



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**EFFECTO DEL CAMPO CRISTALINO EN EL MAGNETISMO EN
COMPUESTOS CON ACTÍNIDOS**

**INFORME DE TRABAJO
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Miguel Angel Díaz Gutiérrez

**Dr. José Enrique Barquera Lozada
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

Ciudad de México, México. Noviembre del 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**EFFECTO DEL CAMPO CRISTALINO EN EL
MAGNETISMO EN COMPUESTOS CON ACTÍNIDOS**

**INFORME DE TRABAJO
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

**PRESENTA
Q. MIGUEL ANGEL DÍAZ GUTIÉRREZ**



Ciudad de México, 2022

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 su vez, y de igual forma a CONACyT por la beca que recibí durante el desarrollo de la maestría a través del CVU: 1083268.

A mi asesor durante todo el desarrollo de la Maestría Dr. José Enrique Barquera Lozada. Al jurado conformado por:

Presidente: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué.

Vocal: Dra. Rubicelia Vargas Fosada.

Vocal: Dr. Daniel Finkelstein Shapiro.

Vocal: Dr. James S.M. Anderson.

Secretario: Dr. José Eduardo Barrios Vargas.

Índice general

Resumen	3
1. Introducción	4
1.1. Dificultades teóricas	5
2. Marco Teórico	7
2.1. Características de los compuestos con Actínidos	7
2.2. El funcional de intercambio y correlación PBE0	8
2.3. Aproximación regular a orden cero	8
2.4. Tensor de apantallamiento magnético.	9
2.4.1. Orbitales atómicos independientes a la elección de norma	10
2.4.2. Formulación relativista con ZORA del tensor de apantallamiento magnético	10
2.5. Desplazamientos Químicos Independientes del Núcleo	11
3. Hipótesis, objetivos y metodología	13
4. Análisis de resultados	16
4.1. Compuestos con Torio	16
4.2. Compuestos con Plutonio	20
5. Conclusiones	27
Referencias	28

Resumen

Una de las características más interesantes de los elementos del bloque f es su magnetismo, y los actínidos son elementos que aún siguen bajo investigación por este mismo motivo. Este comportamiento especial es causado por la compleja estructura electrónica que estos presentan que viene determinada, en gran medida, por interacciones hiperfinas. El acoplamiento espín-órbita se torna capital para poder entender y reproducir el comportamiento de los compuesto que contengan centros actínidos. Los compuestos que contienen esta clase de elementos presentan un fuerte carácter covalente, por lo que el efecto del campo ligante tendría un efecto apreciable en el magnetismo de cada uno de los compuestos.

Se propone una metodología para poder explorar el magnetismo de distintos compuestos con tres centros actínidos: Th (IV), U(IV) y Pu (IV). Dichos compuestos poseen una simetría cuadrada antiprismática (con grupo puntual D_{4d}) con un número de coordinación 8. Los ligantes escogidos son representativos de toda la serie espectroquímica. Se realizan cálculos de *Nuclear Independent Chemical Shifts* (NICS) sobre todas las series de compuestos.

Los resultados obtenidos indican que los ligantes de campo medio generan apantallamientos máximos para Torio de 70 ppm (con Fosfina), mientras que para Plutonio de 80 ppm (con Fluoruro). Los ligantes de campo alto abaten dicho efecto, siendo que los apantallamientos, en ambos casos, caen hasta 20 ppm en el máximo para Plutonio y para Torio al rededor de 17 ppm. La inclusión del acoplamiento espín-órbita es de suma importancia para poder tener datos confiables de apantallamientos dadas las características electrónicas de los sistemas estudiados. El caso más paradigmático de lo anterior el de los compuestos con Plutonio debido al comportamiento dual de sus electrones 5f.

Capítulo 1

Introducción

El interés en el magnetismo de los elementos del bloque f tiene ya bastante tiempo. El interés se focalizó (y sigue focalizándose mayormente) en los lantánidos, en favor de las características singulares que estos elementos presentan debidas a sus propiedades electrónicas y, particularmente, en los electrones 4f. No obstante, el interés en los actínidos, específicamente para elementos como Torio, Protactinio, Uranio y algunos transuránidos (como Plutonio, Americio y Californio) ha crecido en los últimos años de la mano con el crecimiento de aplicaciones de los mismos (Christou, 2000; Dey, 2019; Escalera, 2019; Feng, 2018; Magnani, 2018; McAdams, 2017; Roscher, 2020). Muchas de dichas aplicaciones tienen distintos alcances en diversos campos: desde el ámbito médico ¹, hasta la ciencia e ingeniería de materiales.

La propiedad magnética es de muy amplio interés en compuestos que contienen actinidos, se han escrito varios artículos al respecto, específicamente para poder desarrollar imanes moleculares ². El estudio de esta clase de elementos conlleva complicaciones tanto teóricas como experimentales. En las experimentales las complicaciones tienen que ver capitalmente con la radiactividad que caracteriza a los actinidos. Alrededor del mundo se tienen procedimientos para poder realizar experimentos sobre compuestos que contengan a esta clase de elementos, además de dichos procedimientos se requieren de instalaciones específicas para poder disponer de compuestos con centros radiactivos. Sumado a esto, es requerido que el personal que esté en contacto directo con los materiales radiactivos tengan entrenamiento y capacitación para poder llevar a cabo las actividades que se requieran. Se debe tomar en cuenta, además, que la síntesis de compuestos con actínidos reportan condiciones muy específicas para poder llevarlas a cabo (Autillo, et.al., 2021; Bustillos, et.al., 2019; Capan, et.al, 2016; Walter, et.al., 2021; Zhang, et.al., 2020). Todo lo anterior obliga a tener las instalaciones específicas para realizar síntesis, experimentos y disposición de los desechos que puedan generarse. Las síntesis de los compuestos encuentran otra dificultad en la riqueza de estados de oxidación posibles en estos elementos (Singh, et.al., 2020; Zhang, et.al., 2020). En resumen, las complicaciones experimentales conllevan riesgos a la salud de las personas que trabajen con los compuestos ya descritos; requieren de instalaciones específicas que muchas veces están disponibles o requieren construcción; y, finalmente, las características intrínsecas de estos elementos hace las síntesis sean complicadas de llevar a cabo. Otra dificultad, si se quiere administrativa, es la restricción para obtener los isótopos. Ya sea de manera pura o en forma de desechos de reactores nucleares ³.

¹En el siguiente artículo podemos encontrar un ejemplo sobre la aplicación de compuestos con actínidos en el tratamiento del cáncer: Roscher Mereike, Bákos Gabor, Beneová Martina (2020). Atomic Nanogenerators in Targeted Alpha Therapies: Curie's Legacy in Modern Cancer Management. *Pharmaceuticals*, 13, 76; doi:10.3390/ph13040076.

²Para una revisión de esta clase de materiales: Feng, Min, Tong Ming-Liang (2018). Single Ion Magnets from 3d to 5f: Developments and Strategies. *Chem. Eur. J.*, 24, 7574-7594. DOI : 10.1002/chem.201705761.

³Para hacer un contraste, en la página Sigma Aldrich es posible conseguir compuestos con Lantánidos, mientras que con Actínidos son muy escasos tanto los compuestos como las fuentes que se tienen disponibles.

Al tener en cuenta este panorama experimental se vuelve necesario realizar estudios teóricos que hagan posible describir, explicar y predecir el comportamiento de esta clase de sistemas. Para poder hacer una exploración de las características magnéticas se pueden optar por distintos enfoques, por ejemplo, magnetismo en estado sólido o magnetismo molecular. El segundo enfoque es el que se eligió para el presente proyecto. La evaluación de magnetismo molecular puede ser abordada mediante el análisis del tensor de apantallamiento magnético, teniendo en cuenta las ventajas de este método que serán detalladas en el marco teórico. Dicho análisis es parte fundamental del proyecto para explorar el cambio de magnetismo en los compuestos que se proponen. Dado que el presente proyecto se sostiene en un trabajo teórico es pertinente dedicar una sección a las dificultades que se pueden encontrar al desarrollar esta clase de metodologías, haciendo énfasis, por supuesto, en algunas razones por las cuales se dan las dificultades en primer lugar.

1.1. Dificultades teóricas

Con un vistazo a la tabla periódica podemos ver que los actínidos se encuentran en el bloque f. Aunque sea trivial mencionar esto, da pie a hacer las primeras reflexiones sobre lo que en verdad significa esa posición: primero, una carga nuclear efectiva muy alta, hablamos de elementos muy pesados por lo que los efectos de capas electrónicas más cercanas al núcleo son de suma importancia; segundo, los elementos de esta serie presentarán distintos estados de oxidación, lo que amplía la gama de elecciones de sistemas para seguir una línea teórica, En este sentido, casi siempre se opta por tomar compuestos con estructuras ya reportadas (Brenner, et.al., 2020; Büyükmumcu, Selampinar, 2021; Caneschi, et.al., 2015; Chen, Kaltsoyannis, 2022; Christian, et.al., 2021; Dey, et.al., 2019; Edelstein, Lukens, 2020; entre otros) y con estas proponer sistemas más sencillos de estudiar. Estos dos puntos pudieran deducirse solamente, repito, viendo la tabla periódica. No obstante, y en el afán de poder delimitar los alcances del proyecto, mencionaré las principales complicaciones que se han reportado en distintos artículos para poder llevar a cabo estudios teóricos en compuestos que contengan estos elementos.

System	Order of energetic contributions	Coupling scheme
$3d^N$	$H_{ee} > H_{lf} > H_{so}$	Weak field
	$H_{lf} > H_{ee} > H_{so}$	Strong field
	$H_{lf} \approx H_{ee} > H_{so}$	Intermediate field
$4f^N$	$H_{ee} > H_{so} > H_{lf}$	Strong field lanthanide system
	$H_{ee} > H_{so} \gg H_{lf}$	Weak field lanthanide system (except Sm^{3+} , Eu^{3+} : $H_{so} \approx H_{lf}$)
$5f^N$	$H_{ee} \approx H_{so} \approx H_{lf}$	Inappropriate for actinide coordination compounds in terms of perturbation theory

Figura 1.1: Contribuciones energéticas de distintas perturbaciones entre electrones $3d^N$, $4f^N$ y $5f^N$. Dichas contribuciones se expresan como: H_{ee} de repulsión electrónica, H_{so} de acoplamiento espín-órbita y H_{lf} de campo ligante.

Una de las preguntas centrales que surge al realizar estudios teóricos es: ¿Qué tan válido es realizar los cálculos tanto en el marco de la DFT o de los métodos *ab initio*? Además, cómo el presente proyecto se trata sobre recorrer la serie espectroquímica para estimar la repercusión sobre el magnetismo de estos compuestos, se debe hacer la pregunta ¿Qué tanto afecta el campo cristalino en la formación de compuestos? En el artículo *Magnetism of Actinide Coordination Compounds* se hace un breve recorrido por las preguntas antes formuladas. Es de mucha utilidad una tabla de dicho artículo (figura 1.1) ya que resume de manera esquemática y muy clara las

contribuciones energéticas de tres factores: la repulsión electrón-electrón (H_{ee}), la contribución del campo ligante (H_{lf}) y el acoplamiento espín-órbita⁴ (H_{SO}). Como se lee en la tabla, en el caso de los electrones $4f^N$ y de los $5f^N$ necesariamente habría que aproximar el SOC, debido a que esta contribución se vuelve relevante. La inclusión del acoplamiento espín-órbita es posible al añadir alguna aproximación relativista⁵ dichas aproximaciones requieren, en los sistemas de interés, de mucho poder de cómputo que también repercute en el tiempo necesario para poder llevar a cabo los cálculos necesarios.

⁴De ahora en adelante para hacer referencia al acoplamiento espín-órbita se usará SOC (siglas de *Spin-orbital coupling*).

⁵Por ejemplo, a través de un Hamiltoniano Lévy-Leblond o un Hamiltoniano Dirac-Kohn-Sham o Dirac-Hartree-Fock o con ZORA (Pakhira, et.al., 2022).

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Características de los compuestos con Actínidos

Para comenzar, hay que tomar en cuenta que estos elementos, como ya se dijo, son en su mayoría altamente radiactivos. Lo que hace que las metodologías tengan en cuenta las instalaciones con las que se cuenta y, principalmente, la seguridad sanitaria de quienes estén en contacto directo con sustancias que contengan actínidos. Esto no ha impedido que se puedan recabar datos sobre el comportamiento químico de compuestos que contienen actínidos. Primero, desde el punto de vista de ácidos y bases duros y blandos, los cationes de los actínidos son duros, lo que implica que será mucho más sencillo encontrar actínidos que estén enlazados con oxígeno y nitrógeno. Con esta observación se puede explicar por qué el DOTA (ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético) es uno de los ligantes más usados para atrapar a los cationes de actínidos ¹. En la figura 2.1 se muestra un esquema donde se puede ver la

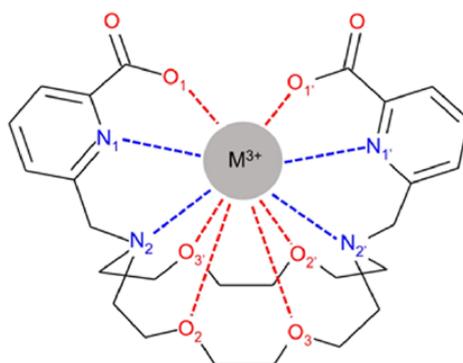


Figura 2.1: Esquema de un compuesto con DOTA, donde el metal tiene un estado de oxidación 3+. En el contexto, lantánidos y actínidos. Notar algo importante: la simetría es C_2

forma en la que un lantánido o un actínido puede enlazarse en el DOTA.

