



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE PROPIEDADES  
MAGNÉTICAS EN COMPUESTOS CON LANTÁNIDOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

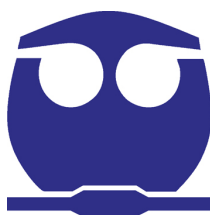
QUÍMICO

P R E S E N T A:

MIGUEL ANGEL DÍAZ GUTIÉRREZ

TUTOR

DR. JOSÉ ENRIQUE BARQUERA LOZADA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# Agradecimientos

A la DGTIC, Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-304 y al equipo de supercómputo por el tiempo de cómputo brindado; a CONACyT ciencia básica CB284373 y al programa PAPIIT IN208820.



*A mis hermanos y hermana Adriana, Emmanuel, Josué que siempre que lo necesité estuvieron ahí, los amo hermanitos. A mi padre y mi madre, ustedes son los verdaderos autores de esta tesis, sin su apoyo, amor, comprensión, paciencia y risas las cosas serían muy diferentes, sin duda estoy sobre hombros de gigantes, los amo. Al resto de toda mi familia, siempre están presentes en cada paso que doy en la vida. A Rebe, tu sabes cuanto ha costado este camino y tu siempre tuviste fe y esperanza en todas mis locuras, no hay palabras para agradecerte todo lo que hiciste y aún haces por mi, te amo.*

*A cada uno de mis amigos que he logrado hacer y conservar, no sólo durante la carrera, en especial a Anuar, Braulio, Isaac, Julio, Paty gracias por todo lo que me han regalado a lo largo de este camino, no pude pedir mejores amigos, también a Eva, Karla, Octavio, Tania, Guillermo sin ustedes las clases ni hubiesen sido tan divertidas y sobretodo bellas.*

*A todos aquellos que me faltaron, todas las personas que alguna vez les dije que las quiero, no tengo palabras para agradecerles a todos.*

*A mi asesor, Dr. José Enrique Barquera Lozada, que me ha guiado con paciencia y dedicación, muchas gracias profe por todo el apoyo. A mis compañeros de equipo: Gustavo, Ricardo, Daniela, Midori, Paulina, Carlos Víctor, Salvador, Luis y a Lydia.*

*Y, por último, a la vida que me da la oportunidad de cerrar este ciclo con salud, fortuna, sabiduría y paz.*

*¿Tenemos hoy una respuesta a la pregunta que interroga por lo que queremos decir propiamente con la palabra “ser”? [...] ¿Seguimos, entonces, hoy siquiera perplejos por no comprender la expresión “ser”? En manera alguna. Y así es cosa, pues, de empezar, ante todo, por volver a despertar la comprensión para el sentido de esta pregunta.*

*- Heidegger, Martin (El ser y el tiempo)*



# Resumen

El estudio de los lantánidos dentro de diversos compuestos ha sido una de las líneas de investigación más prolíficas desde que se descubrieron sus capacidades desplazantes de la mano del compuesto  $Eu(thd)_3$  en 1969 que demostró poder resolver de una manera bastante buena las señales de resonancia magnética de protón (RMN-H). Aunque estos elementos han encontrado una diversidad muy grande de aplicaciones, una de las más extendidas es su uso como agentes contrastantes dentro de la imagenología de resonancia magnética, siendo de principal importancia los compuestos con Gadolinio.

Se ha encontrado que los procesos que siguen estos compuestos tienen su base en la transferencia de espín entre el lantánido y los protones del medio, siendo los más afectados los del agua o de algún disolvente prótico. Si bien se han encontrado relaciones que lleven a la predicción de los desplazamientos, son ecuaciones encontradas de manera semi-empírica, por lo que la búsqueda de relaciones que tengan una fundamentación más profunda es una problemática central. Se han realizado investigaciones sobre sistemas similares a los lantánidos, estos han arrojado que la estructura electrónica de capa abierta es la principal responsable de que sucedan los fenómenos de desplazamiento anormal, mas, no es la única, ya que la estructura electrónica presenta efectos relativistas que tienen injerencia sobre el proceso de transferencia de espín y el comportamiento de sus orbitales (por el acoplamiento espín-órbita). Estos sistemas han sido estudiados con niveles de teoría diversos, pero por el costo computacional resultan inviables en muchos casos, principalmente en términos del tiempo que requieren y la infraestructura requerida, lo que lleva a echar mano sobre la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) para poder abordar el problema.

Para este proyecto se plantea la construcción de un mapa magnético en las inmediaciones del centro lantánido tomando puntos NICS (*Nuclear Independent Chemical Shifts*, solamente tomando el eje Z respecto al plano molecular con el fin de encontrar la injerencia que se tiene sobre el apantallamiento magnético por efecto de cada lantánido (exceptuando Lantano y Lutecio).

Se encuentra que las variaciones de los apantallamientos dependen fuertemente del llenado de orbitales (que influye en la forma de su distribución de la densidad de carga) y de la masa atómica a lo largo de la serie lantánida. Los elementos con multiplicidades 4 y 5 de los lantánidos livianos y los pesados tienden a provocar apantallamientos de campo bajo. Se encuentra que los NICS son una herramienta de utilidad para poder describir los comportamientos magnéticos de los lantánidos.





# Índice general

Resumen	III
Índice de figuras	VI
Índice de tablas	VIII
<b>1. Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1. Usos de los lantánidos. . . . .	1
1.1.1. Lantánidos en agentes desplazantes y contrastantes. . . . .	1
1.2. ¿Por qué este fenómeno? . . . . .	3
<b>2. Marco Teórico.</b>	<b>5</b>
2.1. Mecanismo de transferencia de espín. . . . .	5
2.2. Estructura electrónica de los lantánidos. . . . .	6
2.3. Revisión de DFT (Density Functional Theory). . . . .	7
2.3.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn y método de Kohn-Sham. . . . .	8
2.4. Aproximación ZORA . . . . .	11
2.4.1. Ecuación ZORA (Zeroth Order Regular Approximation). . . . .	12
2.5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN). . . . .	13
2.5.1. Resonancia paramagnética electrónica (RPE). . . . .	13
2.6. Teoría de apantallamiento magnético. . . . .	15
2.6.1. Tensor de apantallamiento magnético. . . . .	16
2.7. NICS (Nuclear Independent Chemical Shift). . . . .	17
<b>3. Objetivos, hipótesis y metodología.</b>	<b>19</b>
3.1. Objetivos generales y particulares. . . . .	19
3.2. Hipótesis. . . . .	19
3.3. Metodología. . . . .	19
<b>4. Resultados.</b>	<b>21</b>
4.1. Energías de orbitales f respecto a los HOMO . . . . .	21
4.2. Lantánidos livianos . . . . .	22
4.3. Lantánidos pesados . . . . .	23
<b>5. Análisis de los resultados</b>	<b>25</b>
5.1. Lantánidos livianos . . . . .	25
5.1.1. Apantallamientos de los núcleos lantánidos . . . . .	25
5.1.2. Apantallamientos en los NICS . . . . .	26
5.2. Gadolinio . . . . .	29
5.3. Lantánidos pesados . . . . .	30
5.3.1. Apantallamientos sobre los NICS . . . . .	31

<b>6. Conclusiones</b>	<b>35</b>
<b>7. Referencias</b>	<b>37</b>

# Índice de figuras

1.1.	<i>Eu(thd)</i> <sub>3</sub> el primer compuesto con capacidades desplazantes, su estructura tiene la ya mencionada forma de “canasta”(no. CAS: 15522-71-1). . . . .	2
1.2.	Ruta de síntesis del ligante DTPA, utilizando grupos carboxilato protegidos ortogonalmente (Allen, Pierre, 2017). . . . .	2
1.3.	Árbol de derivados del DOTA (Allen, Pierre, 2017). . . . .	3
1.4.	Estructura del Gadofosveset (Allen, Pierre, 2017) . . . . .	3
2.1.	Mecanismo de transferencia de spin. a) Primera excitación posible, donde el espín total ( <i>S</i> ) es similar a la diferencia de poblaciones de espín $\alpha$ y $\beta$ . b) Segunda excitación posible, donde <i>S</i> es aproximadamente cero (donde ambas poblaciones de espín son similares; c) Se consideran dos especies (Espín A y Espín B) donde se da una excitación que satura a espín A tanto en $\alpha$ como en $\beta$ , mientras que espín B tiene el caso mencionado en a); después acontece una relajación cruzada entre las especies para que espín B quede totalmente saturado, finalmente, se da un tiempo de relajación <i>T1</i> para regresar al estado basal (van Zijil, et. al. 2018) . . . . .	5
2.2.	Iones de los lantánidos ordenados por oblatos (verdes) y prolatos (azules) (Long, Rinehart, 2011). . . . .	7
2.3.	Representación de la densidad electrónica del agua a) Valores de la densidad electrónica en las inmediaciones de los núcleos atómicos, acercándose a la condición de cúspide b) Esquema del valor constante de la densidad electrónica (Koch, Holthausen. 1999). . . . .	8
2.4.	Esquema donde se muestran los estados de espín protónicos y electrónicos, en a) los estados de espín protónicos después de perder su degeneración al estar imbuido en un campo magnético externo, el estado de menor energía en el caso de los protones es el $\alpha$ ; en b) los estados de espín electrónicos que pierden degeneración al ser imbuidos en el campo magnético externo, el estado de menor energía es el $\beta$ . . . . .	14
2.5.	Esquema donde se representan los fenómenos de apantallamiento magnético, $b_n$ es el campo magnético nuclear local. Las formas esféricas representan la distribución de carga para cada caso. . . . .	16
3.1.	Compuesto modelo usado para todo el estudio donde la esfera de color verde claro en este caso es el Disproseo. Aquí la carga formal del compuesto es de -1. . . . .	20
4.1.	Energías del HOMO y los orbitales f de toda la serie lantánida. . . . .	21
5.1.	Apantallamientos magnéticos de los núcleos de los lantánidos livianos. . . . .	26
5.2.	Apantallamientos sobre los NICS en la serie liviana (se omiten los valores a 0.5 Bohr para mejor resolución de la gráfica). . . . .	27

5.3. Apatallamientos de los cuatro puntos NICS cercanos a 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 Bohr para los lantánidos livianos . . . . .	28
5.4. Tendencias obtenidas para todos los NICS en Gadolinio comparados con los NICS en Europio. . . . .	29
5.5. Apantallamientos magnéticos de los núcleos de los lantánidos pesados. . .	30
5.6. Apantallamientos magnéticos sobre los NICS en la serie pesada (se omiten los valores de 0.5 y 0.75 Bohr para mejorar la resolución de la gráfica). . .	31
5.7. Apantallamientos magnéticos sobre los NICS de Dy e Yb comparados con los de Gd. . . . .	32
5.8. Apantallamientos magnéticos sobre los NICS de Ho, Er y Tm comparados con los de Sm. . . . .	33
5.9. Apatallamientos de los cuatro puntos NICS cercanos a 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 Bohr para los lantánidos pesados. . . . .	34

# Índice de tablas

2.1. Espines totales y multiplicidades de los iones 3+ de los lantánidos a estudiar. . . . .	6
4.1. Apantallamientos magnéticos en los centros lantánidos livianos. . . .	22
4.2. Apantallamiento sobre los NICS de cada elemento de la serie liviana.	23
4.3. Apantallamientos magnéticos en los NICS (Gd). . . . .	23
4.4. Apantallamientos magnéticos en los centros lantánidos pesados. . . .	24
4.5. Apantallamientos sobre los NICS de cada elemento de la serie pesada.	24



# Capítulo 1

## Introducción.

### 1.1. Usos de los lantánidos.

La principal característica y, por lo tanto, razón de uso de los lantánidos es su fuerte comportamiento magnético, derivado de su estructura electrónica de capa abierta (o, en el caso de Gadolinio, capa semi-llena), por lo que se han convertido en pieza fundamental para la construcción de imanes, usando principalmente a Neodimio y Terbio (Kozub, Shick, et.al. 2016).

De igual forma se han encontrado fuertes capacidades ópticas, comportamiento que se ha logrado aterrizar en la construcción de dosímetros y en la construcción de láseres, principalmente como agentes dopantes, como es el caso del Er:YAG (Granate de Iterbio-Aluminio y Galio, dopado con Erbio)(Sanamyan, 2016).

Otro de sus usos son como varas de control en los reactores nucleares, siendo principalmente usados el Disprosio, Erbio, Gadolinio (Spink, Schemel, 1973) y Samario dada su alta sección eficaz para captación de neutrones de alta energía. Para fines de esta tesis, se destacan dos de usos: Como agentes contrastantes y agentes desplazantes para resonancia magnética nuclear de protón.

#### 1.1.1. Lantánidos en agentes desplazantes y contrastantes.

A la par del avance de la resonancia magnética nuclear, nuevas dificultades iban apareciendo. Una de ellas fue la baja sensibilidad que exhiben los protones estructurales al hacer cambios pequeños en el ambiente químico y/o estereoquímico. Se intentó resolver este problema con el desarrollo de espectrómetros mucho más potentes, lo cual funcionó hasta que se hizo económicamente inviable por lo que se buscó otra alternativa para resolver el problema. Primero se pensó en la influencia del disolvente en el desplazamiento químico pero dicha explicación no fue satisfactoria. Rumbo a 1960, se encontró que existía una influencia de algunos iones de metales de transición (como  $Ni^{2+}$  y  $Co^{2+}$ ) los cuales tienen un carácter paramagnético (Cockerill, et al, 1973). Sin embargo, esta influencia era muy pequeña y los tiempos de relajación eran muy largos. Fue hasta 1969 cuando se reportó que el aducto con bipyridina de  $Eu(thd)_3$  tenía una influencia grande en los desplazamientos químicos, más tarde, se quitaría la bipyridina y se encontraría que el efecto era aún mayor. Después de estos descubrimientos, inició el estudio de otros compuestos con lantánidos, así como una explicación del porqué sucedía este fenómeno, dando arranque así al campo de estudio en 1972 (ibid).

No pasó mucho tiempo para que otro compuesto fuese encontrado ( $Pr(thd)_3$ ) y así sucesivamente hasta lograr encontrar una tendencia (ibid). Esta propiedad magnéti-



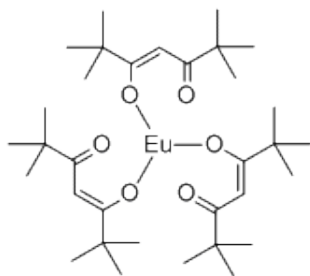


Figura 1.1:  $Eu(thd)_3$  el primer compuesto con capacidades desplazantes, su estructura tiene la ya mencionada forma de “canasta” (no. CAS: 15522-71-1).

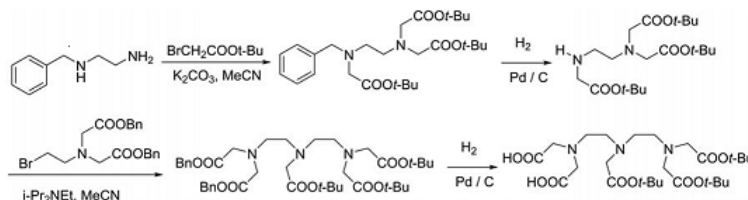


Figura 1.2: Ruta de síntesis del ligante DTPA, utilizando grupos carboxilato protegidos ortogonalmente (Allen, Pierre, 2017).

ca es común para toda la serie (exceptuando al Lantano y el Lutecio, que presentan un carácter diamagnético).

