siglo 18 y principios del 19 no se tienen las primeras evidencias científicas de la constitución corpuscular de la materia. La teoría atómica de Dalton, la Ley de Gay-Lussac y la hipótesis de Avogadro (que fue el que introdujo la palabra molécula) representan las primeras aportaciones científicas que se basan en el carácter atómico-molecular de la materia. A mediados del siglo 19 la Teoría Cinética de los gases permitió deducir la ecuación de estado de los gases ideales suponiendo que las leyes de la Mecánica eran aplicables a los átomos y las moléculas. Esta teoría, junto con las leyes de Faraday de la electrólisis y la estequiometría de muchas reacciones químicas contribuyen a consolidar a finales del siglo 19, y sin ningún género de dudas, la idea de que los constituyentes básicos de la materia son los átomos y las moléculas. A lo largo del siglo 20 la aplicación de numerosas técnicas experimentales, como la difracción de rayos X, de neutrones o, más recientemente, las microscopías de alta resolución, (electrónica, de efecto túnel y de fuerzas atómicas) ha proporcionado numerosas evidencias del carácter atómico y molecular de la materia.

Asumida la existencia de los átomos y las moléculas como constituyentes básicos de la materia, el hecho de que éstos interactúan es evidente. La mera existencia de las fases condensadas justifica la presencia de fuerzas atractivas a larga distancia entre átomos y moléculas. El hecho de que los sólidos y los líquidos se caractericen por tener una densidad prácticamente constante y que no puedan comprimirse fácilmente, está asociado a la existencia de fuerzas repulsivas a corta distancia. Además, se puede afirmar que la fortaleza de las interacciones moleculares determina el estado de agregación de una sustancia.

Clausius y posteriormente Van der Waals (1873), fueron los primeros en tener en cuenta estas ideas para corregir la ecuación de estado de los gases ideales,

$$p.V = n.R.T \quad (1)$$

es decir: gases cuyas partículas constituyentes no interactúan entre sí. Clausius sugirió que, si  $V$  es el volumen del recipiente que contiene el gas, el volumen disponible para el recorrido libre de las moléculas de éste debe ser  $V-b$ , siendo  $b$  el volumen ocupado por las moléculas supuestas incompresibles. Van der Waals añadió un nuevo término a la ecuación de estado teniendo en cuenta que la existencia de fuerzas atractivas entre éstas debería de reducir la presión que el gas ejerce sobre las paredes del recipiente que lo contiene. La magnitud de esa reducción tiene que ser proporcional al cuadrado de la densidad del gas de tal manera que la presión real del gas no es la presión medida,  $p$ , sino  $p + a/V^2$ . La ecuación de Van der Waals de los gases “reales”:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right).(V - b) = n.R.T \quad (2)$$

da buena cuenta, por ejemplo, de la condensación de gases en líquidos. Los valores de los parámetros  $a$  y  $b$  del modelo son consistentes con las propiedades moleculares tal como hoy se conocen. Van der Waals recibió en 1910 el Premio Nobel de Física por esta ecuación de estado.

Además de los efectos ya citados en los gases, otras manifestaciones macroscópicas de las interacciones moleculares son los fenómenos asociados a la tensión superficial, que se manifiestan en los efectos de mojabilidad de un líquido a una superficie sólida y la capilaridad en líquidos.

La superficie libre de cualquier líquido se comporta como si sobre ésta existiera una membrana más o menos tensa. A este fenómeno se le conoce como tensión superficial. Se debe a los efectos de las interacciones moleculares en la interfase sólido-líquido-gas y depende de la naturaleza del líquido, del medio en el que se encuentre y de la temperatura. La tensión superficial  $\gamma$  de un líquido se define como la energía necesaria para aumentar su superficie en una unidad de área. Líquidos, como el agua, que se caractericen por tener una fuerte atracción entre sus moléculas, presentarán una alta tensión superficial.

Una primera manifestación de este fenómeno se pone de manifiesto en la llamada mojabilidad o humectabilidad de una superficie por un líquido. Supongamos que depositamos una gotita de un líquido, por ejemplo agua, sobre una superficie sólida. La gota inmediatamente adoptará una forma, tal como la mostrada en la figura (2), que estará caracterizada por el llamado ángulo de contacto  $\theta_C$ .

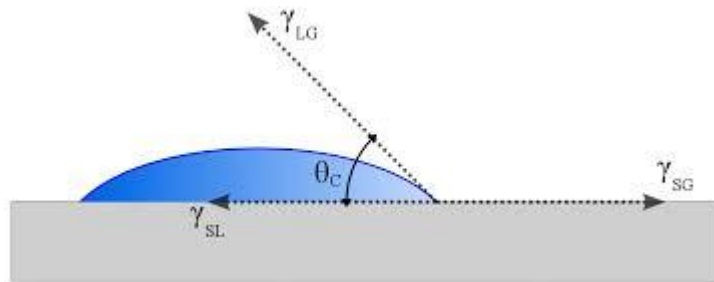


Figura (2). Imagen extraída de <https://es.wikipedia.org/>

Young (1805) estableció que, en equilibrio termodinámico, el ángulo de contacto,  $\theta_C$ , es función de las tensiones superficiales entre las fases involucradas siguiendo la ecuación:

$$-\gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta_C + \gamma_{SG} = 0 \quad (3)$$

donde  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SG}$  y  $\gamma_{LG}$  representan, respectivamente, las tensiones superficial sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas. Un ángulo  $\theta_C \leq 90^\circ$  indica que el líquido moja la superficie, mientras que  $\theta_C > 90^\circ$ , no la moja.

Otra manifestación de la tensión superficial es la capilaridad, esto es: la tendencia que tiene un líquido a ser absorbido por un tubo estrecho (capilar). Cuando un tubo capilar de vidrio se pone en contacto con la superficie del agua, ésta establece su ángulo de contacto con la pared del capilar. La tensión superficial a lo largo del perímetro del tubo produce una fuerza con una componente neta vertical. Esta fuerza es

la responsable de que el agua suba (o baje, con otro tipo de líquidos) dentro del tubo hasta que el peso de la columna de agua equilibre dicha fuerza.

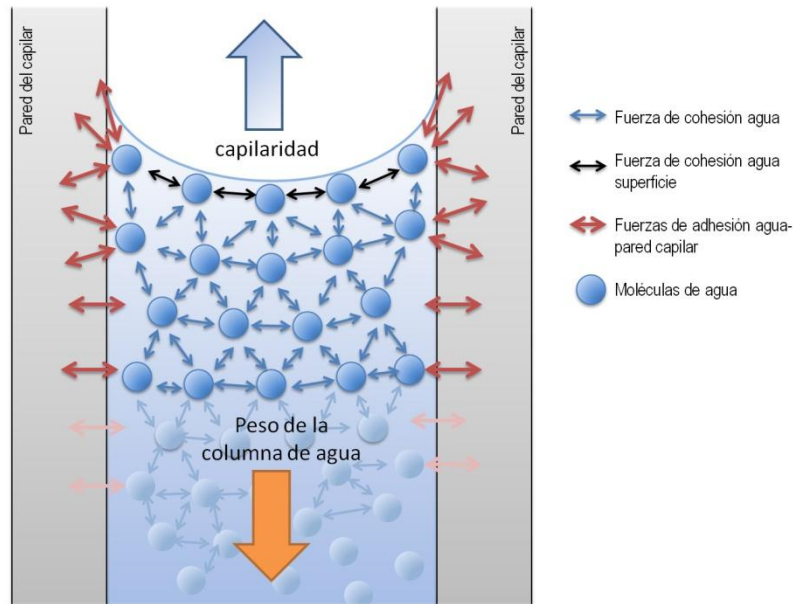


Figura (3). Imagen extraída de <http://www.eliminalahumedad.com/>.

La ley de Jurin (1718) da la altura  $h$  que alcanza el líquido en un capilar de radio  $R$  en función del ángulo de contacto líquido-sólido,  $\theta_c$ , la tensión superficial,  $\gamma_{LG}$ , y la densidad del líquido,  $\rho$ .

$$h = \frac{2\gamma_{LG} \cos \theta_c}{\rho g R} \quad (4)$$

siendo  $g$  la aceleración de la gravedad.

No existe una relación simple y directa entre la tensión superficial y las interacciones moleculares.

## 1.2. Origen y clasificación de las interacciones moleculares.

Vamos a ver cómo se pueden formular y caracterizar físicamente estas fuerzas de interacción entre átomos y moléculas. El origen último de las interacciones moleculares está en la interacción electromagnética, responsable también de los enlaces químicos entre los átomos de una molécula. Como veremos más adelante, el enlace químico lo podremos diferenciar conceptualmente, desde el punto de vista energético, de las interacciones moleculares. Entre las distintas contribuciones a considerar para dar cuenta de esta energía de interacción podemos distinguir entre las que contribuyen a larga distancia (cuyas formas funcionales veremos que dependen de alguna potencia entera del inverso de la distancia de separación  $R$  entre las moléculas:  $(R^{-n})$ ) y aquellas que dominan a corta distancia (que dependen exponencialmente de  $R$ :  $(\exp(-bR))$ ).

Las interacciones de largo alcance más importantes, llamadas así porque son las únicas que son no nulas a largas distancias, pueden ser:

- a) De origen electrostático, que se interpretan clásicamente en términos de la interacción entre los multipolos permanentes de las moléculas que interactúan. Esta interacción puede ser atractiva o repulsiva.
- b) De inducción (o polarización), también atractiva e interpretada clásicamente en términos de la deformación de las nubes de distribución de carga de una molécula sometida al campo eléctrico creado por la otra.
- c) De dispersión (llamada también interacción de London-Van der Waals): siempre atractiva, que no tiene explicación utilizando argumentos de la Física clásica y que necesita de la Mecánica Cuántica para entenderla. Está relacionada con la correlación del movimiento electrónico de las moléculas inter actantes como consecuencia de las fluctuaciones asociadas a las distribuciones de carga.

Además de estas contribuciones importantes a las interacciones de larga distancia, podemos citar otras menos significativas desde el punto de vista energético, como son las que corresponden a los efectos debidos a la resonancia entre moléculas en las que una o ambas están en un estado excitado, y las contribuciones magnéticas entre átomos y moléculas cuyos núcleos tienen momentos magnéticos (spines nucleares) no nulos.

A cortas distancias, en las que las funciones de onda de las moléculas inter actantes se solapan significativamente, los efectos de canje y repulsión dominan el comportamiento de la energía de interacción. Estos efectos están asociados a que los electrones de una molécula pueden intercambiarse con los de la otra, y que, por tanto, las funciones de onda de los inter actantes tienen que cumplir el Postulado de Simetrización de la Mecánica Cuántica (o uno de sus corolarios: el Principio de Exclusión de Pauli). La suma de estos efectos siempre es repulsiva. En esta región espacial se deben de considerar, además, los efectos de amortiguamiento de la dispersión y de la inducción, consecuencia también del solapamiento de funciones de onda.

Desde el punto de vista físico un primer objetivo básico es la obtención de una función de energía potencial que represente la interacción entre dos moléculas dadas.

Desgraciadamente no hay experimentos que puedan medir directamente las fuerzas intermoleculares. Hay una serie de técnicas, desde termodinámicas a espectroscópicas, que permiten obtener información indirecta sobre éstas. Algunas de ellas las iré citando a lo largo de este Discurso sin entrar en muchos detalles. Además, después de lo avanzado hasta ahora, el procedimiento riguroso de formulación teórica de la función de energía potencial asociada a la interacción entre dos moléculas tiene que estar ligado a la Mecánica Cuántica. Por tanto, la labor de obtención de esta función es una tarea ardua y complicada. Naturalmente, cualquiera que sea la hipotética función que se obtenga, los resultados que se encuentren a partir de ella deben ser comparados, casi siempre a través de simulaciones numéricas, con los resultados experimentales para poder, de ese modo, contrastar su validez

## 2.- Superficies de energía potencial.

La energía potencial de interacción juega, pues, un papel clave en el estudio de las interacciones moleculares. Vamos a ver cómo se presenta esta función y cómo se pueden estudiar sus propiedades y características.

La Física nos enseña a abordar los problemas desde el punto de vista de aproximaciones sucesivas. La resolución del problema de obtención de una función de energía potencial que nos dé cuenta de las interacciones moleculares específicas no es

una excepción. Antes de plantearlo debemos de dilucidar cuales son los grados de libertad de nuestro sistema. Estos estarán asociados a un conjunto de coordenadas  $\{q_i, i = 1, 2, \dots, n\}$  de las que dependerá la función energía potencial de interacción.