Lo anterior lleva a sobregeneralizar diciendo actínidos presentan una química similar la de los lantánidos, por lo menos, a priori. Esta sobregeneralización debe ser examinada en detenimiento, dado que existen diferencias entre ambas familias de elementos que son muy relevantes. En los compuestos con actínidos (y también con los lantánidos) la interacción electrostática hace que los enlaces no sean estables, es decir, tanto los orbitales 4f como los 5f son fundamentalmente de no enlace (Brenner, 2020). Este comportamiento es más marcado en los lantánidos ya que se dice que en compuestos de coordinación los orbitales 4f están altamente localizados

¹Esta clase de compuestos son pensados para nuevas terapias contra el cáncer, aprovechándose de las emisiones α de isótopos como el U-225 o el Th-227

². Cuando se examinan ahora a los orbitales 5f, a pesar de tener un radio similar, no se han encontrado resultados que apoyen un comportamiento localizado, de hecho, se han encontrado casos (con Pu y U, principalmente) donde no se puede decidir si los electrones 5f son localizados o no-localizados. Llevando a un problema aún en disputa de un comportamiento dual.

2.2. El funcional de intercambio y correlación PBE0

En la presente proyecto se usó el funcional PBE0³, el cual es un funcional híbrido que combina en una proporción de tres a uno la energía de intercambio del funcional PBE y la de Hartree-Fock respectivamente, su forma resumida es la siguiente:

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_X^{HF} + \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (2.1)$$

donde E_X^{HF} es la energía de intercambio obtenida usando el método Hartree-Fock, E_X^{PBE} es el funcional de intercambio del modelo PBE y, finalmente, E_C^{PBE} es el funcional de correlación del modelo PBE. Este funcional ha dado buenos resultados para trabajos en general donde se utilicen elementos f, tanto Lantánidos como Actínidos ⁴.

2.3. Aproximación regular a orden cero

Como se mencionó en la sección anterior, los compuestos con actínidos necesariamente deben ser analizados a través de métodos que tomen en cuenta las contribuciones relativistas. Las aproximaciones se pueden separar en dos grupos según las componentes que tomen de la función de onda: Las de cuatro componentes y las de dos de ellas. En el presente proyecto se usa una aproximación de dos componentes, la aproximación regular a orden cero, mejor conocida como ZORA. El nombre con el que se conoce a esta aproximación viene de las siglas en inglés de su nombre, *Zeroth Order Regular Approximation*. En esta se utiliza solamente la componente grande (dos de las cuatro componentes) de la función de onda. Correspondiendo en el formalismo desarrollado por Paul Dirac a la componente de las partículas. Esta aproximación fue propuesta por primera vez por Chang y colaboradores en 1984 con la intención de evitar el uso de la ecuación de Dirac completa. En esta primera formulación iniciaron con transformaciones para llegar a Hamiltonianos de Pauli de dos componentes. Van Lenthe y colaboradores, en la década de los noventa, probarían que ZORA es, de hecho, variacional y logra resultados similares a los Hamiltonianos de Pauli (van Lenthe, et.al., 1993; van Lenthe, et.al., 1994)

La aproximación toma una expansión a orden cero en la parte cinética, dando como resultado un Hamiltoniano de la siguiente forma (se sigue el desarrollo escrito en: van Lenthe, et.al., 1994):

$$\left(\sigma \cdot p \frac{c^2}{2mc^2 - V} \sigma \cdot p + V \right) \Phi_i = E_1^{ZORA} \Phi_i \quad (2.2)$$

²En su artículo Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets, Rinehart y Long profundizan en esta idea, llegando a la propuesta para el uso de la anisotropía de los electrones 4f localizados para el desarrollo de imanes moleculares

³Este funcional fue propuesto en 1996 en el artículo: *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*, por Perdew, Burke y Ernzerhof.

⁴Para un estudio pormenorizado que, además, sirve como fundamento para la elección del funcional, ver McAdams, Ariciu, et.al., 2017 y Odoh, Schrenkenbach, 2011.

donde σ se refiere a las matrices de Pauli, p es el momento lineal, V es el potencial externo. Se puede escalar este resultado para corregir los resultados para sistemas de varios electrones

$$E_i^{scaled} = \frac{1}{1 + \langle \Phi_i | \sigma \cdot p \frac{c^2}{(2mc^2 - V)^2} \sigma \cdot p | \Phi_i \rangle} E_i^{ZORA} \quad (2.3)$$

el factor de escalamiento es la aproximación regular a primer orden (FORA por sus siglas en inglés, *First Order Regular Approximation*). En el artículo original se menciona que la energía obtenida con este método puede ser equiparable a los métodos donde se usa la ecuación de Dirac, esto se ve apoyado por otros estudios (Pakhira, et.al., 2022; Pigliapochi, et.al., 2017) donde se alienta a usar esta aproximación por su relación entre tiempo de cómputo y los resultados que se obtienen. Finalmente, se puede dar una expresión en forma funcional para la energía total del sistema de la siguiente manera:

$$E_{TOT}^{scaled} = \sum_i^{N_{occ}} E_i^{scaled} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d1d2 + E_{XC}[\rho] - \int \rho(1) \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(1)} \quad (2.4)$$

Regresando a la ecuación 2.2. Siguiendo el desarrollo de Anderson y Ayers, se aplica la siguiente identidad: $(\sigma \cdot A)(\sigma \cdot B) = A \cdot B + i\sigma \cdot (A \times B)$ en la ya mencionada ecuación. Al realizar la operación, obtenemos:

$$\left[\sigma \cdot p \frac{c^2}{2c^2 - V} \sigma \cdot p + i\sigma \cdot \left(p \left(\frac{c^2}{2mc^2 - V} \right) \times p \right) + V \right] \Phi_i = E_i^{ZORA} \Phi_i \quad (2.5)$$

de la expresión de la parte cinética se reconocen dos contribuciones: la escalar y la del acoplamiento espín-órbita (SOC). El término escalar escalar corresponde al primer sumando del Hamiltoniano, es decir:

$$\sigma \cdot p \frac{c^2}{2c^2 - V} \sigma \cdot p$$

Al usar solamente este término en la parte cinética del Hamiltoniano se está en el orden de ZORA escalar o, en su contracción que se usará en todo el reporte: ZORA-SC. Por otro lado, el término de acoplamiento espín-órbita se corresponde al segundo sumando de la parte cinética, es decir:

$$i\sigma \cdot \left(p \left(\frac{c^2}{2mc^2 - V} \right) \times p \right)$$

De tal forma que si se toma el Hamiltoniano completo presentado en la ecuación 2.5 se llega a la aproximación del acoplamiento espín-órbita por medio de ZORA.

2.4. 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 (Facelli, 2011). El cambio es debido a la interacción del campo externo con la nube electrónica del compuesto o átomo que es analizado.

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. 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 tienen la forma:

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_\alpha \partial B_\beta} \quad (2.6)$$

donde σ es el apantallamiento que tiene por componentes ambos estados de espín posibles, E es la energía del sistema, μ 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. Dicho de otra forma el tensor es anisotrópico, lo que a su vez implica que tendremos el problema de elección de origen. Para que lo anterior deje de ser una complicación, se hace uso del método de orbitales atómicos independientes de la elección de norma, también conocido como GIAO por las siglas de su nombre en inglés *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. En la siguiente sección se profundiza en el método GIAO.

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

Finalmente, con el uso de esta herramienta es posible representar como se comporta en cualquier punto del espacio el magnetismo del sistema. Justamente este tensor, en específico, sus trazas son las que son calculadas en *Amsterdam Density Functional* (ADF, por sus siglas en inglés) en los cálculos de NMR.

2.4.1. Orbitales atómicos independientes a la elección de norma

Antes de seguir, profundizaré la herramienta que guía a los cálculos de apantallamiento magnético: El método *Gauge Independent Atomic Orbitals* (GIAO por sus siglas en inglés). Uno de los problemas fundamentales del cálculo del tensor de apantallamiento magnético (σ) es la elección del origen, como se dijo en la sección. El objetivo es hacer al tensor gauge-invariante o, en otras palabras, hacer que se independiente a la elección de la norma.

El problema que se mencionó anteriormente surge cuando en un cálculo del tensor se usa una base finita, lo que implica que no puede ser evadido. El método comienza al ajustar la expresión de los orbitales atómicos o, dicho de otra forma, en la expresión de la función de onda aproximada de los ciclos de cálculo del método de estructura electrónica que se haya elegido. La transformación debe cumplir que la nueva función de onda varíe respecto a un factor gaussiano con una función continua que represente todas las posiciones nucleares. Con esto se asegura que la energía será invariante ante el cambio de origen, fundamental para poder llevar a cabo el cálculo de los apantallamientos magnéticos, como se expresó en la sección anterior.

Este procedimiento puede usarse tanto para orbitales tipo Slater, como para Gaussianos. ADF lleva a cabo los cálculos de tensor de apantallamiento magnético usando GIAO.

2.4.2. Formulación relativista con ZORA del tensor de apantallamiento magnético

Como ya se ha mencionado, ZORA es una de las aproximaciones relativistas más populares al realizar cálculos mediante el uso de DFT. Lo que ahora se mencionará es la forma en como

se separan las contribuciones al tensor de apantallamiento magnético (σ) al usar ZORA. Para efectos de esta exploración, se usaron dos artículos: Wolff, Ziegler, van Lenthe, Baerends, 1999 y Wolff, Ziegler, 1998. En ambos artículos se menciona que, de manera natural, se incluyen los efectos del acoplamiento espín-órbita. Entonces, esto lleva a que el tensor de apantallamiento magnético sea la suma de las contribuciones diamagnética, paramagnética y de acoplamiento espín-órbita:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^p + \sigma_{\alpha\beta}^d + \sigma_{\alpha\beta}^{SOC} \quad (2.7)$$

Por esta razón, es necesario implementar ZORA para los cálculos dadas las características de los compuestos con actínidos. En específico, se debe cuantificar la aportación por el acoplamiento espín-órbita.

2.5. Desplazamientos Químicos Independientes del Núcleo

Esta metodología se desarrolló con el fin de estudiar las corrientes de anillo y su relación con la aromaticidad presente en compuestos orgánicos. Usualmente se les llama NICS, esto por las siglas de su nombre en inglés *Nuclear Independent Chemical Shifts*. La aplicación antes mencionada se sostiene en 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 ellas son diatrópicas o paratrópicas. Al contrastar los resultados teóricos con aquellos obtenidos de forma experimental se perfiló a los NICS como un parámetro válido para cuantificar la aromaticidad (Stanger, 2006) (sin embargo, revisiones posteriores encontraron cierta controversia para ciertos compuestos específicos, para más información se puede consultar el artículo de Stanger en la referencia (Von, et.al., 1996)). Por ejemplo, en la figura 2.2 se presentan los resultados que se obtuvieron para distintos compuestos donde el autor demuestra la utilidad de la metodología que propone.

En detalle, NICS consiste en realizar un cálculo del apantallamiento magnético sobre un punto

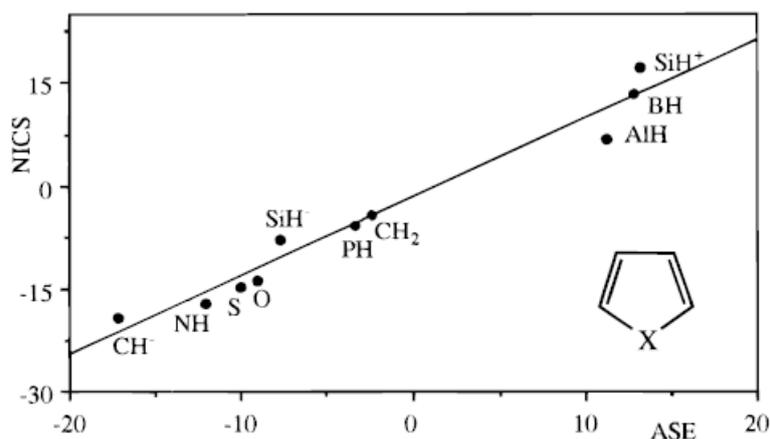


Figura 2.2: Valores de energía de estabilización aromática (kcal/mol) contra NICS (ppm) de distintos compuestos con la siguiente fórmula general C_4H_4X , donde X son las especies en la figura.

en el espacio, en el caso del artículo donde aparecieron por primera vez los NICS se usaban en el centro de anillos, (Schleyer de 1996). Con el desarrollo del método se implementó la característica de poder calcular muchos de estos puntos, como en el caso de los escaneos con NICS realizados por Stanger en 2005. Gracias a esta implementación es posible acercarse al apantallamiento magnético con las corrientes electrónicas inducidas, como lo hace el autor. Esto se logra al, primero, colocar los puntos de manera estratégica (por ejemplo, en el artículo

anteriormente mencionado se colocan puntos en el centro de compuestos polianillados a su vez también se calcula una serie de puntos desde 0.0 Å a 4.9 Å con separación de 0.1 Å respecto al plano molecular); y, segundo, al separar las contribuciones paramagnéticas y diamagnéticas. Finalmente, al graficar los valores de los NICS, es posible ver como las contribuciones varían con la distancia y en el sitio donde se colocan los NICS.

