

## Estudio computacional B3LYP de la interacción del hidrógeno molecular [H<sub>2</sub>] con *rccc* R-Pyg[4]arenos [R = metil, flúor] funcionalizados con Li<sup>+</sup>

Andrés S. Urbina<sup>1</sup>, Andrea A. Saltos<sup>1</sup>, F. Javier Torres<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Colegio de Ciencias e Ingeniería - El Politécnico, Universidad San Francisco de Quito  
Diego de Robles y Vía Interoceánica, Quito, Ecuador.

<sup>2</sup>Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanaosistemas –GETNano–  
Diego de Robles y Vía Interoceánica, Universidad San Francisco de Quito.

\*Autor principal/Corresponding author, e-mail: jtorres@usfq.edu.ec

Editado por/Edited by: Robert Cazar, M.Sc.

Recibido/Received: 11/15/2011. Aceptado/Accepted: 11/27/2011.

Publicado en línea/Published on Web: 12/20/2011. Impreso/Printed: 12/20/2011.

### Abstract

The interaction of molecular hydrogen [H<sub>2</sub>] with methyl- and fluoride-substituted *rccc* pyrogallol[4]arenes functionalized with Li<sup>+</sup> cations [Li-R-Pyg[4]Ar] was theoretically studied by means of DFT quantum-mechanical calculations at the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory. In a first stage of the study, the stability of the Li<sup>+</sup> cation within the cavity of the R-Pyg[4]arenes was analyzed by inspecting the local environment of the adsorbed ion and the total density as well as the electrostatic potential maps of the complexes. In a subsequent stage of the work, the optimal position of a H<sub>2</sub> molecule in the cavity of the pure and lithium-functionalized R-Pyg[4]arenes was determined. Upon obtaining the equilibrium geometry, the BSSE-corrected binding energy of the various H<sub>2</sub>/R-Pyg[4]Ar complexes was calculated. The results showed that the sorption capacity of R-Pyg[4]arenes is significantly improved by the presence of the Li<sup>+</sup> cation within their cavity.

**Keywords.** Hydrogen storage, pyrogallol, DFT, sorption capacity.

### Resumen

La interacción del hidrógeno molecular [H<sub>2</sub>] con *rccc* metil- y fluor-pirogalol[a]arenos funcionalizados con cationes Li<sup>+</sup> [Li-R-Pyg[4]Ar] fue estudiado teóricamente por medio de cálculos cuanto-mecánicos DFT al nivel de teoría B3LYP/6-311G(d,p). En una primera etapa de estudio, la estabilidad del catión Li<sup>+</sup> dentro de la cavidad de los R-Pyg[4]arenos fue analizada inspeccionando el ambiente local del ion adsorbido y los mapas de densidad total de carga así como de potencial electrostático de los complejos. En una siguiente etapa de trabajo, se determinó la posición óptima del H<sub>2</sub> en la cavidad de los R-Pyg[4]arenos puros, y con litio. Una vez obtenida la geometría de equilibrio, la energía de amarre libre de ESFB fue calculada para varios complejos H<sub>2</sub>/R-Pyg[4]Ar. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción de los R-Pyg[4]arenos mejora de manera significativa por la presencia del catión Li<sup>+</sup> dentro de su cavidad.

**Palabras Clave.** Almacenamiento de hidrógeno, pirogalol, DFT, capacidad de adsorción.

### Introducción

Actualmente la mayor parte de la energía primaria utilizada a nivel mundial proviene de los combustibles fósiles, los cuales son recursos no renovables que se extraen de yacimientos que cuentan con reservas limitadas. Proyecciones recientes estiman que las reservas mundiales de petróleo y gas natural (*i.e.* principales combustibles fósiles) durarían 38 y 57 años, respectivamente, si se mantiene el ritmo de consumo energético actual [1]. A este hecho se tiene que agregar también el progresi-