Obviamente, el caso más sencillo corresponde a la interacción entre dos átomos de gas noble en su estado fundamental o, en una primera aproximación, entre dos moléculas con simetría esférica. En este caso, la energía potencial  $U$  es una función que depende exclusivamente de la distancia  $R$  de separación entre ambos ( $q_1 = R$ ). La fuerza entre éstos deriva de  $U$ . La función  $U(R)$  debe de reflejar una región atractiva a larga y media distancia, un mínimo, en el que la función energía potencial tomará un cierto valor,  $-\varepsilon$ , asociado a la distancia  $R_e$  de equilibrio entre átomos,  $U(R_e) = -\varepsilon$ , y una región fuertemente repulsiva a cortas distancias. La forma precisa de esta función de energía potencial en función de la distancia de separación dependerá de la naturaleza de los átomos inter actuantes. En la figura (4) les muestro como ejemplo la curva de energía potencial que representa la interacción entre dos átomos de helio. Los detalles asociados a esta figura los veremos en la sección 4.1.

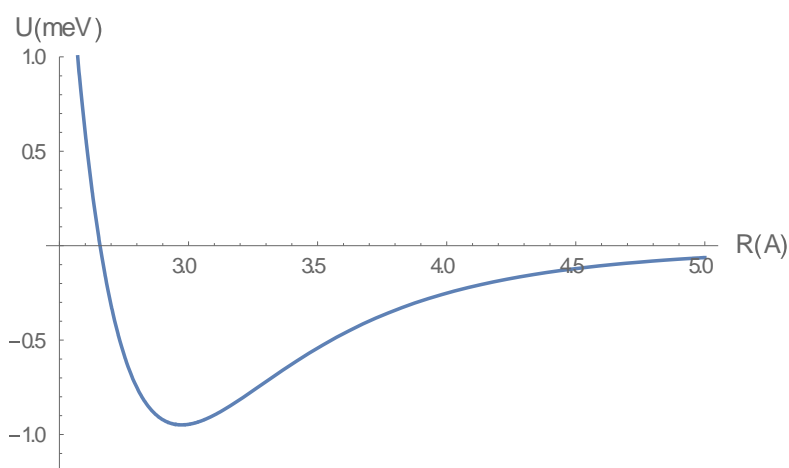


Figura (4). Curva de energía potencial de interacción entre dos átomos de He.

Una primera estimación del orden magnitud de las distancias de equilibrio  $R_e$  la podemos obtener a partir del parámetro  $b$  de Van der Waals claramente asociado al tamaño de las moléculas. Una determinación más precisa la aportan las medidas cristalográficas de distancias en el sólido obtenidas mediante difracción de rayos X. Sin embargo, estas distancias en el sólido no son estrictamente las mismas distancias de equilibrio,  $R_e$ , debido a las contribuciones de las interacciones de átomos más allá de los primeros vecinos. Estas contribuciones tienen tendencia a disminuir ligeramente los valores de  $R_e$ . Así, las distancias de equilibrio para las interacciones binarias se encuentran comprendidas aproximadamente entre los 2 y 4 Å (0,2-0,4 nm). Nótese que estas distancias son superiores a las distancias asociadas a los enlaces moleculares (del orden de 1 Å).

La profundidad del pozo de potencial,  $\varepsilon$ , que es una medida de la intensidad o fortaleza de las interacciones moleculares, se puede estimar a partir de datos calorimétricos. Una primera aproximación al orden de magnitud de  $\varepsilon$  se puede obtener a partir de la Regla de Trouton que establece empíricamente una relación entre la entalpía de vaporización, es decir, la energía necesaria para que una molécula presente en el líquido pase a fase gaseosa, y la temperatura de ebullición a la presión atmosférica.

Así, se estima que los valores de  $\epsilon$  para átomos y pequeñas moléculas están comprendidos entre 1 meV (aproximadamente para la interacción He–He) y 200 meV (aproximadamente la energía de interacción agua–agua). Nótese que estas energías son mucho más pequeñas que las asociadas a los enlaces químicos, que son del orden de unos pocos eV. Por ejemplo, la energía asociada al enlace de la molécula de hidrógeno es del orden de 4,5 eV.

En otros casos, como en la interacción entre un átomo y una molécula, o entre dos moléculas, debemos pensar en una superficie multidimensional o “hiper superficie”, o, simplemente “superficie” de energía potencial (que denominaremos a partir de ahora, como es habitual, PES, por sus siglas en inglés). Ésta dependerá en esta ocasión del conjunto de coordenadas  $\{q_i\}$  que describen las posiciones y orientaciones relativas de las moléculas inter actantes. En el caso de un átomo en interacción con una molécula no lineal existen tres grados de libertad ( $n = 3$ ) y en el caso de dos moléculas no lineales hay seis grados de libertad independientes ( $n = 6$ ) y, por tanto, las superficies de energía potencial dependen de tres y seis coordenadas respectivamente.

Obviamente es difícil visualizar y analizar tales superficies de energía potencial. En muchas situaciones se puede pensar en términos de solo tres dimensiones: una, la vertical, que corresponde al valor de la función  $U$ , mientras que las otras dos horizontales corresponden a alguna, o varias, de las coordenadas representativas de los grados de libertad. En este caso, la PES aparecerá como un paisaje, con sus montañas, sus valles y demás accidentes geográficos. Las depresiones del paisaje corresponden a los mínimos de la energía potencial, mientras que las montañas se asocian a los máximos. Puede haber varios mínimos (locales) con la misma energía y que estarán relacionados unos con otros mediante la simetría del sistema y uno o varios de ellos pueden estar a la máxima profundidad (mínimo global). Junto con los mínimos, otros accidentes “geográficos” interesantes son las barreras de energía potencial (máximos) y los “pasos de montaña” entre dos mínimos adyacentes.

En la figura (5) les muestro, como ejemplo, un corte bidimensional  $U(X,Y,Z=cte.)$  de la PES de interacción de un átomo de He con un hidrocarburo aromático con estructura plana: el coroneno ( $C_{24}H_{12}$ ). En la sección 4.1 daremos detalles de esta PES.



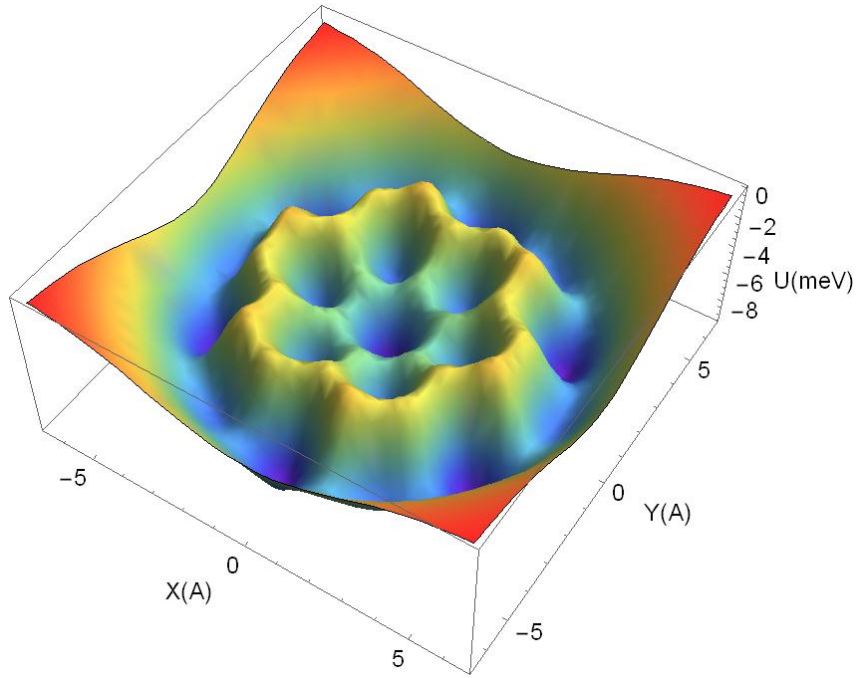


Figura (5). Corte bidimensional de la PES de interacción He-C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>.

Desde el punto de vista matemático los máximos, mínimos y puntos de paso, llamados también puntos de silla (de montar), en definitiva: los puntos estacionarios, se caracterizan por tener derivadas primeras nulas de la función de energía potencial de interacción  $U(\{q_i\})$  con respecto a todas las coordenadas representativas  $\{q_i\}$ . Distinguir entre ellos exige obtener y analizar las derivadas segundas de la función  $U(\{q_i\})$  en esos puntos estacionarios. Si hacemos un desarrollo en serie de Taylor de esa función en torno a esos puntos, teniendo en cuenta que las derivadas primeras son nulas en ellos, y truncando la serie en los términos cuadráticos, resulta:

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (6)$$

Las derivadas segundas forman una matriz simétrica que se llama Hessiano cuyos elementos de matriz son:

$$H_{i,j} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (7)$$

Los autovalores del Hessiano son todos positivos en un mínimo. En este caso se dice que el Hessiano es definido positivo: cualquiera que sea la dirección que tomemos a partir de ese mínimo siempre nos encontraremos “subiendo la montaña”. También diremos que a ese punto (mínimo) le corresponde un Hessiano de orden cero. En el punto de silla, o de “paso de montaña”, uno de los autovalores es negativo, el Hessiano será de orden uno. Si vamos en la dirección asociada al correspondiente autovector, nos

encontraremos “bajando la montaña”, mientras que si tomamos cualquier otra dirección nos encontraremos “subiendo”. Como en los paisajes reales, los puntos de silla proporcionan las rutas de paso entre dos valles (pozos) adyacentes.

Si dos (o más) de los autovalores del Hessiano son negativos eso significa que habrá dos direcciones (autovectores) ortogonales en las que nos encontraremos bajando la montaña. En ese caso, como en los paisajes reales, nos encontramos en la parte más alta de la montaña y cualquier dirección que tomemos nos llevará a bajarla. En una superficie multidimensional podrían haber otras direcciones que nos condujeran “montaña arriba” y siempre existirá una ruta para pasar “al otro lado” que no implique subir a lo alto de la montaña. En definitiva, si estamos interesados en caracterizar matemáticamente una superficie de energía potencial, los puntos más interesantes serán los mínimos (Hessiano de orden cero) y los puntos de silla (Hessiano de orden uno). Los puntos cuyo Hessiano sea de orden superior son menos importantes.

Si en vez de dos moléculas en interacción tenemos un número  $N > 2$  ( $N$  podría ser del orden de magnitud del número de Avogadro en el caso de un sistema macroscópico) la función de energía potencial de interacción se construye como suma de contribuciones:

$$U = U_0 + \sum_{i>j}^N U_{i,j} + \sum_{i>j>k}^N U_{i,j,k} + \dots \quad (8)$$

donde  $U_0$  es la energía de las  $N$  moléculas aisladas,  $U_{i,j}$  representa la energía de interacción entre las moléculas  $i$  y  $j$ ,  $U_{i,j,k}$  da cuenta de las contribuciones de 3 cuerpos y así sucesivamente. Los sumatorios de la expresión anterior se escriben de tal manera que eviten repetir las interacciones innecesariamente. Las contribuciones de tres cuerpos tienen en cuenta la energía de interacción entre dos de ellos en presencia del tercero.

Habitualmente, basándose en la hipótesis de que las fuerzas intermoleculares son aditivas, se supone una aproximación binaria para dar cuenta de la energía potencial de interacción. Es decir, se desprecian las contribuciones de tres cuerpos y superiores. Dicho de otro modo: se trunca el desarrollo anterior en el segundo término. Sin embargo, hay que tener en cuenta que esta aproximación debe ser usada con cuidado ya que, como veremos, muchas de las fuerzas intermoleculares son no aditivas como, por ejemplo, las derivadas de la interacción de inducción.

El número de grados de libertad,  $\{q_i\}$ , de los que depende ahora la superficie de energía potencial es  $n = 6N-6$  ( $3N-3$ , en el caso de  $N > 2$  átomos). Sabiendo que el número de puntos estacionarios de la PES crece exponencialmente con el tamaño del sistema, una descripción detallada de ésta es muy difícil o imposible. En ese caso es útil una descripción cualitativa o estadística de la misma. Las respuestas a preguntas significativas como: ¿son altas o bajas las barreras de potencial con respecto a la energía térmica?, ¿o con respecto a la diferencias de profundidad entre pozos adyacentes?, nos permitirán tener una visión clásica, cualitativa y aproximada de la superficie de energía potencial de interacción. Existen métodos estadísticos clásicos de exploración de la superficie de energía potencial, como el Basin-Hopping, [2] ampliamente utilizado por nuestro Grupo de Investigación, o el del llamado Algoritmo Evolutivo [3], que nos permiten obtener los mínimos globales y locales de dicha superficie.

3.- Modelos teóricos para el estudio de las interacciones moleculares.

De acuerdo con lo expresado hasta ahora pretendemos obtener una forma funcional precisa de la energía potencial  $U(\{q_i\})$ . Con este objetivo resulta útil, teniendo en cuenta la clasificación de las interacciones intermoleculares, analizar independientemente las contribuciones de largo y corto alcance a la función  $U$ . Como ya hemos avanzado, el origen último de la interacción entre dos moléculas es la interacción electrostática entre las cargas de las moléculas inter actuanes. En la figura (6) representamos esquemáticamente dos moléculas A y B en interacción. Se dibujan explícitamente los sistemas de referencia moleculares así como un sistema de referencia ligado al laboratorio (al que llamaremos sistema de referencia global). Asimismo se describen los vectores de posición genéricos de las cargas eléctricas, núcleos y electrones, asociadas a cada molécula y los vectores de posición relativos entre los distintos sistemas de referencia.