Un rasgo “distintivo” de estos compuestos es que tienen una forma de “canasta” donde al fondo se encuentra el ion lantánido, se usan ligantes voluminosos para fijar el ion y por estabilidad del mismo (figura 1.1).

Los métodos de síntesis utilizados para estos compuestos implican la construcción de ligantes voluminosos con nitrógeno y oxígeno para fijar al lantánido, esto se ejemplifica en la figura 1.2, donde se presenta la síntesis del DTPA que es uno de los ligantes usados actualmente para síntesis de esta clase de compuestos.

De este ligante se pueden obtener otros más, formando una familia completa que se usan para producir esta clase de compuestos, pero no son los únicos, ya que también se tienen ligantes tipo corona con nitrógeno, los llamados DOTA, en el figura 1.3 se presentan los derivados de este compuesto. Para la preparación de los lantánidos se pueden utilizar los halogenuros de los lantánidos, pero por efectos citotóxicos se prefieren los carbonatos y los hidróxidos de estos. La reacción debe tener pH controlado para garantizar la forma protonada de los ligantes, haciendo así de estas reacciones “simples” ya que se pueden usar en cantidades equimolares o con un ligero exceso de ligante (Allen, Pierre. 2017). Se debe tener cuidado ya que los iones de los lantánidos son altamente tóxicos un obstáculo innegable para las aplicaciones fisicoquímicas y las bioquímicas, por ello se debe hacer un control muy estricto para que las reacciones posean rendimiento alto, evitando en la medida de lo posible la existencia de iones libres para ello, diversas pruebas colorimétricas pueden ser utilizadas, de dar positivas, se puede variar el pH para promover la formación de los hidróxidos insolubles correspondientes para posteriormente realizar una centrifugación para remover estos iones o, de ser posible, se puede añadir más ligante para removerlos y obtener más producto.

Un caso especial entre estos compuestos es el de Gadolinio ya que éste fue excluido de los agentes desplazantes dado que hacía que los espectros fueran ilegibles. Sin embargo, un tiempo después, los compuestos con este elemento tendrían su aplicación como agentes contrastantes. Estos agentes son utilizados en imagenología de

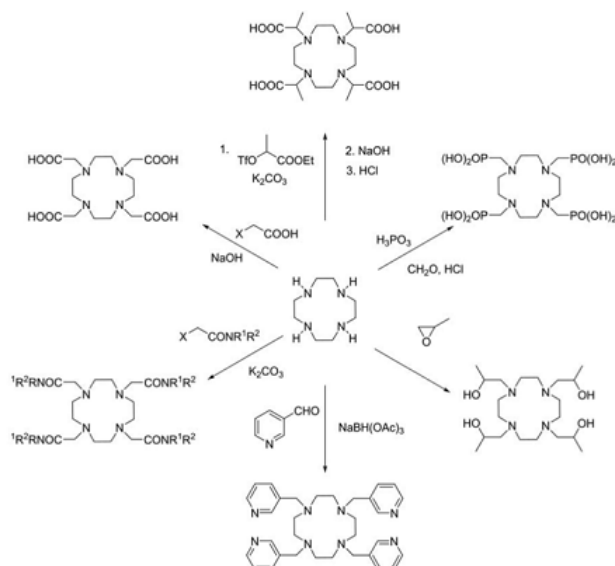


Figura 1.3: Árbol de derivados del DOTA (Allen, Pierre, 2017).

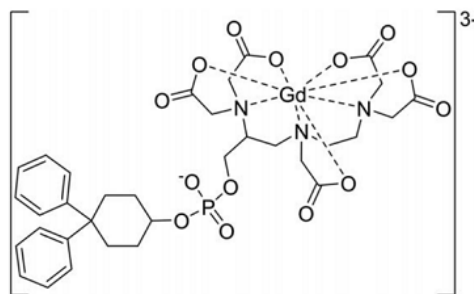


Figura 1.4: Estructura del Gadofosveset (Allen, Pierre, 2017)

resonancia magnética, dado que promueven la respuesta magnética de ciertos tejidos al usar la mencionada técnica y, dada su interacción con los protones presentes en el cuerpo, resultan de suma importancia para la detección de diversos padecimientos detectables por esta técnica (como el cáncer), haciendo que las zonas donde se encuentre el agente se vean iluminadas (van Zijil, et. al. 2018).

Uno de los primeros agentes contrastantes que fue desarrollado fue el Gadofosveset (figura 1.4) el cual posee lo que se mencionó anteriormente: ligantes voluminosos y con muchos sitios de coordinación con oxígeno y nitrógeno, y esto es de suma importancia dado que los iones utilizados son muy tóxicos, siendo mortales si no se consigue el producto deseado o si hay iones libres.

## 1.2. ¿Por qué este fenómeno?

Después de haber realizado varias observaciones experimentales se llegó a algunas conclusiones que implicaban interacciones covalentes entre los lantánidos y los hidrógenos para ese momento esto era lo que causaba el desplazamiento anómalo, desembocando en expresiones que relacionaban los desplazamientos con las interacciones dipolares que aparecen en los lantánidos, tomando en cuenta el estado basal y el primer estado excitado, dichas expresiones fueron sintetizadas por Bleaney (citado

por Cockerill, et al, 1973), resultando en la siguiente ecuación (1.1):

$$\frac{\Delta\nu_H^{DIP}}{\nu_H} = \frac{\beta^2}{60(kT)^2} \cdot \left\{ \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\} \cdot A_2^0 \langle r^2 \rangle \cdot g^2 J(2J+1)(2J-1)(2J+3) \langle J || \alpha || J \rangle \quad (1.1)$$

donde se expresa el cambio del desplazamiento en función de la constante de acoplamiento magnético  $J$ , la distancia ( $r$ ) y la temperatura ( $T$ ) así como constantes  $g$  de núcleos libres.

Sin embargo, esta ecuación sólo funcionaba para ciertos casos, como una primera aproximación, fue después cuando se comenzaron a discutir otros mecanismos que fuesen consistentes con la estructuración electrónica peculiar de los iones de lantánidos, siendo el más aceptado el mecanismo de transferencia de espín, que será abordado más adelante.

Con la presente tesis se busca ampliar la explicación de este fenómeno, desde el análisis del comportamiento magnético de un compuesto hipotético con cada lantánido magnéticamente activo, para poder dilucidar más a fondo las razones principales que inducen este comportamiento, pudiendo además construir una clase de “mapa” a lo largo del eje  $z$  respecto al plano molecular que represente los distintos desplazamientos que pueda sufrir un hidrógeno al estar en las inmediaciones o en la cuenca de esta clase de compuestos.

# Capítulo 2

## Marco Teórico.

### 2.1. Mecanismo de transferencia de espín.

Como se mencionó anteriormente, el mecanismo de transferencia de espín es el más aceptado para explicar los desplazamientos químicos anómalos causados por los lantánidos. Este mecanismo se refiere a la inducción de una brecha de energía entre niveles electrónicos causados por la interacción protón-lantánido y el campo magnético externo. La figura 2.1 muestra de manera esquemática como se lleva a cabo este mecanismo, haciendo hincapié en la diferencia energética causada por el pulso magnético.

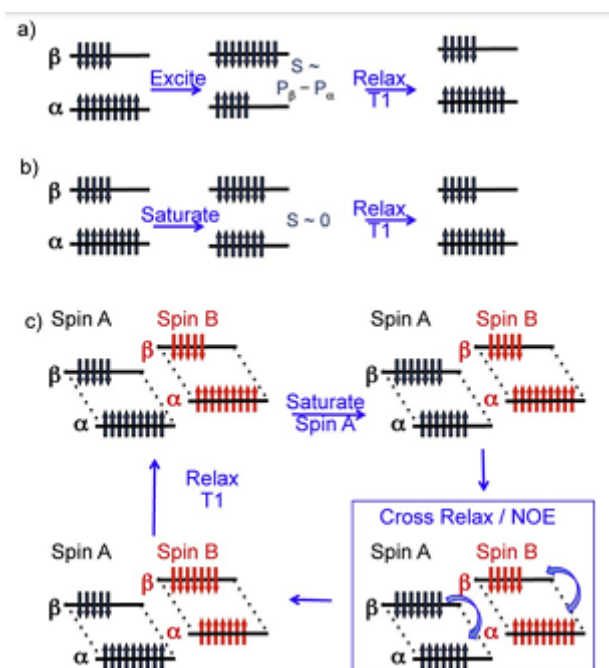


Figura 2.1: Mecanismo de transferencia de spin. a) Primera excitación posible, donde el espín total ( $S$ ) es similar a la diferencia de poblaciones de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . b) Segunda excitación posible, donde  $S$  es aproximadamente cero (donde ambas poblaciones de espín son similares); c) Se consideran dos especies (Espín A y Espín B) donde se da una excitación que satura a espín A tanto en  $\beta$  como en  $\alpha$ , mientras que espín B tiene el caso mencionado en a); después acontece una relajación cruzada entre las especies para que espín B quede totalmente saturado, finalmente, se da un tiempo de relajación  $T_1$  para regresar al estado basal (van Zijl, et. al. 2018)

## 2.2. Estructura electrónica de los lantánidos.

Se comprende como estructura electrónica a las características que presentan tanto electrones de *core*, como los electrones de valencia solamente para los cationes 3+ de los lantánidos, es decir que solamente se tomarán en cuenta las propiedades que se le dan al compuesto por poseer esta clase de centros.

Como es bien sabido, los lantánidos presentan ya en su configuración electrónica ocupación en los orbitales 4f, siendo así que en las capas interiores ya hay muchos electrones los cuales ya presentan fuertes efectos relativistas que se ven reflejados en el reordenamiento de los niveles electrónicos, haciendo que se acerquen en energía entre ellos o que directamente se mezclen, efecto que ha sido reportado a lo largo de toda la serie lantánida (Ishikawa, Sugita, 2004), además de que estos electrones son mucho más penetrantes. Por estos efectos los orbitales 4f no participan en los enlaces, lo que explica que el campo cristalino no tenga una contribución importante en compuestos con lantánidos (Long, Rinehart, 2011); otro efecto es la llamada contracción lantánida que hace que estos elementos sean un poco más pequeños, en cuanto a su radio atómico, que sus congéneres metales de transición (Housecroft, 2005).

Mientras tanto, en la capa de valencia se encuentra que el estado de oxidación más común de estos elementos es III (exceptuando a Cerio que también presenta muy fácilmente el estado de oxidación IV, por comenzar a presentar los efectos del principio de Aufbau), haciendo que los cationes de estos elementos sean de capa abierta y de capa semi-llena en Gadolinio y, por supuesto exceptuando a Lantano y a Lutecio que son de capa cerrada. En la siguiente la tabla 2.1 se presentan los espines totales y la multiplicidad de los cationes.

<i>Elemento</i>	<i>Espín total</i>	<i>Multiplicidad</i>
Ce (III)	1/2	2
Pr (III)	1	3
Nd (III)	3/2	4
Pm (III)	2	5
Sm (III)	5/2	6
Eu (III)	3	7
Gd (III)	7/2	8
Tb (III)	3	7
Dy (III)	5/2	6
Ho (III)	2	5
Er (III)	3/2	4
Tm (III)	1	3
Yb (III)	1/2	2

Tabla 2.1: Espines totales y multiplicidades de los iones 3+ de los lantánidos a estudiar.

Una particularidad es que la distribución electrónica toma formas bastante peculiares, debido a los orbitales 4f y el acoplamiento espín-órbita que existen gracias a los electrones de capas interiores (carga efectiva nuclear) y la masa atómica; en su artículo del 2011 titulado: “*Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets*” Rinehart y sus colaboradores, encontraron que la distribución electrónica puede dar una guía al momento de planear nuevos com-

puestos (fig. 2.2). Se encuentra que se puede separar la serie entre iones oblatos o prolatos, estas formas hacen que la elección de los ligantes sea más sencilla, por que se saca una regla así: para oblatos se deben utilizar ligantes axiales, mientras que para los prolatos se deben utilizar ligantes ecuatoriales. Dicha regla tiene su fundamento en las interacciones repulsivas entre los orbitales 4f y los d de los ligantes.

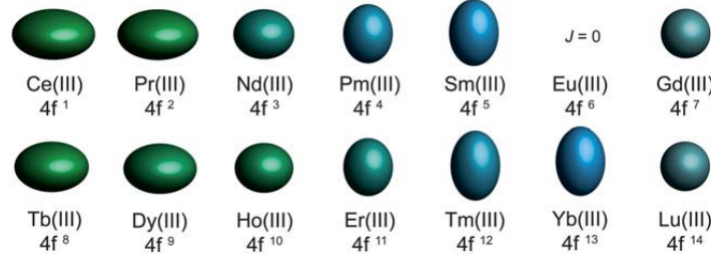


Figura 2.2: Iones de los lantánidos ordenados por oblatos (verdes) y prolatos (azules) (Long, Rinehart, 2011).

### 2.3. Revisión de DFT (Density Functional Theory).

Los cálculos se realizaron dentro del marco de la DFT, esto por su coste computacional bajo (es decir, tiempos de computo más bajos), respecto a los métodos *ab initio* y sus buenos resultados dentro de estudios cercanamente similares que son citados a lo largo de la tesis.

La teoría comienza con la definición de densidad electrónica  $\rho$ , la cual depende de la posición de los electrones ( $r$ ) como de su espín ( $\omega$ ). Formalmente, su definición es muy similar a la interpretación de Born de la función de onda, siendo esta (2.1):

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \quad (2.1)$$

donde  $N$  es una constante de normalización que representa todos los electrones,  $\Psi$  es la función de onda que depende de todos los electrones, de esto se toma solamente la densidad de uno de ellos respecto a las posiciones de los demás.

De esta definición se pueden encontrar las siguientes propiedades:

- El valor de la densidad electrónica se vuelve a cero cuando el valor de  $\vec{r}$  tiende a infinito, es decir:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.2)$$

- Si se integra la densidad electrónica sobre  $r$ , se encuentra el número de electrones ( $N$ ) del sistema en cuestión:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (2.3)$$

Una de las ventajas de la DFT sobre otros métodos de estructura electrónica es que la densidad electrónica es un observable físico, siendo posible hacer sondeos de ella a través de experimentos de difracción de rayos X a muy bajas temperaturas, haciendo ver que  $\rho$  tiene un valor máximo en la posición nuclear, esto por la fuerza atractiva de la carga positiva del núcleo. Por la misma razón en estas posiciones el gradiente

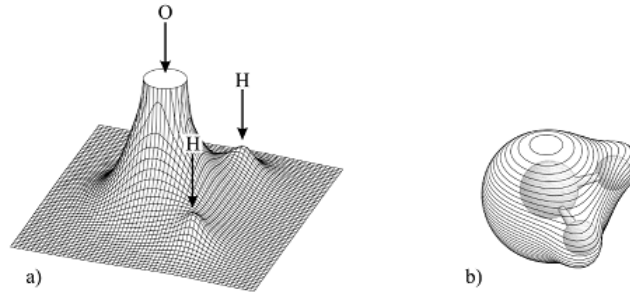


Figura 2.3: Representación de la densidad electrónica del agua a) Valores de la densidad electrónica en las inmediaciones de los núcleos atómicos, acercándose a la condición de cúspide b) Esquema del valor constante de la densidad electrónica (Koch, Holthausen. 1999).

de la densidad tiene una discontinuidad, creando una *cúspide*. Esta cúspide tiene su origen en una singularidad causada por el término  $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$  en el Hamiltoniano (bajo la aproximación de Born-Oppenheimer) ya que  $r_{iA} \rightarrow 0$  en la región del núcleo. Se ha probado que las propiedades de la cúspide están íntimamente relacionadas con la carga nuclear de la siguiente forma:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (2.4)$$

### 2.3.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn y método de Kohn-Sham.

El primer teorema de Hohenberg-Kohn, prueba que la densidad electrónica es una variable válida para obtener las propiedades deseadas del sistema, citando a Hohenberg-Kohn (Koch, Holthausen. 1999): “*El potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  es un funcional único de  $\rho(\vec{r})$ , dado que  $V_{ext}(\vec{r})$  fija a  $\hat{H}$  vemos que el estado basal completo de muchas partículas es un funcional único para  $\rho(\vec{r})$* ”. O, dicho de otra manera, para cada estado basal de la densidad electrónica ( $\rho(\vec{r})$ ) corresponde solamente un potencial externo ( $V_{ext}$ ).