vo aumento en el consumo de energía que se origina a causa del crecimiento poblacional y a la gran demanda energética que han venido mostrando los países en vías de desarrollo [2]. Hoy en día, la demanda de energía es de aproximadamente 5.13 x 10<sup>17</sup> BTU, la cual se cree que aumentará en un 49 % para el año 2035 [3]. En este contexto, el desarrollo de fuentes de energías alternativas ha adquirido gran importancia, ya que en un futuro cercano deberán reemplazar a los combustibles fósiles en las diferentes actividades de la humanidad. Una de las opciones más prometedoras es la de trasladar la

economía mundial hacia el uso de hidrógeno molecular como vector energético [2]. La denominada “Economía del Hidrógeno” involucra tres pasos fundamentales: producción, almacenamiento y uso [3].

Observando que actualmente existen medios eficientes para la producción y uso de  $H_2$  como vector energético. La transición a la economía del hidrógeno se encuentra frenada por las dificultades que se tiene actualmente con respecto al proceso de almacenamiento, el cual se ha convertido en un desafío tecnológico ya que el  $H_2$ , en condiciones estándar de presión y temperatura, es un gas muy poco compresible [4].

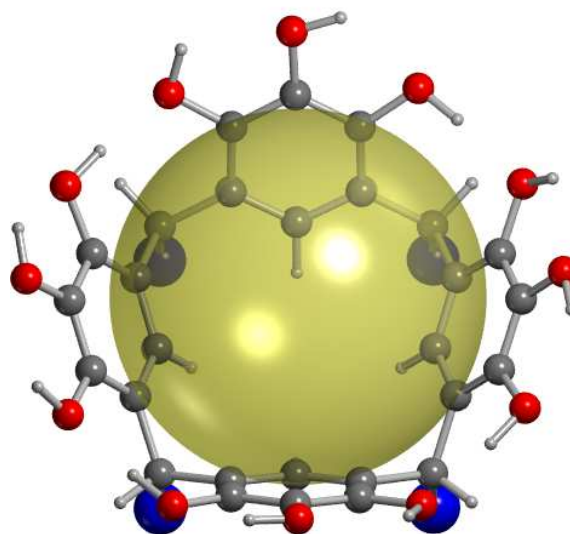
En los últimos años, se han propuesto varias alternativas para el almacenamiento del hidrógeno molecular, siendo una de éstas la fisisorción o adsorción en sólidos microporosos [5]. A este respecto, numerosos materiales han sido investigados de forma experimental y teórica como por ejemplo: carbon activado [6], nano-estructuras de carbono [6], *metal-organic frameworks* (MOFs) [7], polímeros inorgánicos, zeolitas [8, 9, 10, 11], entre otros; pero hasta ahora no se ha encontrado ningún material que cumpla con las metas técnicas sugeridas por el departamento de energía de USA (*i.e.* tiempos rápidos de carga y descarga, temperatura y presión cercanas a las condiciones estándar) para usar eficientemente el  $H_2$  en aplicaciones móviles o estacionarias [6]. En un reporte reciente [12], se ha determinado que para lograr un óptimo almacenamiento de  $H_2$ , la energía de interacción que debe existir entre un material adsorbente y el  $H_2$  a temperatura y presión estándar es de 15.1 kJ/mol [12], valor que aún no ha sido alcanzado para ningún material.

El presente trabajo tiene por objeto analizar mediante cálculos cuanto-mecánicos en modelos moleculares la interacción del  $H_2$  con los *rccc* pirogalol[4]arenos (R-Pyg[4]Ar) funcionalizados con cationes litio; para de esta manera evaluar su potencial como medio para almacenar  $H_2$ .

