



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

**ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE Pb^{2+} DESDE LA FASE
GASEOSA HASTA LA SOLUCIÓN ACUOSA**

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

PRESENTA:

CÉSAR IVÁN LEÓN PIMENTEL

TUTOR PRINCIPAL:

DR. HUMBERTO SAINT-MARTIN POSADA
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. ORACIO NAVARRO CHÁVEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNIDAD
MORELIA

DR. REMIGIO CABRERA TRUJILLO
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

CUERNAVACA, MORELOS. SEPTIEMBRE 2019



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.

Dedicatoria

Esta tesis y todo el trabajo que me llevo hasta este punto está dedicado a la Mtra. Thalía Jimenez, quien siempre está a mi lado sin importar las adversidades, me impulsa a seguir y no me deja darme por vencido. Espero que este sea otro logro de muchos más que nos esperan en nuestro interminable viaje juntos ...

Hold me in this wild, wild world
'Cause in your warmth I forget how cold it can be
And in your heat I feel how cold it can get
Now draw me close...

Agradecimientos

Aprovecho este espacio para agradecer de manera muy especial al Dr. Humberto Saint-Martin, quien fue el director de esta tesis y mi asesor durante mis estudios de posgrados. Agradezco todo el tiempo que dedico a guiarme en este extraño mundo de la ciencia, su amistad, la confianza que me brindó para tratar cualquier asunto y por supuesto su siempre interesante y amena charla. Sin su participación yo no estaría en este punto. Por todo lo anterior siempre le estaré en deuda.

También quiero agradecer al Dr. Alejandro Ramírez con quien trabajé de cerca y a quien considero mi segundo asesor. Su gran dominio de la fisicoquímica teórica me parece admirable y el haber convivido con él ha sido muy agradable y positivo para mi formación.

Por otra parte quiero agradecer a los revisores de esta tesis, los Drs. Alberto Vela, Ramón Hernández, Tomas Rocha y Héctor Domínguez. Les agradezco el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo y a sus útiles y acertadas observaciones que me ayudaron a mejorar este trabajo y a aprender más.

Finalmente, agradezco al CONACyT por la beca de estudios de posgrado otorgada, sin la cual me hubiera sido imposible realizar mis estudios de doctorado.

Resumen

En años recientes se han reportado casos de presencia de plomo en agua en cantidades peligrosas para consumo humano. Esta situación ha intensificado la investigación para el desarrollo de dispositivos para detectar *in situ* cantidades ínfimas de plomo en agua, así como para el desarrollo de moléculas quelantes para retirarlo de la misma. Por otra parte, los estudios experimentales para determinar las propiedades estereoquímicas del catión Pb^{2+} son muy escasos, mientras que las investigaciones teóricas conducen a diferentes descripciones que varían dependiendo de la metodología empleada y que no están de acuerdo con las observaciones experimentales. En particular no existe un campo de fuerzas para realizar simulaciones de dinámica molecular de Pb^{2+} en solución acuosa que reproduzca correctamente el coeficiente de difusión, así como el espectro EXAFS experimental, situación que impide la investigación con técnicas de simulación de sistemas más complejos que contengan este catión.

Por lo anterior, en este trabajo se presenta un estudio de las propiedades de hidratación del dicatión Pb^{2+} desde la fase gaseosa hasta la solución acuosa. En la primera parte se presenta un estudio sobre cúmulos de $[(\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n)]^{2+}$ en fase gaseosa empleando cálculos de estructura electrónica así como la dinámica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD). Aquí se muestra cómo este catión presenta una estructura de hidratación asimétrica (hemidirigida) aun en cúmulos con 29 moléculas de agua. Esta asimetría facilita la transferencia de protones en agregados con menos de 12 moléculas de agua. Los resultados se validan en función de la capacidad de reproducir cualitativamente el comportamiento observado en experimentos de cúmulos microhidratados de Pb^{2+} en fase gas y de la reproducción de las distancias Pb-O promedio medidas en solución acuosa.

En la segunda parte se realiza un estudio análogo de la hidratación de los cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} empleando la BOMD. Este estudio es pionero en mostrar cómo simulaciones BOMD de agregados en fase gaseosa pueden reproducir de manera exitosa propiedades medidas en solución acuosa como el espectro EXAFS, lo que valida y muestra el carácter predictivo de los resultados obtenidos con esta técnica.

Finalmente, se presenta el desarrollo de un campo de fuerza empírico polarizable, basado en el modelo MCDHO, ajustado a reproducir cálculos *ab initio* con el cual se estudió la hidratación del Pb^{2+} en solución acuosa. El modelo se valida con base en su capacidad de reproducir cualitativamente las simulaciones BOMD de cúmulos, el espectro EXAFS experimental y el coeficiente de difusión $D_{\text{Pb}^{2+}}$. Sien-

do el campo de fuerzas propuesto aquí el que mejor predice estas mediciones. Se muestra que la hidratación de este catión es hemidirigida aun bajo el efecto de aglomeración de la solución acuosa, con una primera esfera de hidratación flexible y lábil.