Ya que se ha establecido que la densidad electrónica es suficiente para obtener propiedades de interés, la cuestión de si la densidad electrónica es verdaderamente la que corresponde al estado basal es la siguiente a ser resuelta por Hohenberg y Kohn resultando en el segundo teorema donde se prueba que la energía obtenida por este método será la mínima si y solo si la densidad corresponde a la función de onda del estado basal, esto comienza a vislumbrar algunos de los problemas de la teoría:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (2.5)$$

donde  $E_0$  es la energía obtenida para una densidad de prueba, el miembro derecho es la expresión en forma de funcional de la energía obtenida con la densidad del estado basal, separada en sus componentes de energía cinética ( $T[\tilde{\rho}]$ ), la energía potencial núcleo-electrón ( $E_{Ne}[\tilde{\rho}]$ ) y la energía potencial electrón-electrón ( $E_{ee}[\tilde{\rho}]$ ). Esto quiere decir que para cualquier densidad electrónica de prueba  $\tilde{\rho}[\vec{r}]$ , que cumpla con  $\tilde{\rho}[\vec{r}] \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}[\vec{r}] d\vec{r} = N$ , la energía obtenida para esta densidad será cota superior de la energía del estado basal.

Para encontrar una aplicación plausible para los teoremas antes descritos en 1965

Kohn y Sham introdujeron un marco de trabajo con dos supuestos: un sistema de  $N$  cuerpos no-interactuantes y que la densidad del sistema es igual a la densidad real ( $\rho_S(\bar{r}) = \rho_0(\bar{r})$ ). Para construir la densidad electrónica se debería usar la función de onda exacta del sistema, sin embargo, como se sabe esto es sumamente complicado o directamente imposible, por lo que se opta por utilizar una aproximación a esta función de onda. Esta aproximación, dado el supuesto de la igualdad de densidades electrónicas, son las funciones tipo Slater:

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \theta_1^{KS}(\mathbf{x}_1) & \theta_2^{KS}(\mathbf{x}_1) & \cdots & \theta_N^{KS}(\mathbf{x}_1) \\ \theta_1^{KS}(\mathbf{x}_2) & \theta_2^{KS}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \theta_N^{KS}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \theta_1^{KS}(\mathbf{x}_N) & \theta_2^{KS}(\mathbf{x}_N) & \cdots & \theta_N^{KS}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

donde las columnas son orbitales monoeléctricos de Kohn-Sham. Con estas funciones, como se dijo anteriormente, se construye la densidad electrónica de prueba de la manera siguiente:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\theta_i^{KS}|^2 \quad (2.7)$$

Para obtener la energía del sistema se deben definir los operadores de energía cinética y energía potencial, siempre teniendo en cuenta que, dadas las consideraciones que se hicieron, será una energía aproximada. Primero se define la energía cinética dentro del marco Kohn-Sham, la cual tiene como ventaja que se sabe universal para todos los sistema:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle \quad (2.8)$$

como se expuso anteriormente, esta energía cinética se obtuvo en el marco de las consideraciones de que se trataba de un sistema de  $N$ -cuerpos no interactuantes y, además, que la densidad de prueba sería igual a la densidad del sistema para corregir estas consideraciones se define una diferencia de energías cinéticas, entre la energía de la densidad de prueba y de la densidad del sistema:

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.9)$$

A partir de los teoremas de Hohenberg y Kohn, se define el funcional:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.10)$$

de este funcional se conoce parte de  $T[\rho]$  siguiendo la ecuación 2.9, al igual que una parte de  $V_{ee}$  esta parte es el componente colúmbico (o de repulsión electrón-electrón):

$$J = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

esta última ecuación se expresa en su forma funcional como  $J[\rho]$ .

Por tanto, teniendo en cuenta todo lo que se conoce del funcional de Hohenberg-Kohn, dicho se puede escribir de la siguiente manera:

$$F_{HK} = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.12)$$

donde  $E_{XC}$  es la energía de intercambio correlación que contiene la contribución restante de la energía cinética, así como las contribuciones no-clásicas.



Se define un Hamiltoniano total para el sistema que es la suma de los Hamiltonianos monoeléctronicos:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{KS} \quad (2.13)$$

donde cada contribución monoeléctronica se define como:

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext}(r_i) \quad (2.14)$$

Cada orbital monoeléctronico de Kohn-Sham es función propia de este operador, dando como resultado que para cada orbital se obtenga la siguiente ecuación:

$$\hat{h}_i^{KS}\theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS}\theta_i^{KS} \quad (2.15)$$

donde se obtienen las energías orbitales de Kohn-Sham ( $\epsilon_i^{KS}$ ).

De manera desplegada en funcional de energía de Kohn-Sham es:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j + \int v_{ext}(r)\rho(r)dr + E_{XC}[\rho] \quad (2.16)$$

De esta definición así como la mencionada en la ecuación 2.15 se obtiene un conjunto de ecuaciones llamadas las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \int \frac{\rho(r_j)}{r_{ij}} d_j + v_{xc}(r_i) \right] \theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS}\theta_i^{KS} \quad (2.17)$$

donde  $v_{xc}(r_i) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r_i)]}{\partial \rho(r_i)}$

Esto da como resultado un método iterativo similar al SCF de Hartree-Fock, donde al introducir funciones base se busca la autoconsistencia para poder llegar a la energía del sistema y otras propiedades de interés. Para lograrlo, hay que encontrar un funcional que pueda dar una aproximación a la energía de intercambio-correlación para esto se tiene una gama grande de funcionales, los cuales se pueden separar en cuatro grupos:

- Aproximación de densidad local (LDA): En este tipo de funcionales modela a la densidad electrónica como la de un gas electrónico localmente homogéneo
- Aproximación de gradiente generalizado (GGA): Suelen ser construidos como una corrección para los LDA, esta corrección consiste en tomar en cuenta el gradiente de la densidad.
- Meta-GGA: Estos, además de tener la corrección por gradiente, incorporan el laplaciano de la densidad, para ello utilizan la densidad de energía cinética.
- Funcionales híbridos: Estos incluyen una parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock calculada a partir de los orbitales de Kohn-Sham.

## 2.4. Aproximación ZORA

Los lantánidos presentan en sus electrones de capas internas efectos relativistas remarcables, los cuales tienen mucha injerencia en los efectos magnéticos que poseen estos. Para poder modelar estos efectos se pueden usar pseudopotenciales que modelan estas aportaciones como un potencial efectivo que es percibido por los electrones de valencia (Grinberg, 2002), sin embargo esta aproximación es ambigua al tratar de cuantificar cual es la aportación que efectivamente está presente en la energía del sistema. Por ello se recurre a una aproximación donde se tomen en cuenta tanto la masa inercial como el momento de los electrones cercanos al núcleo.

El primer acercamiento a una ecuación cuántico-relativista se encuentra en la ecuación de Klein-Gordon para una partícula sin espín (De la Peña, 2016) la cual, al extrapolarla al caso atómico, toma la forma:

$$\nabla^2\psi + \frac{1}{\hbar^2c^2} \left[ \left( E + mc^2 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 - m^2c^4 \right] \psi = 0 \quad (2.18)$$

esta ecuación es invariante bajo la transformada de Lorentz, su límite no relativista es la ecuación de Schrödinger independiente del espín.

La ecuación tiene problemas marcados, como las energías negativas que se obtienen por la parte relativista, así como el problema con la covariancia con respecto a transformaciones espaciales, sin olvidar de que la ecuación suponía una partícula que no posee espín. Bajo este contexto fue que Dirac comenzó la búsqueda de una ecuación que solucionara las debilidades del modelo anterior, tomando una forma (menos glamourosa que la anterior):

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{\hbar c}{i} \left( \alpha_1\frac{\partial\psi}{\partial x_1} + \alpha_2\frac{\partial\psi}{\partial x_2} + \alpha_3\frac{\partial\psi}{\partial x_3} \right) + \beta mc^2\psi \equiv \hat{H}\psi \quad (2.19)$$

donde los términos  $\alpha$  y  $\beta$  son matrices de NxN para tener en cuenta los términos cuadvectoresiales de todas las partículas, principalmente en la matriz de momentos lineales (tomando la forma de tensores en cuatro dimensiones). Dirac, a su vez, encontró que, al elevarse la energía, se encontraba el fenómeno de la creación de pares partícula-antipartícula, lo que provocó la necesidad de dar una forma matricial a la función de onda, dado que ahora se deben tener en cuenta dos componentes la de antipartícula y partícula, resultando en:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

donde  $\phi$  es la componente de las partículas (o componente grande) y  $\chi$  es la componente de las antipartículas (o componente pequeña).

En el marco del método de Kohn-Sham se debe buscar la forma de introducir las contribuciones relativistas, por lo que se plantea que el Hamiltoniano ( $H_D$ ) a usar estará compuesto por un Hamiltoniano del sistema el cual contiene la información relativista, más un potencial con la información que se mencionó en el apartado de DFT:

$$H_D = H^{Sys} + V \quad (2.21)$$

para evitar la generación de valores negativos de energía, se usa un operador de proyección que actúa en el Hamiltoniano. Siguiendo esta línea se pueden volver a probar los teoremas de Hohenberg-Kohn en su forma relativista (para los detalles matemáticos, van Lenthe, 1996).

### 2.4.1. Ecuación ZORA (Zeroth Order Regular Approximation).

Esta ecuación resulta de una expansión a orden cero de la energía del sistema, se elige este orden ya que los sistemas a estudiar no poseen órdenes energéticos altos. Se obtiene, la siguiente expresión para la energía:

$$E^{ZORA} = \frac{p^2 c^2}{2m_0 c^2 - V} + V \quad (2.22)$$

aquí se tiene la primera condición, y es que la energía no puede superar el límite  $|E| < 2m_0 c^2 - V$  esto para evitar que haya creación de pares (los sistemas de interés químico usualmente no superan este límite); la segunda condición es que esto es solamente válido para potenciales Colúmbicos.

Para tener una mejor aproximación se escala la expresión anterior al incluir el término de primer orden de la expansión (o FORA), llegando a una expresión de la energía escalada:

$$E^{scaled} = \frac{E^{ZORA}}{1 + \frac{p^2 c^2}{(2m_0 c^2 - V)^2}} \quad (2.23)$$

Con estas aproximaciones se pasa hacia el caso cuántico, donde el objetivo principal es aplicar estas ecuaciones para poder llegar a la energía del sistema. El razonamiento es el mismo, hay que llegar una expresión de orden cero, donde no se supere el límite energético impuesto, para así poder desprestigiar la componente de las antipartículas en lo subsecuente, por lo que se puede construir un Hamiltoniano que solamente depende de la componente grande de la función de onda y de los momentos de cada partícula:

$$H^{ZORA} = V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \quad (2.24)$$

De manera similar al caso no-cuántico, se puede hacer un escalamiento de la energía, de manera que la aproximación sea mucho más acercada a la real del sistema y, al introducir una función de onda de prueba que solamente contenga la componente grande ( $\Phi^{ZORA}$ ) adecuada para el sistema, se obtiene una expresión para la energía escalada:

$$E^{scaled} = \frac{E^{ZORA}}{1 + \langle \Phi_i | \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{(c^2 - V)^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} | \Phi_i \rangle} \quad (2.25)$$

ahora, haciendo explícita la ecuación de valores propios, se encuentra la ecuación ZORA (escalada) en el caso cuántico-relativista:

$$\frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{1 + \langle \Phi_i | \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{(c^2 - V)^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} | \Phi_i \rangle} \Phi_i = E^{scaled} \Phi_i \quad (2.26)$$

Como ZORA es una aproximación consistente con los teoremas de Hohenberg y Kohn, se pueden incluir en el esquema de Kohn-Sham, dando una ecuación similar a 2.16:

$$E_{Tot}^{scaled} = \sum_{i=1}^N E_i^{scaled} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(i)\rho(j)}{r_{ij}} di dj - \int \rho(i) \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho_i} di + E_{XC}[\rho] \quad (2.27)$$

Esta aproximación es de suma ayuda ya que permite elucidar de una manera más exacta las contribuciones relativistas en los centros lantánidos, así como separar las contribuciones por acoplamiento espín-orbital.

## 2.5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La resonancia magnética nuclear es una técnica analítica que permite determinar la estructura de compuestos (ya sean orgánicos o inorgánicos) tomando como principio el comportamiento magnético de los compuestos. Esto se logra al medir el tiempo de relajación entre el alineamiento causado por un campo magnético exterior y posterior relajación del campo magnético alrededor de los núcleos. Esto al llegar a una frecuencia tal que los espines nucleares presenten resonancia, dicha frecuencia es la llamada constante giroscópica que de igual manera es impuesta por el campo magnético que se esté usando. Por ejemplo, en un resonador magnético que tiene un campo con una magnitud de 21 T, la frecuencia a la que un núcleo de Hidrógeno ( $H^1$ ) resonará es a 950 Hz (Slichter, 1963). Vale la pena decir que la técnica por si sola es funcional solamente para núcleos que contengan un número impar de protones y/o de neutrones ya que estos tendrán un espín nuclear diferente de cero lo que hace posible, como se dijo al principio, determinar la estructura de muchos compuestos, esto por que el comportamiento magnético se verá afectado por el ambiente químico en las inmediaciones de los núcleos resonantes, haciendo que, a pesar de que los compuestos contengan más de un núcleo del mismo elemento, estos presenten diferentes señales.

Un factor decisivo para poder elegir entre ésta técnica o la resonancia paramagnética nuclear es la estructura electrónica que presente el compuesto o alguno de los núcleos a analizar. Dado el hecho de que el electrón cumple el principio de exclusión Pauli para fermiones, fuerza a que los electrones estén en parejas apareadas, es decir un electrón con espín  $1/2$  con uno con espín  $-1/2$  esto para anular el efecto de esta propiedad de la materia, sin embargo, hay iones y compuestos que no cumplen esto, teniendo espines desapareados, esto afecta ya que al estar inmersos en un campo magnético externo estos electrones se separarán en poblaciones, una con espín  $1/2$  y otra con  $-1/2$  provocando la aparición de un momento magnético, haciendo que RMN no funcione en esta clase de casos por el momento magnético nuevo. (Macomber, 1998). Por lo que al tener ésta clase de problemas, se opte por la resonancia paramagnética electrónica.

