



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

Estudio teórico de la hidratación de lantánidos 3+

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
Braulio Joel Rojas Mayoral

Comité tutor:
Humberto Saint-Martín Posada
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

Remigio Cabrera Trujillo
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

Alejandro Ramírez Solís
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICAS)

México, D. F. MAYO 2015.



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.

Índice general

Lista de Figuras	III
Lista de Tablas	V
1. Introducción	1
1.1. Los lantánidos	1
1.2. La relevancia de los lantánidos	3
1.3. Antecedentes	5
1.3.1. La hidratación de iones	5
1.3.2. El mecanismo de intercambio	6
1.3.3. Estudios experimentales de la hidratación de los lantánidos	7
1.3.4. Estudios teóricos de la hidratación de los lantánidos	8
1.3.5. Observables Experimentales	11
1.4. Justificación	13
1.5. Objetivos	14
1.5.1. Objetivo general	14
1.5.2. Objetivos particulares	14
2. Metodología	17
2.1. Cálculos cuánticos en fase gaseosa	18
2.1.1. Métodos post Hartree-Fock	20
2.2. Medio polarizable continuo	24
2.3. Pseudopotenciales	27
2.4. Algoritmos genéticos	30
2.4.1. La selección	31
2.4.2. La reproducción	32
2.4.3. La mutación	33
2.4.4. La evaluación de la aptitud	34
2.5. Energías libres y energías libres de hidratación	34
3. Resultados	37
3.1. La información geométrica	38
3.1.1. Distancias promedio de los cálculos MP2/LCRECP-Stoll	39
3.1.2. Distancias promedio de los cálculos SCS/LCRECP-Stoll	39
3.1.3. Distancias promedio de los cálculos MP2-LCRECP-Stoll/PCM	39
3.1.4. Distancias promedio de los cálculos SCS/LCRECP-Stoll/PCM	40
3.1.5. Las distancias promedio para $[\text{La}(\text{III})\cdot(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ de los cálculos con la base Yang	41
3.1.6. Las distancias promedio de la serie de los lantánidos	41
3.2. El número de coordinación de la primera capa de hidratación	47
3.2.1. Análisis energético de las geometrías optimizadas a nivel MP2/LCRECP-Yang	49
3.2.2. Análisis energético de las geometrías optimizadas a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM	50

3.3. Las energías libres de hidratación	51
4. Conclusiones y perspectivas	57

Índice de figuras

3.1.	Gráfica de la variación de la distancia promedio del lantánido al oxígeno, de La a Dy con número de coordinación igual a nueve. Las cruces negras corresponden a los cálculos nivel MP2 utilizando el pseudopotencial extendido (LCRECP, Dolg <i>et al.</i> (1989)) y la base de Dolg <i>et al.</i> (1993). Los triángulos verdes boca abajo indican los cálculos a nivel MP2 utilizando el pseudopotencial extendido (LCRECP) y la base de Yang & Dolg (2005). El círculo rojo corresponde a un cálculo nivel MP2 con el pseudopotencial reducido (SCRECP, Cao & Dolg (2001)) y la base segmentada de Cao & Dolg (2002). Los triángulos azules denotan los cálculos a nivel SCS con el pseudopotencial extendido, la base de Dolg <i>et al.</i> (1993) y modelando los efectos del solvente con un PCM (Tomasi <i>et al.</i> , 2005). Las equis rojas nombran a los datos experimentales reportados por D'Angelo & Spezia (2012).	42
3.2.	Gráfica de la variación de la distancia promedio del lantánido al oxígeno de Sm a Lu con número de coordinación igual a ocho. Las cruces negras corresponde a los cálculos nivel MP2 utilizando el PP extendido (LCRECP, Dolg <i>et al.</i> (1989)) y la base de Dolg <i>et al.</i> (1993). Los triángulos verdes boca abajo corresponde a los cálculos nivel MP2 utilizando el PP extendido (LCRECP) y la base de Yang & Dolg (2005). El círculo rojo corresponde a un cálculo nivel MP2 con el PP reducido (SCRECP, Cao & Dolg (2001)) y la base segmentada de Cao & Dolg (2002). Los triángulos azules corresponden a cálculos nivel SCS con el PP extendido, la base base de Dolg <i>et al.</i> (1993) y modelando los efectos del solvente con un PCM (Tomasi <i>et al.</i> , 2005). Las equis rojas corresponden a los datos experimentales reportados por D'Angelo & Spezia (2012).	43
3.3.	Gráfica de la distancia promedio del lantánido al oxígeno, de los lantánidos Sm-Dy. Los rombos verdes son las distancias promedio para sistemas con $n = 9$ y $n = 8$ de los cálculos MP2/LCRECP-Yang. Los cuadros azules son los promedios de los cálculos SCS/LCRECP-Stoll/PCM de los sistemas con $n = 8$ y $n = 9$. Las equis rojas corresponden a los datos experimentales reportados por D'Angelo & Spezia (2012).	44
3.4.	Comparación de las distancias obtenidas de los cálculos SCS/LCRECP-Stoll/PCM y MP2/LCRECP-Stoll contra datos experimentales (D'Angelo & Spezia, 2012).	46
3.5.	Geometrías de coordinación de $[\text{Lu}(\text{III})\cdot(\text{H}_2\text{O})_n+(\text{H}_2\text{O})_m]^{3+}$, optimizadas a un nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM; para $n = 7$ (izquierda), $n = 8$ (centro) y $n = 9$ (derecha) moléculas de agua en la primera esfera de hidratación y $m = 9 - n$ en la segunda.	48
3.6.	Comparación de las energías libres de hidratación obtenidas en este trabajo contra las experimentales (Marcus, 1991).	53

Índice de cuadros

1.1.	Configuraciones electrónicas de los lantánidos.	2
1.2.	Resultados experimentales (D'Angelo & Spezia, 2012) y teóricos de la distancia promedio lantánidos-oxígeno. Los cálculos a nivel MP2 se obtuvieron por Ciupka <i>et al.</i> (2010). Los cálculos utilizando el DFT B3LYP los obtuvieron Kuta & Clark (2010). Las distancias obtenidas con CEP-31G se reportan en Buzko <i>et al.</i> (2011). El primer renglón corresponde al sistema con ocho moléculas de agua en la primera capa y el segundo renglón al sistema con nueve.	16
3.1.	Distancias promedio (Å) del La, Gd y Lu a los oxígenos con diferentes niveles de cálculo. Los datos experimentales son los reportados por D'Angelo & Spezia (2012).	40
3.2.	Valores de las distancias $r(\text{Ln-O})$, en la primera columna los valores experimentales y las dos últimas teóricos. Los primeros 5 valores corresponden a los sistemas con NC=9. Los siguientes 5 valores son el promedios de los sistemas con NC=9 y NC=8. Y los últimos 5 corresponden a los sistemas con NC=8.	45
3.3.	Cambios de energía electrónica y energía libre de Gibbs (kJ/mol) para modificaciones en la esfera de hidratación de los iones La, Gd y Lu. Las energías se calcularon en las geometrías optimizadas MP2/LCRECP-Yang.	50
3.4.	Cambios de energía electrónica y energía libre de Gibbs (kJ/mol) para modificaciones en la esfera de coordinación de los iones La, Gd y Lu. Las energías se calcularon en las geometrías optimizadas a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM.	51
3.5.	Comparación entre las energías libres de hidratación (kJ/mol) calculadas en este trabajo y los valores experimentales. La primera columna presenta el sistema estudiado, la segunda la energía libre calculada en este trabajo, la tercera los datos experimentales y la cuarta el error porcentual respecto al valor experimental.	52
3.6.	Valores promedio de las magnitudes del momento dipolar eléctrico de las moléculas de agua ($\langle\mu\rangle/D$), y las cargas de Mulliken del ion (q_{Ln}/e) y las cargas de Mulliken promedio del oxígeno (q_{O}/e) y del hidrógeno (q_{H}/e) y las energías de interacción se presentan en kJ/mol . Todas las geometrías fueron optimizadas a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM.	55

Resumen

Los quince elementos que van desde el lantano hasta el lutecio se conocen como lantánidos (Ln) y se caracterizan por la ocupación gradual del subnivel $4f$. El interés por los Ln creció en las últimas cinco décadas en diferentes ramas de la ciencia y la tecnología. En particular, los estudios de la hidratación de los iones Ln(III) han aumentado, pero la interpretación de los datos experimentales aún necesita de modelos teóricos que informen de las características básicas de la estructura de hidratación. Al no contar con una metodología *ab initio* consistente en cada uno de los cálculos acerca de la hidratación de los Ln(III), el objetivo del presente trabajo es proporcionar una metodología con la que se obtenga una imagen molecular confiable de la hidratación de los Ln(III). Para lograr lo anterior se hizo un conjunto de cálculos cuánticos utilizando dos pseudopotenciales distintos, tres bases distintas, dos métodos de correlación electrónica diferentes y dos fases del sistema (gaseosa y líquida). Se lograron obtener resultados teóricos que concuerdan con los valores experimentales a partir de una metodología de cálculo consistente. Además, se identificaron los efectos que tuvieron los distintos tipos de cálculo en los resultados teóricos. Para lograr lo anterior, fue necesario el desarrollo e implementación de un algoritmo genético en la búsqueda de las geometrías de hidratación de menor energía.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Los lantánidos

Los quince elementos que van desde el lantano (número atómico 58) hasta el lutecio (número atómico 71) se conocen como lantánidos (Ln). Los minerales formados por lantánidos se empezaron a analizar a mediados del siglo XIX (Asimov, 2010). El químico finlandés Johan Gadolin descubrió un nuevo óxido metálico (o *tierra*) en un mineral obtenido de la cantera de Ytterby, cerca de Estocolmo, Suecia en 1794. Como la nueva tierra era mucho menos común que otras como la sílice, caliza y magnesia, se le dio el nombre de *tierra rara*. Quince años después se obtuvo el elemento iterbio (Yb). El químico sueco Carl Gustav Mosander descubrió las tierras raras lantano (La), erbio (Er), terbio (Tb) y didimio¹. Lecoq de Boisbaudran descubrió el samario (Sm), en 1879, y el disprosio (Dy) en 1886. En 1878, Cleve descubrió otros dos lantánidos: holmio (Ho) y tulio (Tm). Hacia 1907, cuando el químico francés Georges Urbain descubrió la tierra rara lutecio (Lu), ya se habían descubiertos otros tres lantánidos: cerio (Ce), europio (Eu) y gadolinio (Gd); faltaba únicamente el prometio (Pm) por descubrir.

¹Cuarenta años después, en 1885, el químico austriaco Carl Auer encontró que el didimio era una mezcla de dos elementos, praseodimio (Pr) y neodimio (Nd).

Los lantánidos se caracterizan por la ocupación gradual del subnivel $4f$. Las energías relativas de los orbitales nd y $(n - 1)f$ son muy similares y sensibles a la ocupación de dichos orbitales, por lo cual, la configuración electrónica de los átomos neutros presenta ciertas irregularidades. En las configuraciones de los átomos de La, Ce y Gd se coloca un electrón en el orbital $5d$ sin haber llenado la capa $4f$, tal como sugiere el diagrama de Moeller (principio de Aufbau). La tabla 1.1 muestra las configuraciones electrónicas de todos los elementos de la serie de los lantánidos.

Tabla 1.1: Configuraciones electrónicas de los lantánidos.

Ln	Gas Noble	Subconfiguración
La	[Xe]	$5d^1 6s^2$
Ce	[Xe]	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	[Xe]	$4f^3 6s^2$
Nd	[Xe]	$4f^4 6s^2$
Pm	[Xe]	$4f^5 6s^2$
Sm	[Xe]	$4f^6 6s^2$
Eu	[Xe]	$4f^7 6s^2$
Gd	[Xe]	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	[Xe]	$4f^9 6s^2$
Dy	[Xe]	$4f^{10} 6s^2$
Ho	[Xe]	$4f^{11} 6s^2$
Er	[Xe]	$4f^{12} 6s^2$
Tm	[Xe]	$4f^{13} 6s^2$
Yb	[Xe]	$4f^{14} 6s^2$
Lu	[Xe]	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

Desde el punto de vista químico, los elementos de las tierras raras son usualmente trivalentes y menos frecuentemente bivalentes o tetravalentes. Tanto Eu^{2+} e Yb^{2+} son las especies con carga +2 más estables. Estos iones están estabilizados por las configuraciones

$4f^7$ y $4f^{14}$ que gozan de especial estabilidad de los subniveles semillenos y llenos, respectivamente (provenientes de la energía de intercambio). Otros lantánidos forman compuestos Ln(II), los cuales son estables como sólidos y hay pruebas de que es posible hacer que todos los lantánidos formen cationes divalentes estables en una red cristalina que los contenga (Huheey, 1981). Los estados de oxidación superiores son poco frecuentes en los lantánidos. El Ce forma una especie estable +4, la cual es un agente oxidante muy fuerte en solución acuosa aunque la reacción con el agua es lo suficientemente lenta como para permitir su existencia (Huheey, 1981). El Tb también presenta un estado de oxidación +4 estable. En general, las subconfiguraciones correspondientes a los diferentes iones trivalentes de los lantánidos son $4f^n$ ($n = 0 - 14$ para La-Lu), para los iones divalentes son $4f^{n+1}$ ($n = 0 - 13$, para La-Yb) o $4f^{n-1}$ ($n = 1 - 14$ para Ce-Lu) para los iones tetravalentes.

1.2. La relevancia de los lantánidos

El interés por los lantánidos creció en las últimas cinco décadas en diferentes ramas de la ciencia y la tecnología (Kuta & Clark, 2010). Algunos ejemplos de usos de los lantánidos son como agentes de contraste en imágenes por resonancia magnética y en la creación de nuevos reactivos biomédicos para probar “rutas” metabólicas (Ciupka *et al.*, 2010); en el desarrollo de sólidos magneto-óptico y cerámicas; en la industria para activar la catálisis de la polimerización de olefinas (Jeske *et al.*, 1985), entre otros. La industria de automóviles híbridos requiere grandes cantidades de lantánidos en la fabricación de los motores eléctricos (Nd, Tb y Dy) y en las baterías de los automóviles (La) así como en el manejo de ventanas y asientos eléctricos. Una aleación de lantánidos se utiliza en la creación de imanes de alta resistencia para la industria de electrónicos que producen sonidos o que tienen pequeños motores dentro. Incluso este interés tecnológico ha provocado problemas políticos: recientemente, Estados Unidos, la Unión Europea y Japón presentaron una de-

nuncia contra China por las limitaciones en el suministro de lantánidos, pues elevaría los costos de producción de éstos (Chapple, 2012, 16 de marzo).

Por otra parte, el interés en los lantánidos también ha surgido desde un punto de vista ecológico (Kuta & Clark, 2010). El uso de energía nuclear provocó el estudio de los lantánidos, ya que éstos son parte de los productos de fisión en el ciclo de combustión. La química del proceso de separación lantánidos-actínidos tiene relevancia porque éstos son productos en la basura nuclear. Como el estado de oxidación termodinámicamente más estable de los lantánidos en solución acuosa es III (Bünzli, 2006), es necesario hacer estudios teóricos de la hidratación de lantánidos trivalentes para mejorar el entendimiento del proceso de separación lantánido-actínido. Además de lo antes mencionado, la investigación de la hidratación de lantánidos puede ayudar a desarrollar una metodología teórica “confiable” para el estudio de los actínidos. Esto se basa en el supuesto de que los actínidos y lantánidos pueden tener un tratamiento similar por ser series de elementos que van llenando una capa electrónica interna f de electrones, $4f$ en el caso de los lantánidos y $5f$ los actínidos (Ciupka *et al.*, 2010). El interés en desarrollar dicha metodología surge por la falta de datos experimentales debida a la radiactividad de los actínidos.

Las mejoras en las técnicas experimentales y el desarrollo de modelos teóricos más sofisticados y realizables permitieron un creciente número de estudios en los últimos diez años para obtener un mejor entendimiento de las propiedades de hidratación de iones de los lantánidos (D'Angelo & Spezia, 2012). Las discrepancias entre los datos experimentales y los teóricos son otro motivo para llevar a cabo una cuidadosa investigación de las propiedades termodinámicas y de las estructuras geométricas de la hidratación de toda la serie de estos elementos.