Lista de publicaciones

Esta tesis está basada en las siguientes publicaciones:

- C. I. León-Pimentel, J. I. Amaro-Estrada, H. Saint-Martin and A. Ramírez-Solís, "Born-Oppenheimer molecular dynamics studies of Pb(II) micro hydrated gas phase clusters," J. Chem. Phys. **146**, 084307 (2017).
- C. I. León-Pimentel, J. I. Amaro-Estrada, J. Hernández-Cobos, H. Saint-Martin and A. Ramírez-Solís, "Aqueous solvation of Mg(II) and Ca(II): A Born-Oppenheimer molecular dynamics study of microhydrated gas phase clusters", J. Chem. Phys. **148**, 144307 (2018).
- C. I. León-Pimentel, M. Martínez-Jiménez and H. Saint-Martin, "Study of the elusive hydration of Pb²⁺ from the gas phase to the liquid aqueous solution: Modeling the hemidirected solvation with a polarizable FF", enviado a J. Phys. Chem. B.
- Jorge Iván Amaro-Estrada, César Iván León Pimentel, Alejandro Ramírez-Solís y Humberto Saint-Martin, "Enfoque molecular del envenenamiento por plomo", Inventio, la génesis de la cultura universitaria en Morelos, año 12, número 28, noviembre 2016 - febrero 2017.

Otras publicaciones no incluidas en la tesis:

- A. Ramírez-Solís, J. I. Amaro-Estrada, C. I. León-Pimentel, J. Hernández-Cobos, S. E. Garrido-Hoyos and H. Saint-Martin, "On the aqueous solvation of AsO(OH)₃ vs As(OH)₃. Born-Oppenheimer molecular dynamics density functional theory cluster studies", Phys. Chem. Chem. Phys., **20**, 16568 (2018)
- Alejandro Ramírez-Solís, Caroline O. Bartulovich, César Iván León-Pimentel, Humberto Saint-Martin, William R. Anderson Jr., and Robert A. Flowers II, "Experimental and Theoretical Studies on the reactivity of SmCl₂ in Aqueous Medium", enviado a Inorg. Chem.
- A. Ramírez-Solís, C. I. León-Pimentel, J. Hernández-Cobos, and H. Saint-Martin, "Proton hydration in gas phase clusters. A Born-Oppenheimer molecular dynamics hybrid DFT study of HCl in a water nanodroplet.", en preparación.

- A. Ramírez-Solís, C. I. León-Pimentel, J. Hernández-Cobos, and H. Saint-Martin, "Hydration of the chloride anion Cl^- . A Born-Oppenheimer molecular dynamics hybrid DFT study of HCl in a water nanodroplet", en preparación.
- Thalía Jiménez, C. I. León-Pimentel, Diego Seuret-Jiménez, and Maykel Courel, "State of the Art on $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ Thin Film Solar Cells", *Gen. Chem.*, **5**, 180029 (2019).

Índice general

Resumen	1
Lista de publicaciones	3
Índice general	5
1. Introducción	7
1.1. Generalidades de los cationes hidratados	9
1.2. Hidratación del catión Pb^{2+}	10
1.2.1. Estudios experimentales de la hidratación de Pb^{2+}	11
1.2.2. Estudios teóricos de la hidratación de Pb^{2+}	12
2. Metodología	20
2.1. La aproximación de Born-Oppenheimer	21
2.2. El método de Hartree-Fock	23
2.3. La teoría de funcionales de la densidad	26
2.4. Dinámica molecular de Born-Oppenheimer	30
2.5. Dinámica molecular	32
2.6. EL modelo MCDHO	34
2.7. Espectroscopía de absorción de rayos-X	37
3. Estudio de la microhidratación de Pb^{2+} mediante BOMD	42
3.1. Metodología	43
3.1.1. Calibración del conjunto base	44
3.2. Resultados y discusión	46
3.2.1. Estabilidad térmica de los agregados	46
3.2.2. Estructura promedio y patrón de coordinación	47
3.2.3. Dinámica de las moléculas de agua	49
3.2.4. Eventos de transferencia de protón	52
3.3. Conclusiones	53
4. Validación de las simulaciones BOMD para el estudio de dicaciones hidratados: Estudio de la microhidratación de Mg^{2+} y Ca^{2+}	56
4.1. Estado del arte de la hidratación de Mg^{2+} y Ca^{2+}	57
4.2. Metodología	58

4.3. Resultados	59
4.3.1. Patrones de coordinación promedio de los agregados $[M(H_2O)_{8,18,27}]^{2+}$ (M= Mg y Ca)	59
4.3.2. Espectro vibracional de Mg^{2+} y Ca^{2+} hidratado	63
4.3.3. Espectro EXAFS de Ca^{2+} hidratado	66
4.4. Conclusiones	67
5. Estudio de la hidratación del Pb^{2+} en solución acuosa: Modelando la hidratación hemidirigida con el campo de fuerzas MCDHO	69
5.1. Metodología	70
5.1.1. Campo de fuerzas analítico	70
5.1.2. Cálculos de estructura electrónica	71
5.1.3. Simulaciones de dinámica molecular	72
5.1.4. Espectros EXAFS	73
5.2. Resultados	73
5.2.1. Comparación del modelo con cálculos <i>ab initio</i>	73
5.2.2. Simulaciones de cúmulos $[Pb(H_2O)_n]^{2+}$ en fase gas	76
5.2.3. Hidratación en la fase condensada	81
5.3. Conclusiones	86
Conclusiones y perspectivas	88
A. Simulaciones MD de los cúmulos $[Pb(H_2O)_n]^{2+}$ en fase gas	90
Bibliografía	101