## Metodología

### Modelos

Pese a que se conoce que los R-Pyg[4]Ar pueden adoptar varias conformaciones [13, 14, 15, 16] (*i.e.* *rctt*: estructura de silla o *rccc*: estructura de copa), en el presente estudio teórico, se ha considerado solamente la conformación de copa *rccc* debido a que su estructura ofrece el ambiente adecuado para la adsorción de moléculas de pequeñas y medianas dimensiones [16] (Figura 1). Adicional a esto, un reporte reciente ha sugerido que las propiedades electrónicas de estos compuestos se pueden controlar variando los grupos sustituyentes R en la base de su estructura [17, 18]. En términos generales, se ha observado que grupos R con carácter electro-donador generan pozos electrónicos en el interior de la copa de los *rccc* R-Pyg[4]Ar, mientras que los grupos



**Figura 1:** R-Pyg[4]Ar con conformación de copa *rccc*. La esfera transparente de color amarillo representa el espacio libre dentro de la cavidad del macrociclo. Los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno de la estructura son representados con las esferas de color gris, rojo y blanco, respectivamente. Por claridad, los grupos sustituyentes R unidos al plano de la base de la copa son representados por las esferas de color azul.

R con carácter electro-aceptor vacían el interior de la cavidad [18]. Esta importante propiedad se puede aprovechar para funcionalizar los R-Pyg[4]Ar con cationes, los cuales poseen la cualidad de mejorar la capacidad de adsorción de  $H_2$  como ha sido reportado en varios estudios realizados sobre zeolitas intercambiadas con metales alcalinos (*i.e.*  $Li^+$ ,  $Na^+$  y  $K^+$ ) [8, 9, 11]. En dichos estudios se ha concluido que el ion litio posee una mayor afinidad por el hidrógeno molecular en comparación a otros cationes monovalentes, especialmente en el caso  $Li_2CHA-5/1$  [10] en donde el catión  $Li^+$  se encuentra expuesto.

Tomando en cuenta lo mencionado, la presente investigación teórica se enfoca en el análisis de las propiedades de adsorción del metil- y del F-Pyg[4]Ar tanto funcionalizados con  $Li^+$  (**1** y **2**) como puros (**3** y **4**). Considerando estos cuatro sistemas, se pretende evaluar el efecto de los grupos electro-donadores y electro-aceptores sobre la estabilidad del ion en el interior de los macrociclos, y consecuentemente, sobre su capacidad de adsorción de hidrógeno molecular.

Para la construcción de los modelos moleculares del metil- y del F-Pyg[4]Ar, se empleó como punto de partida los datos de difracción de rayos X reportados para el decil-Pyg[4]Ar el cual cristaliza en conformación de copa *rccc* como ha sido reportado por Dueno et. al. [19]. En la macromolécula obtenida a partir de la celda unitaria del cristal, se reemplazaron los sustituyentes decil por los grupos metil y flúor para obtener el Me-Pyg[4]Ar y el F-Pyg[4]Ar, respectivamente. En una primera fase del estudio, se realizó la optimización geométrica de los modelos considerando que ambas macromoléculas pertenecen al grupo punto de simetría  $C_4$ . Una

Compuesto	$d_{Li-C's}$	$\alpha$	EA <sup>c</sup>
Li-Me-Pyg[4]Ar	2.664, 2.663, 2.553, 2.664	46.77	314.2
Li-F-Pyg[4]Ar	2.612, 2.612, 2.612, 2.612	44.80	288.1

Tabla 1: Distancias entre el  $Li^+$  y los átomos de carbono ( $d_{Li-C's}$ ) enlazados a los grupos sustituyentes de los *recc* R-Pyg[4]Ar y ángulos diédros ( $\alpha$ ) del catión con respecto al plano de la base en cada compuesto. La energía de interacción corregida con respecto al ESFB (EI<sup>c</sup>) entre el catión y cada R-Pyg[4]Ar es también reportada. Las distancias están reportadas en Å, los ángulos en grados y las energías en kJ/mol.

vez determinada la estructura de equilibrio de cada compuesto, se añadió el catión  $Li^+$  dentro de la cavidad en el centro del plano correspondiente a la base de la estructura de copa (Figura 1); y posteriormente, se determinó la posición óptima del catión mediante un nuevo proceso de optimización geométrica. Las propiedades electrónicas y la estabilidad del catión en el interior del Me-Pyg[4]Ar y del F-Pyg[4]Ar fueron investigadas en las geometrías resultantes.