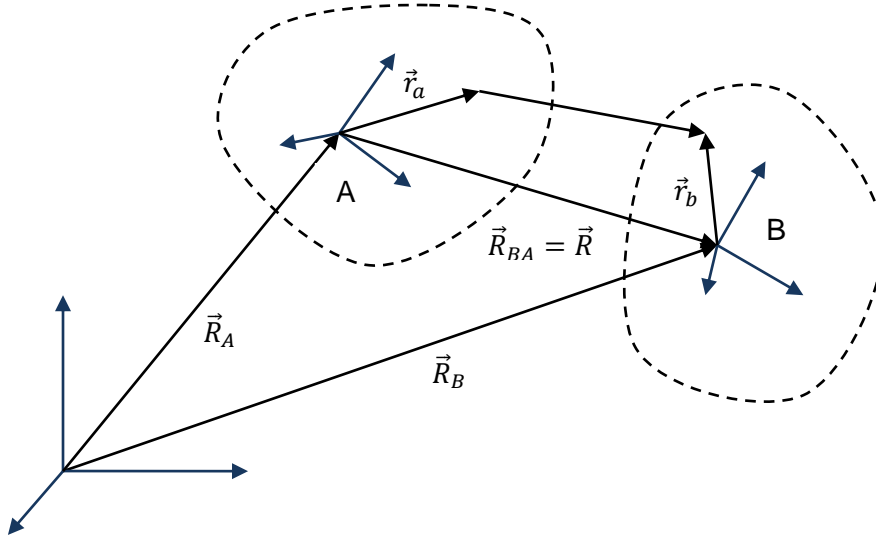


Figura (6). Representación esquemática de dos moléculas en interacción.

Vamos a plantear, pues, la energía de interacción electrostática entre dos moléculas. El electromagnetismo nos dice que el potencial electrostático generado por una distribución discreta de cargas,  $e_a$ , situadas en las posiciones  $\vec{r}_a$  medidas con respecto a la posición  $\vec{R}_A$  de la molécula A en un cierto sistema de referencia global, en un punto  $\vec{R}_B$ , donde vamos a situar otra molécula B, es decir, otro conjunto de cargas,  $e_b$ , situadas en las posiciones  $\vec{r}_b$  medidas con respecto al centro  $\vec{R}_B$  de la molécula B, es:

$$V^A(\vec{R}_B) = \sum_a \frac{e_a}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_B - \vec{R}_A - \vec{r}_a|} = \sum_a \frac{e_a}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{BA} - \vec{r}_a|} = \sum_a \frac{e_a}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R} - \vec{r}_a|} \quad (9)$$

Una vez obtenido el potencial eléctrico creado por la molécula A estamos en condiciones de escribir la energía potencial electrostática de interacción, que llamaremos  $H'$ , entre un par de moléculas A y B. La energía de interacción coulombiana entre dos moléculas A y B consideradas como dos distribuciones discretas de carga será:

$$H' = \sum_{a,b} \frac{e_a e_b}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R} + \vec{r}_b - \vec{r}_a|} \quad (10)$$

Es útil, como veremos más adelante, escribir también la expresión de esa energía de interacción entre dos distribuciones continuas de carga, caracterizadas por las densidades de carga  $\rho^A(\vec{r}, \vec{R}_A)$  y  $\rho^B(\vec{r}', \vec{R}_B)$ , centradas en  $\vec{R}_A$  y  $\vec{R}_B$ , respectivamente. En este caso la energía potencial de interacción se escribirá:

$$H' = \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho^A(\vec{r}, \vec{R}_A) \rho^B(\vec{r}', \vec{R}_B)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R} + \vec{r}' - \vec{r}|} \quad (11)$$

### 3.1. Interacciones moleculares de largo alcance.

Es habitual presentar el potencial electrostático creado por la molécula A como un desarrollo en serie multipolar, válido (es decir: que converge) cuando las distancias de separación entre las moléculas son grandes. En el desarrollo multipolar del potencial generado por A aparecen de forma explícita los distintos momentos multipolares de la molécula A. Para obtener la correspondiente expresión hacemos un desarrollo en serie de Taylor del potencial  $V^A(\vec{R}_B)$ , dado en (9), en torno a la posición  $\vec{R}_A$  y resulta:

$$V^A(\vec{R}_B) = Tq^A - T_\alpha \hat{\mu}_\alpha^A + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta} \hat{Q}_{\alpha\beta}^A - \frac{1}{15} T_{\alpha\beta\gamma} \hat{Q}_{\alpha\beta\gamma}^A + \dots \quad (12a)$$

siendo  $q^A$ ,  $\hat{\mu}_\alpha^A$ ,  $\hat{Q}_{\alpha\beta}^A$ ,  $\hat{Q}_{\alpha\beta\gamma}^A, \dots$  las componentes cartesianas ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots = x, y, z$ ) en el sistema de referencia molecular A, de los tensores carga eléctrica neta (tensor de orden 0), momento dipolar (tensor de orden 1), momento cuadrupolar (tensor de orden 2), momento octupolar (tensor de orden 3),... respectivamente, de la molécula A.

$$4\pi\epsilon_0 T = \frac{1}{R}$$

$$4\pi\epsilon_0 T_\alpha = \nabla_\alpha \frac{1}{R} = -\frac{R_\alpha}{R^3}$$

$$4\pi\epsilon_0 T_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{1}{R} = \frac{3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}}{R^5}$$

$$4\pi\epsilon_0 T_{\alpha\beta\gamma} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \frac{1}{R} = -\frac{15R_\alpha R_\beta R_\gamma - 3R^2 (R_\alpha \delta_{\beta\gamma} + R_\beta \delta_{\gamma\alpha} + R_\gamma \delta_{\alpha\beta})}{R^5}$$

.....

(12b)

Las T son las correspondientes componentes cartesianas de los llamados tensores de interacción que se obtienen a partir del primero, T, mediante la aplicación sucesiva del operador gradiente. Nótese que estamos haciendo uso en estas expresiones de la delta de Kronecker,  $\delta$ , y de la notación tensorial de Einstein acerca de la suma y la repetición de índices. Esta notación es matemáticamente muy compacta y económica y permite obtener, con relativa facilidad, no solo las contribuciones al potencial debido a los distintos multipolos permanentes de la molécula A, sino también el campo eléctrico y gradientes sucesivos creados por la distribución de cargas de A.

Teniendo en cuenta las expresiones (12), y los gradientes sucesivos que se derivan de ellas, el desarrollo multipolar asociado a la distribución discreta de cargas se podrá escribir como:

$$\begin{aligned}
 H' &= q^B V^A + \hat{\mu}_\alpha^B F_\alpha^A + \frac{1}{3} \hat{Q}_{\alpha,\beta}^B F_{\alpha,\beta}^A + \dots \\
 &= q^B \left( T q^A - T_\alpha \hat{\mu}_\alpha^A + \frac{1}{3} T_{\alpha,\beta} \hat{Q}_{\alpha,\beta}^A + \dots \right) \\
 &+ \hat{\mu}_\alpha^B \left( T_\alpha q^A - T_{\alpha,\beta} \mu_\beta^A + \frac{1}{3} T_{\alpha,\beta,\gamma} \hat{Q}_{\beta,\gamma}^A + \dots \right) \\
 &+ \frac{1}{3} \hat{Q}_{\alpha,\beta}^B \left( T_{\alpha,\beta} q^A - T_{\alpha,\beta,\gamma} \hat{\mu}_\gamma^A + \frac{1}{3} T_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \hat{Q}_{\gamma,\delta}^A + \dots \right) + \dots \\
 &= T q^A q^B + T_\alpha (q^A \hat{\mu}_\alpha^B - q^B \hat{\mu}_\alpha^A) + T_{\alpha,\beta} \left( \frac{1}{3} q^A \hat{Q}_{\alpha,\beta}^B - \hat{\mu}_\alpha^A \hat{\mu}_\beta^B + \frac{1}{3} q^B \hat{Q}_{\alpha,\beta}^A \right) \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{13}$$

Esta expresión nos permite identificar fácilmente las distintas contribuciones carga-carga, carga-dipolo, dipolo-dipolo, carga-cuadrupolo,..etc., su jerarquía energética, así como su dependencia, contenida implícitamente en los correspondientes tensores de interacción, con la posición y orientación relativas de las moléculas inter actuantes. En particular, si las moléculas inter actuantes son neutras eléctricamente ( $q^A = q^B = 0$ ), la energía de interacción  $H'$  es:

$$H' = -T_{\alpha,\beta} \hat{\mu}_\alpha^A \hat{\mu}_\beta^B - \frac{1}{3} T_{\alpha,\beta,\gamma} (\hat{\mu}_\alpha^A \hat{Q}_{\beta,\gamma}^B - \hat{Q}_{\alpha,\beta}^A \hat{\mu}_\gamma^B) - \dots \tag{14}$$

Estas expresiones se han obtenido para un par de moléculas. Si tuviéramos N moléculas en interacción podríamos generalizar la energía de interacción sumando estas contribuciones de dos en dos ya que la interacción Coulombiana es estrictamente aditiva.

El siguiente paso hacia la construcción de la superficie de energía potencial de interacción entre las moléculas A y B consiste en obtener el correspondiente hamiltoniano. Para ello téngase en cuenta que la molécula A aislada es un sistema cuántico cuyo hamiltoniano denominamos  $H^A$ . La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la molécula A es:

$$H^A |m_A\rangle = E_m^A |m_A\rangle \tag{15a}$$

que en la representación de estados posición se escribe:

$$H^A \Psi_m^A(\vec{R}_A, \vec{r}_a) = E_m^A \Psi_m^A(\vec{R}_A, \vec{r}_a) \quad (15b)$$

siendo  $\Psi_m^A(\vec{R}_A, \vec{r}_a) = \langle \vec{R}_A, \vec{r}_a | m_A \rangle$  la función de onda propia asociada al valor propio  $E_m^A$ . Análogamente la ecuación de valores propios de la energía  $H^B$  de la molécula B aislada es:

$$H^B |n_B\rangle = E_n^B |n_B\rangle \quad (16a)$$

y

$$H^B \Psi_n^B(\vec{R}_B, \vec{r}_b) = E_n^B \Psi_n^B(\vec{R}_B, \vec{r}_b) \quad (16b)$$

siendo  $\Psi_n^B(\vec{R}_B, \vec{r}_b) = \langle \vec{R}_B, \vec{r}_b | n_B \rangle$  la función de onda propia asociada al valor propio  $E_n^B$ .

Un pequeño inciso para recordar que estas ecuaciones de valores propios del hamiltoniano que nos proporcionan las energías y funciones de onda de los sistemas atómicos y moleculares aislados deben resolverse utilizando métodos mecánico cuánticos aproximados, como los llamados ab initio: Hartree-Fock (HF), post HF : Möller Plesset (MP2, MP4), Coupled Clusters (CC), Density Functional (DFT)... Su utilización en el proceso de obtención de las superficies de energía potencial hará que éstas sean, en principio, dependientes de la aproximación utilizada para obtener esos estados moleculares.

El hamiltoniano del sistema formado por las dos moléculas A y B en interacción siempre se podrá escribir como:

$$H = H^A + H^B + H' \quad (17a)$$

que puede re escribirse también así:

$$H = H^0 + H' \quad (17b)$$

donde  $H^0 = H^A + H^B$  es el hamiltoniano asociado al sistema de dos moléculas aisladas (es decir: que no interactúan) y  $H'$  es la interacción entre ambas. El hamiltoniano de interacción  $H'$  es, en primera aproximación, el hamiltoniano de interacción electrostático dado en las expresiones (10), (11) ó (13).

La Mecánica Cuántica nos dice que la ecuación de valores propios del hamiltoniano  $H^0$  es:

$$H^0 |m_A n_B\rangle = (H^A + H^B) |m_A n_B\rangle = (E_m^A + E_n^B) |m_A n_B\rangle = E_{mn}^0 |m_A n_B\rangle \quad (18)$$

Si las moléculas están lo suficientemente separadas para que no se solapen sus nubes de distribución de carga, representadas por el módulo al cuadrado de las correspondientes funciones de onda  $\Psi_m^A$  y  $\Psi_n^B$ , despreciaremos los posibles efectos asociados a este solapamiento. Dicho de otra manera, los estados propios del operador

$H^0$ ,  $|m_A n_B\rangle$ , verifican el Postulado de Simetrización de la Mecánica Cuántica, que nos dice que solo tienen sentido físico aquellos estados que tengan la simetría correcta bajo la operación de intercambio de dos cualesquiera de las partículas idénticas que forman el sistema. Además, si las moléculas están suficientemente lejos una de otra es de esperar que sea válido el desarrollo multipolar (13) y que la interacción sea pequeña, tal como se puede justificar a priori comparando los órdenes de magnitud de las interacciones moleculares frente a los valores energéticos de las moléculas aisladas. Esto justifica que podamos emplear la teoría de perturbaciones estacionarias estándar de la Mecánica Cuántica, también llamada teoría de perturbaciones de Rayleigh-Ritz, para resolver la ecuación de valores propios del hamiltoniano  $H$ .