Capítulo 1

Introducción

El plomo es un metal pesado, que debido a su alta toxicidad, representa un riesgo latente para la salud humana y ambiental. Se ha documentado que la exposición a este elemento aun en cantidades ínfimas puede causar severos daños a la salud en humanos, siendo los niños la población en mayor riesgo,¹ así como en animales.^{2,3} La intoxicación por plomo (también conocida como saturnismo) fue reconocida desde el año 2000 A. C. y a lo largo de la historia se han documentado casos endémicos de saturnismo en distintas sociedades.⁴ Un ejemplo de esto es que el estudio de piezas extraídas de acueductos de la época del imperio romano sugieren que su sistema de distribución de agua estaba basado en tuberías construidas con plomo.⁵ A pesar de los esfuerzos por erradicar el uso de plomo en procesos industriales y en la producción de gasolinas, de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, en la actualidad se sigue teniendo una exposición significativa a este elemento, la cual ocurre principalmente a través de dos vías:⁶

- La inhalación de partículas generadas en el proceso de combustión de materiales que contienen este metal
- La ingestión de agua o alimentos contaminados, la cual se produce al canalizar agua por medio de tuberías construidas con plomo o mediante el consumo de alimentos envasados en recipientes que contienen esmalte de plomo o han sido soldadas con este metal.

Los niveles de plomo en el medio ambiente varían de región a región y dependen de distintos factores como la producción industrial, la urbanización, el clima etc.⁷ En el caso de agua no contaminada, la concentración de plomo varía de 0.001 a 0.06 mg/l.⁸ En la mayoría de los países desarrollados se establece que el contenido de plomo en agua potable debe de estar entre 0.005 y 0.015 mg/l para considerarse segura para su consumo. Sin embargo, se han reportado casos recientes en donde los niveles de concentración de plomo en agua potable exceden un 1 mg/l.^{9,10}

La toxicidad del plomo reside en su capacidad de ocupar los sitios de enlace en proteínas de otros cationes con funciones biológicas. De acuerdo a los síntomas presentados en personas con saturnismo, se ha identificado que el catión

Pb^{2+} tiene la capacidad de sustituir al Ca^{2+} y Zn^{2+} en proteínas que naturalmente enlazan con estos últimos.^{11,12} Por ejemplo, se ha identificado que el Pb^{2+} puede introducirse en una célula a través de canales de calcio regulados por voltaje, como se muestra en la figura 1.1. El Pb^{2+} tiene una afinidad mayor por los residuos de glutamato por lo que se enlazará a estos durante un tiempo considerablemente mayor, impidiendo el paso de Ca^{2+} y eventualmente ingresará a la célula donde se acumulará, ya que no cumple ninguna función biológica. Aquí es importante mencionar que los mecanismos de selectividad iónica en canales iónicos dependen en buena medida de las propiedades de hidratación de los iones.¹³⁻¹⁵ Se ha propuesto que estos pasan hidratados a través del canal, o que el filtro del canal tiene carbonilos en posiciones adecuadas para sustituir las moléculas de agua en la primera capa de hidratación del catión, con un bajo costo energético.

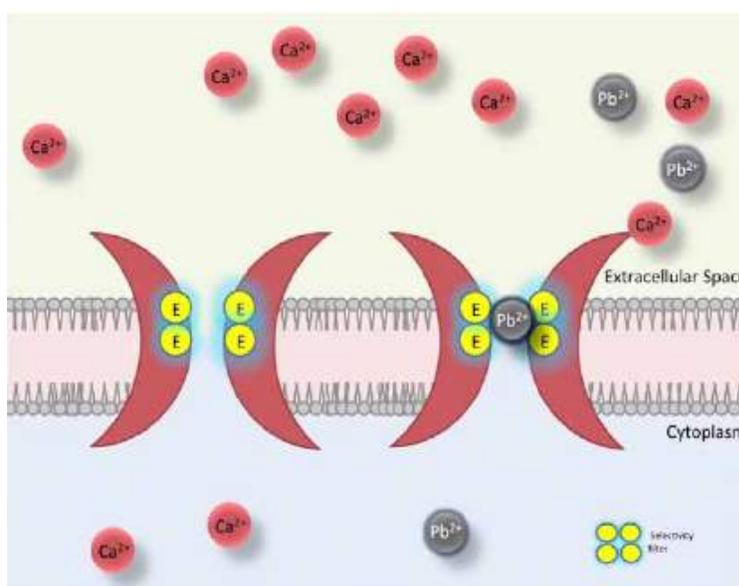


Figura 1.1: Ilustración del paso de Pb^{2+} a través de un canal de calcio regulado por voltaje. Los círculos amarillos representan residuos de glutamato. Figura tomada de la referencia 12.