### 2.5.1. Resonancia paramagnética electrónica (RPE).

Como se dijo anteriormente, esta técnica se usa para los compuestos que presenten una configuración con alta multiplicidad, se puede pensar en compuestos organometálicos con centros con estructura de capa abierta, radicales libres, imanes moleculares o iónicos, etc. Esta técnica aprovecha el efecto Zeeman que consiste en que, al inducir un campo magnético externo sobre el compuesto, la degeneración de los espines electrónicos se rompe, dejando al descubierto poblaciones con espín  $\alpha$  o con espín  $\beta$  induciendo (con la frecuencia correcta) a las transiciones entre ambos estados, el estado que tendrá la menor energía de ambos será el que esté alineado con el campo magnético externo, aunque en favor de la precisión se debe decir que el estado de menor energía será el que tenga el momento magnético electrónico ( $\mu_e$ ) alineado con el campo, el cual es el estado  $\beta$  (Drago, Perry, Rigman, 1974) (figura 2.4). Todo lo anterior se ve reflejado en tiempos de relajación más cortos y en campos menores pero con frecuencias más altas, que son la primera y la segunda diferencias entre RPE y RMN.

Una diferencia bastante más marcada con RMN, es que en la resolución de los espectros RPE se debe tomar en cuenta el apantallamiento isotrópico. Ese apan-

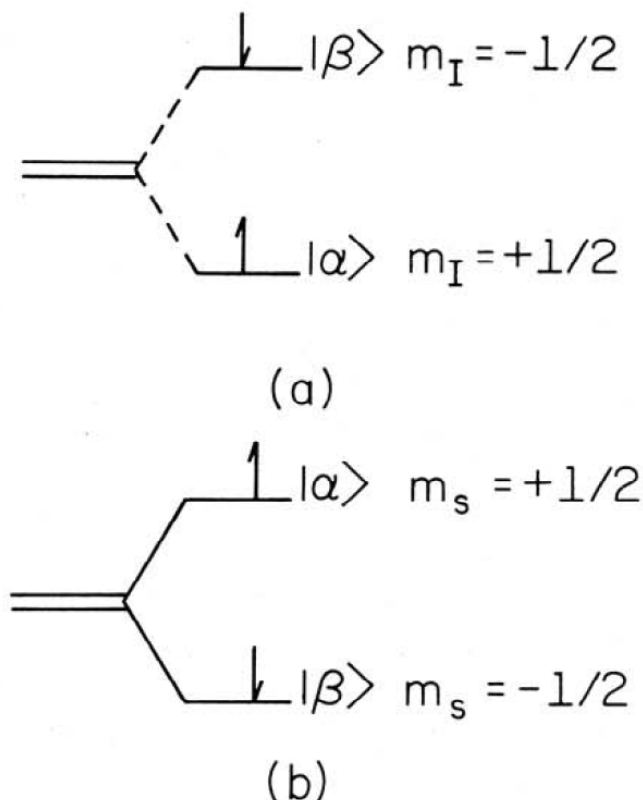


Figura 2.4: Esquema donde se muestran los estados de espín protónicos y electrónicos, en a) los estados de espín protónicos después de perder su degeneración al estar imbuído en un campo magnético externo, el estado de menor energía en el caso de los protones es el  $\alpha$ ; en b) los estados de espín electrónicos que pierden degeneración al ser imbuídos en el campo magnético externo, el estado de menor energía es el  $\beta$ .

tallamiento es llamado así por que tiene el mismo valor promedio para todas las orientaciones posibles del compuesto respecto al campo magnético aplicado, en este apantallamiento se toman en cuenta dos fuentes: el contacto hiperfino de Fermi (o, en el lenguaje de espectroscopía, contribución escalar o de contacto) y la interacción núcleo-electrón (o contribución por pseudocontacto). La primera contribución es directamente proporcional a la cantidad de densidad electrónica desapareada en “contacto” con el núcleo, mientras que la aportación de pseudocontacto está mediada por la geometría del compuesto (*ibid*). Estas contribuciones pueden ser manipuladas, por ejemplo, al dejar más electrones desapareados que estén más cercanos al núcleo (como el caso de los imanes moleculares basados en cúmulos de manganeso) justo en los lantánidos esta contribución es de difícil manipulación ya los electrones desapareados se encuentran más “lejos” del núcleo, además esto causa que esta contribución sea muy pequeña, de tal forma que solamente queda como componente principal del apantallamiento isotrópico el pseudocontacto (*ibid*), el cual puede ser modificado al cambiar la geometría del compuesto (esto último escapa de los alcances de la presente tesis, sin embargo, resulta interesante pensarlo en conjunción con lo mencionado de las formas de la distribución de la densidad electrónica en los iones lantánidos). El efecto también es llamado como de dipolo, esto por que al hacer la descripción matemática se obtiene una representación similar a como se comportarían imanes macroscópicos y, siguiendo la analogía con los imanes, este efecto está mediado por interacción de ambos campos, sin que el enlace tenga una contribución

apreciable sobre este. En tercer lugar se puede mencionar la contribución por parte del acoplamiento espín-órbita (Hrobárik, et.al. 2007), no obstante, por la dificultad que representa calcularlo, escapa a los alcances de la presente tesis.

## 2.6. Teoría de apantallamiento magnético.

Dentro del marco de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear se pueden definir momentos magnéticos nucleares y electrónicos, para el momento magnético nuclear:

$$\mu_I = \mu_N g_I \frac{I}{\hbar} \quad (2.28)$$

donde se tiene la constante  $g$  de nucleón libre,  $I$  es el espín del protón, mientras que  $\mu_N$  es el magnetón nuclear, que se define como:  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$  (donde  $m_p$  es la masa en reposo del protón).

Para imponer el formalismo espectroscópico, se define la constante giromagnética ( $\gamma_I$ ) del núcleo que indica la frecuencia a la cual ese resuena con el campo magnético externo (que se obtiene al hacer la división del momento magnético entre el momento angular del nucleón) esto da como resultado la siguiente ecuación:

$$\hbar\gamma_I = \mu_N g_I \quad (2.29)$$

donde se coloca la ecuación 2.28 en función de la constante giromagnética.

En el caso del electrón, se pueden definir en función del momento angular o del espín, la definición más conveniente es la segunda:

$$\mu_s = -\mu_B g_e \frac{S}{\hbar} \quad (2.30)$$

donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr el cual se define como  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  (donde  $m_e$  es la masa en reposo del electrón). De manera similar a los nucleones, se puede definir la constante giromagnética del electrón ( $\gamma_e$ ) y colocar la ecuación 2.29 en términos de ella, desembocando en la siguiente relación:

$$\hbar\gamma_s = -\mu_B g_e \quad (2.31)$$

se puede determinar el valor de la constante giromagnética. Estas cantidades son de utilidad al momento de cuantificar las interacciones entre núcleos y electrones o interacciones hiperfinas las cuales son las responsables, muchas veces, de los comportamientos anómalos en resonancia magnética, esta aportación es descrita por el Hamiltoniano de interacción SI (electrón-nucleón):

$$\hat{H}_{SI} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[ (\hat{\mu}_s \cdot \nabla)(\hat{\mu}_I \cdot \nabla) - \frac{1}{3}(\hat{\mu}_s \cdot \hat{\mu}_I)\nabla^2 \right] \frac{1}{r} + \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{2}{3}(\hat{\mu}_s \cdot \hat{\mu}_I)\nabla^2 \right] \frac{1}{r} \quad (2.32)$$

donde  $\mu_0$  es un momento magnético externo causado por el campo magnético aplicado. Mediante esta clase de interacciones es como se explican las interacciones del Europio como agente desplazante (Bernhard, Blu. 2016) dado su fuerte carácter paramagnético y su alta masa atómica.

Cuando se hace un experimento de resonancia magnética se obtienen los espectros en función del desplazamiento químico, sin embargo, el desplazamiento químico es una medida que es relativa a una serie de patrones establecidos por convención (Facelli. 2011), lo que en realidad se cuantifica es el apantallamiento magnético, en la siguiente sección se describirá más a fondo este concepto.

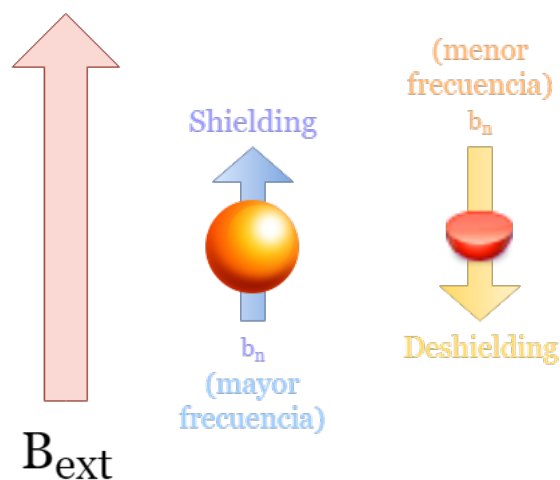


Figura 2.5: Esquema donde se representan los fenómenos de apantallamiento magnético,  $b_n$  es el campo magnético nuclear local. Las formas esféricas representan la distribución de carga para cada caso.

### 2.6.1. Tensor de apantallamiento magnético.

El apantallamiento magnético (o *shielding*) es un tensor que describe el cambio relativo del campo magnético local de los núcleos respecto al campo magnético externo impuesto (ibid), esto es debido a la interacción del campo externo con la nube electrónica.

Se pueden distinguir dos clases de comportamientos, uno de apantallamiento y otro de desapantallamiento (*shielding* y *deshielding*), el primer fenómeno se tiene cuando el campo magnético nuclear va a favor del campo externo, mientras que si va en contra se tiene el segundo comportamiento. Los fenómenos de *shielding* tienen su génesis en los efectos diamagnéticos con una distribución de carga cercana a la esférica, mientras que los fenómenos de *deshielding* ven su nacimiento en fenómenos paramagnéticos con distribuciones de carga no-esféricas originadas por electrones p o de mayor momento angular (figura 2.3). Cabe recalcar que los fenómenos de *shielding* se dan en campo alto, mientras que los de *deshielding* se dan en campo bajo. Las componentes del tensor de apantallamiento magnético tiene la forma:

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_\alpha \partial B_\beta} \quad (2.33)$$

donde  $\sigma$  es el apantallamiento que tiene por componentes ambos estados de espín posibles, E es la energía del sistema,  $\mu$  es el momento magnético permanente del compuesto y B es el campo magnético externo.

Este tensor tiene la característica de ser antisimétrico lo que implica que el apantallamiento es dependiente de la orientación (o que el tensor es anisotrópico) de este o, dicho de otra manera, se hace dependiente del origen. Para que lo anterior no sea un problema, se hace uso del método GIAO (Gauge Independent Atomic Orbitals) el cual consiste en hacer transformaciones espaciales para que los orbitales (los cuales determinan la energía del sistema) sean independientes de la posición, asegurando que el apantallamiento solo dependa del campo externo y del momento magnético permanente del compuesto.

De este tensor se puede deducir el apantallamiento magnético de los núcleos a partir de sus contribuciones paramagnéticas, diamagnéticas e isotrópicas. Se toman las trazas de estas contribuciones y se arma un nuevo tensor, se hace una transforma-

ción a coordenadas cartesianas y de nuevo se toma la traza para tener ahora si el apantallamiento total.

## 2.7. NICS (Nuclear Independent Chemical Shift).

Esta metodología se desarrolló con el fin de estudiar las corrientes de anillos y su relación con la aromaticidad presente en estos compuesto, ya que los desplazamientos anormales que presentan los protones dentro de los anillos dependen de si estos son aromáticos o antiaromáticos, o, en términos de corrientes electrónicas, si son diatrópicas o paratrópicas. Postulando a los NICS como un parámetro válido que representa la condición de aromaticidad o de antiaromaticidad (Schleyer, 1996) (sin embargo, revisiones posteriores encontraron cierta controversia para ciertos compuestos específicos, para más información se puede consultar el artículo hecho por Stanger en 2005). En detalle, NICS consiste en realizar un cálculo del apantallamiento sobre un punto en el espacio (en el caso del artículo donde aparecieron por primera vez los NICS se usaban en el centro de anillos, en el artículo de Schleyer de 1996), con el desarrollo de la técnica se implementó la característica de poder hacer muchos de estos puntos (que se les llama, de manera casi romántica, como puntos fantasma), como en el caso de los escaneos con NICS realizados por Stanger en 2005. En el caso particular de ADF, se simulan estos puntos como si se tratase de una partícula similar a un neutrón (para evitar la interferencia de la carga), permitiendo que los ya mencionados NICS puedan ser equiparados con núcleos de Hidrógeno, igualmente dentro de ADF se puede incluir carga a los NICS, sin embargo, el cálculo se vuelve más demandante, afortunadamente en la presente tesis no se requiere de dicha herramienta.

En la línea de pensamiento expuesta en la subsección anterior con el método GIAO, los NICS son anisotrópicos, es decir, que el apantallamiento de estos depende de la orientación o que el valor de estos será dependiente de donde se coloquen, lo que da perfecta ocasión para decantarse por la metodología GIAO.





# Capítulo 3

## Objetivos, hipótesis y metodología.

### 3.1. Objetivos generales y particulares.

#### Objetivo general:

Crear un mapa magnético en el eje z del centro lantánido de un compuesto de coordinación hipotético con el fin de predecir el apantallamiento magnético producido por el centro sobre un protón en RMN-H.

#### Objetivos particulares:

- Construir el compuesto hipotético con toda la serie lantánida (exceptuando Lantano y Lutecio).
- Realizar optimizaciones de geometría de cada uno de estos compuestos.
- Realizar cálculos de RMN y NICS (a lo largo del eje z).

### 3.2. Hipótesis.

El efecto magnético de los lantánidos será apreciable en la región cercana de los núcleos, además de que el apantallamiento será una magnitud grande, por lo menos en el orden de  $10^3$  partes por millón.

### 3.3. Metodología.

1. Se construyen los compuestos en Avogadro (versión 1.2.0). En la figura 3.1 se presenta el modelo para todos los compuestos que se estudiaron en el presente proyecto.
2. Se realizan cálculos de optimización de geometría y frecuencias en Gaussian 16 a un nivel de cálculo M06 (Truhlar, Yan, Zhao, 2008)/SDD para cada uno de los sistemas. En el caso de Samario y Terbio se usa una preoptimización con el funcional wB97XD.
3. Obtención de cálculos de puntos simples con las geometrías obtenidas en las optimizaciones en ADF en su versión 2013 a un nivel de teoría PBE0 (Burke,

Ernzerhof, 1996)-ZORA/TZ2P para poder comprobar si las optimizaciones y el cálculo de ADF son similares. Así asegurando que son métodos comparables.

4. Una vez convergido el cálculo de punto simple se rota el compuesto de tal manera que el centro lantánido se encuentre en el origen para facilitar los pasos siguientes.
5. Con las coordenadas del compuesto ya rotadas se hacen los cálculos de RMN en ADF al mismo nivel de teoría que el paso anterior.
6. Se construye una columna de NICS sobre el eje Z respecto al centro lantánido, esto desde 0.25 Bohr hasta 4.0 Bohr, usando el mismo nivel de teoría que el paso anterior.