Si suponemos, para una mayor sencillez del argumento, que las moléculas en interacción presentan una estructura electrónica de capa cerrada, es decir, si los estados fundamentales de ambas,  $|m_A = 0_A\rangle = |0\rangle$ , y  $|n_B = 0_B\rangle = |0\rangle$  son no degenerados, la energía del estado fundamental del sistema en el segundo orden de la teoría de perturbaciones es:

$$E_{00} = E_{00}^0 + E_{00}^{(1)} + E_{00}^{(2)} \quad (19a)$$

donde, la contribución de orden cero es:

$$E_{00}^0 = E_0^A + E_0^B \quad (19b)$$

la contribución de primer orden se escribe

$$E_{00}^{(1)} = \langle 0_A 0_B | H' | 0_A 0_B \rangle \quad (19c)$$

y la de segundo orden será:

$$E_{00}^{(2)} = - \sum_{m,n} \frac{\langle 0_A 0_B | H' | m_A n_B \rangle \langle m_A n_B | H' | 0_A 0_B \rangle}{E_{mn}^0 - E_{00}^0} \quad (19e)$$

En la mayoría de los casos basta truncar la serie perturbativa en el segundo orden. Pero, en ciertos sistemas, los efectos de tercer orden podrían ser importantes. Esas contribuciones darían lugar a términos dispersivos (no aditivos) de tercer orden. El más importante de ellos es el denominado término de Axilrod-Teller-Muto.

### 3.1.1. Interacciones electrostáticas.

La contribución de orden cero a la energía,  $E_{00}^0$ , es la suma de las energías de las moléculas A y B aisladas. Este valor es constante y puede eliminarse sin más que escoger un origen de energías apropiado. La contribución de primer orden,  $E_{00}^{(1)}$ , es el valor esperado del hamiltoniano electrostático,  $H'$ , en el estado fundamental  $|0_A 0_B\rangle$  del sistema sin perturbar.

Utilizando la fórmula (13) del desarrollo en serie multipolar, tendremos:

$$\begin{aligned}
 U_{el} &= \langle 0_A 0_B | H' | 0_A 0_B \rangle \\
 &= T q^A q^B + T_\alpha (q^A \langle 0_B | \hat{\mu}_\alpha^B | 0_B \rangle - q^B \langle 0_A | \hat{\mu}_\alpha^A | 0_A \rangle) \\
 &\quad + T_{\alpha,\beta} \left( \frac{1}{3} q^A \langle 0_B | \hat{Q}_{\alpha,\beta}^B | 0_B \rangle - \langle 0_A | \hat{\mu}_\alpha^A | 0_A \rangle \langle 0_B | \hat{\mu}_\beta^B | 0_B \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{3} q^B \langle 0_A | \hat{Q}_{\alpha,\beta}^A | 0_A \rangle \right) + \dots
 \end{aligned} \tag{20}$$

En esta expresión aparecen los valores esperados de los momentos multipolares eléctricos de cada una de las moléculas evaluados en su respectivo estado fundamental.

Por otra parte, si utilizamos la expresión (12) “no desarrollada” del hamiltoniano  $H'$  e introducimos apropiadamente la relación de cierre de la base de estados de posición de ambas moléculas, el valor esperado se puede escribir en forma integral como:

$$U_{el} = \langle 0_A 0_B | H' | 0_A 0_B \rangle = \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho^A(\vec{r}, \vec{R}_A) \rho^B(\vec{r}', \vec{R}_B)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R} + \vec{r} - \vec{r}'|} \tag{21}$$

siendo  $\rho^A(\vec{r}, \vec{R}_A) = \sum_a e_a |\psi_0^A(\vec{r}, \vec{R}_A)|$  y  $\rho^B(\vec{r}', \vec{R}_B) = \sum_b e_b |\psi_0^B(\vec{r}', \vec{R}_B)|$  las densidades de carga de las moléculas A y B aisladas y en su estado fundamental, respectivamente. En consecuencia, tanto la expresión multipolar, (20), como la expresión no desarrollada, (21), nos lleva a la conclusión de que la contribución de primer orden representa la interacción electrostática entre las dos moléculas.

### 3.1.2. Interacción de inducción.

La contribución energética de segundo orden,  $E_{00}^{(2)}$ , describe las energías de inducción y de dispersión. Para poner esto de manifiesto vamos a separar el sumatorio de segundo orden (19e) en tres contribuciones. Nótese que el único término que está excluido del sumatorio es aquel en el que ambas moléculas se encuentran en el estado fundamental. Separemos, por tanto, éste, en dos contribuciones: la primera corresponde a los términos en la que la molécula A (ó B) está en el estado fundamental y la B (ó A) en estados excitados. La segunda contribución estará formada por aquellos términos en el que las dos moléculas se encuentran en estados excitados. Es decir:

$$E_{00}^{(2)} = U_{ind}^A + U_{ind}^B + U_{dis} \tag{22a}$$

donde

$$U_{ind}^A = - \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0_A 0_B | H' | m_A 0 \rangle \langle m_A 0 | H' | 0_A 0_B \rangle}{E_m^A - E_0^A} \tag{22b}$$

$$U_{ind}^B = - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0_A 0_B | H' | 0 n_B \rangle \langle 0 n_B | H' | 0_A 0_B \rangle}{E_n^B - E_0^B} \tag{22c}$$

y



$$U_{dis} = - \sum_{m \neq 0, n \neq 0} \frac{\langle 0_A 0_B | H' | m_A n_B \rangle \langle m_A n_B | H' | 0_A 0_B \rangle}{E_m^A + E_n^B - E_0^A - E_0^B} \quad (22e)$$

Estos sumatorios describen, respectivamente, la interacción de inducción de la molécula A,  $U_{ind}^A$ , de la molécula B,  $U_{ind}^B$ , y la de dispersión,  $U_{dis}$ .

En la aproximación de largo alcance es natural obtener la energía de inducción utilizando el desarrollo multipolar. Sin embargo, si la distancia entre moléculas es corta, ese desarrollo podría no converger, incluso aunque no solapen las funciones de onda moleculares.

Utilizando el desarrollo multipolar (13) en la expresión (22c), suprimiendo, por el momento, todos los términos que involucren multipolos de orden superior al momento dipolar, teniendo en cuenta las relaciones de ortonormalidad de la base de estados moleculares de A y agrupando los correspondientes elementos de matriz, resulta:

$$\begin{aligned} U_{ind}^B &= -\frac{1}{2} (q^A T_\alpha - \hat{\mu}_\alpha^A T_{\alpha\beta} + \dots) \alpha_{\alpha\alpha'}^B (q^A T_{\alpha'} - \hat{\mu}_{\alpha'}^A T_{\alpha'\beta'} + \dots) = \\ &= -\frac{1}{2} F_\alpha^A \alpha_{\alpha\alpha'}^B F_{\alpha'}^A \end{aligned} \quad (23)$$

siendo  $F_\alpha^A = -(q^A T_\alpha - \hat{\mu}_\alpha^A T_{\alpha\beta} + \dots)$  las componentes del campo eléctrico, creado por la molécula A en la posición de la molécula B y

$$\alpha_{\alpha\alpha'}^B = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0_B | \mu_\alpha^B | n_B \rangle \langle n_B | \mu_{\alpha'}^B | 0_B \rangle + \langle 0_B | \mu_{\alpha'}^B | n_B \rangle \langle n_B | \mu_\alpha^B | 0_B \rangle}{E_n^B - E_0^B} \quad (24)$$

las componentes del tensor de polarizabilidad dipolar eléctrica de la molécula B. Recuérdese que la polarizabilidad molecular estática es una magnitud molecular que da cuenta de la respuesta de la molécula frente a la acción de un campo eléctrico externo constante. Es decir: un campo eléctrico externo constante induce en la molécula un momento dipolar proporcional a ese campo inductor. El factor de proporcionalidad es justamente la polarizabilidad.

Análogamente procederíamos para encontrar el valor de la energía de inducción  $U_{ind}^A$ .

Los resultados que se reflejan en la expresión (23) son lo que esperaríamos de un desarrollo clásico de la interacción. La única contribución del tratamiento perturbativo mecano cuántico es proporcionar el valor teórico de la polarizabilidad molecular.

Si incluyéramos el resto de los términos del desarrollo multipolar encontraríamos contribuciones de orden superior a la energía de inducción que involucrarían polarizabilidades del tipo dipolo – cuadrupolo, cuadrupolo – cuadrupolo, etc. asociadas a los campos y gradientes de campo correspondientes.

Un simple ejemplo nos permite plantear y estudiar algunas características importantes de la energía de inducción. Supongamos la interacción entre un ión (A), como, por ejemplo, el ión alcalino  $\text{Na}^+$ , en su estado fundamental, con estructura electrónica de capa cerrada y simetría esférica, y un átomo de gas noble (B) también en

su estado fundamental y que también presenta una estructura electrónica de capa cerrada. La simetría esférica de los átomos y iones de capa cerrada tiene como consecuencia inmediata que su polarizabilidad dipolar eléctrica es isotrópica. Es decir: el tensor polarizabilidad atómica es diagonal,  $\alpha_{\alpha\alpha'}^B = \alpha^B \delta_{\alpha\alpha'}$ . Tomemos A en el origen de coordenadas y B en el punto  $(0,0,z)$ . El campo eléctrico creado por A es  $F_z = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 z^2}$  y la energía de inducción es  $U_{ind}^B = -\frac{q^2 \alpha^B}{4\pi\epsilon_0 z^4}$ . Por tanto, la primera contribución a la energía de inducción es proporcional a  $R^{-4}$ . En el caso de que la molécula A sea eléctricamente neutra pero polar ( $\mu_A \neq 0$ ), el campo eléctrico irá como  $R^{-3}$  y la energía de inducción como  $R^{-6}$ .

Nótese que la energía de inducción es siempre negativa (atractiva).

Otra característica importante de la energía de inducción es su no aditividad. En efecto: supongamos una molécula B rodeada por otras moléculas A. La energía de inducción, en primera aproximación, viene dada por la misma expresión (23),  $U_{ind}^B = -\frac{1}{2} F_{\alpha}^A \alpha_{\alpha\alpha'}^B F_{\alpha'}^A$ , pero, en este caso, el campo eléctrico  $F_{\alpha}^A$  será la suma, vectorial, de los campos eléctricos creados por las moléculas A. Este carácter de suma vectorial hace que la energía de inducción de B no sea simplemente la suma de contribuciones binarias. De ahí el carácter no aditivo de esta energía de inducción.

### 3.1.3. Interacción de dispersión.

Volvamos a la expresión (22e) que da cuenta de la energía de dispersión. Por simplicidad limitémonos de momento, de forma parecida a como hicimos en el apartado anterior, a la primera contribución no nula de este sumatorio, es decir, a la contribución dipolo – dipolo, que se denomina, por la razón que será evidente más adelante,  $U_{dis}^{(6)}$ . En este caso tenemos:

$$\begin{aligned} U_{dis}^{(6)} &= - \sum_{m_A \neq 0, n_B \neq 0} \frac{\langle 0_A 0_B | T_{\alpha,\beta} \hat{\mu}_{\alpha}^A \hat{\mu}_{\beta}^B | m_A n_B \rangle \langle m_A n_B | T_{\gamma,\delta} \hat{\mu}_{\gamma}^A \hat{\mu}_{\delta}^B | 0_A 0_B \rangle}{E_m^A + E_n^B - E_0^A - E_0^B} \\ &= -T_{\alpha,\beta} T_{\gamma,\delta} \sum_{m_A \neq 0, n_B \neq 0} \frac{\langle 0_A | \hat{\mu}_{\alpha}^A | m_A \rangle \langle 0_B | \hat{\mu}_{\beta}^B | n_B \rangle \langle m_A | \hat{\mu}_{\gamma}^A | 0_A \rangle \langle n_B | \hat{\mu}_{\delta}^B | 0_B \rangle}{E_{m0}^A + E_{n0}^B} \end{aligned} \quad (25)$$

donde  $E_{m0}^A = E_m^A - E_0^A$  y  $E_{n0}^B = E_n^B - E_0^B$ .

Esta expresión es difícil de manipular matemáticamente. Obsérvese que los numeradores de esta serie son productos de elementos de matriz de los momentos dipolares de A y B, y los denominadores son sumas de diferencias de energías entre los estados excitados y el fundamental de cada molécula. Básicamente hay dos formas de seguir avanzando para obtener una expresión más sencilla de la energía de dispersión.