En solución acuosa el Pb se encuentra, bajo un amplio rango de condiciones, como el dicatión Pb^{2+} . El modelado numérico de la especiación de Pb indica que, bajo las condiciones típicas del agua dulce, el Pb^{2+} es una de las especies más abundantes en condiciones de acidez (85 % a pH 5) y cercanas a la neutralidad (60 % a pH 7.4),^{16,17} como se muestra en la Figura 1.2 . Por lo que el estudio de la hidratación de Pb^{2+} resulta relevante.

Debido a la relevancia que tiene el Pb como una amenaza a la salud ambiental se ha intensificado la investigación para el desarrollo de mejores y más precisos detectores de Pb en solución líquida.¹⁸ Así mismo hay interés en la investigación para desarrollar nuevas moléculas quelantes altamente selectivas capaces de secuestrarlo.¹⁹ Por lo que una mejor comprensión de la interacción de este ion con el agua es apremiante.

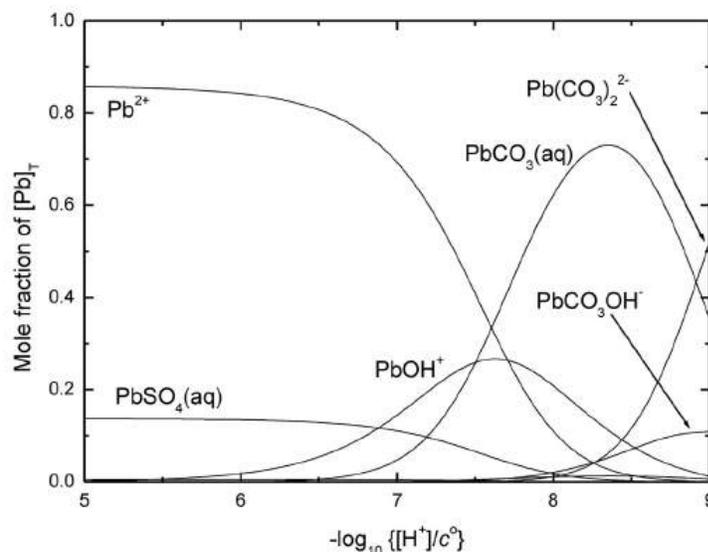


Figura 1.2: Diagrama de especiación del Pb en condiciones de agua dulce. Figura tomada de la referencia 17.

1.1. Generalidades de los cationes hidratados

Se entiende por reacción de hidratación al proceso de transferir un ion (o una especie química) de la fase gaseosa a la fase líquida. Generalmente, los cationes metálicos, M^{2+} , al interactuar con moléculas de agua forman estructuras con la fórmula $[M(H_2O)_n]^{2+}$, conocidas como acuaciones o iones hidratados. En el proceso de hidratación las moléculas de agua interactúan fuertemente con el catión. En el caso de dicaciones, debido a su alta carga, los efectos electrostáticos pueden introducir fuertes perturbaciones en el agua, dado su carácter polarizable. Las moléculas de agua que rodean a un catión se pueden dividir en tres regiones. La primera de ellas es conocida como primera esfera de hidratación, en esta las moléculas de agua más cercanas al catión están fuertemente orientadas por este y tienden a moverse con él a través de la solución. También, es posible definir el número de coordinación (CN, por sus siglas en inglés) que es igual al número promedio de moléculas de agua en la primera esfera de hidratación del catión. Después, encontramos la segunda esfera de hidratación, en la cual las moléculas de agua se encuentran débilmente orientadas por efecto del catión, aunque la estructura del agua se rompe hasta cierto punto en esta zona en comparación al agua líquida en bulto. Finalmente, en la región más lejana al ion la estructura de las moléculas de agua es la misma que en el agua líquida.

La energía de interacción de un catión con su primera esfera de coordinación es considerable y puede ser mayor de 10 kcal/mol, además dicha interacción se puede extender mucho más allá de la primera esfera de hidratación.²⁰ En el caso de metaloproteínas se ha encontrado que algunas moléculas de agua están tan fuertemente ligadas al catión, que incluso forman parte de la estructura misma de la proteína.²¹ También, se han propuesto mecanismos de selectividad para el

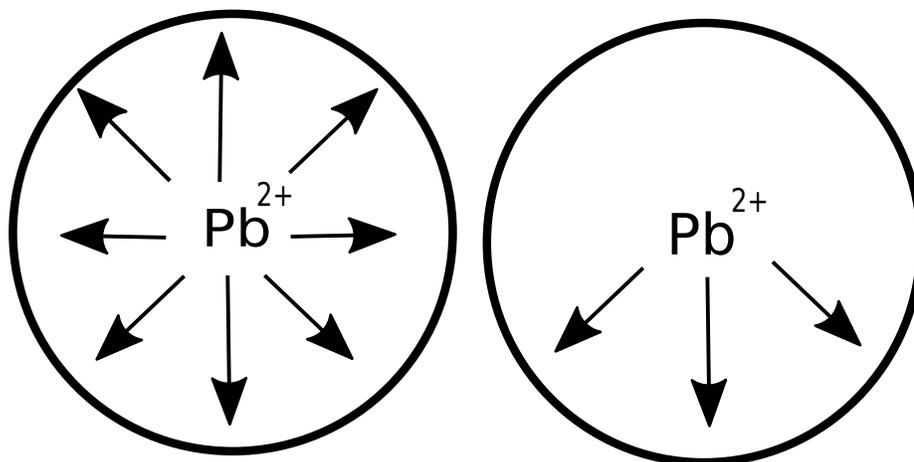


Figura 1.3: Esquema de estructuras de coordinación holodirigidas (izquierda) y hemidirigidas (derecha) observadas en complejos de Pb^{2+} .