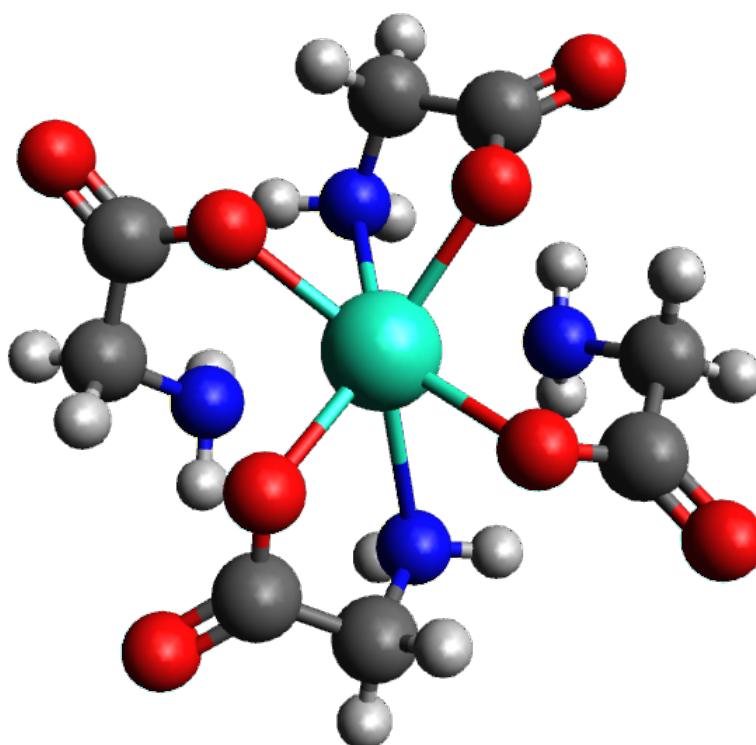


Figura 3.1: Compuesto modelo usado para todo el estudio donde la esfera de color verde claro en este caso es el Disproseo. Aquí la carga formal del compuesto es de -1.

# Capítulo 4

## Resultados.

Para la presentación de los resultados y su subsecuente análisis, se clasificarán a los lantánidos en dos grupos: Livianos, que comprenden de Cerio a Europio y pesados, comprendiendo de Terbio e Iterbio. El caso de Gadolinio será tratado de manera separada tanto en el presente capítulo como en el siguiente.

### 4.1. Energías de orbitales f respecto a los HOMO

Como se ha visto en el marco teórico de la presente tesis, los orbitales f de los lantánidos no participan de manera considerable en los enlaces, esto dada la contracción que estos presentan en las tierras raras (Schinzel, 2006).

Por este motivo, se espera que en el presente estudio los orbitales f se encuentren arriba en energía respecto al orbital molecular HOMO, en la figura 4.1 se presenta una gráfica donde se tiene la tendencia seguida por los HOMO y por los orbitales f de cada centro lantánido.

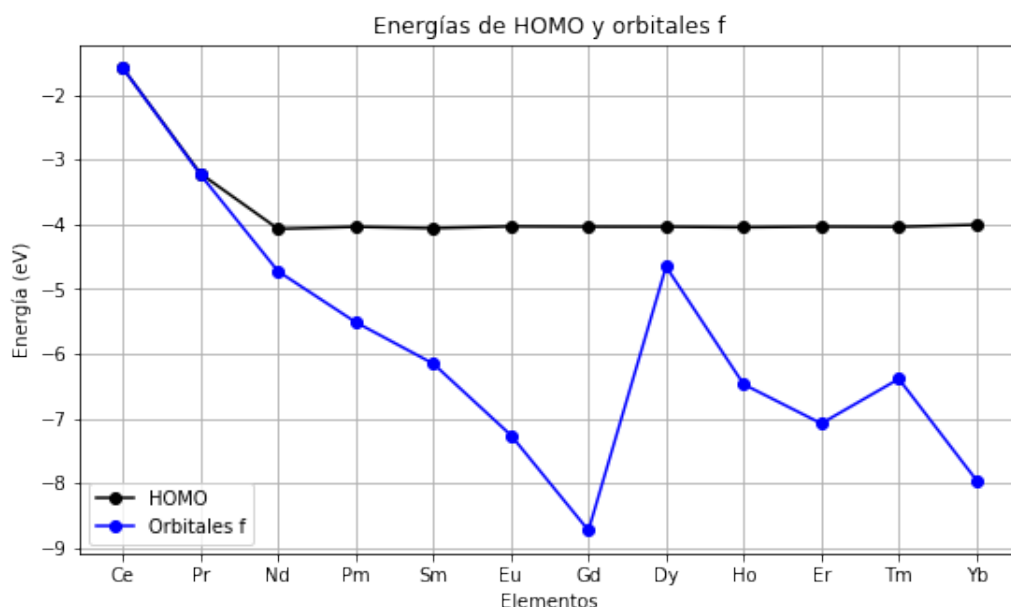


Figura 4.1: Energías del HOMO y los orbitales f de toda la serie lantánida.

Es evidente que los orbitales f se encuentran menores en energía, o dicho de otra manera, se encuentran más cercanos al núcleo del átomo. Hay que mencionar algunos casos especiales que saltan a la vista. El primero de ellos es Cerio, en este

elemento el HOMO es el propio orbital f, ya que es el único que está ocupado, no es extraño, diversos estudios -(Comba, 2018), (Grimmel,2016) (Jaoul, 2017), entre otros- ya plantean eso, además de que si puede existir el ion Ce(IV) esto se explica gracias a la poca ocupación de los orbitales f y por la poca carga nuclear efectiva que presenta el elemento (Frenking, 2014). Un caso similar es el del Praseodimio el cual tiene a sus orbitales f aún cercanos al HOMO, esto también se puede explicar con la carga nuclear efectiva, haciendo posible el inusual Pr(V) (Greenwood, 1998), lo que explica por que la diferencia entre HOMO y orbitales f es tan pequeña (a penas 0.017 eV). El resto de la tendencia a partir de Praseodimio se comporta como cabría esperar.

El siguiente caso especial es el Gadolinio, que es el mínimo en cuanto a las energías de los orbitales f, esto por la estabilización de estos por la capa semi-llena. Se encuentra que en el Disproso hay un incremento en energía de los orbitales f, es consecuencia lógica de haber roto la estabilización del Gadolinio, consecuentemente, estos tenderían a parecerse a los casos de Praseodimio y Cerio. La tendencia a partir del Disproso se recupera y comienza a parecerse a los lantánidos livianos, por el llenado de orbitales.

## 4.2. Lantánidos livianos

En la presente sección se muestran los resultados que se obtuvieron para los lantánidos livianos, primero, los apantallamientos en los núcleos de los ya mencionados elementos y, segundo, los apantallamientos sobre los NICS de cada elemento.

Elementos	$\sigma$ (ppm)
Ce	-262,160.10
Pr	-378,017.22
Nd	-1,033,308.20
Pm	-1,691,642.67
Sm	-76,414.38
Eu	-526,139.69

Tabla 4.1: Apantallamientos magnéticos en los centros lantánidos livianos.

Apantallamientos (ppm)						
Distancia (Bohr)	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
0.50	-20,846.53	-17,272.58	-72,639.71	-62,525.06	-2,266.41	858.75
0.75	-5,927.63	-2,500.16	-16,899.65	-9,487.30	-201.97	4,836.29
1.00	-2,373.08	-316.69	-5,606.94	-2,333.48	0.48	2,595.29
1.25	-1,229.35	17.94	-2,506.22	-975.85	15.29	1,371.90
1.50	-726.99	69.82	-1,340.79	-532.71	14.63	792.56
1.75	-459.68	73.80	-802.42	-337.39	9.83	493.66
2.00	-301.55	71.03	-514.92	-222.91	6.88	329.59
2.25	-203.65	67.53	-341.73	-141.45	5.42	240.61
2.50	-143.74	59.73	-235.37	-92.58	6.84	187.89
2.75	-113.81	41.81	-180.53	-77.52	12.19	142.85
3.00	-106.74	14.98	-159.72	-82.26	20.33	101.38
3.25	-92.40	7.60	-131.95	-68.86	26.47	82.91
3.50	-55.05	31.12	-81.78	-28.73	26.07	86.79
3.75	-22.45	51.04	-41.07	2.12	20.31	80.58
4.00	-4.31	56.06	-21.02	7.01	13.47	35.89

Tabla 4.2: Apantallamiento sobre los NICS de cada elemento de la serie liviana.

## Gadolinio

El Gadolinio presenta un apantallamiento magnético de 5,156.66 ppm. Respecto a los apantallamientos sobre los NICS, se reportan en la tabla 4.6.

Distancia (Bohr)	$\sigma$ (ppm)
0.50	103.17
0.75	25.58
1.00	4.02
1.25	2.90
1.50	8.27
1.75	15.89
2.00	23.44
2.25	27.99
2.50	26.70
2.75	17.45
3.00	5.25
3.25	9.15
3.50	30.28
3.75	42.89
4.00	7.35

Tabla 4.3: Apantallamientos magnéticos en los NICS (Gd).

## 4.3. Lantánidos pesados

Como la sección anterior, se presentan los apantallamientos sobre los núcleos y sobre los NICS. Los datos para Terbio no se pudieron obtener ya que no se logró la

Elementos	$\sigma$ (ppm)
Dy	-1,696,082.57
Ho	-92,186.44
Er	-94,437.51
Tm	-105,037.57
Yb	-760,099.23

Tabla 4.4: Apantallamientos magnéticos en los centros lantánidos pesados.

Apantallamientos (ppm)					
Distancia (Bohr)	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
0.50	16,379.22	-1,825.08	-1,477.91	-1,729.49	3,985.52
0.75	15,341.47	-227.10	-134.60	-266.10	1,823.57
1.00	8,103.67	-51.23	-16.15	-92.00	459.72
1.25	4,474.14	-15.38	2.60	-42.48	92.11
1.50	2,679.99	-1.15	11.28	-18.81	-1.64
1.75	1,720.10	7.20	19.29	-4.71	-18.97
2.00	1,172.11	12.74	26.42	4.28	-15.14
2.25	838.95	15.95	29.67	9.53	-9.44
2.50	618.95	14.78	26.98	9.68	-7.38
2.75	461.66	-1.11	18.84	-4.10	-9.23
3.00	347.50	-50.34	10.45	-46.40	-11.10
3.25	277.35	-75.85	11.79	-66.88	-5.21
3.50	242.96	-14.23	24.26	-12.98	9.04
3.75	218.13	24.09	38.98	20.96	25.25
4.00	147.34	30.66	47.20	27.09	35.82

Tabla 4.5: Apantallamientos sobre los NICS de cada elemento de la serie pesada.

convergencia en Gaussian y, en consecuencia, tampoco en ADF.

# Capítulo 5

## Análisis de los resultados

El análisis, como ya se mencionó en el capítulo anterior, se realizará conforme a la separación que se hizo, entre lantánidos livianos y pesados, excluyendo al Gadolinio de dichos grupos, principalmente por dos razones: 1) Es el punto de separación entre las categorías que se generaron, por lo que, en si mismo el elemento se vuelve en una categoría, dicha categoría solamente tiene un elemento, el Gadolinio; 2) lo anterior puede sustentarse dado que la estructura electrónica del elemento es distinta a las estructuras de sus congéneres, presentando una capa de valencia semi-llena.

Adicionalmente, cada parte estará separada en dos secciones, la primera se refiere a los apantallamientos sobre los núcleos y la segunda sobre los NICS.

### 5.1. Lantánidos livianos

#### 5.1.1. Apantallamientos de los núcleos lantánidos

Los apantallamientos magnéticos tienen valores negativos, es decir se encuentran en la región de campo bajo. Esto se puede atribuir a una distribución de carga no-esférica, lo cual es lógico al tomar en cuenta que estos lantánidos a penas presentan los orbitales 4f (electrones de alto momento angular), promoviendo la aparición de niveles intermedios por el acercamiento entre orbitales menores (los d) promoviendo niveles energéticos disponibles, lo que aumenta progresivamente el magnetismo al iniciar el llenado de orbitales, que a la vez se ve afectado por la misma razón.

Como se puede notar en la figura 5.1, existe un mínimo justo en el Prometio, hay que recordar que en su estructura electrónica se tienen cuatro electrones desapareados, haciendo que este tenga una multiplicidad de cinco (quintuplete). Los efectos de esto indican que en este caso los efectos paramagnéticos son, por mucho, los mayores en esta categoría de lantánidos.

En el Samario existe una subida en los efectos diamagnéticos, lo interesante de este elemento es que es el máximo de toda la serie, una vista a la forma que toma su densidad electrónica hace ver que, cuando tiene ligantes ecuatoriales, los electrones 4f no tienen interacciones repulsivas con los de los ligantes, promoviendo que se localicen preferentemente en el eje z (Long, Rinehart, 2011). En el Europio los efectos diamagnéticos (o de *shielding*) pierden un poco de magnitud respecto a Sm, esto por que no es posible determinar donde está preferentemente la densidad electrónica (su forma no está definida) además el elemento tiene una configuración electrónica, en su forma catiónica Eu (III),  $[\text{Xe}] 4f^6$ , esto es importante por que, si bien no tiene una configuración de capa semi-llena, ya se acerca a una, lo que implica cierta estabilización que lleva a cierta isotropía (o distribución de carga esférica),



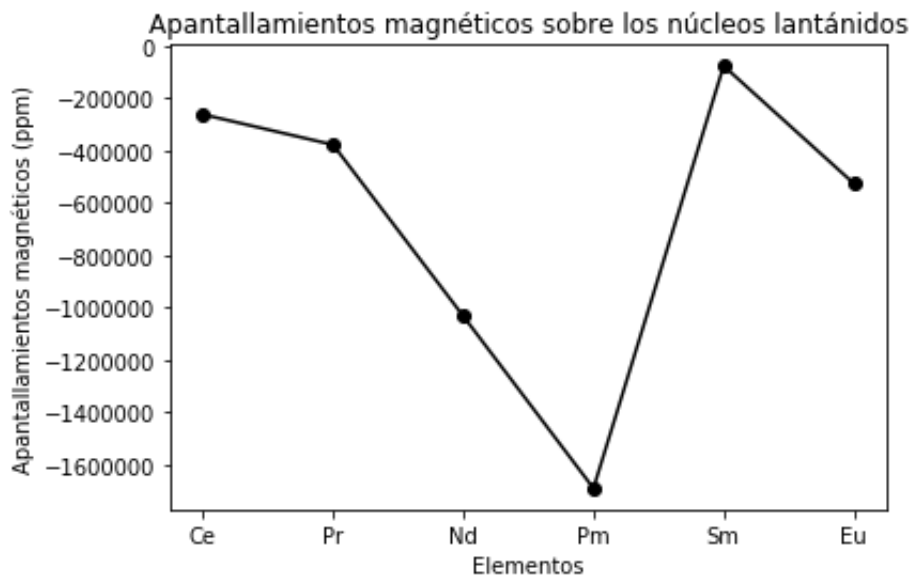


Figura 5.1: Apantallamientos magnéticos de los núcleos de los lantánidos livianos.

no obstante aún así el efecto paramagnético causado por la capa abierta tiene su injerencia que se ve reflejada en su valor de apantallamiento.

### 5.1.2. Apantallamientos en los NICS

Como se pudo denotar en la parte de resultados, los valores de apantallamiento sobre los NICS dependen fuertemente del carácter de cada elemento. Lo anterior es obvio, sin embargo, el cómo cambian estos apantallamientos no lo es tanto, ya que los datos por sí mismos no son concluyentes.

Como una primera aproximación, conviene presentar el comportamiento de los NICS en general en todo el rango de distancia que se usó (fig. 5.2) para apreciar el comportamiento general de toda la serie.