La primera de ellas, aproximada, se debe a London que transforma los sumandos de la energía de dispersión y la re escribe como:

$$U_{dis}^{(6)} = -T_{\alpha,\beta} T_{\gamma,\delta} \sum_{m_A \neq 0, n_B \neq 0} \frac{E_{m0}^A E_{n0}^B}{E_{m0}^A + E_{n0}^B} \frac{\langle 0_A | \hat{\mu}_{\alpha}^A | m_A \rangle \langle m_A | \hat{\mu}_{\gamma}^A | 0_A \rangle}{E_{m0}^A} \frac{\langle 0_B | \hat{\mu}_{\beta}^B | n_B \rangle \langle n_B | \hat{\mu}_{\delta}^B | 0_B \rangle}{E_{n0}^B}$$

(26)

Si no fuera por los términos  $\frac{E_{m_0}^A E_{n_0}^B}{E_{m_0}^A + E_{n_0}^B}$  que aparecen en esta expresión volveríamos a encontrar productos de las polarizabilidades dipolar eléctrica  $\alpha_{\alpha\gamma}^A$  y  $\alpha_{\beta\delta}^B$  (24). El siguiente paso hace uso de la aproximación debida a Unsöld que consiste en sustituir cada término  $\frac{E_{m_0}^A E_{n_0}^B}{E_{m_0}^A + E_{n_0}^B}$  por un producto de energías moleculares promedio  $\frac{U_A U_B}{U_A + U_B}$ . En este caso resulta:

$$U_{dis}^{(6)} \approx -\frac{U_A U_B}{4(U_A + U_B)} T_{\alpha,\beta} T_{\gamma,\delta} \alpha_{\alpha\gamma}^A \alpha_{\beta\delta}^B \quad (27)$$

El ejemplo más sencillo que nos permite estudiar las características más importantes de estos términos dispersivos corresponde a la interacción entre dos átomos A y B, cuyas polarizabilidades son, como ya hemos dicho en el apartado anterior, isotropas,  $\alpha_{\alpha\gamma}^A = \alpha^A \delta_{\alpha\gamma}$  y  $\alpha_{\beta\delta}^B = \alpha^B \delta_{\beta\delta}$ . Teniendo en cuenta la expresión de los tensores de interacción (10b) y haciendo los correspondientes cálculos matemáticos, queda:

$$U_{dis}^{(6)} \approx -\frac{3U_A U_B}{2(U_A + U_B)} \frac{\alpha^A \alpha^B}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (28)$$

Esta es la expresión de la conocida fórmula de London para la energía de dispersión entre dos átomos. Esta fórmula se puede utilizar también para la dispersión promedio orientacional entre dos moléculas. Nótese el carácter atractivo de la energía de dispersión, su dependencia con la distancia R de separación ( $R^{-6}$ ) y que “la intensidad” de la interacción, relacionada con el coeficiente  $C_6$ , depende del valor de las polarizabilidades de los sistemas interactuantes.

La segunda manera de obtener de forma más exacta la energía de dispersión se debe a Casimir y Polder. Se basa en la utilización de la identidad matemática:

$$\frac{1}{A+B} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{AB}{(A^2 + \vartheta^2)(B^2 + \vartheta^2)} d\vartheta \quad (29)$$

que es válida siempre que A y B sean magnitudes positivas. Esta igualdad se puede demostrar a partir de una integración en el campo complejo. Aplicando esta identidad al denominador de la expresión (25), se obtiene la fórmula integral

$$U_{dis}^{(6)} = -\frac{2\hbar}{\pi} T_{\alpha,\beta} T_{\gamma,\delta} \int_0^\infty \alpha_{\alpha\gamma}^A(i\vartheta) \alpha_{\beta\delta}^B(i\vartheta) d\vartheta \quad (31)$$

En la que aparecen las polarizabilidades dinámicas, a frecuencias imaginarias  $i\vartheta$ .

De forma análoga a como razonamos con la polarizabilidad estática, la polarizabilidad dinámica  $\alpha_{\alpha\gamma}^A(\omega)$  se interpreta como la respuesta molecular a la acción de un campo eléctrico externo dependiente sinusoidalmente del tiempo:  $F_\gamma \cos(\omega t)$ . Esta magnitud, la polarizabilidad dinámica, está íntimamente relacionada con la espectroscopía de átomos y moléculas. Sin embargo, la polarizabilidad dinámica a

frecuencias imaginarias,  $\alpha_{\alpha\gamma}^A(i\vartheta)$ , no tiene una interpretación física tan sencilla. Se puede adoptar una actitud pragmática y considerar esta magnitud como un artefacto matemático que puede obtenerse en un cálculo atómico o molecular (usando las expresiones del integrando de la fórmula (30)), y que tiene unas propiedades matemáticas suficientemente regulares como para poder realizar numéricamente la integral de la expresión (31).

Análogamente a como hicimos en el tratamiento de London-Unsöld, la energía de dispersión  $U_{dis}^{(6)}$  entre dos átomos de simetría esférica será:

$$U_{dis}^{(6)} = -\frac{3\hbar}{(4\pi\epsilon_0)^2\pi R^6} \int_0^\infty \alpha^A(i\vartheta)\alpha^B(i\vartheta)d\vartheta = -\frac{C_6}{R^6} \quad (32)$$

Si incluyéramos en (22e) todos los términos del desarrollo multipolar (14) encontraríamos, además de la ya obtenida, contribuciones de orden superior cuyas expresiones son similares a la (32) y en las que aparecerían bajo el símbolo integral polarizabilidades dinámicas a frecuencias imaginarias tipo dipolo–cuadrupolo, cuadrupolo–cuadrupolo, dipolo–octupolo etc., acompañadas, fuera de la integral, de los correspondientes productos de tensores de interacción. En el caso de la interacción de dispersión entre dos átomos A y B con simetría esférica, este tratamiento se simplifica y conduce a una expresión de la energía de dispersión del tipo:

$$U_{disp} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots \quad (33)$$

en la que los distintos coeficientes  $C_n$ , con índices  $n$  pares, se pueden obtener, en principio, y siguiendo el método de Casimir y Polder, a partir de las correspondientes integrales.

En el caso de la interacción entre un átomo y una molécula, o entre dos moléculas, los coeficientes  $C_n$  dependerán de las orientaciones relativas entre los interactuantes.

### 3.2. Interacciones de corto alcance.

La teoría de perturbaciones que hemos utilizado en el apartado anterior para estudiar las interacciones moleculares, incluyendo el correspondiente desarrollo multipolar, es válida si las moléculas A y B están suficientemente alejadas entre sí. Si la distancia entre ellas es pequeña, esta teoría falla completamente. La razón del fallo se atribuye habitualmente a la no adecuación del desarrollo multipolar a cortas distancias. No obstante, siendo esto cierto, podríamos plantear un cálculo perturbativo sin tener que hacer uso del desarrollo multipolar y hacerlo a partir del correspondiente hamiltoniano  $H'$  no desarrollado (10). Sin embargo, aunque hagamos esto, los resultados no serían correctos. La causa fundamental del fallo se debe a que no podemos ignorar en el tratamiento mecano cuántico, como hasta ahora hemos hecho, los efectos de canje (o intercambio) asociados al “solapamiento” de las funciones de onda asociadas a cada molécula. En efecto, desde el punto de vista metodológico, de acuerdo con el Postulado de Simetrización de la Mecánica Cuántica, las funciones de onda del sistema formado por las dos moléculas en interacción deben ser escritas de forma anti simétrica con respecto al intercambio de cualquier pareja de electrones, incluyendo los que “pertenecen” a las moléculas A y B. Estas funciones de onda se tendrán que escribir

como determinantes de Slater, (o combinaciones lineales de ellos), construidos a partir de spin-orbitales mono electrónicos.

La forma más sencilla de poner de manifiesto este efecto cuántico asociado al canje o intercambio electrónico es estudiar la interacción entre dos átomos de hidrógeno en el estado fundamental  $1s$  con la misma componente de spin (spin-orbitales  $1s\alpha$  ó  $1s\beta$ ), es decir: con spines paralelos. Se demuestra que la energía de interacción entre los dos átomos de H, estimada a partir del valor medio de la energía total del sistema, es diferente en función de que trabajemos con funciones de onda anti simétricas o simplemente con el producto de funciones de onda mono electrónicas. En el tratamiento con la función de onda anti simétrica surgen nuevos términos, además de los que aparecen en el tratamiento con solo productos de funciones de onda mono electrónicas. Estos nuevos términos, que se identifican con contribuciones puramente electrostáticas, se denominan términos de canje y repulsión. A largas distancias estos términos de canje y repulsión tienden a cero y solo permanecen los términos electrostáticos atractivos que surgen en el tratamiento con el producto de funciones de onda mono electrónicas. Esto significa que a largas distancias las consecuencias de la anti simetrización se pueden despreciar, lo que justifica, dicho sea de paso, el tratamiento perturbativo empleado en el apartado (3.1).

Aunque se puedan considerar “pequeñas” las contribuciones de la energía de interacción entre dos moléculas A y B con respecto a la energía total de ese sistema, la primera consecuencia de la necesidad de introducir en los cálculos de la energía de interacción a cortas distancias las funciones de onda convenientemente antisimetrizadas es la obligación de modificar la teoría de perturbaciones estándar de la Mecánica Cuántica. Y esto es muy complicado.

Obviamente no podemos profundizar en este Discurso en las distintas soluciones que se han presentado en los últimos 40 años para proponer un esquema perturbativo aplicable al tratamiento de las interacciones moleculares a corta distancia. Nos limitaremos simplemente a clasificar las soluciones “más populares” adoptadas.

Los métodos que se han presentado hasta ahora para intentar resolver el problema son muy numerosos y se pueden clasificar en dos grandes grupos: a) Los llamados “métodos simétricos”, que toman como estados no perturbados un conjunto de productos antisimetrizados no ortogonales  $|m_A n_B\rangle$  y b) Teorías de perturbaciones adaptadas a la simetría (SAPT, por sus siglas en inglés), en las que los estados no perturbados son los productos  $|m_A\rangle|n_B\rangle$  sin anti simetrizar.

### 3.2.1 Interacción electrostática: efectos de penetración

Los diferentes métodos perturbativos llevan, básicamente, a una primera conclusión: la energía de interacción en el primer orden perturbativo es esencialmente la diferencia entre el valor esperado del hamiltoniano H del sistema en el estado antisimetrizado  $|0_A 0_B\rangle$  y la energía  $E_0^A + E_0^B$  del sistema sin interacción. Esto es:

$$E_{00}^{(1)} = \langle 0_A 0_B | H | 0_A 0_B \rangle - (E_0^A + E_0^B) \quad (40)$$

Obsérvese que el segundo término de esta igualdad es constante y puede suprimirse sin más que escoger convenientemente el origen de energías.

Ya hemos avanzado en el ejemplo de la interacción entre dos átomos de hidrógeno que hay dos contribuciones a la energía de primer orden: la energía electrostática y la energía de canje y repulsión.

La energía electrostática puede ser descrita, a cualquier distancia, por el hamiltoniano perturbativo  $H'(11)$ . En esa expresión, las densidades de carga corresponden a las de las dos moléculas aisladas. Si las moléculas están suficientemente lejos (largo alcance) ya hemos indicado que el desarrollo multipolar proporciona una solución físicamente admisible, pero a corta distancia, incluso cuando aún se puede considerar que el desarrollo multipolar converge, el resultado es erróneo y esto se debe a la necesidad de considerar el llamado efecto de penetración. Un sencillo ejemplo nos puede ilustrar, también en este caso, el alcance y significado de este efecto.

Consideremos la interacción entre un átomo hidrogenoide, de carga  $Z$ , en su estado fundamental  $1s$  y un protón. La función de onda del átomo, escrita en unidades atómicas, es:  $\varphi_{1s}(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$ . La correspondiente densidad de carga asociada al estado fundamental será:  $\rho(r) = -e|\varphi_{1s}(r)|^2 = -e\frac{Z^3}{\pi}e^{-2Zr}$ . El potencial electrostático  $V(R)$  generado en un punto del espacio situado a una distancia  $R$  del núcleo del átomo por la distribución de cargas electrónica se obtiene resolviendo la ecuación de Poisson (escrita en unidades atómicas):

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} = 4Z^3 e^{-2Zr} \quad (41)$$

La solución de esta ecuación es:

$$V(R) = -\frac{1}{R} + \left(Z + \frac{1}{R}\right) e^{-2ZR} \quad (42)$$

El primer término corresponde al desarrollo multipolar del potencial debido a la distribución electrónica que tiene simetría esférica. Nótese que esta contribución converge en cualquier punto del espacio salvo en el origen. El segundo término contiene un factor en  $e^{-2ZR}$ , proporcional a la densidad de carga electrónica, y describe la corrección al potencial a cortas distancias. Esta es la llamada corrección de penetración. Obsérvese ahora que el potencial  $V(R)$  permanece finito cuando  $R \rightarrow 0$ , y eso debe de ser así porque la densidad de carga electrónica no presenta singularidades en ningún punto del espacio (incluyendo el origen). Nótese que para construir el potencial de interacción completo (átomo – protón) habría que añadir a  $V(R)$  un término  $+\frac{Z}{R}$  que da cuenta de la interacción entre el protón y el núcleo del átomo.