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, en el presente proyecto no existió la necesidad de utilizar esta característica.

Los NICS son, dado todo lo antes dicho, anisotrópicos. Por esta razón una vez más es usado el método GIAO ya mencionado con anterioridad para resolver el problema de elección de norma.

Capítulo 3

Hipótesis, objetivos y metodología

Objetivos

Objetivo general

Evaluar el valor del tensor de apantallamiento magnético en compuestos con Torio, Uranio y Plutonio.

Objetivos particulares

1. Construir compuestos de coordinación de Torio, Uranio y Plutonio IV con simetría D_{4d} (figura 3.1). con distintos ligantes de toda la serie espectroquímica: amina, cloruro, fluoruro, carbonilo, cianuro, nitrosilo, fosfina, acuo e hidroxio.
2. Optimizar las estructuras de los compuestos incluyendo el SOC.
3. Evaluar los apantallamientos magnéticos con NICS en una dirección preferencial (en casi todos los casos sobre el eje z, en caso contrario se hará saber).

Hipótesis

Los valores del tensor de apantallamiento en los compuestos con ligantes de campo alto serán altos. Esto por que la degeneración de los orbitales f se romperá y permitirá a los ya mencionados electrones influir aún más en el momento magnético molecular, causando una

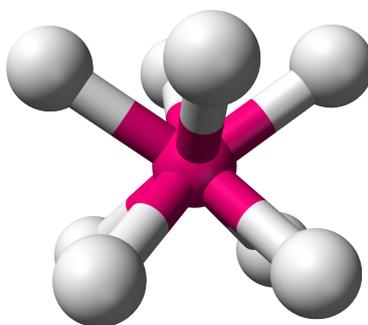


Figura 3.1: Ejemplo de simetría molecular D_{4d} en el compuesto XeF_8^{2-} (ejemplo tomado de: Wikipedia (2022). Square antiprismatic molecular geometry. Wikipedia. Consultado: 09 de Agosto 2022. <https://bit.ly/3zI9Lde>).

respuesta magnética mayor al imponer el campo magnético externo.

En caso de Torio los apantallamientos serán diamagnéticos al igual que los compuestos con Plutonio y los compuestos con Uranio serán paramagnéticos. El caso de Torio es particular por que, en su estado de oxidación IV, no tiene electrones 5f, siendo un ion de capa cerrada. Plutonio es un singulete, sin embargo, se tienen electrones tipo 5f. El caso de Uranio es más transparente ya que es un triplete en la simetría escogida.

Metodología

En la primera etapa, se propuso el uso de Th (IV), U (IV) y Pu (IV) y se tomaron ligantes representativos de toda la serie espectroscópica. Procurando que siempre se tenga carga 0 en todo el compuesto y, además, que se mantenga el número de coordinación 8 necesario. Para dicho objetivo, en la siguiente tabla se presenta de manera esquemática como se procedió (tabla 3.1) para la construcción de los compuestos. Se hace notar, primero, que se separaron

Ligantes cargados constante: Amina	Ligantes neutros constante: Cloruro
Cloruro	Agua
Fluoruro	Fosfina
Hidroxilo	Nitrosilo
Cianuro	Carbonilo

Tabla 3.1: Disposición de los ligantes en neutros y cargados junto con sus ligantes constantes.

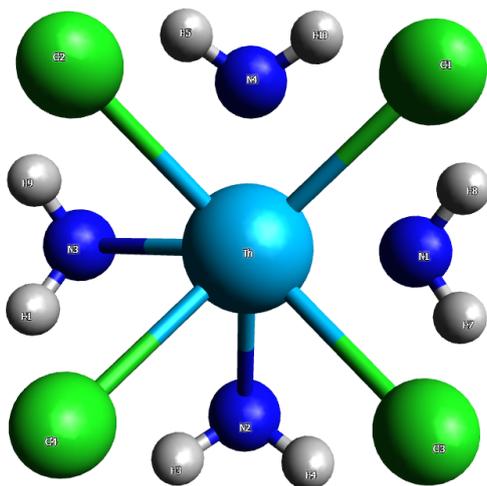
entre ligantes cargados y ligantes neutros. En los ligantes cargados, se mantuvieron constantes las aminas como ligante para completar el número de coordinación 8, mientras que para los ligantes neutros, se mantienen como ligantes a los cloruros para garantizar la neutralidad de carga. Así se construyeron los compuestos que se estudiaron.

En la segunda etapa del proyecto, se usaron dos programas principalmente: Gaussian (versión 2016) y ADF (versión 2013). En ellos se llevaron a cabo las siguientes tareas:

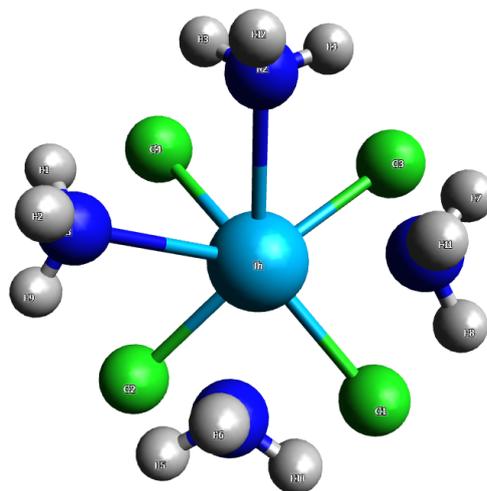
- Preoptimización de geometría en Gaussian (nivel de teoría: PBE0/SDD). Este paso se propone por experiencia con mi proyecto anterior, se busca dar una buena geometría inicial para que el cálculo posterior no sea tan tardado y pesado.
- Optimización de la geometría en ADF. El nivel de teoría aquí cambia sustancialmente, ya que, si bien se mantiene el funcional, se incluye la contribución relativista a través del cálculo del SOC. Para asegurar que se toma en cuenta dicho acoplamiento para la estructura electrónica. Dicho nivel de teoría es: PBE0-ZORA(SOC)/TZ2P.

En la tercera etapa, se realiza totalmente en ADF. Después de rotar las estructuras de los compuestos de forma que el Actínido quede en las coordenadas (0, 0, 0), se hace una serie de NICS sobre el eje Z, ya sea en sentido positivo (+z) o sentido negativo (-z) desde 0.75 Bohr a 7.00 Bohr. Se discierne el sentido con base hacia donde estén orientados los ligantes constantes, es decir: Se tomarán los NICS del lado de los cloruros en el caso de los compuestos neutro), y cuando se tengan los ligantes cargados se tomarán los NICS del lado de las aminas (en la figura 3.2 se explica de manera gráfica). Para dichos cálculos se hace lo siguiente:

- En cada compuesto que contenga Th o Pu, se hace un cálculo de NICS. Con un nivel de teoría PBE0-ZORA (SOC)/TZ2P. En este paso se excluye al Uranio dado que presenta capa abierta, en el manual de ADF se hace la advertencia de que el programa no es capaz de realizar cálculos del tensor de apantallamiento magnético con la inclusión del



(a) Lado del que se toman los NICS si los ligantes neutros cambian.



(b) Lado del que se toman los NICS si los ligantes cargados cambian.

Figura 3.2: Ejemplo de como se toman los NICS dependiendo de qué ligantes cambian.

acoplamiento espín-órbita si el compuesto es de capa abierta (en el documento no se ahonda en la razones de estos problemas).

- En todos los compuestos con los 3 actínidos se hace otro cálculo de NICS, pero ahora sin tomar en cuenta la contribución del acoplamiento spin-orbita, o que solamente se tomará una aproximación escalar con ZORA. En manera clave: PBE0-ZORA-SC/TZ2P. Este paso se realiza para estimar que tanta es la contribución del SOC.

Capítulo 4

Análisis de resultados

Antes de comenzar hay que apuntar una de las condicionantes más grandes del proyecto: las multiplicidades de los compuestos con los distintos iones. En este sentido, se buscaron fuentes para poder dar respuesta a la mencionada condición. El caso del Torio IV es bastante más sencillo que sus congéneres, ya que este no tiene electrones 5f, por lo que la capa cerrada dadas las condiciones del proyecto. El caso de Plutonio es más complejo, dadas las características de los electrones 5f que ya están presentes. En el ion se tienen cuatro electrones 5f. Al revisar distintas fuentes, se encontró que la multiplicidad tiende a ser singulete (Suzuki, et.al., 2013; Singh, et.al., 2020) por lo que con esta multiplicidad se llevaron a cabo los cálculos de los compuestos con Plutonio.

4.1. Compuestos con Torio

Primero se analizarán los resultados obtenidos para los apantallamientos obtenidos en el centro metálico. Como es apreciable en la figura 5.1 los valores de σ son muy similares entre si lo que indica que no hay influencia de los ligantes en el apantallamiento de Torio. Salta a

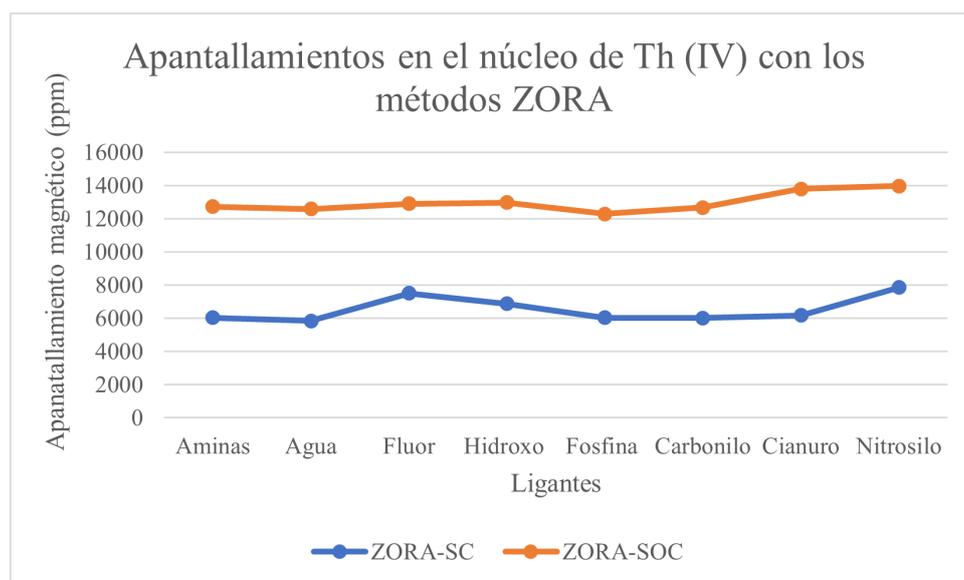


Figura 4.1: Tendencia seguida por los apantallamientos en el núcleo de Torio calculados con la aproximación ZORA escalar (ZORA-SC) y con ZORA incluyendo el acoplamiento espín-órbita (ZORA-SOC).

la vista, también, el distanciamiento entre ambas líneas, ZORA escalar (ZORA-SC) y ZORA

con acoplamiento espín-órbita (ZORA-SOC). La cuestión parece centrarse en esas pequeñas diferencias que se encuentran, sobre todo, en la línea ZORA-SOC, dado que este método ha demostrado ser mejor para estimar los apantallamientos magnéticos para elementos pesados (Dey, et.al., 2019; Rinehart, Long, 2011; van Leusen, et.al., 2019; Vessally, et.al., 2011) como lo es Torio. Estas diferencias se comienzan a hacer más grandes a partir de la inclusión de Carbonilo y comienzan a crecer hasta llegar a Nitrosilo, aunque también los valores de Flúor e Hidroxo son equiparables a los ya mencionados ligantes. La discrepancia entre ambas aproximaciones es consecuente con lo que ya se ha hablado en el marco teórico en la sección 2.4.

Los apantallamientos tienden a la protección, lo que se corresponde a lo esperado para un ion de capa cerrada para ambas línea de tendencia. La línea correspondiente a la aproximación ZORA-SC sigue lo antes mencionado, mas, si se compara con la de ZORA-SOC, existe una discrepancia que se puede interpretar como una desprotección en el centro metálico. La discrepancia puede ser explicada por que el acoplamiento espín-órbita afecta principalmente a las capas exteriores de los átomos, lo que hace aún más evidente la capa cerrada del Torio.