1.3. Antecedentes

1.3.1. La hidratación de iones

La hidratación iónica es uno de los temas más atractivos de la química, especialmente para aquellos interesados en reacciones en solución acuosa. En los estudios de hidratación iónica se pueden determinar: los números de hidratación de los iones, las tasas de intercambio de moléculas de aguas coordinadas alrededor de un ion y las energías de interacción entre iones y moléculas de agua (Ohtaki, 1993). El concepto de iones hidratados depende de los métodos de observación y se puede clasificar la estructura dependiendo de los tres métodos de investigación: i) de estructuras estáticas, ii) de propiedades dinámicas de las moléculas coordinadas, y iii) de consideraciones energéticas.

Con algunas consideraciones de la energía cinética, se puede discriminar entre moléculas de agua combinadas fuertemente con iones y la simple interacción de moléculas y iones cercanos. Las investigaciones espectroscópicas (p. ej., medidas de frecuencias Raman y espectroscopias IR) y los estudios termodinámicos en la hidratación de iones proporcionan información de moléculas de agua fuertemente coordinadas a los iones.

Los métodos de dispersión pueden clasificarse en dos tipos: uno basado en la medición de las intensidades de electrones, fotones y neutrones elásticamente dispersados por átomos, y el otro fundamentado en la dispersión inelástica de neutrones. Algunos de estos métodos son difracción de rayos X, de neutrones, de electrones, de rayos X en ángulos pequeños, y de neutrones en ángulos pequeños y la dispersión cuasi-elástica de neutrones. Los resultados obtenidos por los métodos de difracción de neutrones y de rayos X se incluyen en la categoría de la estructura estática, en la cual las estructuras propuestas son promedios en el tiempo y el espacio de las interacciones del ion-agua.

Varios métodos espectroscópicos se utilizan en el estudio de hidratación iónica. Entre ellos están la estructura fina por absorción extendida de rayos X (EXAFS) y la estructura

cercana al borde por absorción de rayos X (XANES), ambos métodos están conectados a la absorción de rayos X por átomos los cuales son afectados por sus estructuras ambientales. También se cuenta con la espectroscopia por resonancia nuclear magnética (NMR), que es muy útil para determinar las estructuras estáticas y dinámicas de iones hidratados. También las espectroscopias Mössbauer, Infrarroja, Raman y Raleigh-Brillouin se agrupan en los métodos espectroscópicos. Los resultados obtenidos mediante medidas de NMR son el caso típico de estructuras propuestas con base en las propiedades dinámicas de las moléculas de agua coordinadas.

Las simulaciones por computadora son descripciones teóricas para obtener información de la estructura y la dinámica de las moléculas, tanto en fase condensada como en fase gaseosa. Las simulaciones pueden ser clasificadas en tres categorías: i) dinámica molecular (MD), ii) simulaciones Monte Carlo (MC) y cálculos de mecánica molecular (MM). La primera de ellas puede describir la estructura y las propiedades dinámicas de un sistema, ya que en las dinámicas moleculares existe el tratamiento del tiempo, mientras que en las otras dos no hay dependencia en el tiempo de los parámetros durante el desarrollo de los cálculos, por lo que sólo dan información estructural o energética.

1.3.2. El mecanismo de intercambio

Helm & Merbach (2005) dividen las reacciones de sustitución del ligando, es decir, el intercambio de una molécula de agua entre la primera y la segunda esfera de hidratación, en tres categorías para poder clasificarlas: i) asociativa (**A**), donde una molécula de la segunda esfera de hidratación se coordina antes de liberarse la molécula de la primera y la estructura es detectable; ii) disociativa (**D**), donde primero se pierde una molécula de agua en la primera esfera de hidratación y la estructura es detectable y después se coordina una molécula de la segunda esfera; y iii) de intercambio (**I**), donde no hay estructura intermedia detectable (Helm & Merbach, 2005).

Como ya se mencionó las capas externas de los lantánidos son muy similares entre los elementos de la serie y la capa interna 4f es la que presenta mayor diferencia entre los lantánidos, características que se acentúan más en los iones triplemente cargados y que, para fines del presente trabajo, tienen especial relevancia. La primera característica provoca que los quince iones trivalentes de los lantánidos representen una serie de iones metálicos químicamente similares. Por otro lado, el llenado de los orbitales 4f, desde La^{3+} hasta Lu^{3+} es acompañado por una reducción del radio atómico.

El cambio en el número de coordinación, de nueve para los lantánidos ligeros a ocho para los pesados, es un efecto de la contracción de los lantánidos y tiene consecuencias importantes en el intercambio cinético de agua de la primera esfera de hidratación de los iones de los lantánidos y el bulto de la solución. Las coordinaciones de ocho y nueve de los Ln^{3+} en solución acuosa adoptan las geometrías antiprisma cuadrado (SQA, por sus siglas en inglés) y el prisma triangular de tres capas (TCTP, por sus siglas en inglés), respectivamente. La geometría de la primera esfera de hidratación es determinada principalmente por la atracción electrostática de los iones fuertemente cargados en un solvente de moléculas polares y por la repulsión electrostática y estérica entre las moléculas del solvente.

1.3.3. Estudios experimentales de la hidratación de los lantánidos

Se han empleado varios métodos espectroscópicos en el estudio de la hidratación iónica (p. ej. Ohtaki, 1993, y los trabajos ahí citados). La espectroscopia por absorción de rayos X (XAS, por sus siglas en inglés) ha permitido determinar con alta precisión las características de la estructura de hidratación (D'Angelo & Spezia, 2012). En particular, la obtención de la estructura fina por absorción extendida de rayos X (EXAFS, por sus siglas en inglés) tiene una gran ventaja sobre los métodos usuales de difracción de rayos X debido a su alta selectividad del elemento central, el átomo absorbente (Ohtaki, 1993). Sin

embargo, para determinar la información estructural, a partir de los datos experimentales de EXAFS, es necesario el uso de un modelo en simulaciones de dinámica molecular (D'Angelo *et al.*, 2011).

D'Angelo *et al.* (2011) desarrollaron y aplicaron en la investigación de soluciones acuosas de lantánidos, un método para analizar el espectro EXAFS de sistemas líquidos. Dicho método consistió en el ajuste de las funciones de distribución radial, $g(r)$, obtenidas de simulaciones de dinámica molecular. Esta metodología combinada permite la prueba y validación de las funciones de distribución radial obtenidas de la simulación y, consecuentemente, la confiabilidad del esquema teórico usado en la simulación con base en los datos experimentales EXAFS (D'Angelo & Spezia, 2012). Los datos experimentales reportados por D'Angelo *et al.* (2011) son los datos que se utilizan como referencia en el presente trabajo.

1.3.4. Estudios teóricos de la hidratación de los lantánidos

El estudio teórico de la hidratación de Ln(III) tiene algunos problemas provocados, por ejemplo, por el gran número de orbitales y electrones presentes en estos iones, y la importancia de los efectos de correlación y relativistas que están presentes en los lantánidos. Los campos de fuerza son un punto de partida en la predicción de propiedades moleculares, cuyos parámetros pueden ser ajustados a cálculos *ab initio* de alta calidad. Para mejorar la precisión de los modelos en la reproducción de los datos experimentales puede ser necesario cambiar las formas funcionales del potencial por unas que sean más fieles a la descripción molecular, o contar con una mayor calidad de los datos *ab initio*. Por lo anterior, el estudio de la hidratación de lantánidos con diferentes niveles de cálculo *ab initio* dará información de la metodología necesaria para obtener los datos a los que se ajustarán los parámetros de los modelos utilizados en simulaciones moleculares (Cundari & Stevens, 1993; Hernández-Cobos *et al.*, 2005; Sadus, 2002).

Las energías orbitales de los cálculos de todos los electrones Hartree Fock sugieren que los orbitales $4f$ estén en el espacio de valencia, sin embargo su extensión espacial sugiere que ellos pueden ser agregados a la capa interna (Dolg *et al.*, 1989). Por ejemplo, los valores promedio de la posición, $\langle r \rangle$ de los orbitales $4f$, para el átomo Ce y su ion Ce^+ , se modifican en menos de un 1% para diferentes configuraciones de valencia. Aunque los orbitales $4f$ forman una capa abierta, éstos tienen un comportamiento como si estuvieran en la capa interna y los orbitales $5d$ y $6s$ como de valencia, pues son responsables del comportamiento químico de los lantánidos. Los orbitales $4f$ casi no participan en los enlaces químicos de los componentes de las tierras raras, este comportamiento se acentúa en los últimos elementos de la serie de los lantánidos. Este comportamiento fue aprovechado por Dolg *et al.* (1989) para proponer pseudopotenciales que permitieran cálculos cuánticos más rápidos en los que participan los lantánidos.

Desde un punto de vista teórico, dos factores contribuyeron al entendimiento de las propiedades de hidratación de los Ln^{3+} : i) la mejora de pseudopotenciales (PP) y de la teoría del funcional de la densidad, en la química cuántica, y ii) el desarrollo de una nueva generación de campos de fuerzas (force fields), incluyendo polarizabilidad, en simulaciones de dinámica molecular, para proporcionar resultados en acuerdo con los datos experimentales (D'Angelo & Spezia, 2012).

Recientemente D'Angelo & Spezia (2012) publicaron una revisión de las investigaciones de la hidratación de lantánidos. Entre los trabajos teóricos citados por ellos, los trabajos de Villa *et al.* (2009), Ciupka *et al.* (2010) y Kuta & Clark (2010) son los que nos interesan discutir ya que utilizan metodologías distintas y los resultados, accesibles con dichas metodologías, son los más cercanos a los datos experimentales.

Villa *et al.* hacen un estudio de la estructura y la dinámica de la hidratación de tres lantánidos trivalentes (Nd, Gd e Yb) mediante dinámica molecular. Los potenciales modelos que utilizaron son flexibles y polarizables (Saint-Martin *et al.*, 2000), ajustados exclusiva-

mente a datos *ab initio*. Los autores hicieron los cálculos cuánticos a nivel MP2 y utilizaron el pseudopotencial largo con la correspondiente base (Dolg *et al.*, 1989) para los lantánidos y la base aug-cc-pVDZ para las moléculas de agua (T. H. Dunning, 1989). Los números de coordinación predichos están en acuerdo con los datos experimentales y las constantes de las tasas de intercambio son las mejores reportadas en el trabajo de D'Angelo & Spezia (2012). Sin embargo las distancias promedio del lantánido a las moléculas de agua fueron aproximadamente 0.1 Å mayores a las distancias experimentales.

Kuta & Clark (2010) hicieron cálculos cuánticos a nivel DFT/B3LYP utilizando el pseudopotencial de Stuttgart pseudorelativista con 28 electrones en la capa interna (pseudopotencial corto, Cao & Dolg, 2001) y las bases segmentadas (Cao & Dolg, 2002). Encontraron que la distancia promedio lantánido-oxígeno, tanto para los sistemas con coordinación ocho como los de nueve, disminuye cuadráticamente, como debería esperarse de acuerdo con la contracción de los lantánidos. Las distancias que reportaron fueron sistemáticamente mayores (~ 0.05 Å) a las experimentales, con sólo una esfera de hidratación. Además, cuando agregaron la segunda esfera de hidratación de manera explícita lograron una contracción de la longitud promedio del lantánido a los oxígenos (de 0.02-0.07 Å) mejorando los resultados, dando valores mucho más cercanos a los experimentales.

Por su lado, Ciupka *et al.* (2010) utilizaron en los cálculos un PP que incluye la capa f, el pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989), y la base extendida para los electrones de valencia de los iones de lantánidos (Yang & Dolg, 2005), y para las moléculas de agua utilizaron la base aug-cc-pVDZ (T. H. Dunning, 1989). Para obtener el número de coordinación experimental, los autores calcularon las energías de los sistemas optimizados a nivel MP2 con el PP, las bases mencionadas para los lantánidos con la base aug-cc-pVTZ para las moléculas de agua a un nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003), además de agregar un modelo de medio continuo polarizable (PCM). Las distancias que ellos obtuvieron son las más cercanas a los datos experimentales reportados por D'Angelo (D'Angelo & Spezia,

2012).

Tanto en el trabajo de Kuta como el de Ciupka se concluye que es necesaria la segunda capa de hidratación para obtener las estructuras de hidratación correctas. Además, Ciupka muestra que no es posible obtener el número de coordinación correcto usando DFT, que agregar explícitamente la segunda capa de hidratación a un nivel SCS-MP2 no es realizable computacionalmente hablando y, finalmente, que la inclusión de los efectos de bulto mediante un modelo de medio polarizable continuo en un cálculo de optimización es extremadamente difícil debido a los problemas de convergencia y la gran cantidad de puntos de sillas.

1.3.5. Observables Experimentales

Experimentalmente, la investigación de la solvatación no es una tarea trivial porque la química de coordinación de los lantánidos muestra una gran diversidad estructural. Esto debido a la ausencia del efecto de un campo de fuerza intenso y la presencia de un rápido intercambio cinético. Lo anterior resulta en pequeñas distancias energéticas entre diferentes arreglos geométricos y números de coordinación. Una de las características confiables de la química de coordinación de los lantánidos es el decremento del radio iónico de los lantánidos trivalentes o de la distancia interatómica lantánido-ligando con el incremento del número atómico, la llamada *contracción de los lantánidos* (Shrama *et al.*, 2013).

El tamaño, la estructura y la dinámica de las esferas de hidratación alrededor de los iones son los factores más fundamentales para determinar sus propiedades químicas y físicas en solución acuosa (Shrama *et al.*, 2013). El conocimiento de las características básicas de la estructura de hidratación, es decir, las distancias Ln-OH₂ y el número de coordinación, es obligado para interpretar los experimentos (D'Angelo & Spezia, 2012). Los datos experimentales de las distancias promedio Ln-OH₂ reportadas en el trabajo

de D'Angelo & Spezia (2012) y los valores teóricos más cercanos a los experimentales se presentan en la tabla 1.2. Los datos experimentales para el Pm no son reportados por D'Angelo & Spezia (2012). Kuta & Clark (2010) no pudieron alcanzar los mínimos para los sistemas Dy y Ho con ocho moléculas de agua. En el trabajo de Buzko *et al.* (2011) sólo se reporta el estudio de sistemas con nueve moléculas de agua para el grupo cérico (Ce-Gd).

La ruptura del Gd, propuesta cerca de medio siglo atrás por Spedding & Pikal (1966), sugería un cambio repentino en el número de coordinación (n) que ocurría en este elemento. Esta suposición se basaba en el cambio de algunas propiedades tales como el volumen parcial molar, la capacidad calorífica y la entropía molar que ocurrían cerca Sm, Eu y Gd, cambios considerados debidos a la capa 4f semillena del Gd(III) (Spedding & Jones, 1966). Desde finales del siglo pasado los datos experimentales mostraban un cambio lento en n , por ejemplo, Habenschuss & Spedding (1980) encontraron $n = 9$ para los lantánidos ligeros (La-Nd), $n = 8$ para los pesados (Tb-Lu) y un promedio entre $n = 8$ y $n = 9$ para Nd-Tb. Persson *et al.* (2008) reportan datos experimentales de EXAFS con los que concluyen que no existe la ruptura del Gd y proponen un número de coordinación de $n = 9$ desde La hasta Nd, $n = 8.91$ para Sm-Dy, 8.91 para Ho, 8.96 para Er, 8.8 para Tm, 8.7 para Yb, y 8.4 para Lu. En otro trabajo, Djanashvili *et al.* (2008) concluyen, a partir de experimentos NMR, que hay dos conjuntos de lantánidos con distintos números de coordinación, el primero desde Ce hasta Sm con $n = 9$ y el segundo desde Eu-Yb con $n = 8$. D'Angelo *et al.* (2011) corrigieron los números de coordinación reportados por Persson *et al.* (2008). Esto lo lograron con un conjunto nuevo de valores para los radios iónicos, obtuvieron $n = 9.1$ para el La, $n = 9.0$ para Ce-Dy, $n = 8.9$ para Ho y Er, $n = 8.8$ para Tm, $n = 8.7$ para Yb y $n = 8.2$ para Lu. Dichos autores utilizaron un modelo teórico para el análisis de los datos, con el cual ya se habían obtenido números de coordinación distintos: $n = 9.02$ para el La, $n = 9.0$ del Ce-Sm y un cambio progresivo desde $n = 8.9$

hasta $n = 8.01$ para Eu-Lu (Duvail *et al.*, 2009).