En el caso más general (presencia de multipolos electrónicos de orden superiores,  $n>1$ ) la corrección de penetración debe de cancelar la singularidad en el origen asociada a la interacción electrostática ( $\sim R^{-n}$ ). Obsérvese que siempre permanecerá la singularidad asociada a la interacción electrostática entre los núcleos.

La expresión (42) también puede escribirse como:

$$V(R) = -\frac{1}{R} f_1(ZR) \quad (43a)$$

con

$$f_1(ZR) = 1 - e^{-2ZR}(1 + ZR) \quad (43b)$$

A la función  $f_1(ZR)$  se le conoce con el nombre de función de amortiguamiento  $f_1$ . Es una función que tiende a 1 si  $R \rightarrow \infty$  y a 0 si  $R \rightarrow 0$ . Veremos que en el caso de las interacciones de inducción y dispersión también surgen singularidades de este tipo y es habitual tratarlas también haciendo uso de las correspondientes funciones de amortiguamiento.

### 3.2.2. Interacción de canje y repulsión.

La parte más importante desde el punto de vista energético de la energía de primer orden es, como ya hemos avanzado antes, la contribución de canje y repulsión. A grosso modo podríamos decir que la contribución de canje (atractiva) es una consecuencia de que los electrones pueden “moverse” por las dos moléculas en interacción. La contribución de repulsión proviene de que los electrones intentan ocupar la misma región del espacio ocupada por otros electrones con el mismo spin, lo que está prohibido por el Principio de Exclusión de Pauli.

A partir de los cálculos perturbativos, a los que hemos hecho alusión anteriormente, aplicados a la interacción entre distintos átomos y moléculas, se puede extraer una conclusión básica acerca de la dependencia con la distancia de la energía de canje y repulsión: ésta depende exponencialmente de la distancia de separación  $R$ . Un buen ajuste a los numerosos datos obtenidos para distintos sistemas se obtiene con la forma funcional:

$$U_{er}(R) = K e^{-\alpha(R-\rho)} \quad (44)$$

siendo  $K$ ,  $\alpha$ , y  $\rho$  unos parámetros que dependen de los sistemas en interacción.  $\alpha$  es un parámetro que da cuenta del alcance de la energía de canje y repulsión y puede variar entre 2 y 4,1  $\text{\AA}^{-1}$  y  $\rho$  es un parámetro que depende del tamaño y la estructura de las moléculas en interacción.

### 3.2.3. Interacción de inducción y dispersión: efectos de amortiguamiento.

Una primera consideración que podemos hacer acerca de los resultados de cálculos perturbativos en segundo orden utilizando el hamiltoniano electrostático “no desarrollado” (11), es que son muy dependientes de la teoría de perturbaciones empleada. Afortunadamente hay una serie de condiciones que deben de cumplir estos resultados para que sean físicamente admisibles. Una de las más importantes es que tengan un correcto comportamiento asintótico. Recordemos que en el segundo orden perturbativo en el régimen de largo alcance hay dos contribuciones a la energía de interacción: la inducción y la dispersión. Los efectos que ya hemos discutido en la energía de primer orden (efectos de penetración y de canje y repulsión) así como los efectos asociados a la débil convergencia del desarrollo multipolar también aparecen en este orden perturbativo aunque, naturalmente, son más difíciles de tratar.

De los cálculos de las teorías de perturbaciones adaptadas a la región de corto alcance se extrae la conclusión de que los distintos términos que surgen de la contribución de segundo orden permanecen finitos cuando la distancia de separación  $R$  entre las moléculas tienden a cero. La única singularidad que aparece en la energía de interacción cuando  $R \rightarrow 0$  se debe a la presencia en el hamiltoniano de los términos electrostáticos asociados a la repulsión entre los núcleos de los átomos del sistema.

Recuérdese que si se utiliza el hamiltoniano multipolar para el largo alcance aparecen, en el caso de interacción entre átomos, términos que van con el inverso de potencias de  $R$  que, en el caso de la dispersión, empiezan con el de  $R^{-6}$ . Naturalmente, a cortas distancias, esto no es correcto y el desarrollo de la expresión (33) debe ser sustituido por

$$U_{disp} = -f_6(R) \frac{C_6}{R^6} - f_8(R) \frac{C_8}{R^8} - f_{10}(R) \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots \quad (45)$$

donde las funciones  $f_6(R)$ ,  $f_8(R)$ ,  $f_{10}(R)$ ,..., son las llamadas funciones de amortiguamiento, que tienden a 1 cuando  $R \rightarrow \infty$  y a cero cuando  $R \rightarrow 0$ . Cada función  $f_n(R)$  debe tender a cero como  $R^n$  (o potencia superior) y así suprimir la correspondiente singularidad (en  $R^{-n}$ ) de la contribución dispersiva. Existen en la literatura varias formas funcionales para estas funciones de amortiguamiento. Más adelante, en la sección 4.1, mostraremos, con un ejemplo concreto, una de las más populares.

Con la interacción de inducción a corta distancia se razona de forma análoga a como se ha hecho con la interacción de dispersión.

En el caso de que la interacción sea entre moléculas, los términos dispersivos dependen de la orientación relativa entre ellas y en consecuencia también las correspondientes funciones de amortiguamiento.

4.- Potenciales de interacción modelo. Algunos ejemplos de interacciones moleculares relacionados con nuestra investigación reciente.

En los apartados anteriores hemos presentado los fundamentos teóricos, basados en la Mecánica Cuántica, para la construcción de la superficie de energía potencial de interacción entre moléculas. El procedimiento de construcción exige, en principio, costosos cálculos de ordenador utilizando técnicas aproximadas. La utilización de estos procedimientos ab initio para la simulación, mediante las técnicas apropiadas (clásicas: Dinámica Molecular, Mecánica Molecular..., o cuánticas: Integrales de Camino de Feynman, Difusión Monte Carlo....), de las propiedades físicas de los sistemas en estudio es inviable en la mayoría de los casos. Esto hace que sea necesario utilizar formas funcionales sencillas, físicamente admisibles, para representar las interacciones entre átomos y moléculas. A estas formas funcionales las llamaremos "potenciales modelo".

Hemos visto que de los resultados de cálculos ab initio se puede colegir la existencia de estas formas funcionales, relativamente simples, para las distintas contribuciones a la superficie de energía potencial de interacción entre un par de moléculas. La utilización de estas formas funcionales generaría una superficie de energía potencial de interacción a partir de la cual puede construirse, utilizando, en un primer paso, la aproximación binaria, la superficie de energía potencial de interacción para más de dos inter actantes

Por razones de brevedad simplemente citaremos una serie de venerables potenciales modelo, originados en los albores de la Mecánica Cuántica, que han sido y son ampliamente utilizados en la investigación de interacciones moleculares: el potencial de Lennard-Jones, el potencial de Born y Mayer ( $\exp(-6)$ ) y el potencial de Morse. Estos potenciales modelo aparecen implementados en muchos paquetes



informáticos de simulación de propiedades relacionadas con las interacciones moleculares.

Queremos presentarles ahora las interacciones moleculares asociadas a sistemas que han sido objeto de estudio recientemente por nuestro Grupo de Investigación. He escogido un ejemplo representativo de la interacción entre dos átomos (He-He) y entre un átomo y una molécula (He-coroneno). También quiero presentarles la construcción de un potencial modelo para la descripción de la interacción entre los capsómeros de un virus con simetría icosaédrica. Este potencial modelo da cuenta de la estructura geométrica de la cápside viral de este tipo de virus.

#### 4.1. La interacción He-He y He-coroneno.

El He es un elemento químico notable. Este gas noble tiene una estructura electrónica de capa cerrada en su estado fundamental. Se presenta bajo dos especies isotópicas: el  $^4\text{He}$  (la más abundante) y el  $^3\text{He}$ . La primera es un bosón (spin nuclear nulo) y la segunda es un fermión (spin nuclear  $1/2$ ).

A la presión atmosférica el  $^4\text{He}$  permanece en estado gaseoso hasta que se enfría a una temperatura  $T \cong 4,2 \text{ K}$ . En este punto del diagrama de fases, la presión de vapor del  $^4\text{He}$  y la presión atmosférica son iguales y el gas se licúa. Si se sigue enfriando el líquido en presencia de su vapor, a una temperatura aproximada de  $2,2 \text{ K}$  el  $^4\text{He}$  líquido sufre una transición de fase al estado de superfluido (viscosidad nula) que únicamente se puede explicar haciendo uso de la Mecánica Cuántica. La transición a la fase superfluida del  $^3\text{He}$  se realiza a una temperatura de  $0,003 \text{ K}$ . Esta fase superfluida permanece hasta temperaturas muy próximas al cero absoluto. El  $^4\text{He}$  solo solidifica en condiciones extremas de presión y temperatura. A unos  $15 \text{ K}$  solo se obtendrá  $^4\text{He}$  sólido si se aplica una presión de unas  $100$  atmósferas. A temperaturas inferiores, por ejemplo  $3 \text{ K}$ , se necesita una presión de unas  $30 \text{ atm}$ .

Estas propiedades termodinámicas del He están íntimamente relacionadas con la energía de interacción He-He. Esta interacción se ha estudiado profusamente utilizando cálculos ab-initio de alto nivel. Actualmente en la literatura se consideran tres potenciales como "los más exactos" para representar esa interacción: el potencial semiempírico de Aziz y Slaman [4], el potencial de Tang-Toennies [5] y el empírico Lennard-Jones Mejorado [6]. Debido a la mayor complejidad de la forma funcional del potencial de Aziz y Slaman, solo voy a presentarles aquí el potencial de Tang y Toennies y el potencial de Lennard-Jones Mejorado.

El modelo de Tang-Toennies [5] da cuenta de la interacción de Van der Waals a partir de una función analítica, relativamente sencilla, que depende solo de cinco parámetros: los tres primeros coeficientes  $C_6, C_8, C_{10}$  asociados a la dispersión y los parámetros  $A$  y  $b$  de la repulsión de Born-Mayer. Estos parámetros se han obtenido también utilizando cálculos ab initio de alto nivel.

$$U_{TT}(R) = Ae^{-bR} - \sum_{n=3}^5 f_{2n}(bR) \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \quad (46a)$$

siendo las funciones de amortiguamiento de la dispersión

$$f_{2n}(x) = 1 - e^{-x} \sum_{k=0}^{2n} \frac{x^k}{k!} \quad (46b)$$

Obsérvese que las funciones de amortiguamiento sólo dependen del parámetro  $b$  lo que es una hipótesis razonable si se tiene en cuenta que tanto la repulsión como el amortiguamiento de la dispersión se deben al solapamiento de las funciones de onda. La forma funcional del potencial de Tang y Toennies es físicamente aceptable, manteniendo el comportamiento asintótico correcto.

En la figura (6) ilustramos el comportamiento de las funciones de amortiguamiento  $f_{2n}(bR)$  de cada término dispersivo del potencial de Tang y Toennies del He-He.

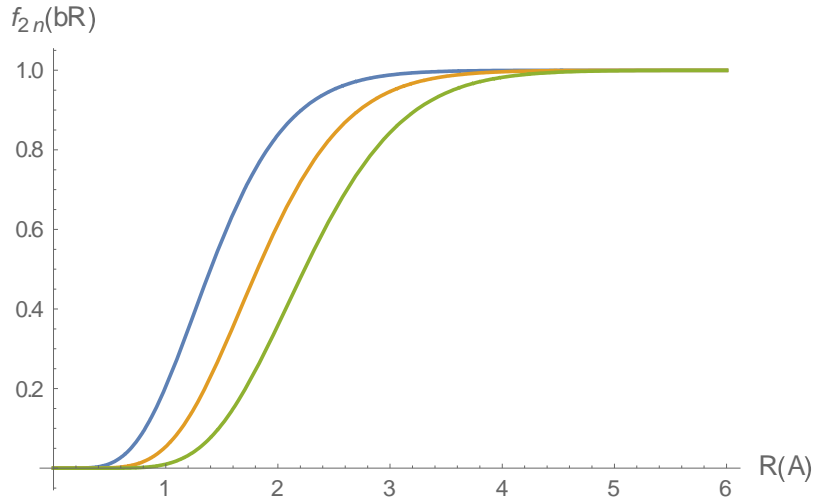


Figura (6). Funciones de amortiguamiento  $f_6(bR)$  (azul),  $f_8(bR)$  (naranja) y  $f_{10}(bR)$  (verde), de los términos dispersivos del potencial de Tang y Toennies para el He-He.