Los NICS se encuentran en una situación similar, en este caso se nota una separación causada por la inclusión del efecto del acoplamiento espín-órbita. Sin embargo, dicha separación no es tan abrupta como en el caso de los resultados sobre el centro metálico de los compuestos. Toda la información es vaciada en las figuras enlistadas enseguida:

- En la figura 4.2 se grafican todos los ligantes usados. Los NICS, en este caso se obtuvieron con la aproximación ZORA-SC.
- En la figura 4.3, se grafica lo mismo, sin embargo, la aproximación que se usa es la de ZORA-SOC.
- En la figura 4.4 se presenta una comparación entre los NICS en los compuestos donde se cambiaron los ligantes cargados (etiquetados como Ligantes Cargados).
- Hasta el último, pero no por eso menos importante, la figura 4.5 presentan los apantallamientos donde cambiaron los ligantes neutros (etiquetados como Ligantes Neutros).

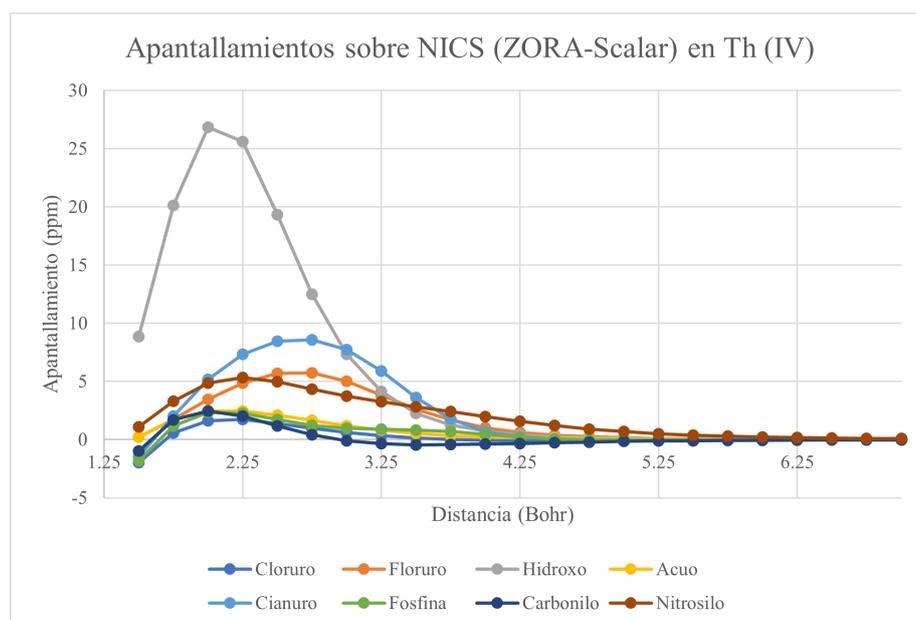


Figura 4.2: Apantallamientos de los NICS obtenidos para toda la serie de Torio con la aproximación ZORA-SC.

Las principales observaciones que surgen del análisis de las anteriores figuras son:

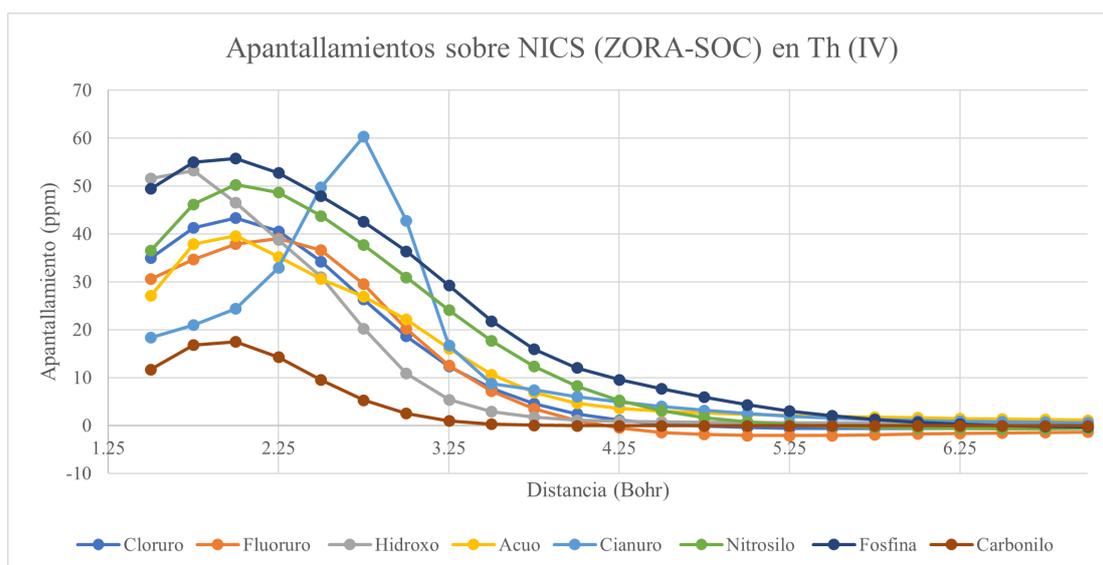


Figura 4.3: Apantallamientos de los NICS obtenidos para toda la serie de Torio con la aproximación ZORA-SOC.

1. Lo primero que salta a la vista es que al tomar en cuenta el acoplamiento espín-órbita se obtienen resultados mucho más protegidos. Indicación de que existe en este método una mayor contribución de los orbitales que corresponden al eje donde se tomaron los NICS.
2. Los ligantes de campo bajo tienen una influencia media, mientras se va aumentando el campo ligante parece que los apantallamientos bajan ligeramente.
3. Dos casos especiales son de notarse: En los NICS con ZORA-SC el hidroxilo es el que presenta el mayor apantallamiento, mientras que en los NICS con ZORA-SOC es el cianuro el que presenta dicha anomalía. Ambas gráficas tienen en común que, de hecho, tanto cianuro como hidroxilo son los valores máximos.
4. En las gráficas donde se presentan los datos por ligante es posible encontrar una mejor correlación. En ambas es notable que, una vez más, el acoplamiento espín-órbita causa mayores apantallamientos. Mientras que, en el caso de los ligantes cargados, si el campo ligante aumenta, aumenta el apantallamiento. Este comportamiento también es replicado con ZORA-SOC. Con ligantes neutros pasa otra cosa: el agua tiene un comportamiento que se encuentra a la mitad de los de carbonilo y nitrosilo. La fosfina es el punto más alto mientras que el nitrosilo le sigue hacia abajo, hasta finalizar con el carbonilo.

Con estos apuntes, ahora se puede ir dando una imagen más completa de como estos puntos se comportan en toda el rango de distancias. Siguiendo los primeros tres apuntes. El efecto de incluir el SOC no es tan abrupto en cuanto a valores del apantallamiento (la diferencia más grande que se tienen no llega ni a las 40 ppm)¹ No obstante, este efecto si que cambia las líneas de tendencia. Se puede explicar este cambio por que el acoplamiento espín-órbita causa que exista una separación de niveles electrónicos mayor (Rinehart, Long, 2011) por lo que es más sencillo el acomodo de electrones pertenecientes a los ligantes. En general, todos estos valores tienden a aumentar. El caso de los actínidos sigue la tendencia de otros centros metálicos que cambian sus apantallamientos de manera muy similar (Gao, Jiang, et.al., 2018; Tanti, Lincoln, Kerridge, 2018; Wacker, Vasiliu, et.al., 2019). No obstante, hay que decir que el Torio neutro es un caso, en relación con artículos que usan otros actínidos, especial donde aún se podría

¹Lo cual está en concordancia con el estudio experimental hallado en la referencia: Walter, Capan, Casella, et.al., 2021.

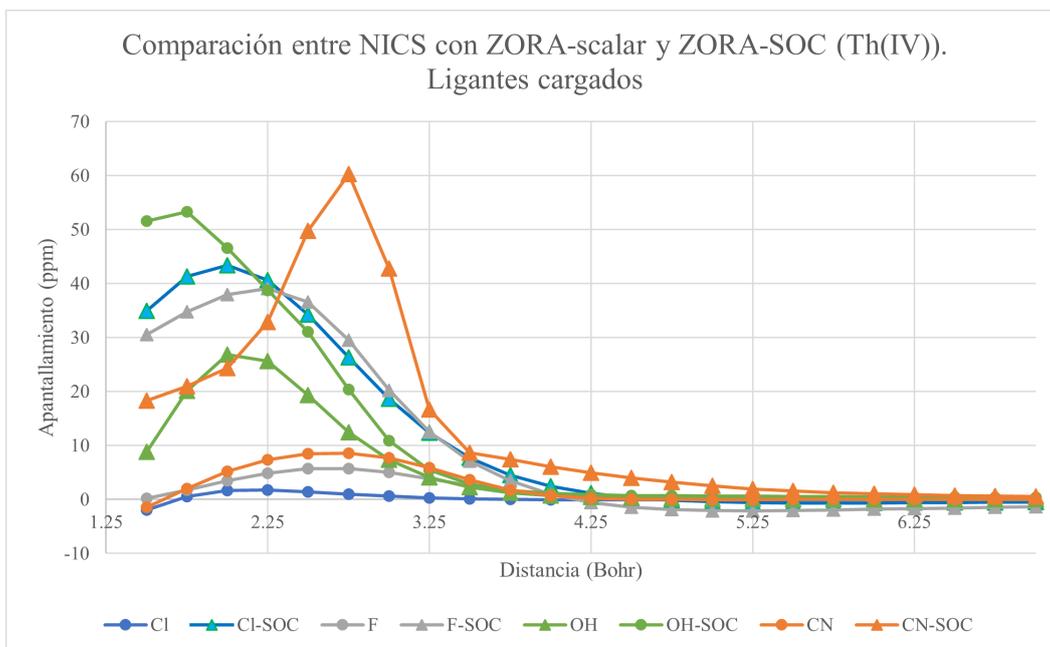


Figura 4.4: Comparación de NICS de los compuestos con ligantes cargados respecto a la aproximación usada.

tener una cierta localización de los electrones 5f. Esto es problemático en el proyecto dado que en Torio (IV) no se tienen aún esa clase de electrones, dando, finalmente, que las interacciones magnéticas irían aunadas a términos hiperfinos (como el SOC) (Walter, et.al., 2021).

Siguiendo el análisis, ahora se dará foco a los ligantes. Primero con los de campo fuerte. Se sabe que estos son ligantes π aceptores, lo que implica que el metal podría estar donando electrones de regreso a los orbitales vacíos. Sin embargo, este argumento solo se sostendría en el caso de carbonilo que presenta, sin lugar a dudas, desprotección en comparación de un ligante σ donador como lo es el agua (en conjunción con los cloruros que son π donadores). Pero, como ya se mencionó, el argumento solo se sostiene para el carbonilo, para los otros ligantes de campo alto la afirmación anterior no se cumple, el caso más representativo son las fosfinas.

En el lado de los ligantes de campo bajo, se inician con un valor intermedio y va bajando su protección conforme el ligante se torna más donador σ y menos donador π , lo que explicaría los fenómenos de desprotección en comparación con los ligantes de campo alto.

Ahora bien, se buscó hacer el análisis de los NICS en un rango tan amplio en busca de coherencia teórica ². Sin embargo, se debe tener consciencia que a distancias muy cortas se tiene algo más parecido a un enlace que a una interacción magnética como en un experimento de resonancia. Por tal motivo, en las siguientes figuras veremos un acercamiento a la región entre 4.00 y 7.00 Bohr (figuras 4.6 y 4.7). En las figuras antes citadas se puede ver que a distancias largas la inclusión del acoplamiento espín-órbita en el compuesto con carbonilo hace que este se vuelva casi inactivo. Lo que corresponde al comportamiento cuando no se toma en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Ahora, también hay que verse que las tendencias cambian una vez más pero esto también muestra algo interesante: Los ligantes que tienen mayor influencia a distancias largas son los de campo medio y los de campo alto, a excepción del carbonilo que baja drásticamente el apantallamiento.

Fijándonos solamente en el efecto del acoplamiento, es evidente que la contribución llega a distancias largas por que incluso, como es el caso del ligante acuo, la escala queda insuficiente para poder llegar a notar el abatimiento de la línea de NICS. La razón de esto es que necesariamente se tiene que cambiar la forma en la que los electrones de capas internas interactúan con aque-

²Entiéndase, para poder explorar un rango amplio de distancias.