Por todo lo anterior se considera necesario contar con una metodología teórica consistente, que con un mismo nivel de cálculo y sin necesidad de correcciones posteriores se puedan obtener las geometrías de hidratación, las energías libres de hidratación y que cuente con criterio para determinar el número de coordinación de la primera esfera de hidratación, es decir, que proporcione una imagen molecular confiable.

1.4. Justificación

La intención original del presente trabajo era mejorar los resultados obtenidas por Villa *et al.* (2009) y completar el estudio de toda la serie lantánidos. Para ello, se realizaron nuevos cálculos modificando los parámetros de los potenciales modelos, haciendo el ajuste al límite de base completa, pero en ninguno de los resultados se logró llegar al número de coordinación experimental, por lo que se decidió mejorar los cálculos cuánticos. Tomando en cuenta que las metodologías en los cálculos cuánticos no son claras (Kuta & Clark, 2010) ni consistentes (Ciupka *et al.*, 2010) en diferentes procesos del cálculo, se decidió proponer una metodología consistente que predijera los resultados experimentales de interés: el número de coordinación, las distancias promedio de los lantánidos a los átomos de oxígeno y las energías libres de hidratación.

La metodología propuesta del presente trabajo es la utilización de algoritmos genéticos para resolver los problemas de convergencia en la utilización de PCM en las optimizaciones de sistemas cuánticos. Los *algoritmos genéticos* (AG) son métodos de optimización, los cuales no incluyen los cálculos de las derivadas y están basados en el proceso de evolución darwiniano (Herrera, 2009). Los AG se usan exitosamente en muchas áreas de la ciencia y la tecnología cuando se necesita encontrar el óptimo global para funciones complejas y de muchos parámetros. Los AG ya mostraron ser una técnica efectiva en la búsqueda de

mínimos globales en sistemas químicos, por ejemplo el trabajo de Alexandrova & Boldyrev (2005) y los trabajos ahí citados.

Los datos teóricos que se obtienen en el presente trabajo son las distancias promedio de las moléculas de agua al ion, el número de coordinación de la primera esfera de hidratación y la energía libre de hidratación, con la intención de validar la metodología de cálculo propuesta y poder proporcionar información teórica en aquellos casos en los cuales la información experimental no sea tan confiable, abundante o existente.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

El desarrollo de la presente investigación de tesis, tiene como objetivo principal responder a la pregunta:

¿Es posible obtener una metodología uniforme que prediga las energías de hidratación y las estructuras hidratadas de lantánidos?

1.5.2. Objetivos particulares

Para lograr el objetivo general, se pretende dar solución a las siguientes interrogantes:

- ¿Cuáles son los efectos del medio polarizable en las energías de hidratación y las estructuras de hidratación?
- ¿Cuál es la diferencia en los resultados obtenidos con los métodos de correlación electrónica MP2 y SCS-MP2 en la hidratación de lantánidos?
- ¿Son necesarios los efectos de la capa 4f para un mejor entendimiento de la hidratación de lantánidos?

- ¿Cómo cambia la predicción del número de coordinación con distintos métodos de cálculos?

Tabla 1.2: Resultados experimentales (D'Angelo & Spezia, 2012) y teóricos de la distancia promedio lantánidos-oxígeno. Los cálculos a nivel MP2 se obtuvieron por Ciupka *et al.* (2010). Los cálculos utilizando el DFT B3LYP los obtuvieron Kuta & Clark (2010). Las distancias obtenidas con CEP-31G se reportan en Buzko *et al.* (2011). El primer renglón corresponde al sistema con ocho moléculas de agua en la primera capa y el segundo renglón al sistema con nueve.

Ln	MP2	B3LYP	CEP-31G	EXAFS
La ^{III}	2.561	2.58		2.600
	2.591	2.62		
Ce ^{III}	2.540	2.55		2.570
	2.571	2.59	2.564	
Pr ^{III}	2.520	2.53		2.550
	2.551	2.57	2.549	
Nd ^{III}	2.503	2.51		2.525
	2.535	2.55	2.530	
Pm ^{III}	2.486	2.50		
	2.518	2.54	2.520	
Sm ^{III}	2.470	2.48		2.490
	2.503	2.52	2.503	
Eu ^{III}	2.455	2.47		2.470
	2.488	2.51	2.496	
Gd ^{III}	2.441	2.45		2.455
	2.475	2.50	2.480	
Tb ^{III}	2.427	2.45		2.440
	2.462	2.50		
Dy ^{III}	2.414	2.43		2.425
	2.449			
Ho ^{III}	2.401	2.41		2.405
	2.436			
Er ^{III}	2.389	2.40		2.390
	2.424	2.45		
Tm ^{III}	2.378	2.39		2.375
	2.413	2.44		
Yb ^{III}	2.366	2.38		2.360
	2.402	2.43		
Lu ^{III}	2.359	2.37		2.345
	2.395	2.42		

Capítulo 2

Metodología

Los problemas que surgen cuando la hidratación de Ln^{3+} se aborda computacionalmente se deben al gran número de electrones involucrados, a la importancia de los efectos relativistas y a la capa f abierta de los lantánidos. La mayoría de las investigaciones teóricas a nivel cuántico referentes a este tema usan pseudopotenciales (PP) y teoría del funcional de la densidad, de esta manera resuelven los problemas mencionados (Ciupka *et al.*, 2010). Las distancias Ln(III)-O teóricas son mayores a las experimentales cuando los cálculos se hacen utilizando PP y teoría del funcional de la densidad (DFT) como se muestra en el artículo de Kuta & Clark (2010) y los trabajos citados por D'Angelo & Spezia (2012). Como se mencionó en el capítulo 1, según Kuta & Clark (2010) la ausencia de los efectos de bulo al sólo considerar explícitamente las aguas de la primera capa de hidratación puede ser responsable de que se obtengan distancias teóricas mayores a las experimentales. Esta explicación es sustentada en el hecho de encontrar una contracción en las distancias promedio al agregar las moléculas de agua de la segunda capa. Los cálculos DFT son lo suficientemente asequibles como para permitir los cálculos de la hidratación incluyendo moléculas de la segunda esfera de hidratación. Sin embargo, este procedimiento tiene la desventaja de presentar múltiples mínimos.

En este capítulo se describe la metodología seguida durante el desarrollo del presente trabajo, la cual consistió básicamente en: i) se calcularon las geometrías de hidratación de lantánidos en fase gaseosa, usando dos distintos PP a nivel MP2, mediante el software comercial Gaussian 09; ii) con el PP reducido, poner a prueba dos bases distintas a nivel MP2 (mediante Gaussian 09) y SCS (mediante el método de optimización de algoritmos genéticos, AG), iii) repetir los cálculos con el PP reducido pero considerando los efectos del solvente mediante un medio polarizable continuo (IEFPCM, mediante AG); iv) calcular las estabilidades relativas de las geometrías obtenidas para proporcionar información acerca del número de coordinación; y finalmente, v) se calcular las energías libres de hidratación para compararlas con los datos experimentales. Todos los cálculos se llevaron a cabo con nueve moléculas de agua distribuidas entre la primera y la segunda esfera de hidratación.

2.1. Cálculos cuánticos en fase gaseosa

En cálculos de química cuántica se considera un hamiltoniano general \hat{H} para los n electrones y los N núcleos del sistema que se estudiará, en ausencia de campos externos, esto es

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}(i) + \sum_{i<j}^n \hat{g}(i, j) + \sum_{\lambda<\mu}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{r_{\lambda\mu}}. \quad (2.1)$$

Los índices i y j en la ec. (2.1) denotan electrones, mientras λ y μ indican a los núcleos. Z_λ es la carga del núcleo λ -ésimo. Los operadores de una y dos partículas, \hat{h} y \hat{g} , pueden ser de una forma relativista, cuasirelativista o no relativista. Para una descripción más detalla se puede revisar el artículo de Pyykkö (1988).

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2.2), aun bajo la suposición de la aproximación Born-Oppenheimer, es sólo realizable para sistemas de un electrón

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (2.2)$$

Una gran parte de la química cuántica consiste en el desarrollo de métodos para la aproximación, aunque suficientemente precisa, de soluciones de la ecuación (2.2). Las dos principales estrategias desarrolladas durante al menos las últimas nueve décadas son la teoría basada en funciones de onda (WFT) y teoría del funcional de la densidad (DFT).

La descripción Hartree-Fock es el método central de la teoría *ab initio* WFT; la información de aquí se presenta puede ser encontrada en libros como Levine (2001) o Szabo & Ostlund (1996). La función de onda de muchos electrones más simple es utilizada, en la cual los electrones obedecen el principio de antisimetría de Pauli y la indistinguibilidad como partículas elementales. El determinante de Slater para un sistema de n electrones (de capa cerrada) es una combinación lineal antisimetrizada del producto de n funciones de un electrón, esto es, espín-orbitales ortonormales $|\varphi\rangle$

$$|\Phi_{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} ||\varphi_1(1)\rangle|\varphi_2(2)\rangle \cdots |\varphi_n(n)\rangle|. \quad (2.3)$$

La esencia del método Hartree-Fock es imaginar que un electrón dado se mueve en el campo producido por una nube de electrones más que en el campo instantáneo de los electrones. En otras palabras, la posición momentánea de los electrones es remplazada por la posición promedio, cuando la correlación instantánea sobre el electrón dado es calculada. La interacción obtenida es la misma que se obtendría de una distribución de interacciones electrostáticas cuya densidad en cualquier región es proporcional a la fracción total del tiempo de las cargas responsables en esa región particular. La gran ventaja del método de Hartree-Fock es que reduce el problema de n cuerpos a n problemas de un cuerpo, ya que el proceso de promediar hace que el potencial en una campo promedio sea independiente de la posición de las partículas independientes. Es claro que, en consecuencia, no se considera el hecho de que dos electrones están raramente juntos debido a la gran repulsión entre ellos.

La función de onda HF no satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

(2.2); sin embargo, mapea aproximadamente el problema insoluble de muchos electrones a los problemas de un electrón en una distribución de cargas efectiva. Esto es, la ecuación (canónica) de Fock para los espín-orbitales $|\varphi\rangle$ y sus energías orbitales ε

$$\hat{F}|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle. \quad (2.4)$$

En la ec. (\hat{F}) denota al operador de Fock, es decir, el hamiltoniano efectivo de un electrón tomando en cuenta las interacciones (promedio) de un electrón descrito por el espín-orbital $|\varphi\rangle$, con el núcleo y todos los otros electrones en el sistema. Ya que el operador de Fock \hat{F} depende de sus eigenfunciones $|\varphi\rangle$, la ecuación de Fock (2.4) tiene que ser resuelta iterativamente mediante un procedimiento de campo autoconsistente (SCF).

La diferencia entre la energía límite HF E_{HF} y la energía exacta E en la ecuación (2.2) es la llamada energía de correlación. Ésta es debida a la interacción instantánea de los electrones, la cual sólo es tratada en promedio en el formalismo HF. Usualmente es impracticable el uso de una base de una o varias partículas, así que una de las principales tareas de la química cuántica computacional es la selección de hamiltonianos accesibles y la combinación óptima de bases de una y varias partículas. Así, la elección de hamiltonianos impone algunas limitaciones prácticas debido al esfuerzo computacional requerido.

No siempre un hamiltoniano teóricamente mejor fundamentado permitirá los cálculos prácticos para la descripción de los resultados experimentales. Típicamente un apropiado compromiso con un hamiltoniano menos riguroso y la posibilidad de usar bases más extendidas de uno y varios electrones da una mejor representación.

2.1.1. Métodos post Hartree-Fock

Los cálculos confiables de las energías electrónicas de moléculas requieren un tratamiento preciso de los efectos de muchas partículas. El día de hoy, los químicos tienen una

amplia diversidad de técnicas con diferentes costos y precisiones a su disposición, la cual no sólo es usada para los cálculos de las energías absolutas sino también relativas y otras propiedades de las moléculas (Grimme, 2003).

En el presente trabajo, la energía de correlación fue tratada con dos métodos diferentes: teoría de perturbación de varios cuerpos de Møller-Plesset (MP2) y el método empírico original de los componentes de espín escalados (SCS).

MP2

Antes del uso masivo de la teoría del funcional de la densidad, en los años ochentas y noventas del siglo pasado, la teoría de perturbación de segundo orden de Møller-Plesset (MP2) era el único método de estructura electrónica practicable para sistemas grandes que incluyera los efectos de correlación electrónica de una manera razonable (Grimme *et al.*, 2012).

MP2 es un método basado en la teoría de perturbación, cuya finalidad es dar un tratamiento a sistemas de n electrones donde la solución Hartree-Fock aparece como la aproximación de orden cero. La expresión para la corrección a segundo orden para la energía se simplifica de gran manera gracias a las propiedades especiales de la solución de orden cero (Møller & Plesset, 1934). La corrección a segundo orden de la energía es

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{|\langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle - \langle ab|r_{12}^{-1}|ji\rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (2.5)$$

donde n es el número de electrones, y

$$\langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle \equiv \int \int \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2)r_{12}^{-1}\varphi_i(1)\varphi_j(2)d\tau_1d\tau_2.$$

Las sumas sobre a , b , i y j consideran todos los determinantes doblemente excitados que se obtienen de sustituir del estado fundamental los orbitales φ_i y φ_j por los orbitales virtuales φ_a y φ_b . La sumatorias sobre a y b van hasta infinito (∞) ya que corren sobre

todos los estados excitados, pero en la práctica se cuenta con un número finito de orbitales virtuales.

El método MP2 es considerado menos preciso comparado con los mejores métodos de funcionales de la densidad, por ejemplo B3LYP (Grimme, 2003), además de no ser tan robusto cuando es aplicado a problemas complicados de correlación que ocurren en estados de transición o en componentes que contengan metales. Además, se ha encontrado que la convergencia de las series Møller-Plesset depende en gran medida del conjunto de bases de un electrón. En algunos casos, al agregar funciones de base difusas, las series se comportan de manera divergente, aun para sistemas dominados por una sola configuración electrónica (Olsen *et al.*, 1996). Se sabe que los problemas de convergencia en las series Møller-Plesset aparecen en conjuntos de bases extendidas. Con la intención de incrementar la precisión del método MP2 en los casos problemáticos y mantener sus propiedades más atractivas, Grimme (2003) implementó una parametrización en las contribuciones del espín, el método SCS-MP2.

SCS-MP2

El método SCS conserva las características deseables del tradicional MP2 (consistencia de tamaño, invariante ante rotaciones orbitales, simplicidad computacional) para tratar la correlación electrónica, mientras mejora su precisión general a un nivel en el que es competitivo a los DFT contemporáneos. Los métodos SCS se establecieron como métodos robustos de estructura electrónica en química cuántica desde su desarrollo hace más de diez años. Por ejemplo, SCS-MP2 es rutinariamente usado para problemas de los estados fundamentales cuando se sabe que los métodos DFT fallan.

La energía de correlación puede ser rigurosamente separada en dos contribuciones de pares de electrones con el mismo espín (ss) y con espín opuesto (op). Éstos se tratan de

la misma manera en el método tradicional MP y agregan una energía de correlación total

$$E_c = E_c^{ss} + E_c^{op} = E_0^{(2)}, \quad (2.6)$$

donde

$$E_c^{ss} = \frac{1}{2} \sum_{ij} e_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{\bar{i}\bar{j}} e_{\bar{i}\bar{j}}, \quad (2.7)$$

$$E_c^{op} = \sum_{\bar{i}\bar{j}} e_{\bar{i}\bar{j}}. \quad (2.8)$$

En las ecs. (2.7) y (2.8) los electrones con espín β se identifican con una barra sobre el índice. Los valores e_{ij} se definen como

$$e_{ij} = \sum_{ab} (T_{ij}^{ab} - T_{ij}^{ba})(ia|jb) \quad (2.9)$$

y de una manera equivalente se definen $e_{\bar{i}\bar{j}}$ y $e_{i\bar{j}}$. T es la amplitud de la función de onda corregida a primer orden,

$$T_{ij}^{ab} = \frac{(ia|jb)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (2.10)$$

donde tanto en (2.9) como en (2.10) se usó la notación de Mulliken

$$(ia|jb) = \langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle. \quad (2.11)$$

Entonces, para recuperar (2.5) a partir de (2.6) se deben sustituir (2.9) y sus equivalentes para $e_{\bar{i}\bar{j}}$ y $e_{i\bar{j}}$ en (2.7) y (2.8) utilizando (2.10) y (2.11). La idea del método MP2-SCS consiste en que los términos en 2.6 no contribuyen de la misma manera en la energía de correlación, pues algunos efectos de la correlación electrónica ya se tomaron en cuenta por la antisimetrización de la ecuación de onda. La modificación propuesta Grimme (2003) es hacer una combinación lineal de los dos términos

$$E_c = c_{ss}E_c^{ss} + c_{op}E_c^{op} = E_0^{(2)}, \quad (2.12)$$

donde los factores c_{ss} y c_{op} en 2.12 se ajustan de tal manera que se reproduzcan los resultados de cálculos a nivel QCISD(T) de 51 reacciones, incluyendo hidrogenación, fragmentación, isomerización, afinidad protónica y transiciones de estado (Grimme, 2003). El

ajuste determinó que los valores para los factores de escala son $c_{ss} = 1/3$ y $c_{op} = 6/5$.