En la figura (4), en la sección 2, hemos representado precisamente, como ejemplo de curva de energía potencial, el potencial de Tang y Toennies para la interacción He-He. La hemos calculado utilizando los parámetros apropiados [5] para la interacción. La posición del mínimo corresponde a  $R_e = 2,973 \text{ \AA}$  y su valor es  $U_{TT}(R_e) = -0,949 \text{ meV}$ .

El modelo de Tang y Toennies se ha aplicado también con éxito para describir la interacción binaria entre otros gases nobles [5].

Otro de los potenciales que hemos utilizado recientemente es el llamado “Potencial de Lennard-Jones Mejorado” ( $U_{ILJ}$ , por sus siglas en inglés). Este es un potencial empírico con tres parámetros que se ajustan a partir de medidas experimentales con alta resolución de las secciones eficaces de colisión de haces moleculares de gases nobles [6].

La forma funcional del  $U_{ILJ}(R)$ , que se deriva de la expresión del potencial de Mie, es:

$$U_{ILJ}(R) = \varepsilon \left( \frac{6}{n(R) - 6} \left( \frac{R_e}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - 6} \left( \frac{R_e}{R} \right)^6 \right) \quad (47)$$

donde el exponente de la contribución repulsiva del potencial,  $n(R) = \beta + \left(\frac{R}{R_e}\right)^2$ , es una función que depende de  $R$  y  $\beta$  es un parámetro que da cuenta de la “dureza” de la pared repulsiva del potencial. Obsérvese que  $n(R \rightarrow \infty) \rightarrow \infty$  y  $n(R \rightarrow 0) \rightarrow \beta$ . El comportamiento a corto alcance de este potencial es menos repulsivo que el del potencial de Lennard-Jones, mientras que a media y larga distancia el  $U_{IJ}$  muestra un comportamiento razonable.

La curva de potencial, que no mostramos aquí, apenas se distingue de la del potencial de Tang y Toennies y de la del potencial de Aziz y Slaman.

Es importante resaltar que tanto el dímero  $^4\text{He}_2$  como el trímero  $^4\text{He}_3$  han sido detectados experimentalmente [7], [8] lo que es consistente con la predicción, utilizando el potencial de Aziz y Slaman, de un único estado ligado para el dímero con una energía de enlace, de solo  $0.13 \mu\text{eV}$ . La energía del estado fundamental del dímero es tan próxima al límite de disociación que impide el proceso de solidificación del helio en condiciones normales de presión.

El fenómeno de superfluidez se ha detectado también en pequeños agregados de He (nano gotas) formados por más de 60 átomos de  $^4\text{He}$  ó más de 30 de  $^3\text{He}$ . Estas nano gotas de helio se usan actualmente en estudios espectroscópicos criogénicos de impurezas aisladas en ellas. El carácter de superfluido del helio, su naturaleza de gas noble y la débil interacción de éste con la impureza hace que se puedan obtener de esta especie espectros de muy alta resolución a temperaturas muy bajas asociados a sus distintos grados de libertad. [9], [10], [11].

Entre las muchas especies químicas que han sido atrapadas en nano gotas de helio con fines espectroscópicos están los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH, por sus siglas en inglés) [12]. Estas moléculas y sus cationes tienen un especial interés astrofísico porque se creen que son las responsables de las bandas de absorción difusas del medio interestelar (DIBs) [13]. Esto es, de bandas espectrales en el visible y en el infra rojo, casi todas ellas aún no asignadas, cuyo origen parece que proviene de especies carbonadas. Con las bajas temperaturas del medio interestelar esas moléculas pueden adsorber otros átomos y moléculas abundantes en ese medio formando agregados. Esas especies moleculares podrían también ser responsables de alguna de las DIBs. Es importante, pues, conocer cuántos de esos átomos y moléculas pueden pegarse a los PAHs, cuáles son los más estables, qué estructura forman, y cómo contribuyen los átomos adsorbidos en la espectroscopía del PAH.

Les voy a presentar en este contexto un potencial modelo que representa la interacción del helio con el coroneno. Recuerden que el coroneno, cuya fórmula empírica es  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ , es una molécula plana (ver Figura (7)), formada por siete anillos bencénicos, uno de ellos ocupando una posición central estando rodeado por los otros seis anillos. Los enlaces libres de los anillos externos están saturados con átomos de hidrógeno. Esta molécula también tiene interés en la física de superficies ya que representa una estructura simplificada del grafeno.

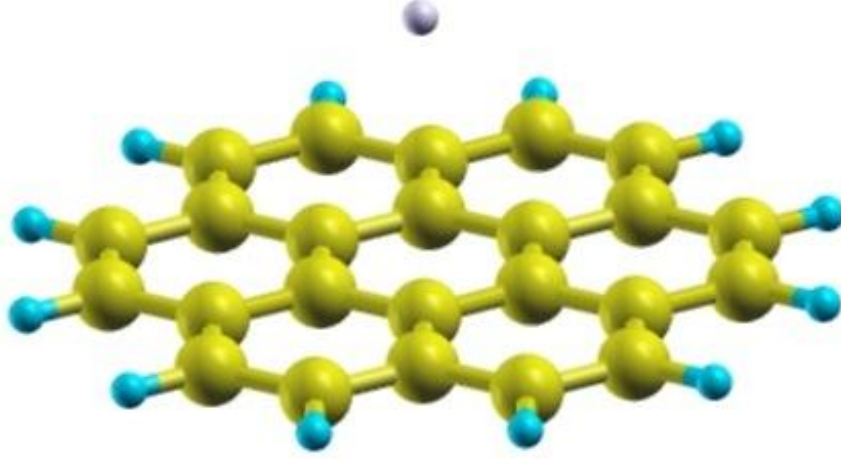


Figura (7). Estructura geométrica del agregado He-coroneno en equilibrio a  $T=0$  K.

Hemos construido la energía potencial de interacción entre el He y el coroneno sumando interacciones binarias tipo átomo – enlace molecular. Cada uno de los enlaces se considera una sub-unidad independiente con una densidad electrónica con simetría cilíndrica. Los enlaces químicos C-C (en número de 30) y C-H (que son 12) se consideran los centros de interacción en la estructura molecular. Así, la energía de interacción helio-coroneno es la suma, extendida a todos los enlaces,  $l$ , de contribuciones binarias representadas por unas funciones  $V_l$  que dependen de la distancia  $R_l$  entre el átomo y un punto de referencia situado en el centro del enlace y del ángulo de Jacobi,  $\theta_l$ , que describe la orientación del átomo con respecto al eje de dicho enlace,

$$U_{He-cor}(X, Y, Z) = \sum_l V_l(R_l, \theta_l) \quad (48a)$$

Los potenciales binarios  $V_l(R_l, \theta_l)$  se obtienen usando las llamadas funciones “átomo-enlace” [14], [15]. Estos potenciales binarios anisótropos adoptan formas funcionales basadas en el potencial de Lennard-Jones Mejorado,  $U_{LJ}$ .

$$V_l(R_l, \theta_l) = \varepsilon_l(\theta_l) \left( \frac{6}{n(x_l) - 6} \left( \frac{1}{x_l} \right)^{n(x_l)} - \frac{n(x_l)}{n(x_l) - 6} \left( \frac{1}{x_l} \right)^6 \right) \quad (48b)$$

siendo

$$x_l(\theta_l) = \frac{R_l}{R_{m,l}(\theta_l)} \quad (48c)$$

una distancia reducida y  $\varepsilon_l(\theta_l)$  y  $R_{m,l}(\theta_l)$  la profundidad y la distancia del pozo de la interacción átomo-enlace  $l$ -ésimo, respectivamente. La dependencia de estas funciones con el ángulo  $\theta_l$  es:

$$\varepsilon_l(\theta_l) = \varepsilon_l^\perp \sin^2(\theta_l) + \varepsilon_l^\parallel \cos^2(\theta_l) \quad (48d)$$

$$R_{m,l}(\theta_l) = R_{m,l}^{\perp} \sin^2(\theta_l) + R_{m,l}^{\parallel} \cos^2(\theta_l) \quad (48e)$$

de tal manera que los parámetros  $\varepsilon_l^{\perp}$ ,  $\varepsilon_l^{\parallel}$ ,  $R_{m,l}^{\perp}$  y  $R_{m,l}^{\parallel}$  representan las profundidades de los pozos y las distancias de equilibrio para las configuraciones perpendicular,  $\perp$ , y paralela,  $\parallel$ , del átomo con respecto a la dirección de cada enlace del coroneno. Finalmente, el exponente  $n(x_l)$  toma la forma:

$$n(x_l) = \kappa + 4(x_l)^2 \quad (48f)$$

donde  $\kappa$  es un parámetro relacionado con la naturaleza y la dureza de los átomos que interactúan con el coroneno.

Este potencial modelo depende, pues, de un conjunto de diez parámetros ( $\varepsilon_l^{\perp}$ ,  $\varepsilon_l^{\parallel}$ ,  $R_{m,l}^{\perp}$ ,  $R_{m,l}^{\parallel}$  y  $\kappa$  para cada tipo de enlace, C-C y C-H) que se han ajustado cuidadosamente utilizando cálculos ab-initio de alto nivel.

La configuración de mínima energía del átomo de He en interacción con el coroneno corresponde al átomo situado sobre un eje perpendicular al plano de la molécula y que pasa por el centro del anillo central a una distancia aproximada  $Z_e = 3,17 \text{ \AA}$  del plano, y toma el valor:  $U_e(0,0,Z_e) = -14.61 \text{ meV}$ . En la figura (8) representamos un corte de la superficie de energía potencial de interacción  $U(X,Y,Z = 3,17\text{\AA})$ .

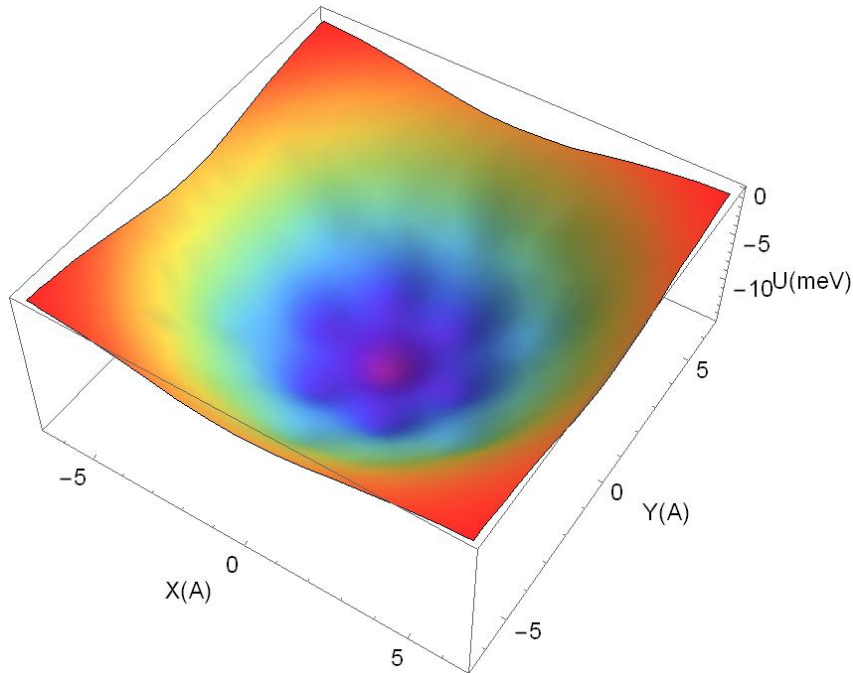


Figura (8). Corte de la PES  $U(X,Y,Z = 3,17\text{\AA})$  de la interacción He-coroneno.

La figura (5) que mostramos en la sección 2 como ilustración introductoria de una PES, corresponde a la función  $U(X,Y,Z = 2.85\text{\AA})$ , es decir, otro corte bidimensional de la PES en una zona repulsiva de la energía de interacción.

Utilizando este potencial de interacción He-coroneno y un potencial de Aziz-Slaman para representar la interacción He-He hemos predicho teóricamente [15] la

existencia de un número mágico para los agregados  $(\text{He})_N$ -coroneno, es decir: un agregado particularmente estable, con  $N = 38$ . La configuración de mínima energía de este agregado corresponde a la solvatación completa de la molécula de coroneno por átomos de He. Recientemente el equipo del Prof. Schreier de la Universidad de Innsbruck (Austria) ha encontrado experimentalmente ese número mágico utilizando espectroscopía de masas [16].

4.2. Un potencial modelo para explicar la estructura de la cápside de virus icosaédricos.

Quiero terminar este Discurso presentando un potencial modelo propuesto por el profesor Gómez Llorente, miembro de nuestro Equipo de Investigación en la Universidad de La Laguna, para describir la interacción entre los capsómeros de virus icosaédricos [17].