A partir del gráfico anterior se pueden hacer bastantes observaciones. La primera es que el Neodimio (línea verde) presenta los apantallamientos más negativos esto tiene sentido por dos factores: la forma del ion, la cual da cuenta de que la concentración de la densidad electrónica en la región ecuatorial, dejando el fenómeno de deshielding promoviendo los apantallamientos sobre los NICS con esos valores; el segundo factor que juega en este caso (y presumiblemente el principal) es la capa abierta, ya que esto promueve el paramagnetismo. La tendencia que se podría esperar es que las líneas se fueran “apilando” hacia valores cada vez más positivos, sin embargo, se nota que esto no se cumple, salvo para Neodimio, Prometio, Samario y Europio.

En contraposición directa están Cerio y Praseodimio, ya que no siguen ese apilamiento (en este sentido, se podría esperar que el mayor desplazamiento sería de parte del Cerio, después el Praseodimio y así sucesivamente), pero entre ellos sí siguen ese comportamiento, aunque, esto implica una nueva cuestión. Esta cuestión se debe centrar en el llenado de orbitales tanto para uno como para el otro, el Cerio, es el primer elemento de la serie que presenta la estabilización de los orbitales 4f (o que cumplen el principio de Aufbau), no obstante, este efecto no es tan marcado todavía por los electrones 5d de la capa interna que tienden a hacer al electrón 4f más probable de perderlo para llegar a la estabilidad que tendría con carga 4+ (Cerio de capa cerrada) (Earnshaw, Greenwood, 1997); lo que implican los datos es que en el Cerio la capa abierta sí implica cierto paramagnetismo pero para llegar a

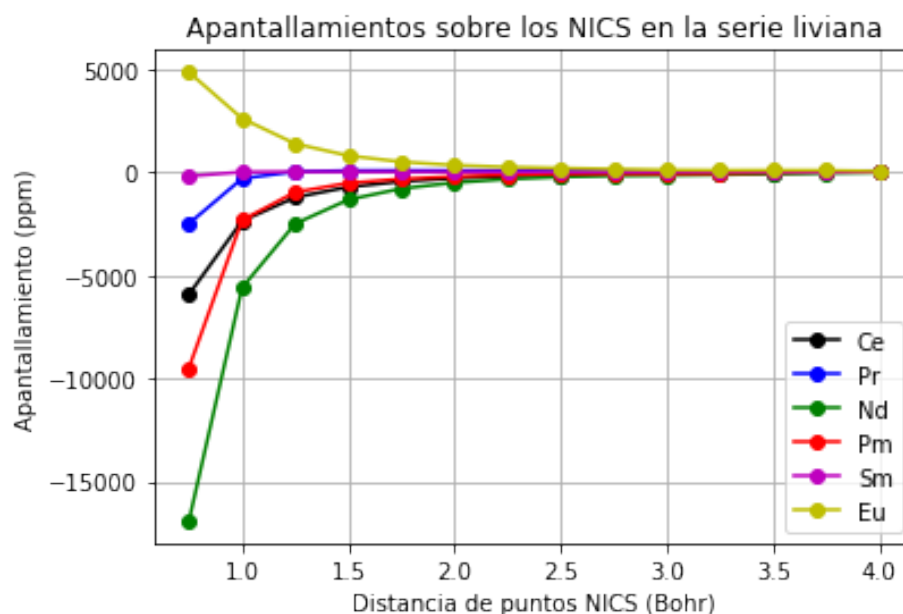


Figura 5.2: Apantallamientos sobre los NICS en la serie liviana (se omiten los valores a 0.5 Bohr para mejor resolución de la gráfica).

una estabilización real debería perder ese único electrón, lo que en conjunción con la explicación anterior da razón a lo obtenido ya que al no tener la estabilización el momento magnético tiene mayor magnitud y se ve reflejado en la gráfica que, si bien no es tan marcado como Nd, si es mayor al de Praseodimio.

El recién mencionado elemento es otro caso especial, ya que este elemento cumple el principio de Aufbau, dando ahora si libertad a los electrones 4f. Los valores de NICS, comparados con los de Cerio, no cambian de manera tan drástica, siendo los valores de apantallamiento un poco más positivos que con el Cerio. Siguiendo el argumento de Cerio esto podría representar una desviación causada por el principio de Aufbau, ya que los electrones tienden a ser más penetrantes que en el caso de Cerio (Earnshaw, Greenwood, 1997) contrarrestando al momento magnético causado por los electrones desapareados.

Samario (línea magenta) presenta un comportamiento “híbrido”, se utiliza esa palabra por que el comportamiento de este presenta características tanto del Prometio como del Europio, ya que este elemento representa la línea donde la tendencia comienza a cambiar, ya que el primer punto ya no tiene un valor tan negativo como en el caso de Prometio, esto se debe al cambio de forma de la distribución electrónica que ahora se vuelve prolata e implica mayor protección sobre el núcleo aumentando los efectos diamagnéticos. Finalmente, el Europio, presenta la línea donde los apantallamientos ya toman valores positivos, esto debido a que, como se dijo en el apantallamiento sobre el núcleo, su estructura se acerca a la capa semillena, pero sigue habiendo cierto momento magnético que responde a los valores que se obtienen. Para poder ver a mayor detalle el segmento de los puntos más cercanos al núcleo, se tomarán cuatro de los 16 puntos: el primer punto es el que se encuentra a 0.50 Bohr del núcleo lantánido, el segundo a 1.0 Bohr, el tercero a 1.5 Bohr y el último a 2.0 Bohr. En la figura 5.2 se presentan las tendencias que poseen los datos anteriormente mencionados.

Lo primero que salta a la vista es que, en general, la tendencia se mantiene como se pudo ver en el panorama general de los apantallamientos sobre los NICS, viendo los mismos mismos apantallamientos, pero con ciertas peculiaridades.

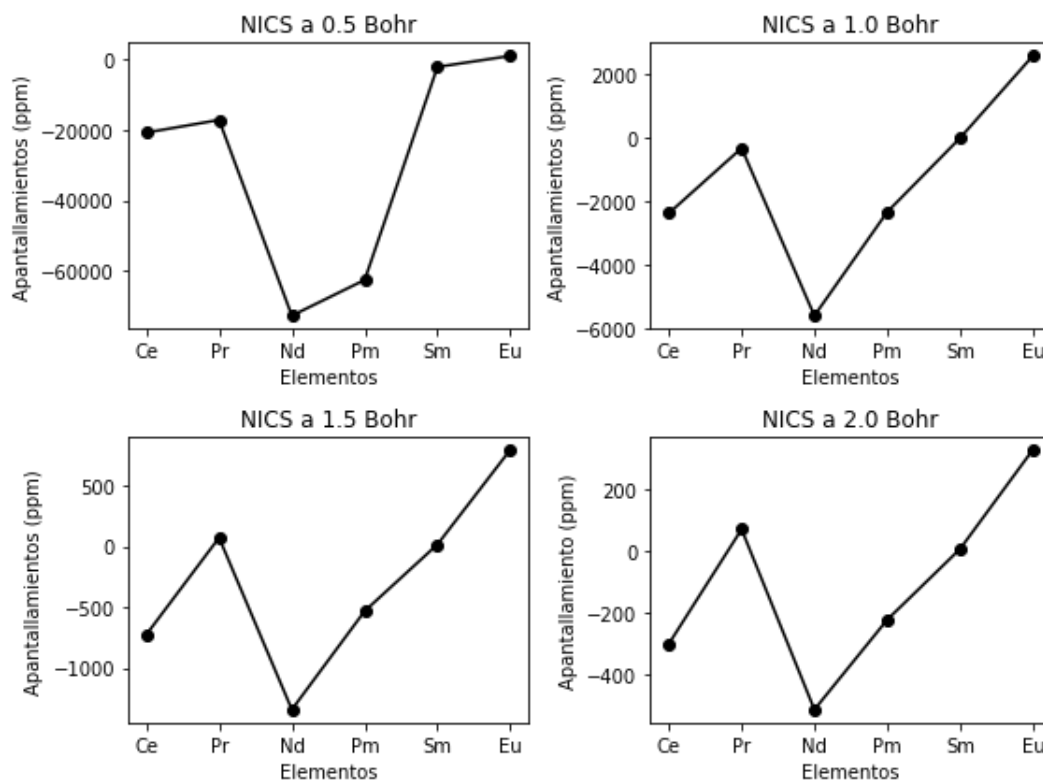


Figura 5.3: Apatallamientos de los cuatro puntos NICS cercanos a 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 Bohr para los lantánidos livianos

Una de las peculiaridades de la figura 5.2 es que a 0.5 Bohr, los apantallamientos del Cerio y el Praseodimio son muy parecidos entre si, esto se puede atribuir a dos causas: que sus distribuciones electrónica se parecen en su forma además de la explicación dada en el panorama general, en el caso del Cerio por la tendencia al diamagnetismo causado por los electrones de coraza, mientras que para Praseodimio se comienza a ver de mejor manera el momento magnético causado por los electrones desapareados; en la dupla Neodimio y Prometio, la diferencia de apantallamientos en el mismo punto, esto hace sentido ya que las formas de las densidades de carga de cada uno de los elementos son muy similares (pero no iguales) lo que se identifica de mejor manera en los puntos un poco más alejados del núcleo. Al pasar a los NICS a 1.0 Bohr, es expreso que la diferencia entre el Cerio y el Praseodimio se pronuncia, se debe pensar que ya el punto se encuentra al doble de la distancia y los efectos ya comienzan a hacerse cada vez más evidente. La misma discusión se puede extender para la dupla Nd-Pm ya que presentan un comportamiento similar en el mismo intervalo, mas, aquí se tiene al Neodimio que es el mínimo en todos los puntos, esto se atribuye a que la distribución electrónica en éste átomo se aleja mucho de la esfericidad, lo cual no resulta extraño dado que se encuentra justamente a la mitad de los lantánidos livianos, luego los puntos NICS tienen un fuerte efecto de *deshielding*.

El último de la serie liviana, el Europio, en todas las gráficas es el máximo, teniendo valores positivos lo que indica que los efectos diamagnéticos son predominantes (al igual que en el núcleo mismo) en los NICS, podemos retomar el argumento de la esfericidad también para poder explicar este comportamiento, ya que la capa del Europio cada vez se parece más a una capa semi-llena, implicando un efecto de *shielding*.

## 5.2. Gadolinio

El Gadolinio presenta comportamientos magnéticos bastante singulares respecto a los demás lantánidos. El resultado es interesante dado que los efectos diamagnéticos son bastante importantes. Anteriormente se explicaba el caso de Europio a través de la importancia que tenía el llenado de orbitales y es esto lo que le da su carácter especial al presente elemento. Para este punto de la serie lantánida ya existe una capa semi-llena, lo cual representa estabilidad para el ion Gd (III) (lo que ya se comentó en la sección de Marco Teórico donde se mencionó una distribución de carga esférica) haciendo explícito que el efecto electrónico se impone sobre los efectos relativistas.

En la figura 5.4 se presenta el comportamiento general de todos los puntos, conjuntamente con una comparación con el último de los lantánidos livianos (Eu).

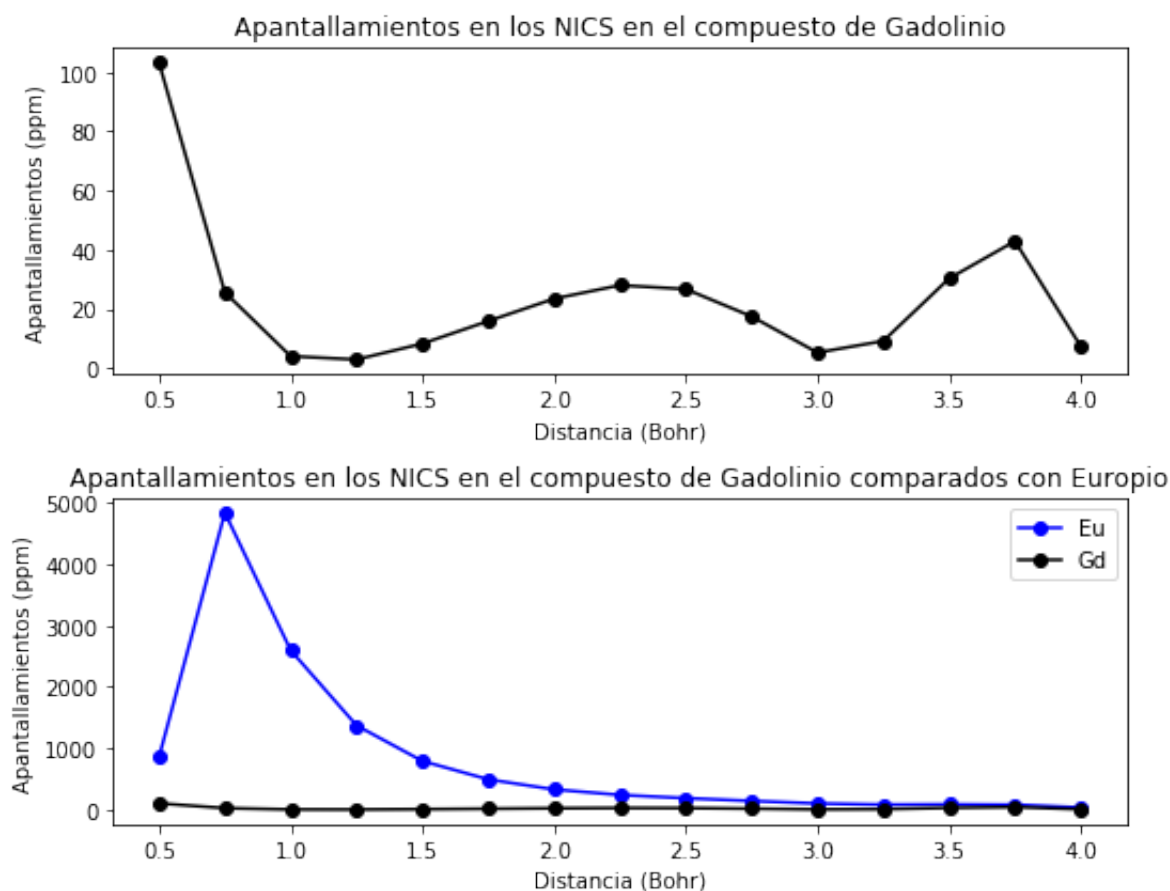


Figura 5.4: Tendencias obtenidas para todos los NICS en Gadolinio comparados con los NICS en Europio.

La tendencia de los NICS, tiene diferencia bien marcada respecto a la que se veía en los lantánidos livianos, dando idea de lo que pasará en la serie de los pesados. Vale la pena mencionar que los apantallamientos son claramente más pequeños que los del Europio, a excepción de los puntos más lejanos (a partir de 2.5 Bohr), y en general con todos los lantánidos livianos. Vale la pena mencionar que la masa del Gadolinio comienza a hacer que los efectos relativistas comiencen a ser más importantes.

Aunque lo que tiene más relevancia, y es el motivo por el cual Gadolinio tiene su propia sección, empero, es su estructura especial respecto a sus congéneres, lo que provocan los apantallamientos que han sido discutidos en líneas anteriores y que hace que este elemento sea ideal para ser usado como agente contrastante por sus

apantallamientos no tan grandes como los demás lantánidos, además de ser un buen candidato para poder sintetizar nuevos agentes desplazantes o inclusive plantear un imán monoiónico (Choudhary, Ensign, 2020).