Entonces, la ecuación que define la energía SCS es

$$E_{SCS} = \frac{2}{3}E_c^{ss} + \frac{6}{5}E_c^{op} = E_0^{(2)}. \quad (2.13)$$

2.2. Medio polarizable continuo

En general, los modelos continuos están compuestos por una molécula (o un conjunto pequeño de moléculas), es decir el soluto, puesta en una cavidad vacía rodeada de un medio dieléctrico continuo que simula los efectos del solvente. La física de la interacción electrostática soluto-solvente es simple. La distribución de carga ρ_M del soluto, dentro de la cavidad, polariza el dieléctrico continuo, el cual a su vez polariza la distribución de carga del soluto. Esta definición de la interacción corresponde a un proceso autoconsistente, el cual es numéricamente resuelto siguiendo un proceso iterativo. Es importante remarcar que el correspondiente potencial de interacción es el que se agregará en el hamiltoniano modelo de la ec. (2.4) (Tomasi *et al.*, 2005), por lo que se tendrá un Hamiltoniano efectivo compuesto por dos términos: el Hamiltoniano del soluto y el término de la interacción, \hat{V}_{int} .

La evolución del método de la carga aparente de superficie (ASC, por sus siglas en inglés) del PCM más viejo al presente no es sólo un simple código, sino un conjunto de códigos. Todos éstos basados en la misma filosofía y compartiendo numerosas características (una densidad de carga, σ , se distribuye por la superficie de la cavidad, definiendo un potencial que corresponde al potencial de reacción), algunos especializados para propósitos específicos (Tomasi *et al.*, 2005). En la formulación más sencilla del proceso de interacción mutua entre la carga real (la del soluto, ρ_M^e) y las cargas aparentes, se empieza por una aproximación dada y una distribución de cargas aparentes que se pueden denotar por $\{q_k^{0,0}\}$. La primera aproximación a ρ_M^e puede ser la que se obtiene sin la presencia

del solvente y se denotará por ρ_M^0 . La primera propuesta de las cargas no es correcta, ya que no considera la interacción mutua en la descripción de orden cero. Para considerar la interacción se lleva a cabo un ciclo (ciclo interno de polarización) para una ρ_M^0 fija y al final del ciclo se obtiene un conjunto de cargas $\{q_k^{0,f}\}$; estas cargas se utilizan para definir la primera aproximación de \hat{V}_{int} con la que se calcula el primer ciclo Hatree-Fock. Con la nueva ρ_M^1 , el ciclo interno de polarización calcula un nuevo conjunto de cargas aparentes $\{q_k^{1,f}\}$. El procedimiento continúa hasta que se alcanza la autoconsistencia.

La versión original de PCM fue publicada en 1981, después de algunos años de elaboración, y fue implementada en varios paquetes de mecánica cuántica computacional. Más recientemente, PCM fue renombrados D-PCM (D se refiere a dieléctrico) para distinguirlo de las dos siguientes reformulaciones (CPCM, donde la “C” se refiere a conductor y IEFPCM, donde “IEF” son las siglas en inglés de formalismo de ecuación integral). Este acrónimo no es completamente correcto como tampoco lo son las otras reformulaciones que se refieren a medios dieléctricos.

El DPCM, como todos los miembros de la familia PCM, permite describir un número ilimitado de solutos, cada uno equipado con su propia cavidad y su ASC, interactuando a través del dieléctrico. En esta forma, DPCM permite una extensión del modelo básico para el fenómeno asociación-disociación, *molecular clustering*, etc., y esto puede considerar un cambio continuo de una cavidad a dos cavidades o más cavidades durante la asociación.

El método IEF es más general que los métodos DPCM y CPCM. El método considera la ecuación de Poisson en donde el potencial V es la suma de los potenciales electrostáticos generados por la distribución de cargas en el vacío ρ_M y el potencial de reacción V_R . Además los potenciales son definidos en términos de funciones de Green. Los subcasos particulares DPCM y CPCM de IEF son recuperados cuando: se considera un solvente isotrópico o se considera el caso particular de un conductor $\epsilon \rightarrow \infty$, respectivamente.

El procedimiento predeterminado calcula los efectos del solvente en la densidad SCF y

entonces aplica teoría de perturbación MP2, mientras que en los cálculos de la interacción externa los efectos del solvente se calculan autoconsistentemente con respecto a la densidad MP2.

Normalmente se hace referencia al campo de reacción del solvente para el potencial de interacción obtenido con modelos continuos (y también para modelos que usan moléculas de solvente explícitas). Esta etiqueta tiene una razón histórica, la cual está relacionada con el artículo de Onsager donde el soluto fue reducido a un dipolo puntual polarizable y la interacción electrostática entre el medio polarizable y el dipolo fue expresada en términos de un campo electrostático, teniendo origen en la polarización del dieléctrico. Actualmente conviene hablar en términos de potencial de reacción del solvente, pues un potencial es el término que se introduce en el hamiltoniano.

De acuerdo con la electrostática básica, la polarización de un dieléctrico continuo homogéneo puede ser descrita por la densidad de polarización de volumen $\vec{P}(\vec{r})$ o por la densidad de carga de polarización superficial $\sigma(\vec{r})$. Considerando el dieléctrico continuo alrededor de un soluto infinitamente extendido, la densidad de carga de polarización, σ , en la superficie externa puede ser ignorada. Como resultado, sólo σ en la interfase entre las moléculas del soluto y el medio dieléctrico es relevante para la interacción soluto-dieléctrico. Así, no se requiere un corte y los errores del cálculo sólo dependen del tamaño de los pequeños segmentos de superficie que constituyen la cavidad.

La cavidad es generada, en general, mediante esferas centradas en las coordenadas del núcleo de los átomos, a las cuales se les permiten que se traslapen. Este método tiene tres variantes: la superficie de van der Waals (vdW), la superficie accesible al solvente (SAS) y la superficie que excluye al solvente (SES). Los tres tipos de superficies necesitan de un procedimiento que suavice la superficie en los traslapes de esferas, para lo cual existen dos posibles métodos: GEPOL y DEFPOL (Tomasi *et al.*, 2005). GEPOL consiste en agregar esferas cuando la esfera prueba con el diámetro del solvente no puede pasar entre dos

esferas vdW, después el procedimiento se repite para obtener la segunda generación de esferas y suavizar la superficie. La estrategia básica de DEFPOL radica en la deformación de un poliedro inscrito en la esfera centrada en el centro de masa de la molécula. Es común que las caras del poliedro sean triángulos y su número puede variar. El paso final de DEFPOL consiste en transformar los triángulos planos en triángulos esféricos con la curvatura adecuada. En general, los radios de las esferas son proporcionales al radio de van der Waals, $R^\alpha = \alpha R^{vdW}$.

Normalmente se usan dos métodos para definir los radios atómicos: el primero considera a los átomos de hidrógeno con una esfera propia y el segundo no los considera de manera explícita, pues se encuentran dentro de la esfera de otro átomo (el modelo topológico de unidades atómicas). En este trabajo se toman en cuenta a los hidrógenos con esferas propias. Además, los radios de van der Waals del modelo son los utilizados por Ciupka *et al.* (2010). El factor de escala de los radios de las esferas así como el método de suavización de la superficie utilizados en el presente trabajo son las opciones predefinidas en Gaussian 09, $\alpha = 1.1$ y GEPOL. El tipo de superficie que se utiliza es vdW.

2.3. Pseudopotenciales

Una explicación más profunda de los temas de esta sección puede encontrarse en el artículo (Dolg & Cao, 2012) y en las referencias ahí citadas. Los conceptos de valencia y electrones de la capa interna son familiares para todo químico y fundamentales, por ejemplo, para el ordenamiento de los elementos en la tabla periódica. Para muchas consideraciones cualitativas, la química de un elemento es sólo determinada por sus electrones de valencia, los cuales participan activamente en los enlaces químicos. En esta descripción, los electrones de la capa interna permanecen esencialmente sin participación y a lo más

juegan un rol indirecto, por ejemplo, proporcionando junto con el núcleo un potencial efectivo modificado para los electrones de valencia dentro de un grupo de la tabla periódica. Las modificaciones en el potencial efectivo no sólo llevan a diferencias cuantitativas para los átomos (p. ej., en los potenciales de ionización, afinidad electrónica y energías de excitación), sino también para moléculas (p. ej., las fuerzas en los enlaces químicos formados por estos átomos), y así afectan su comportamiento químico (Dolg & Cao, 2012).

El método de potenciales efectivos de *carozo* (ECPs, por sus siglas en inglés) hace uso de estas ideas (electrones de valencia y de la capa interna) en los cálculos teóricos de la estructura electrónica *ab initio*. Las principales finalidades de este método son obtener una considerable reducción del esfuerzo computacional, evitando el costoso tratamiento explícito de las capas internas de los átomos en los cálculos, y al mismo tiempo realizar un tratamiento implícito de la mayoría de los efectos relativistas para el sistema de electrones de valencia. La eliminación en las capas internas de los cálculos permite tratar todos los elementos de un grupo de la tabla periódica de igual manera, ya que el mismo número de electrones de valencia deben de ser tratados para todos los elementos de una columna de la tabla periódica. Se espera que el mismo esfuerzo computacional y una precisión similar sea lograda, es decir, la variación en la calidad de los resultados causada por la gran diferencia en el tamaño de los sistemas es evitada. Claramente, tal expectativa descansa en la suposición discutible de que el formalismo de los ECPs funciona igualmente bien para todos los elementos de un grupo de la tabla periódica.

Los efectos relativistas para los elementos pesados no pueden ser ignorados ya que provocan cambios cuantitativos e incluso a veces cualitativos en la precisión de la investigación. Estas contribuciones relativistas requieren un esfuerzo computacional adicional en cálculos de todos los electrones (AE, por sus siglas en inglés). Dentro de la descripción ECP los efectos relativistas se incluyen usualmente por medio de una simple parametrización del Hamiltoniano modelo de valencia con respecto a datos de referencia relativistas de

cálculos AE. La descripción ECP escalar relativista puede usar toda la maquinaria de la química cuántica no-relativista sin cambio cuando los efectos espín-órbita (SO) pueden ser ignorados, logrando resultados comparables a aquellos cálculos de mayor costo (escalar relativista de AE). Los efectos SO pueden ser tomados en cuenta en una descripción ECP usando varias estrategias, por ejemplo, un tratamiento perturbativo subsecuente a los cálculos escalares relativistas. Esto es, como el último paso del cálculo o para su rigurosa inclusión variacional desde el comienzo de los cálculos. El hecho que los ECPs se hayan vuelto un caballo de batalla de la química cuántica relativista no es sorprendente. Esto se debe a que los resultados obtenidos en la mayoría de las investigaciones de problemas químicos por los modernos esquemas ECP son tan precisos como aquellos obtenidos de los más costosos, y también aproximados cálculos relativistas AE, por lo que producen más resultados que ningún otro método que considere estos efectos.

Los potenciales modelos son funciones analíticas que plasman directamente el potencial HF no local original para los electrones en orbitales de valencia, los cuales tienen la estructura nodal completa de los orbitales de valencia AE. Esto se logra haciendo uso de la ecuación de Huzinaga-Cantu, la cual será referida como una descripción de potenciales modelo HF (MP). Hay otro método para la descripción de pseudopotenciales que modelan el potencial no local HF usando orbitales de pseudovalencia, es decir, orbitales que después de una transformación aún den las energías orbitales correctas, pero con una estructura nodal radial simplificada. Este método se basa en la ecuación de Phillips-Kleinman y será referido como la descripción de pseudopotenciales modelo HF (PP).

Algunas aproximaciones deben de ser hechas para lograr un esquema práctico computacionalmente de los cálculos de orbitales de valencia. Primero, se deben de separar los sistemas en electrones de valencia y los de la capa interna. Segundo, se debe suponer que las capas internas están inertes y se mantienen sin cambio cuando van de un sistema a otro. Tercero, para eliminar los electrones de la capa interna se debe reemplazar su

contribución en un hamiltoniano de AE a los electrones de valencia por un potencial efectivo de *carozo* modelando el potencial HF no local real. Y cuarto, los método ECP casi siempre asumen que las capas internas no interactúan entre sí excepto por su repulsión coulombiana.

En este trabajo se ponen a prueba dos pseudopotenciales relativistas para los lantánidos: el pseudopotencial grande (LCRECP) propuesto por Dolg *et al.* (1989) y el pseudopotencial pequeño (SCRECP) formulado por Cao & Dolg (2001). El primer pseudopotencial es utilizado con dos bases diferentes: la base corregida de Dolg *et al.* (1993) (Stoll) y la base extendida de Yang & Dolg (2005) (Yang). Con el segundo pseudopotencial sólo se puso a prueba con la base segmentada de Cao & Dolg (2002).

2.4. Algoritmos genéticos

Algunas técnicas computacionales novedosas y que demandan mucho de los recursos de cómputo ahora son una alternativa realizable gracias a la construcción de computadoras más rápidas y económicas. Una de las áreas más prometedoras para llevar a cabo un rápido crecimiento es la computación evolutiva, particularmente los llamados *algoritmos genéticos* (AG, Kuri, 1999).

Un AG es un procedimiento computacional que intenta resolver problemas de optimización simulando parcialmente el proceso de selección natural. La caracterización de un sistema depende en gran medida del modelo adoptado. Mucho del arte de la computación evolutiva en general y de los algoritmos genéticos en particular depende de la habilidad de reflejar en dicho modelo la naturaleza verdadera del sistema.

Una población se simula al implementar un AG y está formada por un conjunto de individuos. Cada individuo es un grupo de valores que representa un candidato a ser la solución del sistema. Dicha población evoluciona por generaciones de tal manera que

cada una de éstas contiene individuos con mayor probabilidad de ser la mejor solución (la geometría con la menor energía). La evolución comúnmente inicia a partir de una población de individuos generados aleatoriamente.

En cada iteración del AG existe una generación a la que se le aplican los tres mecanismos básicos (operadores genéticos) de los AG: la selección, la reproducción y la mutación¹. En las iteraciones se evalúa la aptitud de cada individuo de la generación, se selecciona un conjunto de individuos y se modifica este conjunto aplicándole los operadores genéticos para formar la población de la siguiente generación.

2.4.1. La selección

En cada generación se selecciona una porción de la población existente en ésta para producir la nueva generación. La selección se basa en la aptitud, donde las soluciones más aptas tienen mayor probabilidad de ser seleccionadas.

La mayoría de los métodos de selección son estocásticos, de tal manera que también se selecciona a una pequeña parte de las soluciones menos aptas. Esto ayuda a mantener alta diversidad en la población, evitando convergencias prematuras hacia máximos o mínimos locales (Kuri, 1999).

La selección también puede ser determinista, es decir, los descendientes se seleccionan de alguna forma específica. En el presente trabajo la selección fue determinista y elitista: sólo los $n/4$ individuos más aptos, con valores menores en la función deseabilidad y donde n es el tamaño inicial de la población, tienen la oportunidad de reproducirse.

¹Para explicación más extensa y didáctica de AG en general ver Kuri (1999), para una revisión moderna de AG es recomendable Zhang (2011) y para AG aplicados en química teórica Alexandrova & Boldyrev (2005).

2.4.2. La reproducción

Para ir de una generación a otra hay dos estrategias básicas de reproducción: que cada individuo dé origen a un nuevo individuo o a más de uno. En el primer caso el tamaño de la población se mantiene constante, mientras que en la segunda opción el número de individuos crece con el tiempo.