paso de iones a través de canales iónicos, presentes en membranas, basados en las propiedades de coordinación de los iones.^{13,14} Esto es una muestra de que la hidratación de iones es no solamente un problema clásico de la química de soluciones, sino que también es de gran interés en la bioquímica.

1.2. Hidratación del catión Pb^{2+}

El catión Pb^{2+} tiene una configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$. Se ha propuesto que el par solitario (LP, por sus siglas en inglés) s^2 puede afectar la forma en la que las moléculas de agua (y otros ligandos) se ligan al catión. Se han identificado dos patrones de coordinación para el Pb^{2+} , las estructuras llamadas holodirigidas y hemidirigidas²² (véase figura 1.3). En las primeras, las moléculas de agua se ordenan de forma esférica y simétrica alrededor del ion. Mientras que en las segundas, las moléculas de agua se ligan al ion en una distribución asimétrica dejando un espacio vacío visible de un lado del hemisferio de la esfera de hidratación. En una revisión de una base de datos de estructuras cristalográficas de compuestos que contienen al Pb^{2+} se encontró que los compuestos con números de coordinación bajos (entre 2 y 5) son hemidirigidos, y aquellos con números altos (9 o 10) son holodirigidos. Sin embargo, para CN intermedios (entre 6 y 8) se encontraron ambos tipos de coordinación.²²

Se ha propuesto que el par solitario es estereoquímicamente activo y que la hibridación de los orbitales 6s y 6p da origen a un orbital híbrido, el cual puede ser considerado como otro ligando en la esfera de coordinación, que ocupa un espacio más grande que un ligando ordinario.²² En el caso de Pb^{2+} hidratado Arfa et al.²³ no encontraron evidencia de la hibridación 6s-6p en cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, en su lugar encontraron que el orbital molecular ocupado de más energía (HOMO, por sus siglas en inglés) está descrito por una mezcla de orbitales 6p y 7s. Mientras que, Lei y Pan,²⁴ encontraron un pequeño carácter p (menor al 3%) en el LP de

cúmulos hemidirigidos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n < 6$. Por otro lado, Wander y Clark²⁵ proponen que existe una gran brecha entre los niveles de energía de los orbitales 6s y 6p y que la hibridación no sucede en los cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (con $n \leq 9$). Las discrepancias sobre el origen de la hemidireccionalidad de los cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ apuntan a que el aumento en la polarización del LP y su impacto en la estructura de hidratación están determinados, en buena medida, por el conjunto base empleado, así como del potencial efectivo de carozo (ECP, por sus siglas en inglés) empleado en los cálculos.^{25,26} Por lo que se debe tener cuidado en la selección de los mismos. Además, como se discute en el capítulo 5, se demuestra que también el método de cálculo de estructura electrónica puede estar prejuiciado y predecir un tipo de estructura como más estable sobre de otro.²⁷

1.2.1. Estudios experimentales de la hidratación de Pb^{2+}

Determinar las características estructurales de hidratación del ion Pb^{2+} por métodos experimentales no es una tarea sencilla. La capacidad de este elemento de apantallar los rayos X hacen difícil la aplicación de técnicas de difracción para la determinación de parámetros estructurales.²⁸ Además, de las dificultades propias de las técnicas para determinar estructura en líquidos. Esta dificultad se ve reflejada en la escasez de los datos experimentales disponibles en la literatura. Cabe mencionar que hasta donde sabemos, solo existen tres reportes experimentales sobre la solvatación de Pb^{2+} en solución acuosa, los cuales se describen a continuación.

En experimentos de resonancia magnética nuclear (*nuclear magnetic resonance*, NMR) realizados por Swift hace aproximadamente 50 años,²⁹ se determinaron los números de coordinación de una serie de cationes en solución acuosa. Se reportó que en el caso del Pb^{2+} alrededor de seis moléculas se coordinan directamente con el ion, formando una primera esfera de hidratación con un CN promedio de 5.7, sin embargo, no se reportaron datos estructurales adicionales. Este valor del CN se puede poner en duda, ya que este estudio falla en asignar los CN de Mg^{2+} y Ca^{2+} asignándoles un valor de 3.8 y 4.3 respectivamente, lo cual, contrasta con los valores aceptados en la literatura reciente que son de 6 para Mg^{2+} y entre 6 y 8 para Ca^{2+} .³⁰