### 5.3. Lantánidos pesados

#### Apantallamientos sobre los núcleos.

Los datos de apantallamiento sobre los núcleos para los lantánidos pesados difieren mucho de los de sus congéneres livianos, en la figura 5.5 se muestran los apantallamientos de manera gráfica: En el gráfico anterior hay varias cosas que sal-

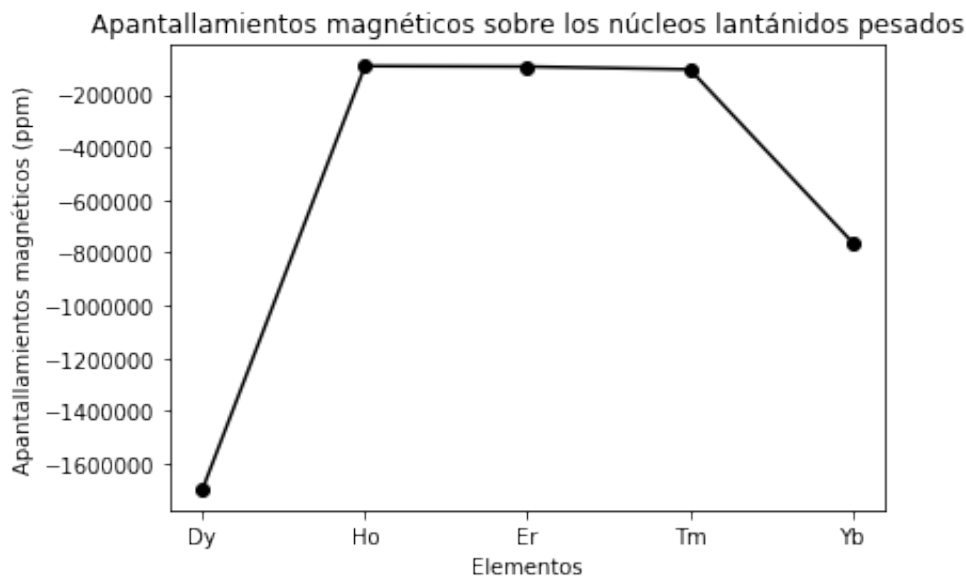


Figura 5.5: Apantallamientos magnéticos de los núcleos de los lantánidos pesados.

tan a la vista, la primera de ellas es el primer punto, el Disproso, el cual tiene un desplazamiento notablemente menor en comparación con los demás de la serie, esto es de sorpresa dado que el elemento presenta una multiplicidad similar a la de Samario, no obstante, los efectos relativistas influyen de una manera mucho más importante que en la serie liviana (a pesar que en esta última también los efectos relativistas tienen injerencia), esto se ve reflejado en que los momentos magnéticos de esta son bastante más grandes que los livianos, para Disproso siendo un momento magnético entre  $10.4-10.5 \mu/\mu_B$ , a comparación con el momento del Samario que es de  $1.5-1.6 \mu/\mu_B$  (Housecroft, Shape, 2005). El único elemento que sería equiparable a la serie liviana, respecto a su momento magnético es el Iterbio, con un momento de  $4.4-4.9 \mu/\mu_B$  (ibid). En este sentido, en su artículo del 2018, Comba y su equipo, describen que los miembros tardíos de a serie presentan estados excitados accesibles esto por el fuerte acoplamiento espín-órbita provocando que sean más magnéticos. Por otro lado la discusión también debe guiarse en el sentido de la multiplicidad, donde el Disproso tiene la multiplicidad mucho más alta de la serie lo cual se verá reflejada en la forma oblata del ion que provoca un efecto paramagnético; además es visible en la gráfica que según la multiplicidad baja el apantallamiento se vuelve cada vez más positivo (hasta Er donde comienza a irse a valores más negativos) lo cual corresponde al cambio de oblato a prolato, aumentando el *shielding* poco a poco sobre el eje z.

En el caso de Tulio y en Iterbio el apantallamiento disminuye un poco más pero el cambio de apantallamiento ya no es tan abrupto, esto es inesperado en el sentido de que rompe la tendencia que se iba siguiendo. No obstante, si se ve la forma que tienen los cationes de estos elementos, se puede mostrar que la concentración de carga se extiende a lo largo del eje  $z$ , imponiendo un nivel de diamagnetismo que compite con el momento causado por los electrones desapareados.

### 5.3.1. Apantallamientos sobre los NICS

Los apantallamientos sobre los NICS, tienen cierto parecido a los presentes en los livianos, en el sentido de tener dos tendencias que están presentes. En la figura 5.6 se presenta el comportamiento en general de los puntos NICS de todos los elementos.

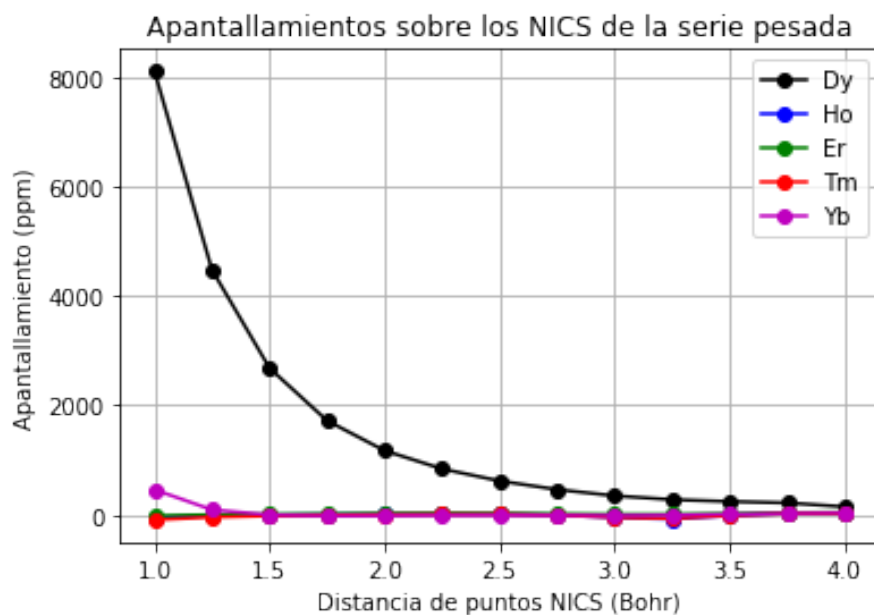


Figura 5.6: Apantallamientos magnéticos sobre los NICS en la serie pesada (se omiten los valores de 0.5 y 0.75 Bohr para mejorar la resolución de la gráfica).

Aquí las tendencias son más excéntricas que en el caso de la serie liviana, esto por la seria disparidad que existe entre ellas. En primer lugar, salta a la vista que las líneas de Disproseo e Iterbio siguen un comportamiento similar a Gadolinio, en la figura 5.7 se presenta el comportamiento de estos respecto a Gadolinio.

Primero, las magnitudes de los apantallamientos son mucho mayores en el Disproseo e Iterbio, como podría esperarse, siguiendo las explicaciones dadas para los apantallamientos en los núcleos; Segundo, la tendencia se respeta, esto puede explicarse por el llenado de orbitales, ya que en Disproseo a penas hay dos electrones más que en Gadolinio, lo que llevaría al primero a comportarse de manera similar, provocando efectos diamagnéticos mucho más marcados por la pérdida de la esfericidad, llevando al ion en oblató. En el Iterbio la explicación tiene su fundamento en el llenado, una vez más, ya que se acerca a la capa llena y la esfericidad que esto representa, pero el momento magnético causado por el último electrón desapareado, en conjunción con la creciente masa, lleva a una forma alejada de la esfericidad que causa que los apantallamientos se den en campo alto.

Con el Holmio, el Erbilio y el Tulio pasa algo muy interesante, ya que sus valores de apantallamientos se parecen mucho (recordando a lo que paso con la dupla Ce-Pr),

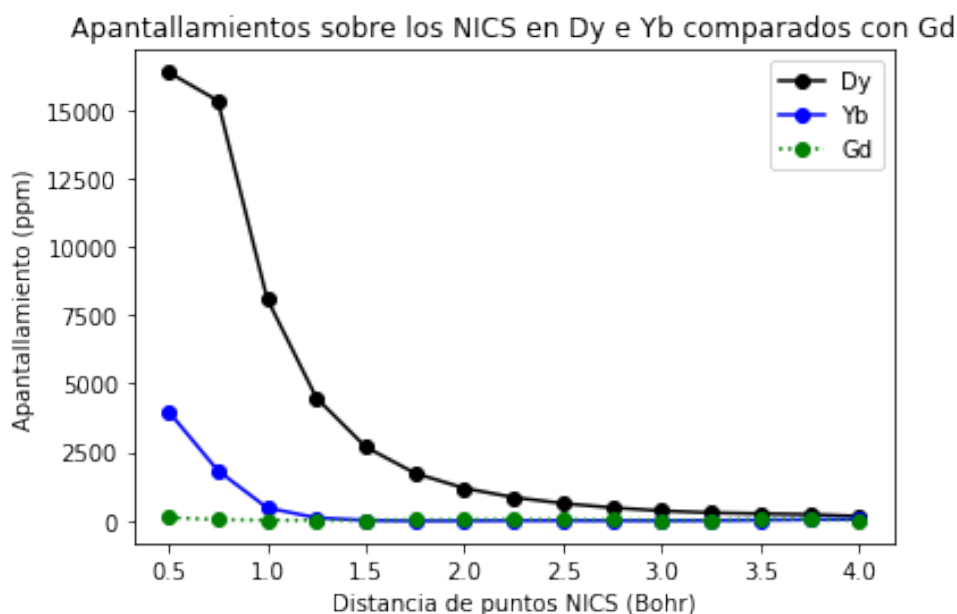


Figura 5.7: Apantallamientos magnéticos sobre los NICS de Dy e Yb comparados con los de Gd.

pero en este caso siendo mucho más marcada esta similitud. Los datos muestran un comportamiento parecido a Samario, de manera similar a Dy e Yb con Gd, en la figura 5.8, se muestra una comparación con Sm. En este caso es bastante notable el parecido entre las tres líneas, siendo que difieren solamente de manera apreciable en los apantallamientos en el primer punto y los demás se comportan de forma muy similar, excepto en parte de los puntos lejanos, donde Holmio tiene una disparidad con Erblio y Samario, pero tiene muchísima más similitud con Tm. Un rasgo importante a tener en cuenta es que, como en el caso del Gadolinio, el Samario tiene apantallamientos que en principio son más negativos que al ser comparados con los lantánidos pesados. Es interesante ver que, exceptuando a los elementos más cercanos a Lantano y Lutencio (Ce, Pr e Yb) además del Gadolinio, los apantallamientos de los elementos intermedios, se van haciendo cada vez más diamagnéticos, pero son más magnéticos por la multiplicidad que baja y pierde estabilidad que implica la esfericidad (y este argumento se ve reflejado por las formas de la densidad que, como ya se mencionó, están transicionando entre lo oblato y prolato) lo que conlleva a mayor diamagnetismo. Tulio, bajo este tenor, tiene un comportamiento de transición por que se posiciona entre el Holmio y el Erblio, esto por su llenado de orbitales que le lleva a ser el primer ion prolato, causando cada vez más *shielding* pero manteniendo el momento magnético causado por su multiplicidad. Siguiendo las líneas anteriores, se entiende por qué, a pesar de ser más pesados Ho, Er y Tm estos se comportan como si fueran livianos, por supuesto, empero, con efectos diamagnéticos causados por el aumento de la masa del ion y la transición de oblatos a prolatos.

En el rango de los puntos cercanos, como se presentó en los livianos, en la figura 5.9 se tienen los valores de los apantallamientos de los ya mencionados puntos y es de notar que, al igual que en los lantánidos livianos las tendencias se conservan. Hay algunos detalles a tomar en cuenta es que en el Iterbio se puede notar de manera muy marcada como es que cambian los NICS hacia valores negativos, pero que no difieren demasiado de los demás, con todo lo discutido en los párrafos anteriores tiene sentido que las tendencias tengan este perfil.

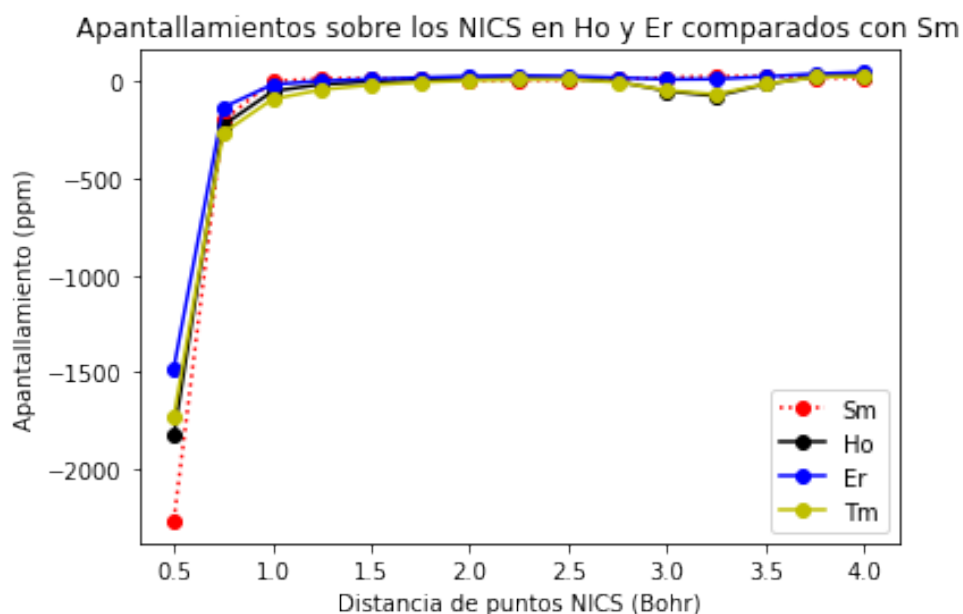


Figura 5.8: Apantallamientos magnéticos sobre los NICS de Ho, Er y Tm comparados con los de Sm.

### Terbio

Con el Terbio no se alcanzó la convergencia desde las optimizaciones en Gaussian, se intentó, en primera instancia, cambiar la base orbital con la que se estaba trabajando (SDD), lo cual resultó infructífero. Posteriormente se intentó cambiar la geometría del ligante para evitar las repulsiones electrónicas ligante-lantánido, por ejemplo el Ciclooctatetraeno ya que sí existe un compuesto de coordinación tipo “sándwich” (con número CAS: 51177-57-2), de igual manera se descartó por que implicaría cambiar la disposición de los puntos NICS del eje z al plano xy, discrepando con la metodología ya propuesta.

El siguiente rubro donde el error puede estar el error es el funcional, ahora, si bien se utiliza el funcional que se usó en las optimizaciones en Gaussian de la presente tesis (M06), se usan bases como 6-311++G\*\* y 6-31+G\* sin mencionar explícitamente un pseudopotencial (ya que Gaussian lo necesita para poder aproximar a los electrones más cercanos al núcleo) como es el caso del estudio realizado por Chen, Shi y Ow en 2019 para transferencias de ligante con compuestos con Terbio y derivados de DPA. En otro estudio realizado se usa el funcional BP86 con la base SDD (Jiang, Xu, 2009) para reacciones con  $N_2O$  en exceso de Argón. Otro estudio realizado por Jiang y Xu en 2008, presentaron, al igual que el primer artículo mencionado, que usaron el funcional B3LYP en conjunción con la base SDD.

Para seguir ésta línea se deben realizar otros cálculos de optimización de geometría con los funcionales mencionados, junto con PBE0 que es el que se utilizó en ADF.