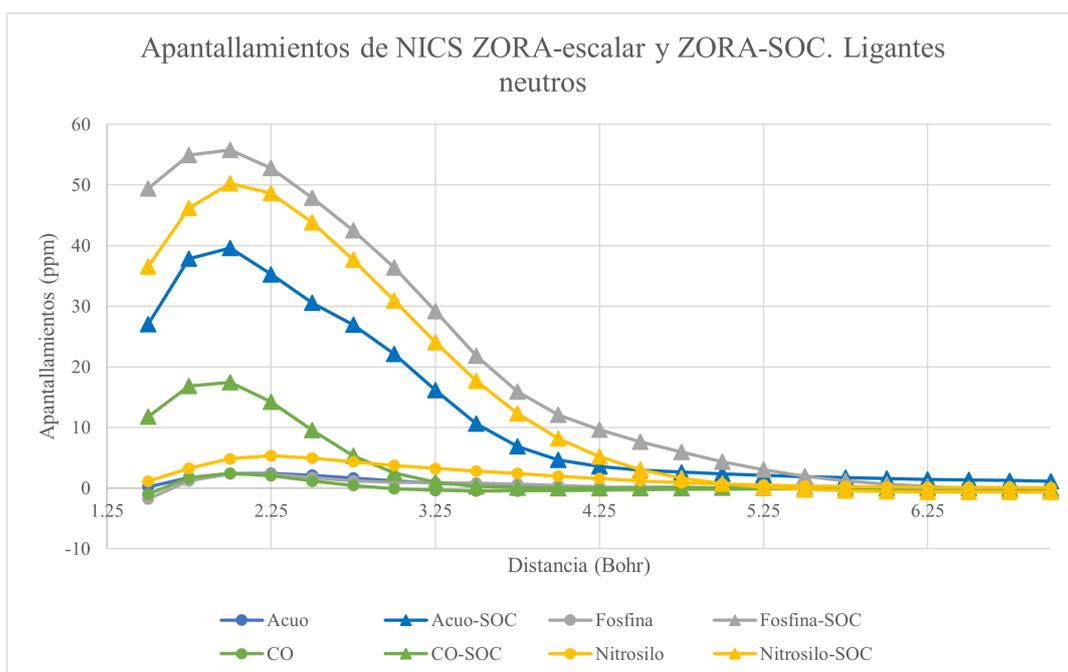


Figura 4.5: Comparación de NICS de los compuestos con ligantes neutros respecto a la aproximación usada.

llos de valencia. Siendo que el efecto sea apreciable a distancias largas. Como se menciona en la referencia (Lee, et.al., 2018), los momentos magnéticos en los actínidos predominantemente están determinados por el acoplamiento espín-órbita que, a su vez, es comparable con el efecto del Magnetón de Bohr al cuadrado (μ_B^2). Por tanto, no debería sorprender que al incluir SOC en los resultados arrojen que los apantallamientos son tan grandes que no se puede notar el abatimiento de la línea de NICS.

4.2. Compuestos con Plutonio

El caso de Plutonio resulta es bastante diferente al de Torio. Al igual que con Torio, primero se fijará la atención en como cambiaron los apantallamientos conforme se iban variando los ligantes. En la figura 4.8 se vacían los resultados de los apantallamientos sin tomar en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Es evidente que no existe una tendencia clara y se tiene una gran diferencia entre los datos que se obtuvieron. En cambio, al incluir el acoplamiento espín-órbita, (figura 4.9) se obtiene una tendencia que parece dirigirse hacia apantallamientos más negativos (es decir, a la desprotección).

La discusión se centrará en cómo es posible que el primero de los transuránidos tiene tanta diferencia respecto a Torio en los apantallamientos sobre el centro metálico. Tomando en cuenta, además, que ambos son singuletes.

Hay que apuntar lo más evidente: En el ion Pu (IV) se tienen ya electrones 5f (4 electrones acoplados, para ser exactos). La cuestión se vuelve un tanto más complicada dado que los datos apuntan a un paramagnetismo más marcado (esto se puede deducir dados los datos presentados: los apantallamientos son más negativos). El comportamiento de los ya mencionados electrones en el ion es investigado en varios estudios entre 2015 y 2021 (e incluso mucho antes) (Gaggioli, Gagliardi, 2018; Huang, Lu, 2020; Janoschek, et.al., 2015; Kaltsoyannis, 2013; Li, et.al., 2018; Lu, Huang, 2021) que indican que estos tienen una característica: los actínidos ligeros (Ac a Pu) tienen un comportamiento deslocalizado. Este último término se refiere a que estos electrones participan en los enlaces con sus ligantes, lo que emparenta a los mencionados elementos a

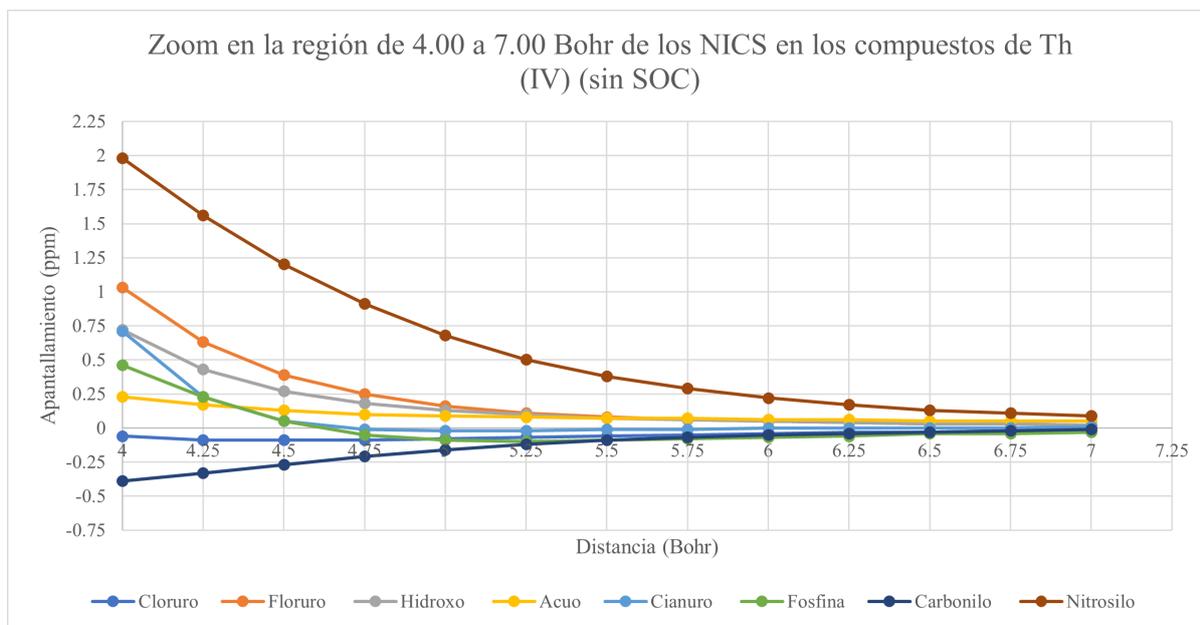


Figura 4.6: Acercamiento en la región entre 4.00 y 7.00 Bohr de los NICS en compuestos con Th (IV) con la aproximación ZORA-SC.

los metales de transición. Por otro lado, los actínidos pesados (es decir, los actínidos después Plutonio) tienden a parecerse más a los lantánidos, en aquellos, los electrones 4f se encuentran prácticamente localizados. Plutonio tiene un papel de pivote o, visto de otra manera, de indeterminación. En un artículo publicado en Science (Janoschek, et.al., 2015) y, posteriormente, apoyados en artículos experimentales (Huang, Lu, 2020; Lu, Huang, 2021) se encuentra que la naturaleza del elemento es dual, los electrones pueden ser deslocalizados y localizados.

Primero hay que mencionar que no se nota una diferencia muy marcada en las líneas de tendencia de los apantallamientos sobre los núcleos de Pu (IV) por separado. No obstante, si se comparan ambas líneas de tendencia, existe una diferencia muy marcada al momento de usar ZORA-SOC o ZORA-SC. Focalizando el análisis sobre los apantallamientos con SOC, estos subestiman los valores reportados para el compuesto PuF_4 (Walter, et.al., 2021), mas, parece que pueden ser equiparados por las siguientes dos razones: primero, el signo del apantallamiento y, segundo, lo que se obtuvo en los NICS (que serán analizados en seguida). El hecho de que el Pu (IV) presente una capa de valencia que oscila entre comportamientos localizados y deslocalizados, atiende a las condiciones bajo las que se lleva a cabo el experimento (Lu, Huang, 2021). Se ha demostrado que debajo de cierta temperatura (Temperatura de Kondo) podemos hablar de un comportamiento localizado, mientras que por encima de dicha temperatura se espera un comportamiento deslocalizado. En conjunto, se la ha llamado un comportamiento itinerante. Este comportamiento es el responsable de la naturaleza magnética del Plutonio.

La razón por la cual este comportamiento itinerante está presente no ha sido plenamente entendida, en el sentido de que no existe una explicación de por qué Plutonio tiene esta característica itinerante (íbid.). En el caso de química de coordinación, se encuentra que Pu (IV) en el compuesto $[\text{Pu}(\text{COT})_2]$ no presenta una anisotropía muy fuerte dado que sus estados electrónicos cuasados por acoplamiento espín-órbita presentan distancias energéticas muy cercanas, llegando casi a la degeneración (Singh, et.al., 2020). Con estas dos posiciones de frente podemos decir que la estructura electrónica del Plutonio resulta ser bastante más complicada que la de Torio, de hecho, es un problema que aún se está intentando resolver; segundo, que el magnetismo de Plutonio se ve altamente afectado justamente por las características que ya se han estipulado. Después de esta larga exposición, hay que decir que lo encontrado parece apoyar al lado de química de coordinación, no obstante, esto no es concluyente dados los datos proporcionados

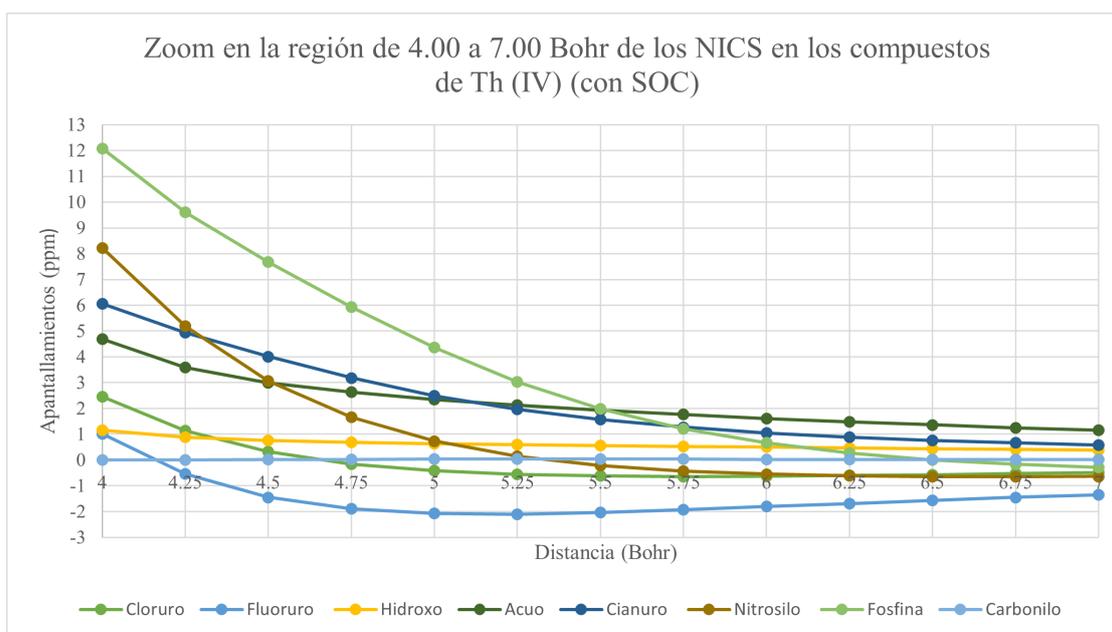


Figura 4.7: Acercamiento en la región entre 4.00 y 7.00 Bohr de los NICS en compuestos con Th (IV) tomando en cuenta el acoplamiento espín-órbita.

por los artículos que han sido citados anteriormente. Para dar cierre a la discusión, se hará énfasis en los resultados obtenidos para los NICS que son vaciados en las figuras 4.9 y 4.10.

Al igual que los apantallamientos en el núcleo de Pu (IV) hay una diferencia muy marcada entre los resultados obtenidos sin SOC y los que si lo incluyeron. Cabe señalar algunas características de los resultados obtenidos con ZORA-SC:

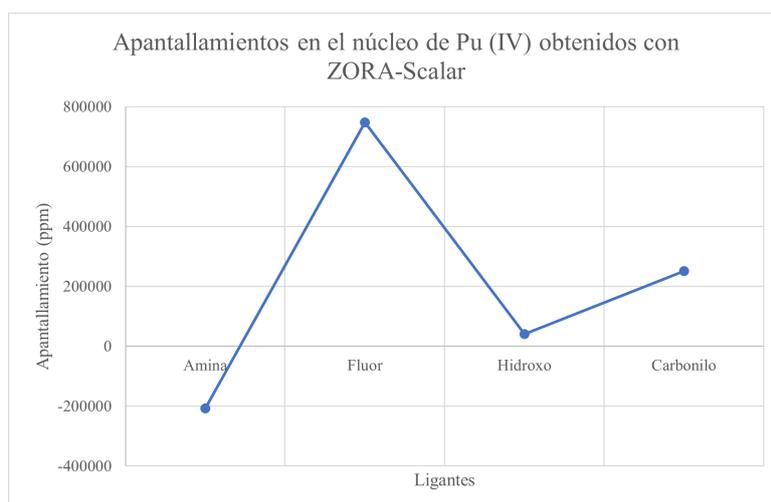
- La escala de los apantallamientos con ZORA-SC es notablemente diferente a la de los NICS con ZORA-SOC. Esto parece indicar que si se ignora el acoplamiento los apantallamientos tienden a la protección (a excepción del fluoruro).
- Los apantallamientos con el carbonilo son los menos pronunciados de todos.
- El flúor invierte la tendencia respecto a los otros ligantes presentados.
- El Cloruro y el hidroxio parecen indicar que los apantallamientos tienden a abatirse conforme el campo ligante va aumentando.