En una investigación más reciente realizada por Persson et al.³¹ se estudió la coordinación del Pb^{2+} en varios solventes donadores de oxígeno, incluyendo el agua, mediante la técnica *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS). Se reportó una amplia distribución en las distancias Pb-O medidas, lo que sugiere una coordinación anisotrópica. A partir de su deducción de funciones de distribución radial concluyen que el Pb^{2+} tiene una primera capa de solvatación a una distancia media de 2.52 Å, y una segunda capa de hidratación a 4.41 Å. Aunque, el número de moléculas de agua ligadas al ion no se puede determinar sin ambigüedad a partir de sus mediciones, ellos argumentan que las distancias medidas y la distribución de las mismas apuntan a un CN de seis, además, sugieren que la coordinación es del tipo hemidirigida con una distribución de densidad electróni-

ca no uniforme. De manera análoga, Etschmann et al.³² realizaron experimentos EXAFS y arribaron a las mismas conclusiones que Persson et al. aunque proponen un $\text{CN} = 7$, que es ligeramente mayor.

De manera paralela, se ha estudiado experimentalmente la hidratación de iones metálicos a partir de agregados $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n+}$ (con M un ion metálico) en la fase gaseosa. Se ha argumentado que en el estudio de esta clase de sistemas, se puede identificar comportamiento macroscópico en un sistema microscópico, ya que con la presencia de apenas seis moléculas de agua se pueden reproducir hasta en un 60 % las entalpías de hidratación.³³ Sin embargo, se sugiere que para tener una imagen más precisa del proceso de hidratación, es necesario conocer a detalle la coordinación de entre 20 y 30 moléculas de agua, dependiendo de cuantas moléculas necesite el ion para formar entre 2 o 3 capas de hidratación.

Formar cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ha sido un reto para la comunidad experimental. Como la afinidad electrónica del Pb^{2+} es de 15.02 eV y la energía de ionización del agua es 12.6 eV, se espera que cuando entren en contacto ocurra transferencia de carga y se formen los fragmentos $\text{Pb}(\text{OH})^+$ y $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$. Incluso en disolución acuosa el catión PbOH^+ puede constituir del 20 % al 30 % del total de Pb en agua dulce (véase figura 1.2). Sin embargo, se ha reportado la formación de agregados de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con la técnica *Electrospray Ionization Mass spectrometry* (ESI-MS).^{34,35} En estos estudios se encontró que el cúmulo $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ es el más pequeño observado, sugiriendo que cúmulos más pequeños se fragmentan muy rápidamente, además, se reportó que la presencia de once moléculas de agua es necesaria para que los cúmulos sean estables con respecto a la transferencia de protón.

1.2.2. Estudios teóricos de la hidratación de Pb^{2+}

La escasez de datos experimentales es una muestra de las dificultades técnicas relativas al estudio de la hidratación de Pb^{2+} , razón por la cual los estudios teóricos son de gran relevancia. Sin embargo, la falta de un modelo empírico confiable para Pb^{2+} en los campos de fuerza (FF, por sus siglas en inglés), limita la confiabilidad del uso de metodologías como la dinámica molecular (MD), de modo que las primeras alternativas que se han explorado son dinámicas moleculares híbridas conocidas como *Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Molecular Dynamics* (QM/MM MD) y la dinámica molecular de Car-Parrinello (CPMD, por sus siglas en inglés).

Rode et al. realizaron simulaciones QM/MM MD en donde el ion Pb^{2+} y una primera esfera de hidratación (con un radio de 4.2 Å) se trataron de manera mecánico cuántica, y el resto de la solución de manera clásica.³⁶ El nivel de teoría utilizado para la parte mecánico cuántica fue HF, por lo que no se tomaron en cuenta los efectos de la correlación electrónica. En este estudio se reportó una primera capa de solvatación con un $\text{CN} = 9$, el cual es 50 % más alto que el valor experimental disponible en esa fecha,²⁹ además, se reporta como la estructura de hidratación más probable una geometría de antiprisma cúbico cubierto, como la que se mues-

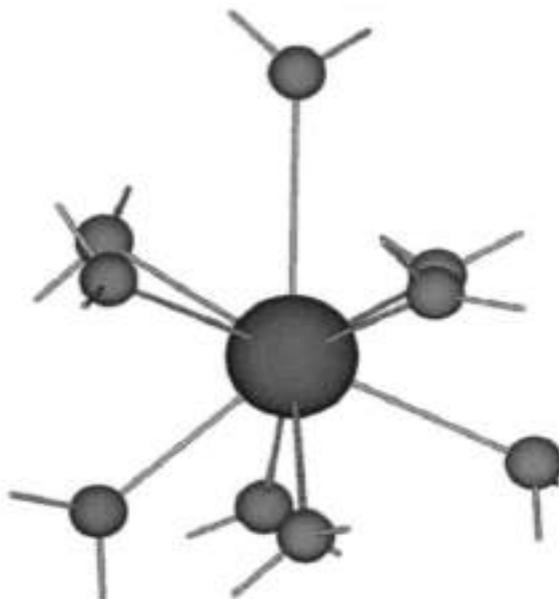


Figura 1.4: Instantánea de la simulación realizada por Rode *et al.* mostrando la estructura de hidratación del Pb^{2+} que reportan como más probable en solución acuosa. Figura tomada de la referencia 36.