Un virus es un sistema nano biológico constituido básicamente por una capa protectora hueca llamada cápside que envuelve el material genético que puede ser ácido desoxirribonucleico (DNA) o ácido ribonucleico (RNA). La cápside está formada por sub unidades idénticas llamadas capsómeros, que contienen un número variable de proteínas, entre uno y seis. Aproximadamente la mitad de los virus que se conocen tienen una cápside con simetría icosaédrica. En muchas de estas cápsides hay doce capsómeros, llamados pentones (rodeados cada uno de ellos por 5 capsómeros), y un número variable de otros capsómeros, llamados hexones, (cada uno de ellos rodeado, a su vez, por otros seis capsómeros).

El modelo de construcción de Caspar y Klug [18] explica la geometría y estructura básica de este tipo de virus y permite clasificarlos en función del llamado número de triangulación  $T$ . Este modelo geométrico obtiene la estructura tri dimensional de la cápside icosaédrica plegando apropiadamente una red bidimensional hexagonal cuyas posiciones equivalentes están dadas por un conjunto de dos números enteros no negativos  $(h,k)$ . Las únicas estructuras icosaédricas válidas son aquellas que tienen un número de triangulación  $T = h^2 + k^2 + hk$  cuyos posibles valores son:  $T = 1,3,4,7,9,13,\dots$ . En este modelo, el número  $N$  de capsómeros de una cápside viral determinada será  $N = 10T + 2$  de los que siempre 12 de ellos jugarán el papel de pentones.

El potencial del profesor Gómez Llorente, es un potencial modelo “de grano grueso”, es decir, que no tiene en cuenta los detalles a nivel molecular, y describe la interacción binaria entre un par de capsómeros, sea cual sea su estructura (pentones o hexones). La idea básica que está detrás de este potencial es que cualquiera que sea la interacción entre dos objetos (capsómeros en nuestro caso), la dependencia orientacional de ésta puede escribirse siempre en función de un desarrollo multipolar, parecido al que presentamos en la expresión (13) del apartado 3.1; esto es: un desarrollo de la interacción en una serie de términos dependientes de los ángulos que describen la orientación relativa de los dos objetos. El primer término del desarrollo será un término isótropo, que representará la interacción monopolo-monopolo. Las siguientes contribuciones estarán formadas por términos anisótropos, es decir, dependientes de la orientación relativa de los objetos que interactúan, con coeficientes dependientes de la distancia relativa entre los capsómeros, del tipo monopolo-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y así sucesivamente.

Vamos a ver cómo podemos formular este potencial modelo. Supongamos que tenemos dos capsómeros cualesquiera cuyas posiciones con respecto al sistema global vienen dadas por los vectores de posición  $\vec{R}_i$  y  $\vec{R}_j$ . (Ver Figura (9)).  $\vec{n}_{i,j} =$

$(\vec{R}_i - \vec{R}_j)/|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$  es el vector unitario que marca la dirección relativa entre ambos capsómeros.

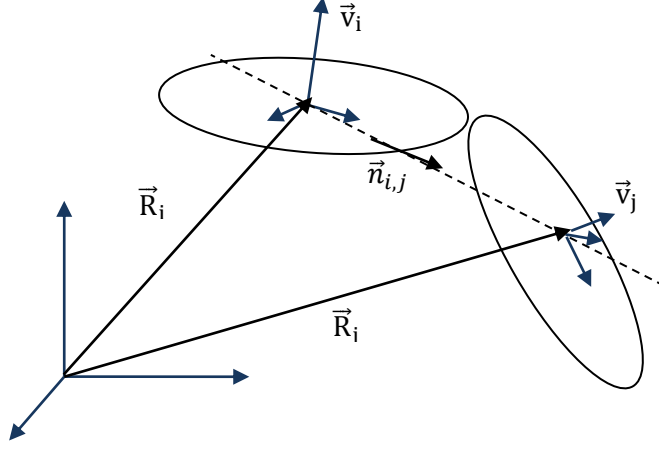


Figura (9). Representación esquemática de dos capsómeros en interacción.

La orientación de esos capsómeros con respecto al sistema absoluto podremos definirla en función de dos vectores unitarios  $\vec{v}_i$  y  $\vec{v}_j$  perpendiculares al plano de cada capsómero.

Argumentos, que no desarrollaremos aquí, basados en la simetría de la cápside, en las condiciones geométricas locales que deben de satisfacer los capsómeros en equilibrio para formar la cápside y en la diferencia que existe entre el tamaño de los capsómeros (del orden de nanómetros) y el alcance de las interacciones moleculares (del orden de décimas de nanómetro), nos llevan a escribir el siguiente potencial binario minimalista (es decir: con el mínimo número de términos posible para obtener cápsides con simetría icosaédrica) entre dos capsómeros:

$$\begin{aligned}
 V_{i,j}(R_{ij}, \vec{v}_i, \vec{v}_j) = 4\varepsilon_{ij} & \left\{ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{R_{ij}} \right)^{2m} \right. \\
 & - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{R_{ij}} \right)^m \left[ 1 + \alpha_{i,j} [\vec{v}_i \cdot \vec{v}_j - 2(\vec{v}_i \cdot \vec{n}_{i,j})(\vec{v}_j \cdot \vec{n}_{i,j}) - 1] \right. \\
 & \left. \left. - \frac{1}{2} \gamma_{i,j} \left[ ((\vec{v}_i \cdot \vec{n}_{i,j}) + \eta_{i,j})^2 + ((\vec{v}_j \cdot \vec{n}_{i,j}) - \eta_{i,j})^2 \right] \right] \right\} \quad (49)
 \end{aligned}$$

en la que se ha escogido para la parte isótropa un potencial de Lennard-Jones generalizado, dependiente de los parámetros  $m$ ,  $\sigma_{i,j}$  y  $\varepsilon_{ij}$ . La contribución anisótropa del desarrollo multipolar asociado a la interacción entre capsómeros contendrá dos términos monopolo-dipolo que serán proporcionales a  $\vec{v}_i \cdot \vec{n}_{i,j}$  y  $\vec{v}_j \cdot \vec{n}_{i,j}$  respectivamente; el término dipolo-dipolo tendrá una contribución proporcional a  $\vec{v}_i \cdot \vec{v}_j$  y otra a  $(\vec{v}_i \cdot \vec{n}_{i,j})(\vec{v}_j \cdot \vec{n}_{i,j})$ ; los dos términos monopolo-cuadrupolo serán proporcionales a  $(\vec{v}_i \cdot \vec{n}_{i,j})^2$  y a  $(\vec{v}_j \cdot \vec{n}_{i,j})^2$  respectivamente. Por razones prácticas se han escogido iguales

los coeficientes dependientes de la distancia de separación entre capsómeros de los que dependen los términos anisótropos del potencial. Obsérvese que la parte anisótropa depende de otros tres parámetros:  $\alpha_{i,j} \geq 0$ ,  $\gamma_{i,j} \geq 0$  y  $\eta_{i,j}$ .  $\alpha_{i,j}$  y  $\gamma_{i,j}$  dan cuenta de la intensidad relativa de los términos dipolo-dipolo, monopolo-dipolo y monopolo-cuadrupolo con respecto a la parte isotrópica del potencial y  $\eta_{i,j} = \cos(\theta/2)$  es un parámetro geométrico relacionado con el ángulo dihédrico de equilibrio  $\theta$  en el dímero pentón - hexón, que, en nuestro modelo, es función del radio de la cápside.

La energía potencial de un conjunto de N capsómeros será:  $U = \sum_{i>j} V_{i,j}$ .

Con este tipo de potenciales binarios y utilizando los parámetros apropiados, hemos sido capaces de obtener, en función del número N de capsómeros, la estructura y geometría de cápsides virales asociadas a las configuraciones de menor energía y menor frustración. Hemos encontrado que las cápsides asociadas a los números de triangulación T (o sus derivados) son siempre las más estables.

En la figura (10) representamos la estructura de un virus T3 (es decir: un virus con cápside icosaédrica con número de triangulación  $T = 3$ ; 12 pentones y 20 hexones): el virus del escarabajo negro (BBV). El radio externo de esta cápside es  $R = 172 \text{ \AA}$ . También representamos la estructura obtenida de un T3 con nuestro potencial modelo. En ambas figuras son evidentes los pentones y hexones.

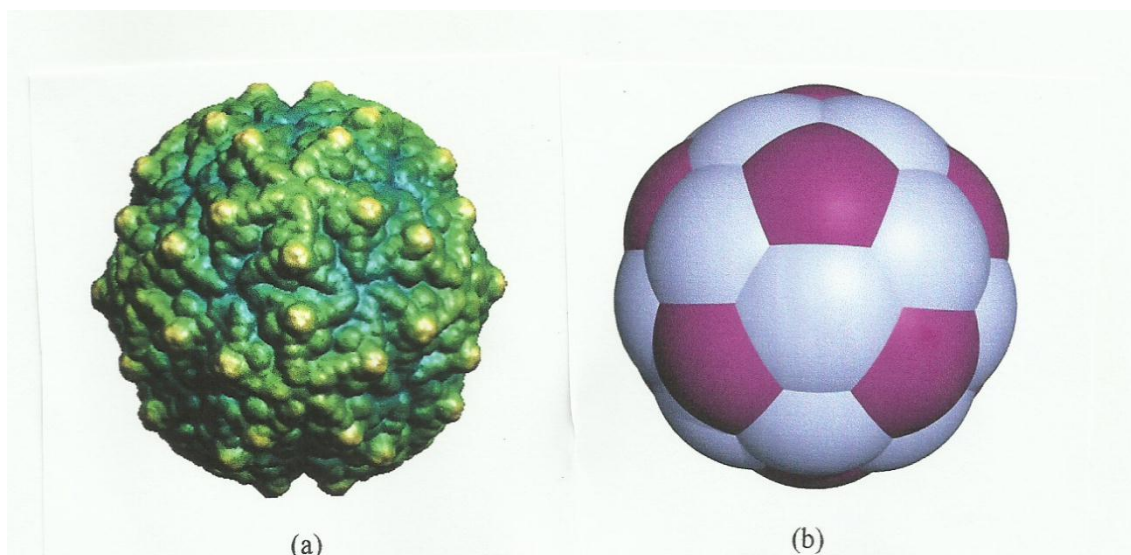


Figura (10). a) recreación de la estructura del virus BBV obtenida mediante rayos X con resolución de  $2.80 \text{ \AA}$ . Fuente <http://viperd.b.scripps.edu/>. b) estructura de mínima energía de un virus T3 obtenida con nuestro modelo [17].



Referencias:

- [1] A. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*, 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford University Press, 2013.
- [2] D. J. Wales. *Energy Landscapes*, Cambridge University Press, 2003.
- [3] M. Iwamatsu, *Comp. Phys. Comm.* 142, 214, (2001).
- [4] R. A. Aziz and M. J. Slaman, *J. Chem Phys.* 94, 8047, (1991).
- [5] K. T. Tang and J. P. Toennies, *J. Chem Phys.* 118, 4976, (2003).
- [6] F. Pirani, S. Brizi, L. F. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti and P. Vecchiocattivi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 1648, (2008).
- [7] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Geise and W. R. Gentry, *J. Chem Phys.* 98, 3564, (1993).
- [8] W. Schöllkopf and J. P. Toennies, *J. Chem Phys.* 104, 1155 (1996).
- [9] M. Hartmann, N. Pörtner, B. Sartakov, J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *J. Chem Phys.* 110, 5109, (1999).
- [10] J. Harms, M. Hartmann, B. Sartakov, J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *J. Chem Phys.* 110, 5124, (1999).
- [11] Y. Kwon, P. Huang, M. V. Patel, D. Blume and K. B. Whaley, *J. Chem Phys.* 113, 6469, (2000).
- [12] O. Birer, P. Moreshini and K. K. Lehmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 1648, (2008).
- [13] T. P. Snow, V. Le Page, Y. Keheyant and V. M. Bierbaum, *Nature* 391,259, (1998).
- [14] F. Pirani, M. Albertí, A. Castro, M. Moix Teixidor and D. Cappelletti, *Chem. Phys. Lett.* 394, 37, (2004).
- [15] R. Rodríguez-Cantano, R. Pérez de Tudela, M. Bartolomei, M. I. Hernández, J. Campos-Martínez, P. Villarreal, J. Hernández-Rojas and J. Bretón, *J. Chem Phys.* 143, 224306, (2015).
- [16] T. Kurzthaler, B. Rasul, M. Kuhn, A. Lindinger, P. Schreier and A. M. Ellis, *J. Chem Phys.* 145, 064305, (2016).
- [17] J. M. Gomez Llorente, J. Hernández-Rojas and J. Bretón, *Soft Matter.* 10, 3560, (2014).
- [18] D. L. D. Caspar and A. Klug, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 27, 1, (1962).

J. Bretón.

Departamento de Física, Facultad de Ciencias e Instituto Universitario de Estudios Avanzados en Física Atómica, Molecular y Fotónica (IUDEA).

Universidad de La Laguna.

La Laguna, Tenerife, España.

E-mail: jbreton@ull.edu.es.