Además de los apuntes antes hechos, hay que enfatizar en la cercanía de energía que existen entre multiplicidades. Específicamente, se hicieron cálculos en dos compuestos $[\text{Pu}(\text{NH}_3)_4\text{F}_4]$ y $[\text{Pu}(\text{CO})_4\text{Cl}_4]$, en la siguiente tabla se presentan las energías tanto del compuesto en singulete y quintuplete: Las tendencias obtenidas para los NICS con ZORA-SC se asemejan a resultados

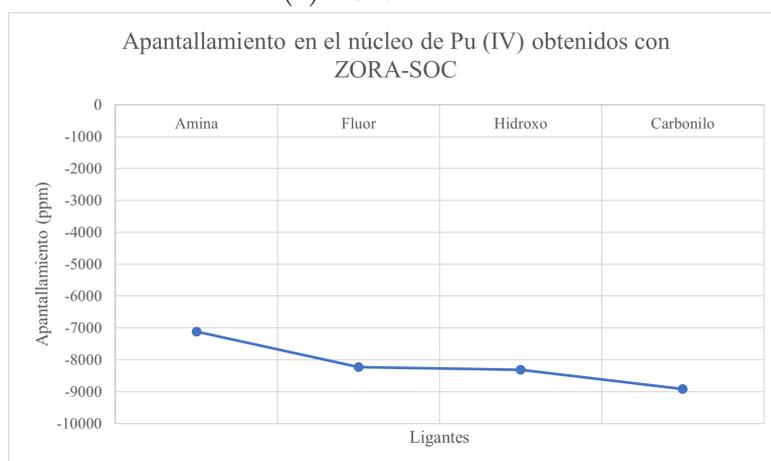
Compuesto	Quintuplete (Hartree)	Singulete (Hartree)
$[\text{Pu}(\text{CO})_4\text{Cl}_4]$	-111.01269045	-111.01216105
$[\text{Pu}(\text{NH}_3)_4\text{F}_4]$	-112.16221028	-112.16153578

Tabla 4.1: Resultados de las energías del quintuplete y el sigulete de dos de los cuatro compuestos con Plutonio (IV). Se obtuvieron los resultados del quintuplete con la misma metodología que el singulete.

para compuestos con capa abierta. Para dar un ejemplo gráfico, en la figura 4.11 se presen-



(a) ZORA-Scalar.



(b) ZORA-SOC.

Figura 4.8: Apantallamientos en el núcleo de Pu (IV) en los distintos compuestos usando ambas aproximaciones ZORA.

ten resultados de NICS con Lantánidos ³. Parece ser, entonces, que al retirar el efecto del acoplamiento espín-órbita se afecta directamente en la multiplicidad. Esto causa que el comportamiento de los NICS sea como se vería en un compuesto de capa abierta.

Con respecto a los NICS tomando en cuenta el SOC, uno de los detalles más evidentes es que se recupera una tendencia más o menos generalizada para todos los compuestos (a excepción del hidroxio). Siguiendo el primer punto, hay que poner atención al intervalo donde se mueven los apantallamientos, entre 0 a casi 80 ppm, lo cual corresponde fenómenos de protección, pero, si se compara con los resultados de Torio, se puede hablar de la presencia también de efectos paramagnéticos. Tomando en cuenta toda la descripción hecha sobre la discusión sobre el magnetismo en Plutonio y con los datos de los NICS se hacen las siguientes observaciones:

1. La aparente falta de magnetismo está representada en los NICS. Mas, al intentar llevar a cabo cálculos de estos mismos pero ahora intentando con una configuración electrónica distinta (principalmente, un quintuplete) no se pudieron completar dado que la versión de ADF usada no tiene la capacidad de llevar a cabo cálculos NMR con acoplamiento espín-órbita en compuestos de capa abierta. Haber usado esta configuración y llevar a cabo

³Esta figura puede encontrarse en mi tesis de licenciatura, disponible en TESIUNAM (Díaz Gutiérrez, Miguel Angel (2020). Estudio teórico de propiedades magnéticas en compuestos con Lantánidos. [Tesis de licenciatura inédita]. Universidad Nacional Autónoma de México).

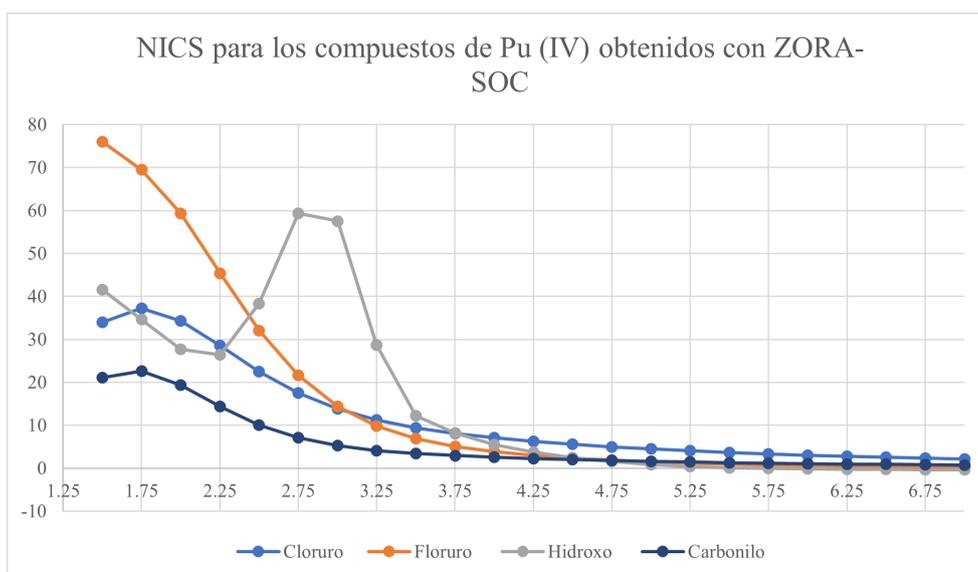


Figura 4.9: Apantallamientos de los NICS en los compuestos de Plutonio obtenidos con la aproximación ZORA-SOC.

la comparación podría haber dado luz sobre este tema. Afortunadamente, los estudios experimentales, ya antes citados, brindan una buena idea sobre qué comportamiento podrían haber tenido.

2. Parece ser que el campo ligante tiene un papel similar al que se veía en Torio y se repite una vez más que los apantallamientos de menor valor se dan en el compuesto con carbonilo. Esto apoya una de las conclusiones a la que se llegó en la sección de Torio, donde el carbonilo parece tener una influencia que va hacia efectos de desprotección, de hecho, los valores entre los compuestos $[\text{Pu}(\text{CO})_4\text{Cl}_4]$ y $[\text{Th}(\text{CO})_4\text{Cl}_4]$ son muy similares.

Para seguir el mismo camino de Torio, se hace un acercamiento a la región entre 4.00 y 7.00 Bohr para inspeccionar como sería el efecto a distancias largas (figuras 4.12 y 4.13). Es notable que, a distancias largas, los NICS con ZORA-SOC indican que el centro aún posee el efecto magnético. Con la aproximación de ZORA-SC una vez más vemos que la escala se abre mucho respecto a la escala del SOC, como fue el caso cuando se presentó la gráfica completa.

Finalmente, es necesario indicar que los compuestos propuestos para Uranio no fueron posibles de converger según las condiciones que se establecieron en la metodología. Dado que también era necesario hacer cálculos de NMR, si no se tiene una estructura optimizada resulta imposible asegurar fiabilidad en los resultados.

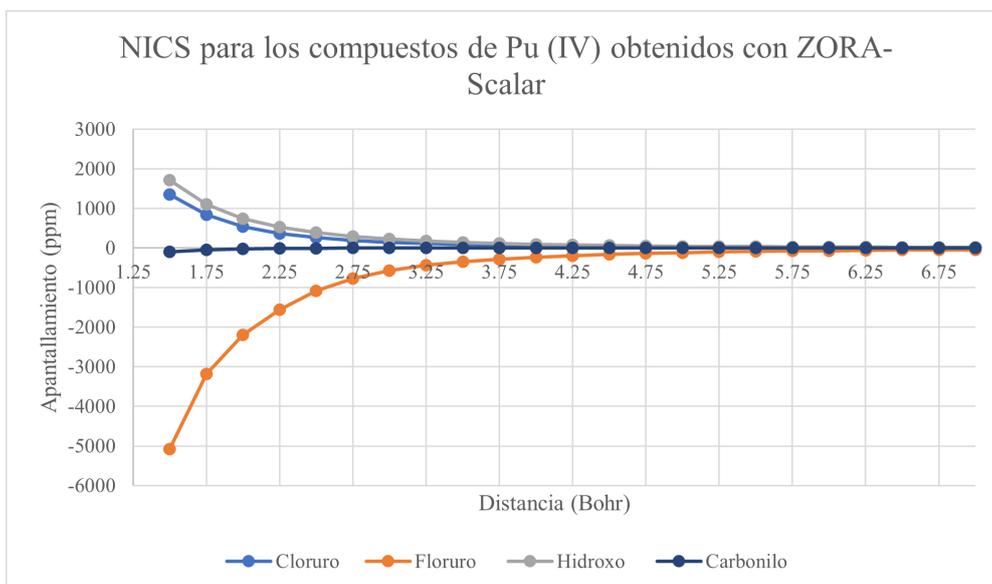


Figura 4.10: Apantallamientos de los NICS en los compuestos de Plutonio obtenidos con la aproximación ZORA-Scalar.

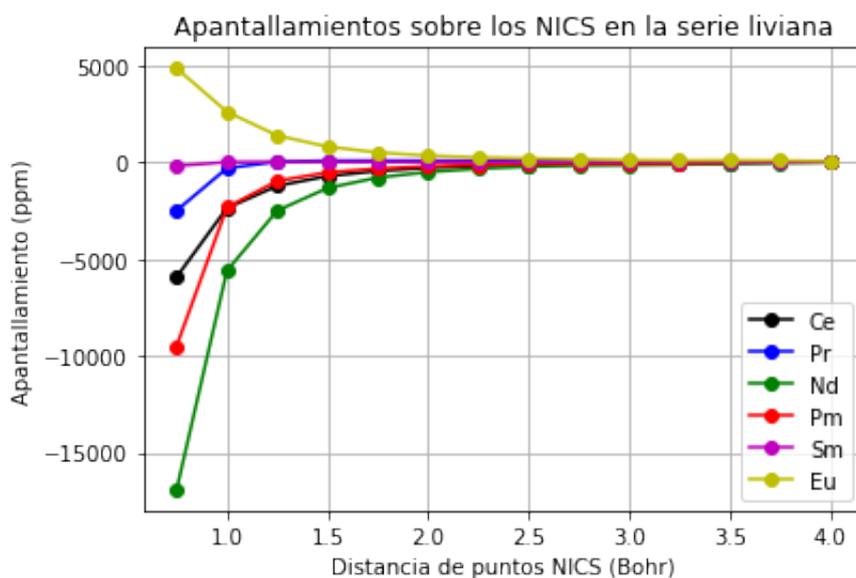


Figura 4.11: Tendencias de los NICS en los compuesto $[Ln(Gly)_3]$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu$; Gly = Glicina), ver nota al pie de página 3.

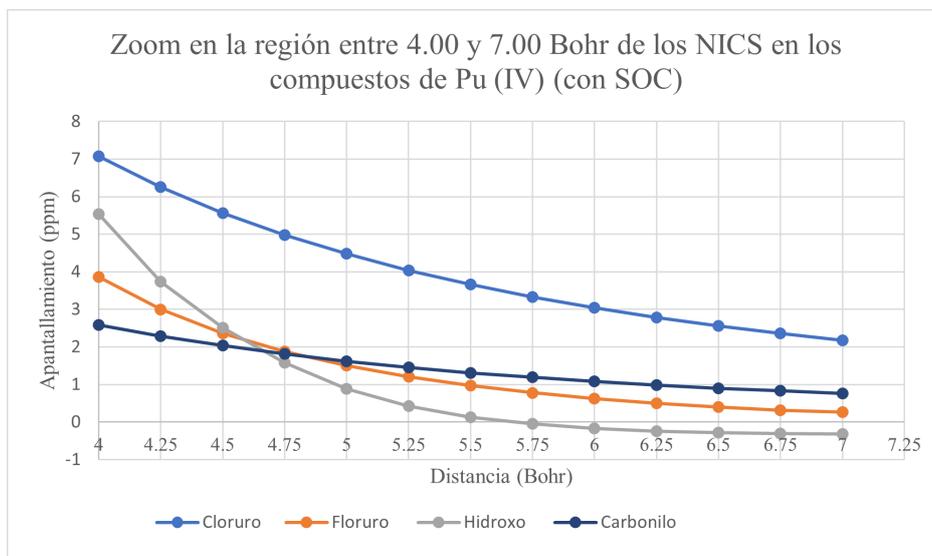


Figura 4.12: Acercamiento entre 4.00 y 7.00 Bohr de los compuestos con Pu (IV) al tomar en cuenta el acoplamiento spin-órbita.