tra en la figura 1.4. La primera esfera de solvatación se describe como muy rígida, al no haberse encontrado intercambios de agua entre primera y segunda esfera. En el estudio se reportó un valor de -535 kcal/mol para la entalpía de hidratación, el cual es 30 % menor que el valor experimental de -377 kcal/mol.³⁷

Tiempo después, Rode *et al.* retomaron el estudio, esta vez utilizando una técnica que denominan *Quantum Mechanical Charge Field Molecular Dynamics* (QMCF MD),³⁸ en la cual se utilizó una región mecánico cuántica con un radio de 6.0 Å, que interacciona con las cargas de la región clásica para representar de manera más realista al líquido. En esta ocasión los autores concluyen que el CN varía desde siete hasta nueve, y que la estructura más probable es la de un $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ en forma de antiprisma cuadrado, con una distancia promedio Pb-O de 2.72 Å como se muestra en la figura 1.5. Es importante resaltar, que al igual que en su trabajo previo, el nivel de teoría empleado fue HF (utilizaron un pseudopotencial que incluye efectos relativistas en conjunto con la base cc-pVDZ-PP para el Pb^{2+} y DZP para H y O). El método de HF es incapaz de representar adecuadamente los puentes de hidrógeno, debido a la falta de cualquier contribución de dispersión en las interacciones moleculares.³⁹

Paralelamente Gourlaouen *et al.* estudiaron la hidratación del Pb^{2+} utilizando la técnica CPMD.⁴¹ Simularon una caja con el ion y 32 moléculas de agua con condiciones periódicas a la frontera, para representar la fase líquida, con el funcional de la densidad BLYP. Reportaron que la primera esfera de hidratación consta de siete moléculas de agua distribuidas en una geometría similar a una bipirámide pentagonal, como se muestra en la figura 1.5. Estos resultados pueden ser puestos en tela de juicio por dos razones. Primero, el número de moléculas de agua utiliza-

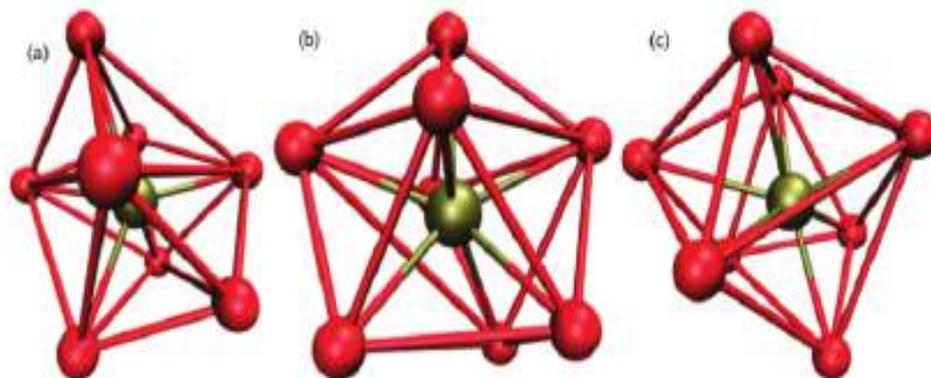


Figura 1.5: Geometrías observadas durante la simulación QMCF MD de la hidratación de Pb^{2+} en solución acuosa.⁴⁰ Las geometrías son similares a un: a) prisma trigonal bicubierto, b) antiprisma cuadrado y c) dodecaedro irregular. Figura tomada de la ref 40.

das en la simulación es muy bajo para representar la fase líquida, ya que no son suficientes para formar tres capas de hidratación completas y las imágenes periódicas del catión no están lo suficientemente separadas para no influir unas con otras. Segundo, un funcional del tipo GGA como BLYP da una mala representación de las interacciones entre las moléculas de agua, dando como resultado un agua líquida muy estructurada,⁴² lo que podría mantener al sistema atrapado en una conformación. Similarmente, Etschmann et al.³² realizaron simulaciones CPMD (con el funcional BLYP) de un catión Pb^{2+} y dos Cl^- inmersos en un cúmulo de 55 moléculas de agua con condiciones periódicas a la frontera. Las distancias Pb-O promedio obtenidas en este estudio son de 2.65 Å, dicho valor es más alto que el determinado experimentalmente (esto se discute con más detalle en el capítulo 5).

Babu y Lim así como Araujo et al. realizaron simulaciones clásicas de MD.^{43,44} En estos estudios se proponen parámetros de Lennard-Jones para la interacción entre Pb^{2+} y la molécula de agua, para ser utilizados en simulaciones estándar de MD. Dichos parámetros se ajustaron tratando de reproducir la energía libre de hidratación, así como los datos estructurales obtenidos de las simulaciones QM/MM MD de Rode et al.⁴⁵ Debido a la manera en la que fueron ajustados estos parámetros, los resultados obtenidos son análogos a los del estudio QM/MM MD de Rode et al., dando como resultado números de coordinación altos de alrededor de 8.5 y una esfera de hidratación rígida sin intercambios de moléculas de agua entre primera y segunda esfera de hidratación.