En una siguiente fase de la investigación, se procedió al análisis de la interacción de  $H_2$  con los compuestos **1-4**. La molécula de hidrógeno fue colocada perpendicular al eje de simetría de las macromoléculas cerca de la base de la estructura de copa. Posteriormente, la posición del  $H_2$  fue relajada hasta su geometría óptima dentro de la cavidad de los compuestos **1-4**, y en la geometría resultante se llevó a cabo el cálculo de la energía de amarre empleando la siguiente expresión[20]:

$$EA_{[H_2-Pyg]} = E_{[H_2]} + E_{[Pyg]} - E_{[H_2-Pyg]} \quad (1)$$

donde el primer término de la parte derecha de la ecuación se refiere a la energía del hidrógeno molecular, el segundo a la energía de cada compuesto **1-4**, y el tercero a la energía del complejo  $H_2/Li-R-Pyg[4]Ar$  o  $H_2/R-Pyg[4]Ar$ . Las energías de amarre calculadas a través de la Ecn. 1 fueron posteriormente corregidas restándose el error causado por la superposición de funciones base (ESFB) [21], mediante el método Boys-Bernardi [22]. Los valores de energía corregidos se denotarán como EA<sup>c</sup>.

### Métodos

Los cálculos de optimización geométrica y de punto simple de energía fueron realizados con el programa Gaussian09 [23] empleando el funcional B3LYP (*i.e.*, Becke 3-parameter hybrid exchange functionals and Lee-Yang-Parr correlation functionals) junto a las funciones base 6-311G(d,p) [24] como nivel de teoría. Los modelos moleculares fueron construidos usando el programa MOLDRAW [25] y posteriormente fueron refinados con el software GaussView5. Los mapas de densidad electrónica y potencial electrostático de los Li-R-Pyg[4]Ar fueron generados a partir de sus funciones de onda por medio de la aplicación cubegen[23] asociada a Gaussian09. Posteriormente, los mapas de densidad y potencial de fueron visualizados con GaussView5.

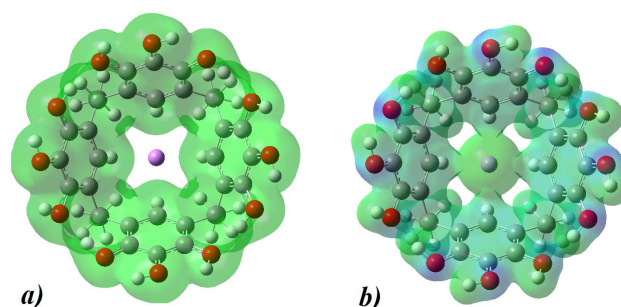


Figura 2: Mapas de densidad electrónica (a) y potencial electrostático (b) del Li-Me-Pyg[4]Ar, obtenidos usando isovalores de 0.008 a.u. y 0.2 a.u., respectivamente.

## Resultados y Discusión

### Estructura de los Li-R-Pyg[4]Ar

En la Tabla 1 se resumen los datos geométricos correspondientes al ambiente geométrico en el cual se encuentra el catión  $Li^+$  en los compuestos **1** y **2**. Como se puede observar, para el complejo **1** la distancia promedio entre los átomos de carbono enlazados a los grupos sustituyentes R y el  $Li^+$  es de  $\sim 2.66 \text{ \AA}$ , mientras que para **2** la distancia promedio es  $\sim 2.61 \text{ \AA}$ . La diferencia de  $0.05 \text{ \AA}$  entre las distancias medidas para cada caso se debe a los distintos ambientes electrostáticos en los que se encuentra el catión en cada macromolécula. En el Me-Pyg[4]Ar, se observa que el  $Li^+$  se encuentra alejado de la base de la estructura de copa ( $\alpha = 47^\circ$ ) debido a que la cavidad del compuesto contiene un pozo de electrones (*i.e.*, efecto de los grupos metilo [18]) el cual estabiliza al catión sin que éste pase a formar parte de la macromolécula. Por el contrario en el caso del F-Pyg[4]Ar, el catión  $Li^+$  se acomoda de mejor manera en la base del compuesto ( $\alpha = 45^\circ$ ) debido a que gran parte de la carga del macrociclo (*i.e.*, densidad electrónica) se localiza en los átomos de flúor, los cuales son muy electronegativos. Esta observación es importante considerando que la capacidad para interactuar con hidrógeno molecular que posee un catión monovalente presente en un determinado material depende en gran medida de que tan expuesto se encuentra dentro de su estructura, como se ha concluido para la zeolita CHA intercambiada con metales alcalinos en varios estudios teóricos [10, 11]. Siguiendo esta idea, se esperaría entonces que el catión  $Li^+$  al encontrarse más expuesto dentro del Me-Pyg[4]Ar, interactúe muy fuertemente con el  $H_2$  en comparación al  $Li^+$  presente en el interior del F-Pyg[4]Ar.