Para este trabajo, una vez que la selección de la población se realizó, las parejas de individuos se ordenaron según su aptitud para seguir con la reproducción. Cada pareja genera dos nuevos individuos. Cada uno de los individuos está formado por un conjunto de genes. Cada gen representa una posición de una molécula de agua, por lo tanto el número máximo de genes que se utilizan en este trabajo es nueve (se está interesado en investigar la hidratación con nueve moléculas de agua en la primera capa de hidratación y ninguna en la segunda u ocho en la primera y una en la segunda). Al conjunto de valores que toman los genes se les conoce como genotipo. Ejemplos de dos individuos son:

$$\left[\vec{r}_{1,1} \quad \vec{r}_{2,1} \quad \vec{r}_{3,1} \quad \vec{r}_{4,1} \quad \vec{r}_{5,1} \quad \vec{r}_{6,1} \quad \vec{r}_{7,1} \quad \vec{r}_{8,1} \quad \vec{r}_{9,1} \right] \quad (2.14)$$

y

$$\left[\vec{r}_{1,2} \quad \vec{r}_{2,2} \quad \vec{r}_{3,2} \quad \vec{r}_{4,2} \quad \vec{r}_{5,2} \quad \vec{r}_{6,2} \quad \vec{r}_{7,2} \quad \vec{r}_{8,2} \quad \vec{r}_{9,2} \right]. \quad (2.15)$$

La combinación de genes en la reproducción se determina de manera aleatoria, por ejemplo un padre pudiera ser el genotipo (2.14) y los valores de los genes que hereda al hijo ser los elementos de valor 1 en un vector P , generado aleatoriamente, por ejemplo

$$P = [100101100]. \quad (2.16)$$

La madre pudiera tener el genotipo (2.15) y los valores de sus genes que heredará serán los correspondientes a los elementos con valor 1 en un vector M complemento de P

$$M = [011010011]. \quad (2.17)$$

Entonces, un hijo sería

$$\left[\vec{r}_{1,1} \quad \vec{r}_{2,2} \quad \vec{r}_{3,2} \quad \vec{r}_{4,1} \quad \vec{r}_{5,2} \quad \vec{r}_{6,1} \quad \vec{r}_{7,1} \quad \vec{r}_{8,2} \quad \vec{r}_{9,2} \right],$$

y su mellizo sería la combinación de los genes de (2.15) a los que les corresponden un 1 en los elementos de (2.16) y los genes de (2.14) correspondientes a los elementos con valor 1 en (2.17)

$$\left[\vec{r}_{1,2} \quad \vec{r}_{2,1} \quad \vec{r}_{3,1} \quad \vec{r}_{4,2} \quad \vec{r}_{5,1} \quad \vec{r}_{6,2} \quad \vec{r}_{7,2} \quad \vec{r}_{8,1} \quad \vec{r}_{9,1} \right].$$

En las estrategias Vasconcelos y Nietzsche (Kuri, 1999) la selección de parejas de progenitores en la reproducción es determinista. Como se mencionó anteriormente, en el presente trabajo la selección es elitista: sólo los $n/4$ individuos más aptos, donde $n = 48$ es el tamaño de la población inicial, tienen la posibilidad de reproducirse, y las parejas de individuos progenitores se hacen de una manera determinista, es decir, la elección de (2.14) y (2.15) se hizo dependiendo de la aptitud de cada individuo. Aquí se usó la estrategia Vasconcelos, es decir, el mejor individuo se cruza con el peor de los individuos, el segundo mejor con el segundo peor individuo, y así sucesivamente. Hasta este momento el tamaño de la población es de $n/2$.

2.4.3. La mutación

Los individuos de la nueva población resultan de la recombinación genética. Se espera que los nuevos individuos tengan una mejor aptitud, pero los valores posibles en los genes no cambian. Para modificar esto, después del proceso de reproducción se les permite a cada uno de los $n/2$ individuos la posibilidad de sufrir una pequeña modificación en sus genotipos. Estos nuevos $n/2$ individuos tienen genotipos diferentes al de los anteriores individuos obtenidos de la reproducción.

En el presente trabajo, las mutaciones corresponden a desplazamientos de las moléculas de agua rígidas y deformaciones de las moléculas. Se les permite un desplazamiento hasta

de 0.03464 Å en cada una de las direcciones y una deformación de las moléculas debido a desplazamientos de los átomos de hidrógeno hasta de 0.001732 Å en cada coordenada de todos los hidrógenos. A todas las moléculas y átomos de hidrógeno se les permite mutar.

2.4.4. La evaluación de la aptitud

Como lo que se quiere encontrar son los genes que puedan proporcionar la estructura de hidratación más estable, la función de aptitud que se utilizó fue la energía de cada una de las configuraciones obtenidas a partir de cálculos *single point* utilizando el software Gaussian 09. Los cálculos de las energías fueron realizadas utilizando PCM a un nivel MP2.

El criterio que se utilizó para determinar el final de un cálculo fue la repetición durante seis generaciones del individuo más apto, es decir, si la mejor solución se repite en seis generaciones esa configuración se considera la optimizada.

2.5. Energías libres y energías libres de hidratación

En el presente trabajo se determinó el número de coordinación a partir de la diferencia de la energía libre de Gibbs. Se comparó la energía libre de la geometría optimizada de dos sistemas con diferentes números de moléculas de agua en la primera capa de hidratación y el número de coordinación fue el del número de moléculas de aguas del sistema con menor energía libre. Se utilizó la función de Gaussian 09 **freq** para calcular la energía libre. El método consiste en calcular las segundas derivadas de la energía electrónica molecular con respecto a las $3N$ coordenadas cartesianas nucleares de un sistema de coordenadas con origen en el centro de masa y las derivadas se evalúan en la geometría de equilibrio. Con estos valores se forma la matriz hessiana ponderada:

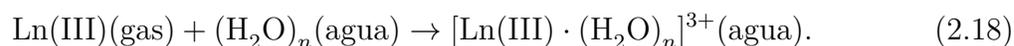
$$F_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j} \right).$$

Por último se calculan los valores propios de la matriz hessiana y con ellos las frecuencias de vibración armónicas moleculares:

$$\nu_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi}.$$

Seis de las frecuencias ν_k corresponden a los tres grados de libertad translacional y los tres grados de libertad rotacional de la molécula (Levine, 2001). El nivel de cálculo fue MP2, ya que Gaussian no tiene implementado el nivel SCS. Debido a que los cálculos de las frecuencias no se pueden hacer al mismo nivel que los cálculos de optimización se podrían encontrar algunas frecuencias imaginarias.

La energía de hidratación, como la definen Cosentino *et al.* (2000) y Ciupka *et al.* (2010), corresponde a la variación de la energía libre de la siguiente reacción



En el presente trabajo se cuenta con la información de la configuración optimizada de un nonúmero de moléculas de agua disueltas en agua a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM, por lo que la energía se calculó a partir de las energías libres que se obtienen de los cálculos **freq** para cada uno de los términos de la reacción 2.18. La notación entre paréntesis da información del tipo de cálculo que se siguió: para “(gas)” los cálculos se hicieron sin considerar los efectos del solvente y para “(agua)” los efectos del solvente se consideraron mediante el medio polarizable.

Capítulo 3

Resultados

Las distancias promedio Ln(III)-O más confiables provienen de experimentos EXAFS, en particular, el conjunto reportado por D'Angelo *et al.* (2011), como se mencionó anteriormente, es el que se utiliza como referencia en este trabajo. Aunque los experimentos EXAFS son muy confiables para determinar las distancias promedio, la precisión para obtener los números de coordinación se considera baja (D'Angelo *et al.*, 2002). Es aceptado que el número de coordinación (n) de los lantánidos trivalentes cambia a lo largo del período, con $n=9$ para los primeros iones de lantánidos (Ln^{3+}), volviéndose más frecuente la presencia de geometrías con $n = 8$ conforme se avanza en la serie hasta llegar a $n = 8$, para los miembros pesados de la serie. Por lo que, actualmente no se tiene un consenso para definir a partir de qué lantano empieza a cambiar el número de coordinación.

A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron en el presente trabajo: i) en primer lugar se comentan los cálculos de las distancias promedio de los elementos La, Gd y Lu (escogidos estratégicamente por su ubicación dentro de la serie de los lantánidos) a diferentes niveles de cálculo (MP2 y SCS), para las bases Stoll y Yang, y para las fases gaseosa y líquida (simulada utilizando un medio polarizable continuo); ii) se procede a presentar las distancias promedio calculadas para los elementos de toda la serie de los

lantánidos, obtenidas a partir del método que mostró los mejores resultados en cada base utilizada para La, Gd y Lu; iii) enseguida se presentan los números de coordinación obtenidos para ambas bases utilizadas; y finalmente, iv) se muestran las energías libres de hidratación calculadas.

3.1. La información geométrica

Los resultados que se presentan a continuación fueron obtenidos con diferentes pseudopotenciales, distintas bases para cada pseudopotencial y a diferentes niveles de cálculo, utilizando la teoría de perturbación Møller-Plesset y la corrección SCS (Grimme, 2003). Los cálculos con diferentes pseudopotenciales se reconocen por sus siglas en inglés: LCRECP, el cual corresponde a la utilización del pseudopotencial extendido (Dolg *et al.*, 1989) y SCRECP, con el cual se identifica al pseudopotencial reducido (Cao & Dolg, 2001). Las bases utilizadas se nombran por el apellido de uno de los autores que las desarrollaron: Stoll, que corresponde a la base corregida de Dolg *et al.* (1993), Yang, que corresponde a la base extendida de Yang & Dolg (2005) y Cao, correspondiente a la base segmentada de Cao & Dolg (2002). El nivel de cálculo se señala de manera explícita: SCS para la corrección al método MP2 propuesto por Grimme (2003) y MP2 para el método tradicional de Møller & Plesset (1934). Cuando los efectos del solvente se modelan utilizando un medio polarizable (Tomasi *et al.*, 2005) las siglas PCM se agregan al nombre del cálculo. Así, el cálculo SCS/LCRECP-Stoll/PCM se hizo a nivel SCS, con el pseudopotencial extendido, utilizando la base corregida y los efectos del solvente se toman en cuenta mediante el PCM.

3.1.1. Distancias promedio de los cálculos MP2/LCRECP-Stoll

Las distancias promedio del La, Gd y Lu a los oxígenos resultan mayores a los valores experimentales, cuando los cálculos son a nivel MP2/LCRECP-Stoll partiendo de una geometría TCTP, con $n = 9$. Cuando se parte de una geometría SQA, con $n = 8$, la distancia promedio del lantano es menor a la experimental. La distancia del Gd y del Lu a los oxígenos en los cálculos MP2/LCRECP-Stoll también resultan mayores a las experimentales cuando se parte de la geometría SQA. Para el Lu, cuando el número de moléculas de agua en la primera esfera de hidratación es $n = 7$, la distancia promedio es menor a la experimental. Los valores numéricos se muestran en la primera columna de la tabla 3.1.

3.1.2. Distancias promedio de los cálculos SCS/LCRECP-Stoll

En los cálculos SCS/LCRECP-Stoll, las distancias promedio del La, Gd y Lu al oxígeno son sistemáticamente mayores a las calculadas a nivel MP2/LCRECP-Stoll, sin importar la geometría de inicio. Los valores numéricos se muestran en la segunda columna de la tabla 3.1.

3.1.3. Distancias promedio de los cálculos MP2-LCRECP-Stoll/PCM

Para los cálculos MP2/LCRECP-Stoll/PCM las distancias promedio de La, Gd Y Lu son más pequeñas en comparación a las distancias de los cálculos sin el solvente. Además, para el La la distancia es menor a la experimental desde estructuras con número de coordinación $n = 9$.

Para el Gd la distancia es mayor a la experimental cuando la geometría de inicio es TCTP y es menor cuando se parte de la geometría SQA. En el caso del Lu, la distancia promedio es menor a la experimental desde el cálculo con ocho moléculas de agua en la

primera capa de hidratación. En la tercera columna de la tabla 3.1 se pueden consultar los valores numéricos.

3.1.4. Distancias promedio de los cálculos SCS/LCRECP-Stoll/PCM

Al comparar entre sí las distancias calculadas a nivel SCS/LCRECP-Stoll y a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM se encuentra que las distancias que se calcularon tomando en cuenta los efectos del solvente son menores a aquellas calculadas sin considerar los efectos del solvente. Además, se observa que las distancias promedio para el La son menores a la experimental sin importar si la geometría inicial es TCTP o es SQA.

La distancia promedio del Gd es mayor a la experimental si la geometría inicial es TCTP ($n = 9$) y es menor a la experimental para sistemas con geometría inicial SQA ($n = 8$).

Para el Lu la distancia promedio es mayor a la experimental para el sistema partiendo de la geometría SQA y menor a la experimental para el sistema con $n = 7$. Como ya se mencionó las distancias promedio son menores cuando los efectos del solvente se consideran a aquellas en las que no se toman en cuenta. Los valores numéricos se muestran en la cuarta columna de la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Distancias promedio (Å) del La, Gd y Lu a los oxígenos con diferentes niveles de cálculo. Los datos experimentales son los reportados por D'Angelo & Spezia (2012).

Ln(base) $n+m$	MP2	SCS	MP2/PCM	SCS/PCM	Exp.
La(Yang) 9+0	2.5945	2.6097	2.5571	2.5693	2.600
La(Stoll)9+0	2.6196	2.6304	2.5791	2.5926	2.600
La(Stoll)8+1	2.5844	2.6001	2.5612	2.5686	2.600
Gd(Stoll)9+0	2.5028	2.5100	2.4678	2.4785	2.455
Gd(Stoll)8+1	2.4609	2.4714	2.4315	2.4389	2.455
Lu(Stoll)8+1	2.3737	2.3754	2.3337	2.3489	2.345
Lu(Stoll)7+2	2.3327	2.3423	2.3206	2.3243	2.345

Hasta el momento sólo se han presentado los resultados de las distancias promedio utilizando el PP extendido y su base corregida para tres distintos lantánidos. Para investigar si los efectos de los métodos de correlación son los mismos sin importar la base, se realizaron cálculos para el La con la bases extendida.

3.1.5. Las distancias promedio para $[\text{La(III)}\cdot(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ de los cálculos con la base Yang

Las distancias promedio obtenidas utilizando la base extendida (Yang & Dolg, 2005) tienen el mismo comportamiento que se reportó en las cuatro secciones anteriores (3.1.2-3.1.5): distancias mayores en los cálculos a nivel SCS que las calculadas a nivel MP2, y distancias menores cuando los efectos del solvente se toman en cuenta a aquellas cuando los efectos se ignoran. En el primer renglón de la tabla 3.1 se observa que cuando no se consideran los efectos del solvente las distancias calculadas son mejores que aquellas en las que sí se consideran tales efectos.

A continuación se presentan las figuras de las distancias promedio calculadas para toda la serie de lantánidos (excepto Pm en los cálculos SCS/LCRECP-Stoll/PCM, ya que no se reportan datos experimentales) con tres cálculos distintos, y las distancias para el La y Lu utilizando el PP reducido.

3.1.6. Las distancias promedio de la serie de los lantánidos

Las distancias promedio para todos los lantánidos se presentan en tres gráficas: en la figura 3.1 se muestran las distancias de sistemas con número de coordinación $n = 9$; en la figura 3.2 se representan las distancias de sistemas con número de coordinación $n = 8$; y en la figura 3.3 se muestra el promedio de las distancias de las configuraciones con $n = 9$ y $n = 8$ para los elementos centrales de la serie.