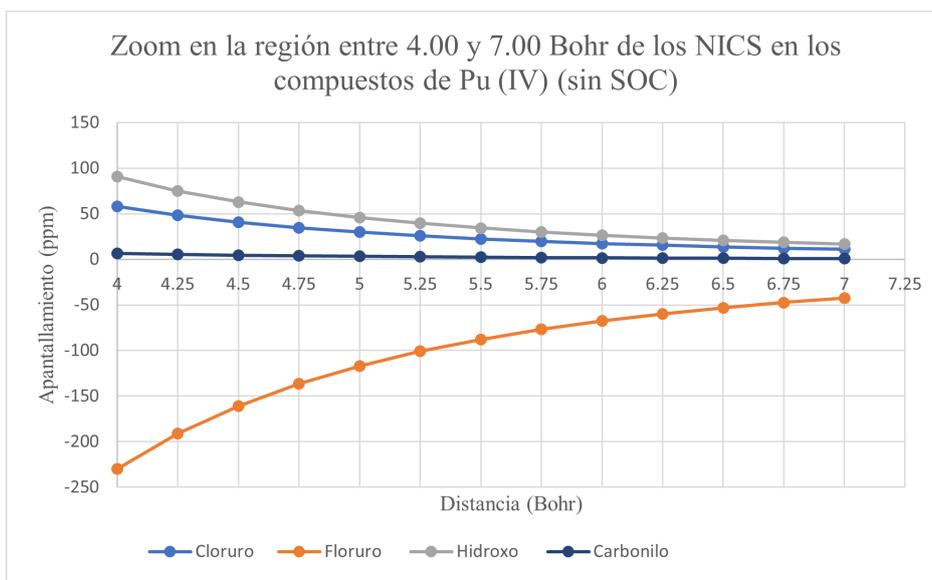


Figura 4.13: Acercamiento entre 4.00 y 7.00 Bohr de los compuestos Pu (IV) sin tomar en cuenta el acoplamiento spin-órbita.

Capítulo 5

Conclusiones

Tomando a los apantallamientos sobre los núcleos de Torio y Plutonio es posible constatar que el efecto de los ligantes no es muy grande. Los datos aportados por los NICS indican que la variación de los ligantes tanto en Torio como en Plutonio tienen un efecto similar: los ligantes de campo bajo tienen un apantallamiento que se encuentran en valor entre los de campo medio, que son los que causan protección, mientras que los ligantes de campo alto se va abatiendo hasta llegar al carbonilo (un efecto de desprotección). Este último, en ambos casos, presenta los valores más bajos.

En el caso de Torio, los resultados indican que su comportamiento puede ser equiparado al de los metales del grupo d. El caso del Plutonio es más complejo dado el comportamiento dual de los electrones 5f, aunque, particularmente, parecen estar más de acuerdo con un comportamiento deslocalizado. Con esto dicho, la hipótesis de que ligantes de campo alto presentan apantallamientos altos no se puede sostener. La segunda hipótesis es verdadera para los casos de Torio y de Plutonio.

Al realizar los cálculos usando tanto la aproximación ZORA-SC y la ZORA-SOC, se pudo reafirmar que en esta clase de sistemas es indispensable incluir los efectos espín-órbita. Tanto fue así que las conclusiones anteriores se verían altamente afectadas si se hubiera optado por llevar a cabo cálculos con la aproximación escalar solamente. En el caso particular de los compuestos con Pu (IV) es aún más importante dado el comportamiento itinerante de sus electrones 5f.

Finalmente, se puede sostener a partir de los datos obtenidos, así como con los argumentos suministrados (apoyándose en artículos de estudios experimentales y teóricos) que: El efecto del campo ligante sobre los apantallamientos se maximizan cuando se tienen ligantes de campo medio. El efecto de la elección de ligantes de campo bajo está justo por debajo de los aquellos que fueron mencionados antes. Los apantallamientos van abatiéndose conforme el campo ligante va cambiando hacia campo alto.

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. Alkan, F., Holmes, S. T., Iulicci, R. J., Mueller, K. T., Dybowski, C. (2016). Spin-orbit effects on the 119Sn magnetic-shielding tensor in solids: A ZORA/DFT investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(28), 18914-18922. <https://doi.org/10.1039/c6cp03807g>
3. Autillo, M., Islam, M. A., Héron, J., Guérin, L., Acher, E., Tamin, C., Ily, M. C., Moisy, P., Colineau, E., Griveau, J. C., Berthon, C., Bolvin, H. (2021). Temperature Dependence of 1H Paramagnetic Chemical Shifts in Actinide Complexes, Beyond Bleaney's Theory: The An^{IV}O₂²⁺-Dipicolinic Acid Complexes (An =Np, Pu) as an Example. *Chemistry - A European Journal*. <https://doi.org/10.1002/chem.202005147>
4. Bagnall, K. W. (1988). Thorium Carbonates, Cyanides, Thiocyanates, Alkyl(Aryl) Oxides, and Carboxylates. In *Th Thorium* (Vol. C7). Springer-Verlag.
5. Brenner, N., Sperling, J. M., Poe, T. N., Celis-Barros, C., Brittain, K., Villa, E. M., Albrecht-Schmitt, T. E., Polinski, M. J. (2020). Trivalent f-Element Squarates, Squarate-Oxalates, and Cationic Materials, and the Determination of the Nine-Coordinate Ionic Radius of Cf(III). *Inorganic Chemistry*, 59(13), 9384-9395.
6. Bustillos, C. G., Hawkins, C. A., Copping, R., Reilly, S. D., Scott, B. L., May, I., Nilsson, M. (2019). Complexation of High-Valency Mid-Actinides by a Lipophilic Schiff Base Ligand: Synthesis, Structural Characterization, and Progress toward Selective Extraction. *Inorganic Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02849>
7. Büyükmumcu, Z., Selampinar, F. (2021). Revisiting UF₆, NpF₆ and PuF₆ for bonding and molecular surface analysis within density functional theory: Comparative study at the different theory levels with the same basis set. *Polyhedron*, 209.
8. Caneschi, A., Gatteschi, D., Totti, F. (2015). Molecular magnets and surfaces: A promising marriage. A DFT insight. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vols. 289-290, Issue 1, pp. 357-378). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.11.016>
9. Capan, C., Dempsey, R. J., Sinkov, S., McNamara, B. K., Cho, H. (2016). Probing the Pu⁴⁺ magnetic moment in PuF₄ with ¹⁹F NMR spectroscopy. *Physical Review B*, 93(22). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.224409>
10. Chen, J. L., Kaltsoyannis, N. (2022). DFT + U Study of Uranium Dioxide and Plutonium Dioxide with Occupation Matrix Control. *Journal of Physical Chemistry C*, 126(27), 11426-11435. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03804>
11. Christian, M. S., Pace, K. A., Klepov, V. v., Morrison, G., zur Loye, H. C., Besmann, T. M. (2021). A Density-Functional Theory Structural Database for Discovery of Novel Actinide Waste Forms. *Crystal Growth and Design*, 21(9), 5100-5107.
12. Christou, G., Gatteschi, D., Hendrickson, D. N., Sessoli, R. (2000). Single-Molecule Magnets. In *MRS* (pp. 66-71).
13. Cossard, A., Desmarais, J. K., Casassa, S., Gatti, C., Erba, A. (2021). Charge Density Analysis of Actinide Compounds from the Quantum Theory of Atoms in Molecules and Crystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(7), 1862-1868.
14. Coutinho, J. T., Perfetti, M., Baldoví, J. J., Antunes, M. A., Hallmen, P. P., Bamberger, H., Crassee, I., Orlita, M., Almeida, M., van Slageren, J., Pereira, L. C. J. (2019a). Spectroscopic Determination of the Electronic Structure of a Uranium Single-Ion Magnet. *Chemistry - A European Journal*, 25(7), 1758-1766. <https://doi.org/10.1002/chem.201805090>
15. Crow, J. E., Guertin, R. P., Mihalisin, T. W. (1980). *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems*. Springer US.
16. Deng, D., Zhang, L., Dong, M., Samuel, R. E., Ofori-Boadu, A., Lamssali, M. (2020). Radioactive waste: A review. In *Water Environment Research* (Vol. 92, Issue 10, pp. 1818-1825). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/wer.1442>
17. Dey, S., Velmurugan, G., Rajaraman, G. (2019). How important is the coordinating atom in controlling magnetic anisotropy in uranium(III) single-ion magnets? A theoretical perspective. *Dalton Transactions*, 48(24), 8976-8988. <https://doi.org/10.1039/c9dt01869g>
18. Dolg, M. (2015). *Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry* (M. Dolg, Ed.; First).
19. Dreizler, R. M., Gross, E. K. U. (1990). Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem. In *Chemical and Engineering News* (Vol. 68, Issue 29). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-86105-5>
20. Edelstein, N. M., Lukens, W. W. (2020). F-Orbital Mixing in the Octahedral f2Compounds UX₆²⁻ [X = F, Br, Cl, I] and PrCf₆³⁻. *Journal of Physical Chemistry A*, 124(21), 4253-4262. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c02022>
21. Escalera-Moreno, L., Baldoví, J. J., Gaita-Ariño, A., Coronado, E. (2019). Exploring the High-Temperature Frontier in Molecular Nanomagnets: From Lanthanides to Actinides. *Inorganic Chemistry*, 58(18), 11883-11892. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01610>
22. Facelli, J. C. (2011). Chemical shift tensors: Theory and application to molecular structural problems. In *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Vol. 58, Issues 3-4, pp. 176-201). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2010.10.003>
23. Feng, M., Tong, M. L. (2018). Single Ion Magnets from 3d to 5f: Developments and Strategies. In *Chemistry - A European Journal* (Vol. 24, Issue 30, pp. 7574-7594). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/chem.201705761>
24. Ferraro, F., Arratia-Pérez, R. (2012). Bonding, energetic, electronic delocalization and optical properties of MCP₃ complexes, where M = Sc, Y, La, Ac, Lu, Ce, Yb and Th. *Chemical Physics Letters*, 554, 219-224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.020>
25. Fliegl, H., Taubert, S., Lehtonen, O., Sundholm, D. (2011). The gauge including magnetically induced current method. In *Physical Chemistry Chemical Physics* (Vol. 13, Issue 46, pp. 20500-20518). <https://doi.org/10.1039/c1cp21812c>
26. Gaggioli, C. A., Gagliardi, L. (2018). Theoretical Investigation of Plutonium-Based Single-Molecule Magnets. *Inorganic Chemistry*, 57(14), 8098-8105.
27. Gao, Y., Jiang, W., Xu, D., Wang, Z. (2018). Localization-vs-Delocalization of 5f Orbitals in Superatom Systems. *Advanced Theory and Simulations*, 1(3).
28. Gendron, F., Autschbach, J. (2016). Ligand NMR Chemical Shift Calculations for Paramagnetic Metal Complexes: 5f¹ vs 5f² Actinides. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(11), 5309-5321. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00462>
29. Gilson, S. E., Burns, P. C. (2021). The crystal and coordination chemistry of neptunium in all its oxidation states: An expanded structural hierarchy of neptunium compounds. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 445). Elsevier B.V.
30. Harnden, A. C., Parker, D., Rogers, N. J. (2019). Employing Paramagnetic Shift for Responsive MRI Probes. <http://wrap.warwick.ac.uk/115869>