Antes de proseguir al estudio de la interacción del  $H_2$  con los compuestos **1-4**, se debe analizar la estabilidad del  $Li^+$  presente dentro del metil- y del F-Pyg[4]Ar mediante el cálculo de la energía de amarre entre el catión y cada macromolécula. Los valores correspondientes a la energía de amarre (EA<sup>c</sup>) están reportados en la Tabla 1. Como se puede apreciar para ambos compuestos (**1** y **2**), la interacción entre el  $Li^+$  y los R-Pyg[4]Ar es favorable con valores calculados de  $\sim 314 \text{ kJ/mol}$  y  $\sim 288$

Complejo	$D_{H_2-Ref}$	$EA^c$
1	2.07	8.72
2	2.07	8.06
3	2.71	-1.58
4	3.09	-1.09

**Tabla 2:** Distancias medidas desde los puntos de referencia hasta la molécula  $H_2$  para los complejos estudiados. Las distancias están reportadas en Å y las energías en kJ/mol.

kJ/mol, respectivamente. En el caso particular del compuesto **1** se puede observar que existe una interacción mayor en comparación al compuesto **2**, lo que señala una mayor estabilidad del  $Li^+$  en el interior del Me-Pyg[4]Ar, hecho que se observa también al analizar los mapas de densidad y potencial electrostático de este compuesto. En la Figuras 2a y 2b, los mapas de densidad electrónica y potencial electrostático, respectivamente, muestran como la carga negativa en la base de la copa Me-Pyg[4]Ar estabiliza al catión  $Li^+$  a la vez que lo deja expuesto (Figura 2a) permitiendo que el mismo no pierda su capacidad polarizante (Figura 2b).

#### Interacción del $H_2$ con R-Pyg[4]Ar y Li-R-Pyg[4]Ar

En la Tabla 2 se resumen los datos referentes a la posición resultante del  $H_2$  en los compuestos **1-4** después del proceso de optimización geométrica en cada caso. La posición del  $H_2$  fue determinada midiendo la distancia desde un punto de referencia en la cavidad de cada uno de las estructuras hasta el centro de masa de la molécula ( $D_{H_2-Ref}$ ). Para los compuestos funcionalizados con  $Li^+$ , el punto de referencia establecido fue la posición del catión; mientras que para los compuestos puros, se tomó como referencia la posición virtual en donde se encontraría el  $Li^+$ .

Como se puede observar, para el compuesto **1** la distancia  $D_{H_2-Ref}$  es  $\sim 2.07$  Å, mientras que para **3** ésta distancia es  $\sim 2.71$  Å. De la misma manera para **2** dicha distancia es de  $\sim 2.07$  Å, mientras que para **4** es  $\sim 3.09$  Å. Es evidente entonces, una disminución en las distancias para en los complejos **1** y **2**, lo que indica una mejor absorción de los R-Pyg[4]Ar cuando el átomo de litio está presente.