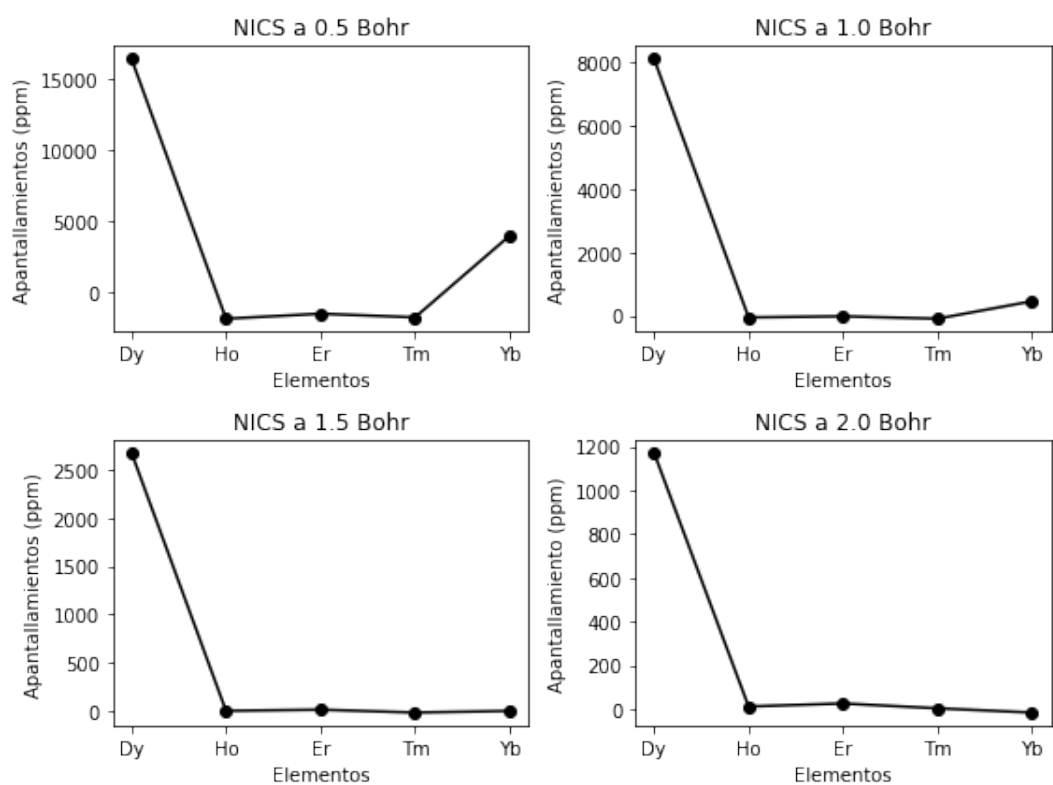


Figura 5.9: Apantallamientos de los cuatro puntos NICS cercanos a 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 Bohr para los lantánidos pesados.

# Capítulo 6

## Conclusiones

A grandes rasgos se pudieron alcanzar la mayoría de los objetivos planteados. No se logró hacer ningún cálculo con Tb, el cual deberá ser estudiado más a fondo en futuros trabajos.

Se encontraron, a partir de los cálculos realizados, que mientras se aumenta la masa de los elementos, excepto para Cerio, Praseodimio, Disproso e Iterbio existen efectos diamagnéticos. Las multiplicidades 5 y 4 (que corresponden a Nd y Pm en la serie liviana, mientras que en la serie pesada corresponde a Ho y Er) tienden a ser los mínimos (en la serie liviana) y los máximos (en la pesada), ambos tendiendo a apantallamientos de campo bajo, indicando que el llenado de los orbitales 4f es fuente bastante importante para el momento magnético, que a lo largo de toda la tesis se ha relacionado con las formas de las densidades de carga. Los casos que presentaron un comportamiento distinto fueron en la serie liviana, Cerio, Praseodimio, por el efecto del principio de Aufbau. Gadolinio tiene una capa semi-cerrada que lleva a los apantallamientos que fueron revisados, además de ser el elemento que menos tomó tiempo en poder calcular. Europio e Iterbio, presentan comportamientos no muy distintos de sus series pero si que presentan apantallamientos transitorios hacia sus subsecuentes elementos que tienen una distribución de carga esférica. La hipótesis fue no solo aceptada, si no, muy fácilmente superada por lo obtenido en los cálculos dando visibilidad a comportamientos que fueron subestimados en primera instancia. Los datos de los NICS, apuntan hacia las distintas aplicaciones de estos elementos que se describen en la literatura que se consultó, dando pauta a que esta metodología pueda ser usada en esta clase de estudios, además, como se observó a lo largo de la presente tesis no existe una, por ahora, una forma sencilla de predecir el valor de apantallamiento sobre los NICS, sin embargo, esta metodología ayuda a calcular los efectos magnéticos que se esperan para cada centro metálico.

También se encontró que los resultados de apantallamientos se ven seriamente influidos por la estructura electrónica de los orbitales 4f, siendo , las formas de los iones resultan que tienen injerencia en los apantallamientos.



# Capítulo 7

## Referencias

1. Adamo, C., Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *Journal of Chemical Physics*, 110(13), 6158-6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
2. Anton, J., Fricke, B., Schwerdtfeger, P. (2005). Non-collinear and collinear four-component relativistic molecular density functional calculations. *Chemical Physics*, 311(1-2),97-103. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2004.10.012>.
3. Becke, A.D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal Of Chemical Physics*,98(7),5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
4. Bjorken, J., Drell, S. (1969). *Relativistic Quantum Mechanics*. United Kingdom. McGraw-Hill.
5. Chen, H., Shi, R., Ow, H. (2019). Predicting Stability Constants for Terbium(III) Complexes with Dipicolinic Acid and 4-Substituted Dipicolinic Acid Analogues using Density Functional Theory. *ACS Omega*, 4(24), 20665-20671. research-article. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02851>
6. Claude, U., Lyon, B. (2007). Gabedit. *Molecules*, (C), 1-24
7. Cohen, B. (1971). *Concepts of Nuclear Physics*. India. McGraw-Hill.
8. Comba, P., Daumann, L. J., Klingeler, R., Koo, C., Riley, M. J., Roberts, A. E., Werner, J et.al. (2018). Correlation of Structural and Magnetic Properties in a Set of Mononuclear Lanthanide Complexes. *Chemistry - A European Journal*, 24(20), 5319-5330. <https://doi.org/10.1002/chem.201704822>
9. De la Peña, L. (2006). *Introducción a la mecánica cuántica*. (ed. 3). Ciudad de México. FCE.
10. Demir, S., Meihaus, K. R., Long, J. R. (2018). Slow magnetic relaxation in a neodymium metallocene tetraphenylborate complex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 857, 164-169. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.10.035>
11. Eichler, B. E., Power, P. P. (2002). [2,6-Trip 2 H 3 C 6 Sn( $\mu$ -H)] 2 (Trip = C 6 H 2 -2,4,6- i -Pr 3 ): Synthesis and Structure of a Divalent Group 14 Element Hydride . *Journal of the American Chemical Society*, 122(36), 8785-8786. <https://doi.org/10.1021/ja000180c>

12. Ensign, B., Choudhary, R., Ucar, H., Paudyal, D. (2020). Electronic structure, magnetic properties, and exchange splitting of gadolinium intermetallics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 509(July 2019), 166882. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166882>
13. Facelli, J. C. (2011). Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Chemical shift tensors?: Theory and application to molecular structural problems. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 58(3-4), 176-201. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2010.10.003>
14. Frenking, G., Shaik, S. (2014). *The Chemical Bond: Chemical Bonding Across the Periodic Table*. Germany. Wiley
15. Galitski, V., Spielman, I. B. (2013). Spin-orbit coupling in quantum gases. *Nature*, 494(7435), 49-54. <https://doi.org/10.1038/nature11841>
16. Earnshaw, A., Greenwood, N. (1997). *Chemistry of the elements*. (ed. 2). Inglaterra, Butterworth-Heinemann.
17. Grimmel, S., Schoendorff, G., Wilson, A. K. (2016). Gauging the Performance of Density Functionals for Lanthanide-Containing Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(3), 1259-1266. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01193>
18. Han, Y., Vogel, D. J., Inerbaev, T. M., May, P. S., Berry, M. T., Kilin, D. S. (2018). Photoinduced dynamics to photoluminescence in Ln<sup>3+</sup> (Ln = Ce, Pr) doped -NaYF<sub>4</sub> nanocrystals computed in basis of non-collinear spin DFT with spin-orbit coupling. *Molecular Physics*, 116(5-6), 697-707. <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1511111>
19. Housecroft, C., Sharpe, A. (2005). *Inorganic Chemistry*. (ed. 2). Reino Unido. Pearson.
20. Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S. Y., Kaizu, Y. (2004). Mononuclear lanthanide complexes with a long magnetization relaxation time at high temperatures: A new category of magnets at the single-molecular level. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(31), 11265-11271. <https://doi.org/10.1021/jp0376065>
21. Jaoul, A., Nocton, G., Clavaguéra, C. (2017). Assessment of Density Functionals for Computing Thermodynamic Properties of Lanthanide Complexes. *ChemPhysChem*, 18(19), 2688-2696. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700629>
22. Jiang, L., Xu, Q. (2009). Matrix infrared spectroscopic and theoretical studies on the reactions of late lanthanoid atoms with nitrous oxide in excess argon. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(13), 3121-3126. <https://doi.org/10.1021/jp809549u>
23. Jiang, L., Zhang, X. B., Han, S., Xu, Q. (2008). Unique structural trends in the lanthanoid oxocarbonyl complexes. *Inorganic Chemistry*, 47(11), 4826-4831. <https://doi.org/10.1021/ic800112d>
24. Kaupp, M. (2002). *Buchbesprechung: A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Von Wolfram Koch und Max C. Holthausen. *Angewandte Chemie* (Vol. 113). [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20010302\)](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20010302)113:03:1-::FT1)
25. Kozub, A. L., Shick, A. B., Máca, F., Koloren?, J., Lichtenstein, A. I. (2016). Electronic structure and magnetism of samarium and neodymium adatoms on free-standing graphene. *Physical Review B*, 94(12), 1-7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.120401>

26. Krebs, R. (2006). The history and use of our earth's chemical elements : a reference guide. (ed. 2). Estados Unidos. Greenwood Press.
27. Lloyd, A., Moylan, H., McDouall, J. (2019). Modelling the Effect of Zero-Field Splitting on the  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  Chemical Shifts of Lanthanide and Actinide Compounds. *Magnetochemistry*, 5(1), 3. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry5010003>
28. Mayo, B. B. C. (1969). Lanthanide Shift Reagents in Nuclear Magnetic Resonance. *Tetrahedron*, 6(1), 49-74. <https://doi.org/10.1080/10408347608542690>
29. Miller, J. S., Epstein, A. J. (2000). Organometallic magnets. *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 206-207). [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00250-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00250-2)
30. Ott, J. C., Wadepohl, H., Enders, M., Gade, L. H. (2018a). Taking Solution Proton NMR to Its Extreme: Prediction and Detection of a Hydride Resonance in an Intermediate-Spin Iron Complex. *Journal of the American Chemical Society* (Vol. 140). <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11330>
31. Patrick, C. E., Staunton, J. B. (2018). Rare-earth/transition-metal magnets at finite temperature: Self-interaction-corrected relativistic density functional theory in the disordered local moment picture. *Physical Review B*, 97(22), 1-17. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.224415>
32. Radwanski, R. J., Michalski, R., Ropka, Z., Blaut, A. (2002). Crystal-field interactions and magnetism in rare-earth transition-metal intermetallic compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 319(1-4), 78-89. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01110-9](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01110-9)
33. Rajagopal, A., Callaway, J. (1973). Inhomogenous Electron Gas. *Physical Review B*, 7(5), 1912-1919. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.1912>
34. Rinehart, J. D., Long, J. R. (2011). Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chemical Science*, 2(11), 2078-2085. <https://doi.org/10.1039/c1sc00513h>
35. Roy, L. E., Hay, P. J., Martin, R. L. (2008). Revised basis sets for the LANL effective core potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(7), 1029-1031. <https://doi.org/10.1021/ct8000409>
36. Sanamyan, T. (2016). Efficient cryogenic mid-IR and eye-safe Er:YAG laser. *Journal of the Optical Society of America B*, 33(11), D1. <https://doi.org/10.1364/josab.33.0000d>
37. Sandratskii, L. M. (2001). Magnetic structure of relativistic systems with low symmetry. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 64(13), 1-9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.134402>
38. Schinzel, S., Bindl, M., Visseaux, M., Chermette, H. (2006). Structural and electronic analysis of lanthanide complexes: Reactivity may not necessarily be independent of the identity of the lanthanide atom - A DFT study. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(39), 11324-11331. <https://doi.org/10.1021/jp060876d>
39. Schleyer, P. V. R., Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H., Van Eikema Hommes, N. J. R. (1996). Nucleus-independent chemical shifts: A simple and efficient aromaticity probe. *Journal of the American Chemical Society*, 118(26), 6317-6318. <https://doi.org/10.1021/ja960582d>

40. Singh, K., Blu, B. (2016). Compact NMR Spectroscopy with Shift Reagents, 1135-1146. <https://doi.org/10.1007/s00723-016-0821-5>
41. Spink, D., Schemel, J. (1973). The development of rare-earth pyrohafnates for power reactor control-rod materials. *Journal of nuclear materials*, 49, 1-9. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(73\)90056-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(73)90056-1)
42. Swain, A., Sarkar, A., Rajaraman, G. (2019). Role of Ab Initio Calculations in the Design and Development of Organometallic Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets. *Chemistry - An Asian Journal*, 14(23), 4056-4073. <https://doi.org/10.1002/asia.201900828>
43. Van Den Heuvel, W., Soncini, A. (2012). NMR chemical shift in an electronic state with arbitrary degeneracy. *Physical Review Letters*, 109(7), 13-17. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.073001>
44. van Lenthe, E. (1996). The Zora Equation. Tesis de Doctorado. Vrije Universiteit te Amsterdam.
45. van Zijl, P. C. M., Lam, W. W., Xu, J., Knutsson, L., Stanisiz, G. J. (2018). Magnetization Transfer Contrast and Chemical Exchange Saturation Transfer MRI. Features and analysis of the field-dependent saturation spectrum. *NeuroImage*, 168(April 2017), 222-241. <https://doi.org/10.1016/j.neuroimage.2017.04.045>
46. Vícha, J., Marek, R., Straka, M. (2016). High-Frequency  $^1\text{H}$  NMR Chemical Shifts of SnII and PbII Hydrides Induced by Relativistic Effects: Quest for PbII Hydrides. *Inorganic Chemistry*, 55(20), 10302-10309. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00066>
47. Wang, F. E. N., Zhu, Y., Fang, S., Li, S., Liu, S. (2018). Effect of lanthanum chloride on tumor growth and apoptosis in human ovarian cancer cells and xenograft animal models, 1143-1148. <https://doi.org/10.3892/etm.2018.6299>
48. Wybourne, B. G., Smentek, L. (2002). Relativistic effects in lanthanides and actinides. *Journal of Alloys and Compounds*, 341(1-2), 71-75. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00066-X)
49. Yao, Q. R., Xiong, J. L., Liu, P., Zhou, H. Y., Rao, G. H., Deng, J. Q., Wang, J. et. al. (2015). Determination of the phase diagrams of the Nd 2 Fe 14 B - Pr 2 Fe 14 B isopleth. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 633, 229-232. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.1>
50. Zhao, Y., Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215-241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>