31. Haunschild, R., Barth, A., French, B. (2019). A comprehensive analysis of the history of DFT based on the bibliometric method RPYs. *Journal of Cheminformatics*, 11(1). <https://doi.org/10.1186/s13321-019-0395-y>
32. Heine, T., Corminboeuf, C., Seifert, G. (2005). The magnetic shielding function of molecules and pi-electron delocalization. In *Chemical Reviews* (Vol. 105, Issue 10, pp. 3889-3910). <https://doi.org/10.1021/cr030082k>
33. Holmes, S. T., Schurko, R. W. (2019). A DFT/ZORA Study of Cadmium Magnetic Shielding Tensors: Analysis of Relativistic Effects and Electronic-State Approximations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15(3), 1785-1797.
34. Huang, L., Lu, H. (2020). Nature of the 5f electronic structure of plutonium. *Physical Review B*, 101(12). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.125123>
35. Jakubowska, K., Pecul, M. (2021). Nuclear magnetic resonance parameters in Zn₂, Cd₂ and Hg₂ dimers: relativistic calculations. *Theoretical Chemistry Accounts*, 140(3).
36. Janoschek, M., Das, P., Chakrabarti, B., Abernathy, D. L., Lumsden, M. D., Lawrence, J. M., Thompson, J. D., Lander, G. H., Mitchell, J. N., Richmond, S., Ramos, M., Trouw, F., Zhu, J. X., Haule, K., Kotliar, G., Bauer, E. D. (2015). The valence-fluctuating ground state of plutonium. *Science Advances*, 1(6). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500188>
37. Jeong, K., Woo, S. M., Bae, S. (2018). DFT study on the bonding properties of Pu(III) and Pu(IV) chloro complexes. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 55(4), 424-428. <https://doi.org/10.1080/00223131.2017.1412365>
38. Jusélius, J., Sundholm, D., Gauss, J. (2004). Calculation of current densities using gauge-including atomic orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 121(9), 3952-3963.
39. Kaltsoyannis, N. (2013). Does covalency increase or decrease across the actinide series? Implications for minor actinide partitioning. In *Inorganic Chemistry* (Vol. 52, Issue 7, pp. 3407-3413). <https://doi.org/10.1021/ic3006025>
40. Keith, T. A., Bader, R. F. W. (1993). Topological analysis of magnetically induced molecular current distributions. *The Journal of Chemical Physics*, 99(5), 3669-3682. <https://doi.org/10.1063/1.466165>
41. Kern, S., Robinson, R. A., Nakotte, H., Lander, G. H., Cort, B., Watson, P., Vigil, F. A. (n.d.). Crystal-field transition in PuO₂.
42. Kopmann, W., Litterst, F. J., Klauß, H.-H., Hillberg, M., Wagnener, W., Kalvius, G. M., Schreier, E., Burghart, F. J., Rebizant, J., Lander, G. H. (1998). Magnetic order in NpO and UO studied by muon spin rotation. In *Journal of Alloys and Compounds* (Vol. 271).
43. Kovács, A. (2020). Theoretical Study of Actinide Complexes with Macropa. *ACS Omega*, 5(41), 26431-26440. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02873>
44. Kovács, A. (2021). Theoretical Study of Actinide(III)-DOTA Complexes. *ACS Omega*, 6(20), 13321-13330. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01292>
45. le Paillier-Malécot, A., Couture, L. (1981). Properties of the single and double D4d groups and their isomorphisms with D8 and C8v groups. *Journal de Physique*, 42(11). <https://doi.org/10.1051/jphys:0198100420110154500f>
46. Leciejewicz, J., Ciszewski, R. (n.d.). Antiferromagnetic Structure of Uranium Diphosphide.
47. Lee, J., Matsuda, M., Mydosh, J. A., Zaliznyak, I., Kolesnikov, A. I., Süllo, S., Ruff, J. P. C., Granroth, G. E. (2018). Dual Nature of Magnetism in a Uranium Heavy-Fermion System. *Physical Review Letters*, 121(5). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.057201>
48. Li, R. song, Xin, D. qiang, Wang, J. tao, Huang, S. qi. (2018). Relativistic and correlation effects on electronic, magnetic and lattice properties of Pu hydride: a density functional theory study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 318(2), 1015-1023. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6138-0>
49. Lu, H., Huang, L. (2021). Temperature-driven 5f itinerant-localized crossover in the heavy-fermion compound PuIn₃. *Physical Review B*, 103(20).
50. Magnani, N. (2014). Spectroscopic and magnetic investigations of actinide-based nanomagnets. *International Journal of Quantum Chemistry*, 114(12), 755-759.
51. Magnani, N., Caciuffo, R. (2018). Future directions for transuranic single molecule magnets. In *Inorganics* (Vol. 6, Issue 1). MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
52. Martel, L., Islam, M. A., Popa, K., Vigier, J. F., Colineau, E., Bolvin, H., Griveau, J. C. (2021). Local Structure and Magnetism of La_{1-x}M_xPO₄ (M = Sm, ²³⁹Pu, ²⁴¹Am) Explained by Experimental and Computational Analyses. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(40), 22163-22174. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03957>
53. McAdams, S. G., Ariciu, A. M., Kostopoulos, A. K., Walsh, J. P. S., Tuna, F. (2017). Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 346, pp. 216-239). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.015>
54. Meng, Q., Morales-Martínez, R., Zhuang, J., Yao, Y. R., Wang, Y., Feng, L., Poblet, J. M., Rodríguez-Fortea, A., Chen, N. (2021). Synthesis and Characterization of Two Isomers of Th@C₈₂: Th@ C₂ v(9)-C₈₂ and Th@ C₂(5)-C₈₂. *Inorganic Chemistry*, 60(15), 114967-11502. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01496>
55. Mitrofanov, A., Andreadi, N., Korolev, V., Kalmykov, S. (2021). A search for a DFT functional for actinide compounds. *Journal of Chemical Physics*, 155(16).
56. Newell, B. S., Rappe, A. K., Shores, M. P. (2010). Experimental evidence for magnetic exchange in Di- and trinuclear uranium(IV) ethynylbenzene complexes. *Inorganic Chemistry*, 49(4), 1595-1606. <https://doi.org/10.1021/ic901986w>
57. Odoh, S. O., Schreckenbach, G. (2011). Theoretical study of the structural properties of plutonium(IV) and (VI) complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, 115(48), 14110-14119. <https://doi.org/10.1021/jp207556b>
58. Páez-Hernández, D., Murillo-López, J. A., Arratia-Pérez, R. (2011). Bonding nature and electron delocalization of An(COT)₂, An = Th, Pa, U. *Journal of Physical Chemistry A*, 115(32), 8997-9003. <https://doi.org/10.1021/jp203832m>
59. Pakhira, S., Zapata-Escobar, A. D., Barroso-Flores, J., Aucar, G. A., Mendoza-Cortes, J. L. (2022). Relativistic Quantum Calculations to Understand the Nature of f-Orbitals and Chemical Bonding of Actinides with Organic Ligands.
60. Pegg, J. T., Aparicio-Anglès, X., Storr, M., de Leeuw, N. H. (2017). DFT+U study of the structures and properties of the actinide dioxides. *Journal of Nuclear Materials*, 492, 269-278. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.025>
61. Pegg, J. T., Shields, A. E., Storr, M. T., Wills, A. S., Scanlon, D. O., de Leeuw, N. H. (2018). Hidden magnetic order in plutonium dioxide nuclear fuel. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(32), 20943-20951. <https://doi.org/10.1039/c8cp03583k>
62. Perdew, J. P., Ernzerhof, M., Burke, K. (1996). Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. In *J. Chem. Phys.* (Vol. 105, Issue 22).
63. Pigliapochi, R., Pell, A. J., Seymour, I. D., Grey, C. P., Ceresoli, D., Kaupp, M. (2017). DFT investigation of the effect of spin-orbit coupling on the NMR shifts in paramagnetic solids. *Physical Review B*, 95(5). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.054412>
64. Polinski, M. J., Grant, D. J., Wang, S., Alekseev, E. v., Cross, J. N., Villa, E. M., Depmeier, W., Gagliardi, L., Albrecht-Schmitt, T. E. (2012). Differentiating between trivalent lanthanides and actinides. *Journal of the American Chemical Society*, 134(25), 10682-10692. <https://doi.org/10.1021/ja303804r>
65. Pribram-Jones, A., Gross, D. A., Burke, K. (2015). DFT: A theory full of holes. *Annual Review of Physical Chemistry*, 66, 283-304. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121420>
66. Ramanantoanina, H., Kuri, G., Daul, C., Bertsch, J. (2016). Core electron excitations in U⁴⁺: Modelling of the nd¹05f²-nd⁹5f³ transitions with n = 3, 4 and 5 by ligand field tools and density functional theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(28), 19020-19031. <https://doi.org/10.1039/c6cp01395c>
67. Réant, B. L. L., Berryman, V. E. J., Basford, A. R., Nodarak, L. E., Wooles, A. J., Tuna, F., Kaltsoyannis, N., Mills, D. P., Liddle, S. T. (2021). ²⁹Si NMR Spectroscopy as a Probe of s- and f-Block Metal(II)-Silanide Bond Covalency. *Journal of the American Chemical Society*, 143(26), 9813-9824. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03236>
68. Rinehart, J. D., Long, J. R. (2011). Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. In *Chemical Science* (Vol. 2, Issue 11, pp. 2078-2085). <https://doi.org/10.1039/c1sc00513h>

69. Roscher, M., Bakos, G., Benesová, M. (2020). Atomic nanogenerators in targeted alpha therapies: Curie's legacy in modern cancer management. In *Pharmaceuticals* (Vol. 13, Issue 4). MD-PI AG. <https://doi.org/10.3390/ph13040076>
70. Sadigh, B., Kutepov, A., Landa, A., S?derlind, P. (2019). Assessing relativistic effects and electron correlation in the actinide metals Th to Pu. *Applied Sciences* (Switzerland), 9(23). <https://doi.org/10.3390/app9235020>
71. Santini, P., Lémanski, R., Erd?š, P. (1999). Magnetism of actinide compounds. *Advances in Physics*, 48(5), 537-653. <https://doi.org/10.1080/000187399243419>
72. Singh, S. K., Cramer, C. J., Gagliardi, L. (2020). Correlating Electronic Structure and Magnetic Anisotropy in Actinide Complexes [An(COT)₂], AnIII/IV = U, Np, and Pu. *Inorganic Chemistry*, 59(10), 6815-6825. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00105>
73. Skripnikov, L. v., Mosyagin, N. S., Titov, A. v., Flambaum, V. v. (2020). Actinide and lanthanide molecules to search for strong CP-violation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(33), 18374-18380. <https://doi.org/10.1039/d0cp01989e>
74. Stanger, A. (2006). Nucleus-independent chemical shifts (NICS): Distance dependence and revised criteria for aromaticity and antiaromaticity. *Journal of Organic Chemistry*, 71(3), 883-893. <https://doi.org/10.1021/jo051746o>
75. Sundholm, D., Fliegl, H., Berger, R. J. F. (2016). Calculations of magnetically induced current densities: theory and applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 6(6), 639-678. <https://doi.org/10.1002/wcms.1270>
76. Suzuki, M.-T., Magnani, N., Oppeneer, P. M. (2013). Microscopic theory of the insulating electronic ground states of actinide dioxides AnO₂ (An=U, Np, Pu, Am, and Cm). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.195146>
77. Tanti, J., Lincoln, M., Kerridge, A. (2018). Decomposition of d- and f-shell contributions to uranium bonding from the quantum theory of atoms in molecules: Application to uranium and uranyl halides. *Inorganics*, 6(3). <https://doi.org/10.3390/inorganics6030088>
78. Tutson, C. D., Gorden, A. E. V. (2017). Thorium coordination: A comprehensive review based on coordination number. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 333, pp. 27-43). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.11.006>
79. van Lenthe, E., Baerends, E. J., Snijders, J. G. (1993). Relativistic regular two component Hamiltonians. *The Journal of Chemical Physics*. 99(6). 4597-4609.
80. van Lenthe, E., Baerends, E. J., Snijders, J. G. (1994). Relativistic total energy using regular approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 101(11), 9783-9792.
81. van Leusen, J., Speldrich, M., K?ogerler, P.(2019). Magnetism of actinide coordination compounds. In *Topics in Organometallic Chemistry* (Vol. 64, pp. 391-410). Springer. <https://doi.org/10.1007/341820187>
82. Vessally, E., Fereyduni, E., Kamaee, M., Moradi, S. (2011). A theoretical study of the intramolecular proton transfer and calculation of the nucleus independent chemical shift in juglone and some of its derivatives. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76(6), 879-890. <https://doi.org/10.2298/JSC100930080V>
83. Von, P., Schleyer, R., Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H., Van, N. J. R., Hommes, E. (1996). Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe
84. Wacker, J. N., Vasiliu, M., Colliard, I., Ayscue, R. L., Han, S. Y., Bertke, J. A., Nyman, M., Dixon, D. A., Knope, K. E. (2019). Monomeric and Trimeric Thorium Chlorides Isolated from Acidic Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 58(16), 10871-10882. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01238>
85. Walter, E. D., Capan, C., Casella, A. J., Carter, J. C., McNamara, B. K., Soderquist, C. Z., Sinkov, S. I., Clark, R. A., Heller, F. D., Sweet, L. E., Corbey, J. F., Cho, H. (2021a). Measurement of local magnetic fields in actinide tetrafluorides. *Journal of Chemical Physics*, 154(21). <https://doi.org/10.1063/5.0052323>
86. Wolff, S. K., Ziegler, T. (1998). Calculation of DFT-GIAO NMR shifts with the inclusion of spin-orbit coupling. *Journal of Chemical Physics*, 109(3), 895-905.
87. Wolff, S. K., Ziegler, T., van Lenthe, E., Baerends, E. J. (1999). Density functional calculations of nuclear magnetic shieldings using the zeroth-order regular approximation (ZORA) for relativistic effects: ZORA nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics*, 110(16), 7689-7698. <https://doi.org/10.1063/1.478680>
88. Yasuoka, H., Koutroulakis, G., Chudo, H., Richmond, S., Veirs, D. K., Smith, A. I., Bauer, E. D., Thompson, J. D., Jarvinen, G. D., Clark, D. L. (2012). Observation of ²³⁹Pu nuclear magnetic resonance. *Science*, 336(6083), 901-904. <https://doi.org/10.1126/science.1220801>
89. Zhang, Y., Lu, K., Liu, M., Karatchevtseva, I., Tao, Z., Wei, G. (2020). Thorium(IV) and uranium(VI) compounds of cucurbit[10]uril: From a one-dimensional nanotube to a supramolecular framework. *Dalton Transactions*, 49(2), 404-410. <https://doi.org/10.1039/c9dt04299g>