La anterior deducción es además sustentada por los valores de las energías de amarre corregidas por el ESFB ( $EA^c$ ) obtenidas para los complejos **1-4**. Como está reportado en la Tabla 2, la energía de amarre para el compuesto **1** es 8.72 kJ/mol y para el compuesto **2** es 8.06 kJ/mol; en cambio, para los complejos **3** y **4** las energías obtenidas fueron -1.58 y -1.09 kJ/mol, respectivamente. Estos resultados muestran que en los R-Pyg[4]Ar puros la molécula de hidrógeno siente una fuerza repulsiva que empuja la molécula fuera de la cavidad; mientras que en el caso de los macrociclos funcionalizados con el catión  $Li^+$  los valores positivos sugieren un estado estable de enlace lo que a su vez se traduce en una mejora en la capacidad de adsorción de los compuestos. Es importante mencionar también que estos resultados están en perfecta concordancia con investigaciones

teóricas anteriores [8, 9, 10, 11] en donde se demuestra que el  $H_2$  interactúa de manera significativa con cationes *casi libres* presentes en la estructura de materiales microporosos ya que estos poseen una mayor capacidad polarizante (Figura 2b).

#### Conclusiones

En el presente artículo se estudió la interacción del  $H_2$  dentro de los Li-R-pyg[4]arenos con sustituyentes metil y flúor, mediante cálculos cuanto-mecánicos a un nivel de teoría B3LYP/6-311G(d,p). Los resultados muestran que la energía de amarre entre el  $H_2$  y los R-Pyg[4]Ar incrementa cuando las macromoléculas se encuentran funcionalizadas con el catión  $Li^+$ . Se ha observado además que la capacidad de polarización del catión disminuye en presencia de sustituyentes con mayor electro-negatividad, por lo que el catión  $Li^+$  interactúa fuertemente con  $H_2$  cuando se encuentra en el interior de un R-Pyg[4]Ar con sustituyentes electrodonadores como el grupo metil. Analizando las energías de amarre de 8.72 y 8.06 kJ/mol obtenidas para los complejos  $H_2/Li-Me-Pyg[4]Ar$  y  $H_2/Li-F-Pyg[4]Ar$ , respectivamente, se puede concluir que estos macrocompuestos funcionalizados con cationes tienen un gran potencial para ser usados como medio para adsorber hidrógeno molecular en comparación a otros materiales previamente estudiados como las zeolitas [9, 10] debido a que los valores calculados de  $EA^c$  se acercan al límite de 15.1 kJ/mol establecido como óptimo para aplicaciones móviles y estacionarias.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad San Francisco de Quito por financiar el presente estudio a través del programa *Chancellor Grants 2011*. FJT agradece de forma especial a la Corporación Ecuatoriana para el Desarrollo del Internet Avanzado (CEDIA) por el cofinanciamiento de este trabajo y por haber apoyado a la creación del Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas (GETNano) gracias a los recursos financieros y logísticos brindados en el marco de las convocatorias CEPRA2 y CEPRA4.

#### Referencias

- [1] Conti, J., Doman, L., Smith, K., and Mayne, L. 2010. "International Energy Outlook 2010." *U.S.E.I. Administration*.
- [2] Turner, J. 2001. "A Relizable Renewable Energy Future." *Science*. 414, 332-337.
- [3] Barreto, L., Makihira, A., and Riahi, K. 2003. "The Hydrogen Economy in the 21st Century: A Sustainable Development Scenario." *Int. J. Hydrogen Energ.* 28, 267-284.
- [4] Crabtree, G., Dresselhaus, M., and Buchanan, M. 2004. "The Hydrogen Economy." *Phys. Today*. 57, 39-44.