La figura 3.1 corresponde a las distancias promedio lantánido-oxígeno, para sistemas

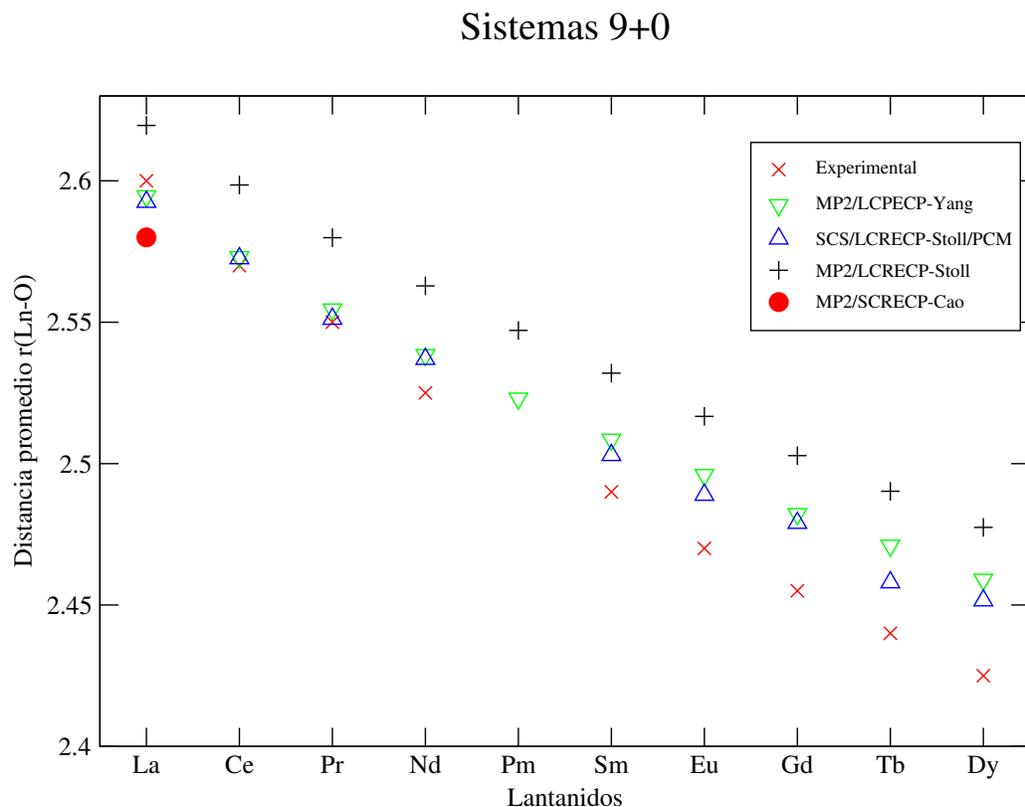


Figura 3.1: Gráfica de la variación de la distancia promedio del lantánido al oxígeno, de La a Dy con número de coordinación igual a nueve. Las cruces negras corresponden a los cálculos nivel MP2 utilizando el pseudopotencial extendido (LCRECP, Dolg *et al.* (1989)) y la base de Dolg *et al.* (1993). Los triángulos verdes boca abajo indican los cálculos a nivel MP2 utilizando el pseudopotencial extendido (LCRECP) y la base de Yang & Dolg (2005). El círculo rojo corresponde a un cálculo nivel MP2 con el pseudopotencial reducido (SCRECP, Cao & Dolg (2001)) y la base segmentada de Cao & Dolg (2002). Los triángulos azules denotan los cálculos a nivel SCS con el pseudopotencial extendido, la base de Dolg *et al.* (1993) y modelando los efectos del solvente con un PCM (Tomasi *et al.*, 2005). Las equis rojas nombran a los datos experimentales reportados por D'Angelo & Spezia (2012).

con número de coordinación nueve. Los resultados MP2/LCRECP-Stoll (Dolg *et al.*, 1993, 1989), simbolizados en cruces negras, reproducen la tendencia de los datos experimentales, simbolizados en equis rojas, pero la distancia es mayor a la experimental. En cambio, para los cálculos MP2/LCRECP-Yang (Dolg *et al.*, 1989; Yang & Dolg, 2005), simbolizados en triángulos verdes, la distancia es menor a la experimental para el caso del La y mayor

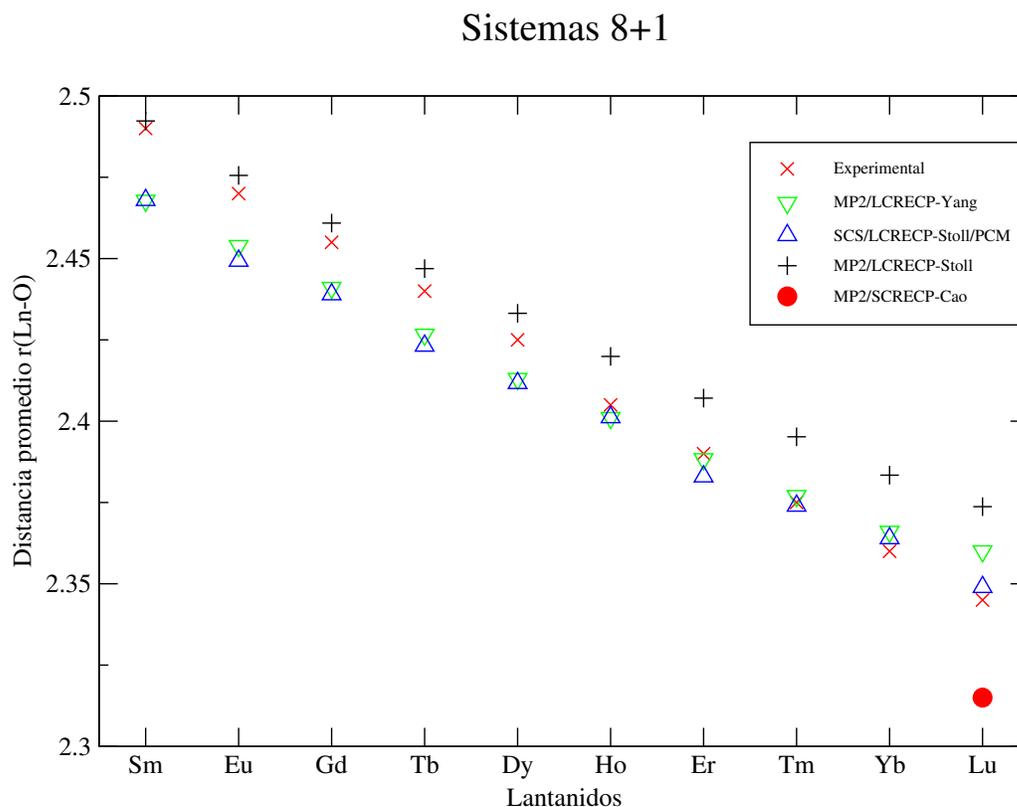


Figura 3.2: Gráfica de la variación de la distancia promedio del lantánido al oxígeno de Sm a Lu con número de coordinación igual a ocho. Las cruces negras corresponde a los cálculos nivel MP2 utilizando el PP extendido (LCRECP, Dolg *et al.* (1989)) y la base de Dolg *et al.* (1993). Los triángulos verdes boca abajo corresponde a los cálculos nivel MP2 utilizando el PP extendido (LCRECP) y la base de Yang & Dolg (2005). El círculo rojo corresponde a un cálculo nivel MP2 con el PP reducido (SCRECP, Cao & Dolg (2001)) y la base segmentada de Cao & Dolg (2002). Los triángulos azules corresponden a cálculos nivel SCS con el PP extendido, la base base de Dolg *et al.* (1993) y modelando los efectos del solvente con un PCM (Tomasi *et al.*, 2005). Las equis rojas corresponden a los datos experimentales reportados por D'Angelo & Spezia (2012).

a la experimental desde Ce hasta Dy. La distancia obtenida para el La con el cálculo MP2/SCRECP-Cao, simbolizado con el círculo rojo, es la más pequeña, 2.5798 Å. En los cálculos SCS/LCRECP-Stoll/PCM, el comportamiento de las distancia es el mismo visto en los cálculos MP2/LCRECP-Yan: para el La una distancia menor a la experimental y para el resto (Ce-Dy) una distancia promedio mayor a la experimental. Por último, se

observa que la diferencia entre las distancias teóricas y las experimentales va aumentando, en general, a lo largo de la serie.

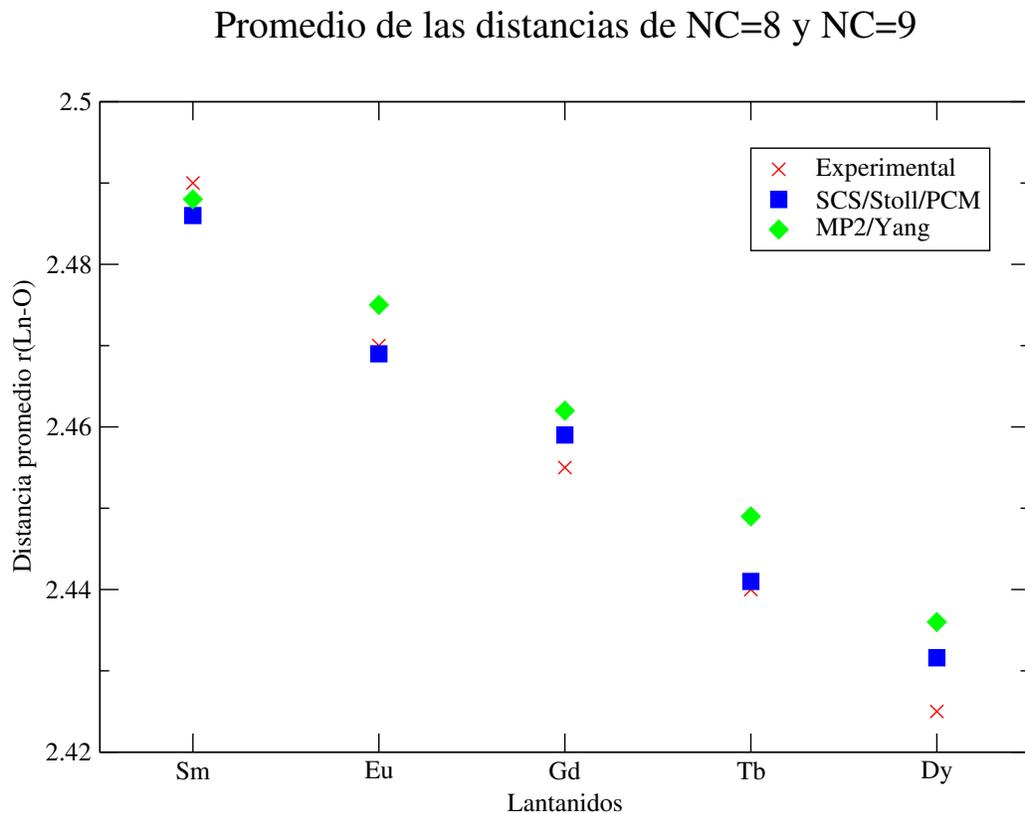


Figura 3.3: Gráfica de la distancia promedio del lantánido al oxígeno, de los lantánidos Sm-Dy. Los rombos verdes son las distancias promedio para sistemas con $n = 9$ y $n = 8$ de los cálculos MP2/LCRECP-Yang. Los cuadros azules son los promedios de los cálculos SCS/LCRECP-Stoll/PCM de los sistemas con $n = 8$ y $n = 9$. Las equis rojas corresponden a los datos experimentales reportados por D'Angelo & Spezia (2012).

La figura 3.2 corresponde a las distancias promedio lantánido-oxígeno, para sistemas con número de coordinación ocho. Los resultados de los cálculos MP2/LCRECP-Stoll, simbolizadas en cruces negras, reproducen la tendencia de los datos experimentales, simbolizadas con equis rojas, pero la distancia es mayor a la experimental. En cambio, utilizando la base extendida (Yang & Dolg, 2005) y el mismo pseudopotencial, MP2/LCRECP-Yang, simbolizadas con triángulos verdes, la distancia es menor a la exper-

imental desde Sm hasta Er y mayor a la experimental desde Tm hasta Lu. El resultado para Lu utilizando el PP reducido y su base segmentada, MP2/SCRECP-Cao (Cao & Dolg, 2001, 2002), simbolizado con el círculo rojo, es el más pequeño, 2.3252 Å. En los cálculos MP2/LCRECP-Stoll/PCM el comportamiento es similar al observado en los cálculos MP2/LCRECP-Stoll, distancias promedio menor en la mayoría de los lantánidos (Sm-Tm) y una distancia mayor a la experimental en la parte final de la serie (Yb y Lu).

Tabla 3.2: Valores de las distancias $r(\text{Ln-O})$, en la primera columna los valores experimentales y las dos últimas teóricos. Los primeros 5 valores corresponden a los sistemas con NC=9. Los siguientes 5 valores son el promedios de los sistemas con NC=9 y NC=8. Y los últimos 5 corresponden a los sistemas con NC=8.

nA	Exp	MP2-Yang	SCS-Stoll-PCM
57	2.600	2.594	2.592
58	2.570	2.573	2.572
59	2.550	2.554	2.551
60	2.525	2.538	2.537
61		2.523	
62	2.490	2.467	2.486
63	2.470	2.453	2.472
64	2.455	2.441	2.459
65	2.440	2.426	2.441
66	2.425	2.413	2.429
67	2.405	2.401	2.401
68	2.390	2.388	2.383
69	2.375	2.377	2.375
70	2.360	2.366	2.358
71	2.345	2.360	2.349

En las figuras 3.1 y 3.2 se observa que con los cálculos MP2/LCRECP-Yang y SCS/LCRECP-Stoll/PCM las diferencias entre las distancias teóricas y experimentales son menores que

Comparacion de las distancias promedio

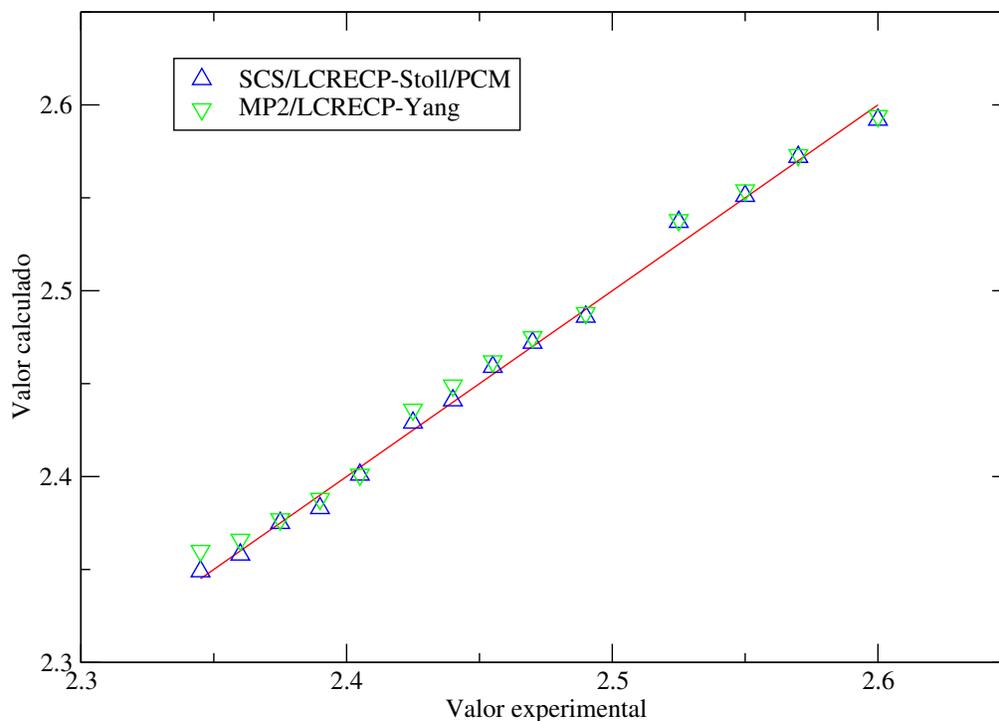


Figura 3.4: Comparación de las distancias obtenidas de los cálculos SCS/LCRECP-Stoll/PCM y MP2/LCRECP-Stoll contra datos experimentales (D'Angelo & Spezia, 2012).

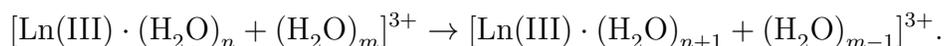
las obtenidas con MP2/LCRECP-Stoll y MP2/SCRECP. Sin embargo, para los lantánidos del centro de la serie (Sm-Dy), MP2/LCRECP-Stoll tiene una mejor reproducción de las distancias. En la figura 3.3 se muestra el promedio de las distancias obtenidas para sistemas con $n = 9$ y $n = 8$ de los lantánidos desde Sm hasta Dy. Para los cálculos MP2/LCRECP-Yang el promedio de las distancias es menor a la experimental para el Sm y mayor a la experimental desde Eu hasta Dy.