- [5] Zuttel, A. 2004. "Hydrogen Storage Methods." *Naturwissenschaften*. 91, 157–172.
- [6] Annemikie, W., and Van derBerg, A. 2008. "Materials for Hydrogen Storage: Current Research Trends and Perspectives." *Chem. Commun.* 668–681.
- [7] Zhou, L. 2005. "Problems and Progress in Hydrogen Storage Methods." *Renew. Sust. Energ. Rev.* 9, 395–408.
- [8] Torres, F. J., Civalleri, B., Terentyev, A., Ugliengo, P., and Pisani, C. 2005. "Theoretical Study of Molecular Hydrogen Adsorption in Mg-Exchanged Chabazite." *J. Chem. Phys. C* 111, 2505–2513.
- [9] Torres, F. J., Terentyev, A., and Ugliengo, P. 2006. "Ab Initio Investigation of the Interaction of H<sub>2</sub> with Lithium Exchanged Low-Silica Chabazites." *Journal of Physics: Conf. Series*. 117, 012012(8).
- [10] Torres, F. J., Civalleri, B., Ricchiardi, G., and Zecchina, A. 2007. "Interaction of H<sub>2</sub> with Alkali- Metal-Exchanged Zeolites: A Quantum Mechanical Study." *J. Phys. Chem. B*. 111, 2505–2513.
- [11] Torres, F., Vitillo, J. G., Civalleri, B., Ricchiardi, G., and Zecchina, A. 2007. "Interaction of H<sub>2</sub> with Alkali- Metal-Exchanged Zeolites: A Quantum Mechanical Study." *J. Chem. Phys. C*. 111, 2505–2513.
- [12] Bhatia, S. 2006. "Optimum Conditions for Adsorptive Storage." *Langmuir*. 22, 1688–1700.
- [13] Liam, C., Palmer, R., and Jr, J. 2005. "Hydrocarbon Binding Inside a Hexameric Pyrogallol[4]arene Capsule." *Org. Lett.* 7, 787–789.
- [14] Shivanyuk, A., Friese, J., Döring, S., and Jr, J. 2003. "Solvent-stabilized Molecular Capsules." *J. Org. Chem.* 68, 6489–6496.
- [15] Shivanyuk, A., Far, A., and Jr, J. 2002. "Rigid Tetranitroresorcinarenes." *Org. Lett.* 9, 1555–1558.
- [16] Gutsche, D., Zouhair, A., Böhmer, V., Harrowfield, J., Vicens, J., and Eds, M. 2001. "Synthesis of Calixarenes and Thiacalixarenes." *Springer Netherlands*. 25, 155–181.
- [17] Zambrano, C. H., Manzano, C. A., Saltos, A., Dueno, E., and Zeller, M. 2010. "Síntesis de 2,8,14,20-Tetra-n-Butilpirogallol[4]areno y Estudio Computacional Conformacional." *Avances en Ciencias e Ingenierías*. 2, A22–A29.
- [18] Manzano, S., Dueno, E. E., Zambrano, C. H., and Torres, F. J. "Theoretical Evidence of Electronic Tuning within the Cavity of *recc* Pyrogallol[4]arenes." *Chem. Phys. Lett.* Submitted for publication.
- [19] Dueno, E., Zambrano, C., W., S., and J.P., K. 2005. 2,8,14,20-Tetradecylpyrogallol[4]arene. *Unpublished Results*.
- [20] Wormer, P. Theory and applications of computational chemistry the first forty years In K.Kim In C.E. Dykstra, G. Frenking and (ed.) G.E> Scuseria, (ed.), Forty Years of AB Initio Calculations on Intermolecular Forces., pp. 1047–1091.
- [21] Kestner, N. 1968. "he-he Interaction in the SCFMO Approximation." *J. Chem. Phys.* 48, 252–257.
- [22] Boys, F. and Bernardi, F. 1970. "The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies, Some Procedures with Reduces Errors." *Mol. Phys.* 110, 553–566.
- [23] Frisch, M., G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V. Mennucci, B. P. G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M. Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N. Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M. Rega, N., Millam, N. J., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R. Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G. Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Foresman, J. B. Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. 2011. Gaussian 09, revision A1. *Gaussian, Inc. Wallingford CT*.
- [24] Becke, A. 1993. Density-Functional Thermochemistry.III.The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652.
- [25] Ugliengo, P., Borzani, G., and Viterbo, Z. 2011. *Moldraw: Molecular Graphics on a Personal Computer*.