En la tabla 3.2 se presentan los valores de las distancias seleccionadas, obtenidas a partir de los cálculos MP2/LCRECP-Yang y SCS/LCRECP-Stoll/PCM, para compararse con los valores experimentales. Los primeros cinco cálculos (La-Pm) son para sistemas con $n =$

9, los siguientes cinco (Sm-Dy) son el promedio de las configuraciones con $n = 9$ y $n = 8$, y las últimas (Ho-Lu) son las distancias de los sistemas con $n = 8$. El motivo de presentar las distancias de esa manera es porque la figura 3.1 sugiere que el número de coordinación de los lantánidos desde La hasta Nd es de $n = 9$, y la figura 3.2 se observa que con los últimos lantánidos desde Ho hasta Lu se reproducen mejor las distancias si el número de coordinación es $n = 8$. Finalmente, los lantánidos del centro de la serie (Sm-Dy) tienen una combinación entre $n = 9$ y $n = 8$ en la primera capa de hidratación, como lo muestra la figura 3.3. En la figura 3.4 se grafican los valores experimentales de las distancias contra las calculadas. Los triángulos azules corresponden a las distancias a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM y los triángulos verdes a las calculadas a nivel MP2/LCRECP-Yang. La recta roja es de pendiente uno y tiene la intención de ayudar a evaluar los resultados. Los datos se presentan del Lu (hasta la izquierda) hasta el La (al final en la parte derecha de la gráfica). En la siguiente sección se presenta el estudio de las estabilidades energéticas para el La, Gd y Lu con la intención de mejorar la predicción del número de coordinación.

3.2. El número de coordinación de la primera capa de hidratación

Para responder a la pregunta: ¿cuál es el número de coordinación de la primera capa de hidratación? se utilizaron dos metodologías: la primera, seguida por Ciupka *et al.* (2010), se basa en la diferencia de las energías de sistemas con diferentes n como criterio de preferencia; y la segunda, se considera la estabilidad relativas de las geometrías optimizadas a partir de la energía libre de hidratación, ya que así se toma en cuenta la contribución entrópica. La reacción es una transferencia hipotética de una molécula de agua de la primera esfera de hidratación a la segunda,



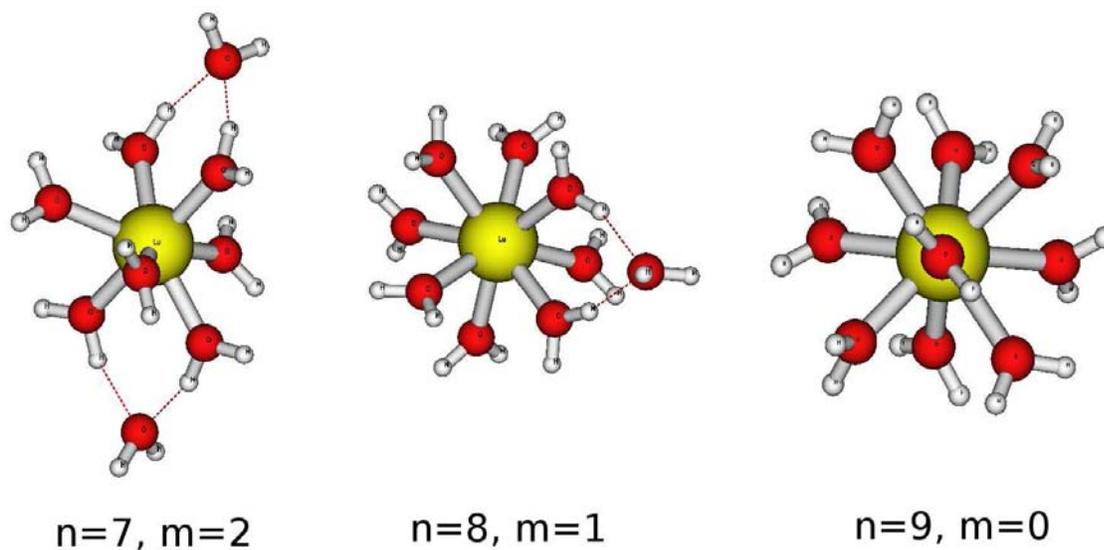


Figura 3.5: Geometrías de coordinación de $[\text{Lu(III)}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n+(\text{H}_2\text{O})_m]^{3+}$, optimizadas a un nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM; para $n = 7$ (izquierda), $n = 8$ (centro) y $n = 9$ (derecha) moléculas de agua en la primera esfera de hidratación y $m = 9 - n$ en la segunda.

Es importante notar que en el trabajo de Ciupka *et al.* (2010) siempre se comparan sistemas con igual número de moléculas de agua, pero uno de los dos sistemas tiene una molécula en la segunda capa. Por ejemplo, para estudiar la estabilidad relativa del Lu, los autores comparan un sistema con ocho moléculas en la primera capa y ninguna en la segunda con un sistema con siete moléculas en la primera capa y una en la segunda. En el presente trabajo todos los sistemas tienen nueve moléculas de agua distribuidas en las dos capas de hidratación.

Las tablas 3.3 y 3.4 presentan las diferencias de las energías electrónicas y de las energías libres de los sistemas con número de coordinación distinto. Los datos de la tabla 3.3 corresponden a las geometrías calculadas a nivel MP2/LCRECP-Yang y los de la tabla 3.4 a las geometrías optimizadas a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM. Las tablas se dividen en dos secciones identificadas por los títulos “Sin PCM” y “Con PCM”. En la primera sección, las diferencias de tres energías distintas se calcularon en la misma geometría

optimizada, sin considerar los efectos del solvente. En la segunda sección, los cálculos de las energías corresponden a las mismas geometrías pero ahora considerando los efectos del solvente.

Las diferencias de las energías electrónicas se representan en las tablas de la siguiente manera: $\text{Ln}_{n_1 \rightarrow n_2}^{3+}$ es la diferencia de la energía del sistema con número de coordinación $n = n_2$ menos la energía del sistema con $n = n_1$, es decir

$$\Delta U = U \left([\text{Ln(III)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n_2} + (\text{H}_2\text{O})_{m_2}]^{3+} \right) - U \left([\text{Ln(III)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n_1} + (\text{H}_2\text{O})_{m_1}]^{3+} \right).$$

Por ejemplo, $\text{Lu}_{8 \rightarrow 9}^{3+}$ es la diferencia entre la energía del sistema del Lu con nueve moléculas de agua en la primera capa de hidratación menos la energía del Lu con ocho moléculas de agua en la primera capa y una en la segunda. Esos sistemas son dos de los que se muestran en la figura 3.5, hacia la izquierda se muestra la geometría del Lu con siete moléculas de agua en la primera capa ($n = 7$) y dos en la segunda ($m = 2$), en la parte central con $n = 8$ y $m = 1$, mientras que en la parte de la derecha se presenta la geometría del Lu con nueve moléculas en la primera capa ($n = 9$ y $m = 0$). Los cálculos de las diferencias de las energías libres se hicieron de la misma manera. Las diferencias negativas en las energías quieren decir que el sistema con $n = n_2$ es más estable que el sistema con $n = n_1$.

3.2.1. Análisis energético de las geometrías optimizadas a nivel MP2/LCRECP-Yang

En la tabla 3.3 se observa que cuando no se usa PCM (en la sección “Sin PCM”) el sistema $[\text{La(III)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 + (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ es más estable que el sistema $[\text{La(III)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, ya que la diferencia de las energías es positiva, contrario a lo que se encuentra en los experimentos. Para el Lu se tiene que su configuración estable es $[\text{Lu(III)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 + (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, la misma encontrada en los experimentos. En el caso de Gd se tiene una estabilidad marcada del sistema $[\text{Gd(III)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 + (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, mientras que los datos experimentales (D’Angelo

et al., 2011; Djanashvili *et al.*, 2008) confirman una preferencia de $n = 9$ sobre $n = 8$. Cuando se agregan los efectos del solvente (la sección “Con PCM”) la estabilidad de La corresponde a la experimental, la del Gd cambia prediciendo un número de coordinación de $n = 9$ y para Lu las diferencias entre $n = 9$ y $n = 8$ se reducen. El mismo comportamiento se observa en las diferencias de cada tipo de energía.

Tabla 3.3: Cambios de energía electrónica y energía libre de Gibbs (kJ/mol) para modificaciones en la esfera de hidratación de los iones La, Gd y Lu. Las energías se calcularon en las geometrías optimizadas MP2/LCRECP-Yang.

Ln	Sin PCM			Con PCM		
	ΔU (MP2)	ΔU (SCS)	ΔG	ΔU (MP2)	ΔU (SCS)	ΔG
La $_{8 \rightarrow 9}^{3+}$	5.9966	10.2946	4.8598	-10.5099	-13.3323	-28.9698
Gd $_{8 \rightarrow 9}^{3+}$	18.1973	17.1603	17.5095	-53.6626	-49.6640	-17.1393
Lu $_{8 \rightarrow 9}^{3+}$	32.6560	31.6977	31.5900	10.4705	9.0606	2.1949
Lu $_{7 \rightarrow 8}^{3+}$	-1.3259	-2.6202	-5.5897	-15.9342	-16.8506	-20.7204

3.2.2. Análisis energético de las geometrías optimizadas a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM

En la tabla 3.4 se observa que los cálculos de la energía libre sin PCM predicen que $[\text{La(III)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ es más estable ($\Delta G \sim -7\text{kJ/mol}$) en concordancia con la evidencia experimental, de nuevo una estabilidad marcada para Gd ($\Delta G \sim 21\text{kJ/mol}$) y una pequeña preferencia de $n = 8$ sobre $n = 7$ para Lu ($\Delta G \sim -2\text{kJ/mol}$). Cuando los cálculos se hacen tomando en cuenta los efectos del solvente, los resultados muestran una marcada preferencia de $n = 9$ sobre $n = 8$ para el La ($\Delta G \sim -23\text{kJ/mol}$), una diferencia energética pequeña para Gd ($\Delta G \sim 1\text{kJ/mol}$), y una preferencia $n = 8$ sobre $n = 9$ ($\Delta G \sim 10\text{kJ/mol}$) y $n = 7$ ($\Delta G \sim -23\text{kJ/mol}$) para Lu. Estos resultados apoyan la propuesta de una combinación entre las geometrías con $n = 9$ y $n = 8$ para el caso del

Gd.

Tabla 3.4: Cambios de energía electrónica y energía libre de Gibbs (kJ/mol) para modificaciones en la esfera de coordinación de los iones La, Gd y Lu. Las energías se calcularon en las geometrías optimizadas a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM.

Ln	Sin PCM			Con PCM		
	ΔU (MP2)	ΔU (SCS)	ΔG	ΔU (MP2)	ΔU (SCS)	ΔG
La _{8→9} ³⁺	1.4388	0.8349	-6.9943	-16.8032	-17.0474	-23.4772
Gd _{8→9} ³⁺	28.9435	23.5744	20.5025	-4.3294	-4.1745	1.2917
Lu _{8→9} ³⁺	32.9553	32.6481	34.3809	8.4804	8.5145	10.3576
Lu _{7→8} ³⁺	0.8927	0.6879	-2.1634	-18.4599	-18.2787	-22.9442

En los cálculos de las energías libres se la sección “con PCM” se encontraron algunas frecuencias negativas: i) para el La con geometría inicial TCTP resultaron cuatro y con la geometría inicial SQA cinco; ii) para el Gd en la geometría inicial TCTP no se encontraron frecuencias negativas y se calcularon cuatro para los cálculos con geometría inicial SQA; y finalmente, iii) para el Lu solo se encontró una frecuencia negativa correspondiendo al cálculo con geometría inicial TCTP.

3.3. Las energías libres de hidratación

La optimización de las configuraciones tomando en cuenta los efectos del solvente tanto para el sistema $[\text{Ln}(\text{III}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n + (\text{H}_2\text{O})_m]^{3+}$ como para el nonúmero de agua a un mismo nivel de cálculo, nos permite hacer predicciones sobre las energías libres de hidratación y compararlas con los datos experimentales. La tabla 3.5 muestra las energías de hidratación de las configuraciones optimizadas a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM para diferentes valores de n y dos de los datos experimentales reportados y usados como referencia en los artículos de Ciupka *et al.* (2010) y Kuta & Clark (2010). Se observa que en el peor de los casos se tiene un error del 3% del valor experimental, error que se calculó de la siguiente

manera

$$e_{\%} = \left| \frac{\Delta G_e - \Delta G_t}{\Delta G_e} \right| * 100,$$

donde ΔG_e es la energía libre de hidratación experimental y ΔG_t es la energía libre de hidratación teórica. El asterisco “*”, que acompaña a los lantánidos en la primera columna, indica que se encontró al menos una frecuencia negativa en los cálculos de la energía libre.

Tabla 3.5: Comparación entre las energías libres de hidratación (kJ/mol) calculadas en este trabajo y los valores experimentales. La primera columna presenta el sistema estudiado, la segunda la energía libre calculada en este trabajo, la tercera los datos experimentales y la cuarta el error porcentual respecto al valor experimental.

Ln	ΔG	David	Marcus	E_D	E_M
La ($n = 9$)*	-3153	-3060.7	-3145	3.02	0.25
Ce ($n = 9$)*	-3190	-3112.4	-3200	2.49	0.31
Pr ($n = 9$)*	-3217	-3155.6	-3245	1.95	0.86
Nd ($n = 9$)	-3255	-3183.0	-3280	2.26	0.76
Sm ($n = 9$)*	-3306	-3228.3	-3325	2.41	0.57
Sm ($n = 8$)*	-3295			2.07	0.90
Eu ($n = 9$)	-3330	-3278.8	-3360	1.56	0.89
Eu ($n = 8$)*	-3318			1.20	1.25
Gd ($n = 9$)	-3353	-3291.7	-3375	1.86	0.65
Gd ($n = 8$)*	-3355			1.92	0.59
Tb ($n = 9$)*	-3376	-3331.0	-3400	1.35	0.71
Tb ($n = 8$)*	-3381			1.50	0.56
Dy ($n = 9$)*	-3399	-3336.5	-3425	1.87	0.76
Dy ($n = 8$)	-3411			2.23	0.41
Ho ($n = 8$)	-3436	-3381.7	-3470	1.61	0.98
Er ($n = 8$)	-3460	-3404.1	-3495	1.64	1.00
Tm ($n = 8$)*	-3465	-3431.4	-3515	0.98	1.42
Yb ($n = 8$)*	-3518	-3473.3	-3570	1.29	1.46
Lu ($n = 8$)	-3531	-3487.7	-3611	1.24	2.21

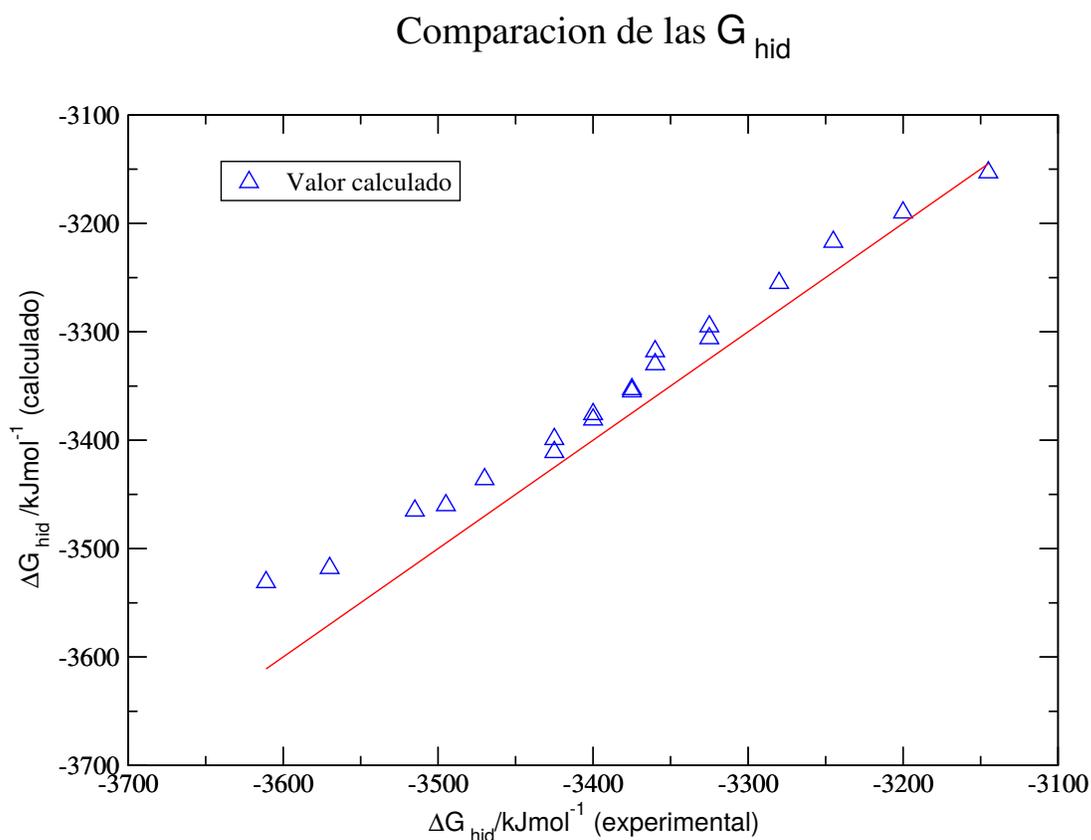


Figura 3.6: Comparación de las energías libres de hidratación obtenidas en este trabajo contra las experimentales (Marcus, 1991).

La figura 3.6 muestra los valores experimentales de la energía de hidratación contra los valores teóricos de éstas. La línea roja tiene pendiente uno y de ella se puede deducir que los valores por arriba de ella resultaron mayores a los experimentales, mientras que los valores por debajo resultaron menores. Por ejemplo, sólo el valor calculado para el La(III) se obtuvo menor al valor experimental y el valor calculado para el Lu(III) es el que sobrestima más a la energía de hidratación.

Discusión

Los resultados muestran que con los cálculos a nivel SCS se obtienen distancias $r(\text{Ln-O})$ sistemáticamente mayores a las obtenidas a nivel MP2. Este comportamiento se puede atribuir a la sobrestimación de la interacción de dispersión en los cálculos MP2 reportada por Grimme (2003) y aunque el método SCS subestima la dispersión, en general corrige la sobrestimación de MP2 (Grimme *et al.*, 2012).

Para evaluar la relevancia de incluir el efecto del disolvente se usaron los agregados $[\text{Ln(III)}\cdot(\text{H}_2\text{O})_8+(\text{H}_2\text{O})_1]^{3+}$ y $[\text{Ln(III)}\cdot(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ con Ln= La, Gd y Lu optimizados a nivel SCS/LCRECP/PCM y se calcularon los momentos dipolares de las moléculas de agua y la carga del ion con en el análisis de población de Mulliken. Esto se hizo con el PCM y sin él y, utilizando las cargas de Mulliken, en cada caso se hizo una estimación de las energías de interacción electrostática ion-agua y agua-agua. Los resultados que se presentan en la tabla 3.6 muestran que en los cálculos que incluyen el PCM el momento dipolar promedio de las moléculas de agua es menor a aquellos en los que se no se incluyen los efectos. También se observa que el incremento en la interacción ion-agua es más de diez veces mayor al incremento agua-agua cuando los efectos del solvente son considerados; el incremento promedio en la energía de interacción agua-agua para los sistemas con nueve moléculas en la primera capa es de 25 kJ/mol y para la interacción ion-agua es de 316 kJ/mol, y para los sistemas con ocho moléculas de agua en la primera capa es 4 kJ/mol y 270 kJ/mol para las interacciones agua-agua y ion-agua respectivamente. Por último, es importante notar que la carga del ion es más positiva cuando se usa el PCM. Esto se puede deber a que el confinamiento de la función de onda debida a la superficie accesible del solvente junto con el principio de exclusión de Pauli no permiten que los electrones se alejen de los oxígenos. Estos resultados contradicen la propuesta de Cosentino *et al.* (2000) de que el aumento en las cargas de Mulliken es una evidencia indirecta del aumento

del momento dipolar de las moléculas de agua.

Tabla 3.6: Valores promedio de las magnitudes del momento dipolar eléctrico de las moléculas de agua ($\langle\mu\rangle/D$), y las cargas de Mulliken del ion (q_{Ln}/e) y las cargas de Mulliken promedio del oxígeno (q_O/e) y del hidrógeno (q_H/e) y las energías de interacción se presentan en kJ/mol . Todas las geometrías fueron optimizadas a nivel SCS/LCRECP-Stoll/PCM.

Sistema y nivel	$\langle\mu\rangle$	q_{Ln}	q_O	q_H	U_{Ag-Ag}	U_{I-Ag}
La9+0 MP2	1.72	2.879	-0.528	0.271	134.77	-1389.35
La9+0 MP2/PCM	1.61	2.993	-0.560	0.281	165.33	-1685.29
La8+1 MP2	1.93	2.712	-0.518	0.275	52.80	-973.72
La8+1 MP2/PCM	1.79	2.851	-0.550	0.283	61.13	-1258.76
Gd9+0 MP2	2.09	2.628	-0.521	0.281	131.99	-1068.41
Gd9+0 MP2/PCM	2.02	2.729	-0.555	0.293	155.61	-1332.39
Gd8+1 MP2	2.10	2.595	-0.517	0.281	63.91	-910.03
Gd8+1 MP2/PCM	1.98	2.699	-0.547	0.290	66.69	-1132.32
Lu9+0 MP2	2.37	2.393	-0.495	0.281	133.38	-723.85
Lu9+0 MP2/PCM	2.21	2.567	-0.538	0.293	154.22	-1108.71
Lu8+1 MP2	2.38	2.378	-0.501	0.285	70.86	-641.88
Lu8+1 MP2/PCM	2.20	2.529	-0.538	0.295	69.47	-936.43

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se calcularon las estructuras moleculares, las energías de hidratación y las energías libres de hidratación para $[\text{Ln}(\text{III}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n + (\text{H}_2\text{O})_m]^{3+}$ con $n = 7, 8, 9$, para la serie completa de los lantánidos (excepto Pm). Los cálculos se hicieron utilizando los pseudopotenciales que contienen a los electrones de la capa 4f en la capa interna (LCRECP), y además, con pseudopotenciales que tratan de manera explícita los electrones de la capa 4f (SCRECP), en ambos considerando los efectos relativistas. Los niveles de cálculo fueron MP2 y SCS-MP2; y se realizaron tanto en fase gaseosa como en agua, modelando los efectos del solvente con un medio polarizable continuo dieléctrico. Lo anterior se hizo para encontrar un método de cálculo que reprodujera los datos experimentales tanto de las distancias de los lantánidos a los oxígenos, como las energías de hidratación, permitiendo así asignar los números de coordinación teóricos que puedan considerarse una referencia confiable.

Se encontró que las distancias promedio de los lantánidos a los átomos de oxígeno resultan mayores a las experimentales a un nivel de cálculo MP2/LCRECP-Stoll y se incrementan si el nivel de cálculo es SCS/LCRECP-Stoll. En los cálculos MP2/LCRECP-Yang se obtuvieron distancias menores a las obtenidas en los dos cálculos con la base Stoll

antes mencionados. En cambio, al usar el PP reducido en los cálculos MP2/SCRECP-Cao se obtuvieron distancias teóricas menores a las del experimento, incluso menores a las de los otros cálculos. Los efectos de considerar de manera explícita a los electrones de la capa 4f son de contraer las distancias.

Cuando se consideraron en los cálculos de optimización los efectos del solvente, las distancias calculadas fueron menores a las calculadas sin el efecto de éste. De los cálculos MP2/LCRECP-Stoll/PCM, las distancias promedio resultaron menores a las experimentales. A un nivel de cálculo SCS/LCRECP-Stoll/PCM se alcanzó un mejor acuerdo con los datos experimentales. En los cálculos MP2/LCRECP-Yang/PCM y SCS/LCRECP-Yang/PCM se obtuvieron distancias menores a las obtenidas con la base Stoll al mismo nivel de cálculo de la correlación electrónica. Las comparaciones entre las distancias calculadas a nivel MP2 y las calculadas a nivel SCS muestran que con el método MP2 se obtuvieron distancias menores.

Del acuerdo alcanzado por los cálculos teóricos SCS/LCRECP-Stoll/PCM con los datos experimentales de las distancias, se infiere que el número de coordinación de los primeros cinco lantánidos (La-Pm) es $n = 9$. En los siguientes cinco lantánidos (Sm-Dy) se reproduce la distancia del promedio entre las distancias de sistemas $n = 9$ y $n = 8$, de lo que se deduce que en el sistema puede ocurrir una u otra geometría. Por último, para los lantánidos pesados (Ho-Lu) el acuerdo se alcanza con $n = 8$. El análisis de las diferencias de las energías libres entre distintos números de coordinación de tres lantánidos (La, Gd y Lu) concuerda con los números de coordinación experimentales propuestos para la serie si los efectos del solvente son considerados. Lo anterior se concluye ya que este método cumple con tres características buscadas: i) una marcada preferencia de nueve moléculas de agua sobre ocho en la primera capa de hidratación del La; ii) un equilibrio entre ocho y nueve moléculas de agua en la primera capa de hidratación del Gd; y iii) una preferencia de ocho sobre nueve y siete en el caso del Lu. Esto concuerda con los resultados

encontrados por Hughes *et al.* (2005), donde se concluye que es necesario contar con sistemas de al menos 64 moléculas de agua para poder reproducir el número de coordinación experimental.

Por último, las energías de hidratación obtenidas de los cálculos SCS/LCRECP-Stoll/PCM están en acuerdo con los datos experimentales, con una diferencia máxima del 3 % del valor experimental.

A partir de estos resultados se concluye que al usar el método SCS/LCRECP-Stoll/PCM se reproducen de manera consistente (el mismo nivel de cálculo durante todo el proceso, sin necesidad de correcciones posteriores) tanto las geometrías como las energías de hidratación experimentales, estando en acuerdo con los números de coordinación reportados en la literatura. La implementación de AG para la optimización de geometrías a un nivel de descripción cuántica en aquellos casos donde existen puntos sillas o mínimos múltiples muestra ser una buena opción.

Creemos que es interesante continuar el estudio usando un modelo SMD, ya que en una revisión (Marenich *et al.*, 2009) se menciona que SMD es una forma distinta a todos los modelos de la variedad PCM de considerar los efectos del solvente. Las perspectivas de un trabajo futuro son: i) implementar el nivel de cálculo SCS/LCRECP-Stoll/PCM en una simulación Monte-Carlo para generar espectros EXAFS teóricos que se comparen con los resultados experimentales directos; ii) extender los cálculos a la serie de los actínidos (átomos que pasan de la capa 5f completamente vacía a llenarla por completo); y iii) como propósito a más largo plazo, se podrían utilizar los resultados de este trabajo como base para generar potenciales analíticos moleculares que puedan emplearse en dinámica molecular.

Bibliografía

- ALEXANDROVA, A. N. & BOLDYREV, A. I. (2005). *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 566.
- ASIMOV, I. (2010). *Breve Historia de la Química*, cap. 8. México: Alinza editorial, tercera ed., pp. 168–169.
- BÜNZLI, G. (2006). *Acc. Chem. Res.* **39**, 53.
- BUZKO, V., SUKHNO, I., POLUSHIN, A. & KASHAEV, D. (2011). *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 11.
- CAO, X. & DOLG, M. (2001). *J. Chem. Phys.* **115**, 7348.
- CAO, X. & DOLG, M. (2002). *J. Molec. Struct. (Theomchem)* **581**, 139.
- CHAPPLE, I. (2012, 16 de marzo). La disputa sobre los minerales raros amenaza a la industria electrónica. *CNN México*. URL <http://mexico.cnn.com/tecnologia/2012/03/16/la-disputa-sobre-minerales-raros-amenaza-a-la-industria-electronica>. Consultado el 21 de junio de 2014.
- CIUPKA, J., CAO-DOLG, X., WIEBKE, J. & DOLG, M. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13215.
- COSENTINO, U., VILLA, A., PITEA, D., MORO, G. & BARONE, V. (2000). *J. Phys. Chem. B* **104**, 8001.

- CUNDARI, T. R. & STEVENS, W. J. (1993). *J. Chem. Phys.* **98**, 5555.
- D'ANGELO, P., BARONE, V., CHILLEMI, G., SANNA, N., MEYER-KLAUCKE, W. & PAVEL, N. (2002). *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1958.
- D'ANGELO, P. & SPEZIA, R. (2012). *Chem. Eur. J.* **18**, 11162.
- D'ANGELO, P., ZITOLO, A., MIGLIORATI, V., CHILLEMI, G., DUVAIL, M., VITORGE, P., ABADIE, S. & SPEZIA, R. (2011). *Inorg. Chem.* **50**, 4572.
- DJANASHVILI, K., PLATAS-IGLESIAS, C. & PETERS, J. (2008). *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, 602.
- DOLG, M. & CAO, X. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 403.
- DOLG, M., STOLL, H. & PREUSS, H. (1993). *Theor. Chim. Acta* **85**, 441.
- DOLG, M., STOLL, H., SAVIN, A. & PREUSS, H. (1989). *Theor. Chim. Acta* **75**, 173.
- DUVAIL, M., VITORGE, P. & SPEZIA, R. (2009). *J. Chem. Phys.* **130**, 1.
- GRIMME, S. (2003). *J. Chem. Phys.* **118**, 9095.
- GRIMME, S., GOERIGK, L. & FINK, R. F. (2012). *WIREs Comput Mol Sci* **2**, 886.
- HABENSCHUSS, A. & SPEDDING, F. H. (1980). *J. Chem. Phys.* **73**, 442.
- HELM, L. & MERBACH, E. (2005). *Chem. Rev.* **105**, 1923.
- HERNÁNDEZ-COBOS, J., SAINT-MARTIN, H., MACKIE, A. D., VEGA, L. F. & ORTEGA-BLAKE, I. (2005). *J. Chem. Phys.* **123**, 044506.
- HERRERA, V. (2009). *Algoritmos genéticos para la solución de problemas con respuesta múltiples*. Tesis de Maestría, ITH, Hermosillo, Sonora, México., p. 101.
- HUGHES, S. R., NGUYEN, T. N., CAPOBIANCO, J. A. & PESLHERBE, G. H. (2005). *Intl. J. of Mass Spectrom.* **241**, 283.

- HUHEEY, J. E. (1981). *Química Inorgánica*, cap. 16. México: Harla, segunda ed., pp. 730–738.
- JESKE, G., LAUKE, H., MAUERMANN, H., SCHUMANN, H. & MARKS, T. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8111.
- KURI, A. (1999). *A comprehensive approach to genetic algorithms in optimization and learning theory and applications*. México: Instituto Politécnico Nacional.
- KUTA, J. & CLARK, A. E. (2010). *Inor. Chem.* **49**, 7808.
- LEVINE, I. N. (2001). *Química Cuántica*. España: Pearson Educación, quinta ed.
- MARCUS, Y. (1991). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 2995.
- MARENICH, A., CRAMER, C. & TRUHLAR, D. (2009). *J. Phys. Chem. B* **113**, 6378.
- MØLLER, C. & PLESSET, M. S. (1934). *Phys. Rev.* **34**, 618.
- OHTAKI, H. (1993). *Chem. Rev.* **93**, 1157.
- OLSEN, J., CHRISTIANSEN, O., KOCH, H. & JØRGENSEN, P. (1996). *J. Chem. Phys.* **105**, 5082.
- PERSSON, I., D'ANGELO, P., DE PANFILIS, S., SANDSTRÖM, M. & ERIKSSON, L. (2008). *Chemistry - A European Journal* **14**, 3056.
- PYYKKÖ, P. (1988). *Chem. Rev.* **88**, 563.
- SADUS, R. J. (2002). *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Oriented*. Holanda: Elsevier, segunda ed.
- SAINT-MARTIN, H., HERNÁNDEZ-COBOS, J., BERNAL-URUCHURTU, M. I., ORTEGA-BLAKE, I. & BERENDSEN, H. J. C. (2000). *J. Chem. Phys.* **113**, 10899.

- SHRAMA, V., BÖHM, F., SEITZ, M., SCHWAAB, G. & HAVENITH, M. (2013). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8383.
- SPEDDING, F. H. & JONES, K. C. (1966). *J. Phys. Chem.* **70**(8), 2450.
- SPEDDING, F. H. & PIKAL, M. J. (1966). *J. Phys. Chem.* **70**(8), 2430.
- SZABO, A. & OSTLUND, N. S. (1996). *Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. EEUU: DOVER PUBLICATIONS, primera ed.
- T. H. DUNNING, J. (1989). *J. Chem. Phys.* **90**, 1007.
- TOMASI, J., MANNUCCI, B. & CAMMI, R. (2005). *Chem. Rev.* **105**, 2999.
- VILLA, A., HESS, B. & SAINT-MARTIN, H. (2009). *J. Phys. Chem. B* **113**, 7270.
- YANG, J. & DOLG, M. (2005). *Theor. Chem. Acc.* **113**, 212.
- ZHANG, G. (2011). *J. Heuristics* **17**, 303.