Por otra parte, el estudio de las propiedades de hidratación del Pb^{2+} también ha sido abordado mediante cálculos en modelos de agregados en la fase gaseosa. Wander y Clark realizaron cálculos DFT en cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 1 - 9$. Utilizaron el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP, con una base aug-cc-pVDZ para los átomos de H y O, en combinación con el ECP de Stuttgart/Dresden y su base asociada aug-cc-pVDZ-PP para el Pb.²⁵ Para el caso de

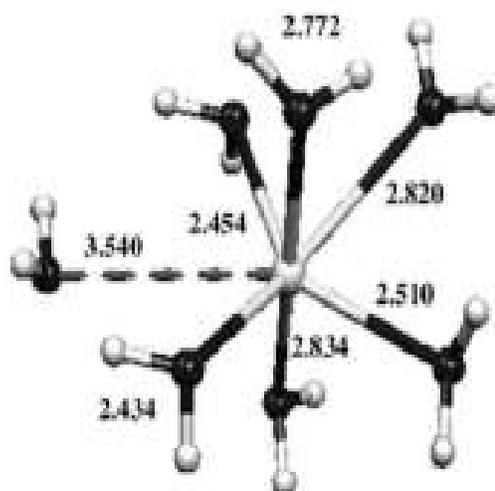


Figura 1.6: Estructura promedio de hidratación de Pb^{2+} en solución acuosa obtenida por Garlouen *et al.*⁴¹ La geometría es similar a una bipirámide pentagonal distorsionada. Figura tomada de la referencia 41.

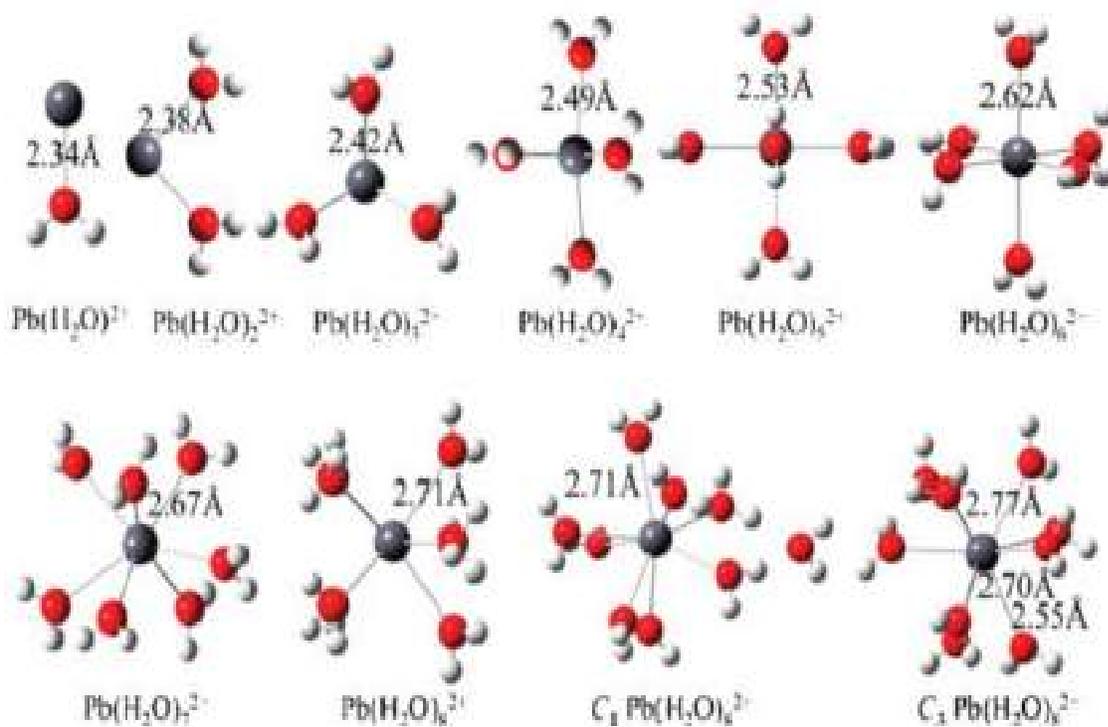


Figura 1.7: Estructuras óptimas de hidratación de Pb^{2+} en fase gas reportadas por Wander y Clark.²⁵ Figura tomada de la referencia 25.

$n = 6 - 8$ encontraron configuraciones holodirigidas las cuales se muestran en la figura 1.7. A partir de cálculos de energía libre *single point* utilizando un modelo de continuo polarizable (*Polarizable Continuum Model*, PCM) para representar el efecto del solvente, Wander y Clark argumentan que los CN = 6, 7 y 8 son térmicamente accesibles. Siguiendo esta línea, en un estudio más reciente Lei y Pan compararon distintas bases y funcionales y concluyen que el uso del funcional B3LYP junto con el ECP de Stuttgart/Dresden y las bases aug-cc-pVDZ producen resultados confiables. Utilizaron este nivel de teoría para buscar las geometrías óptimas de agregados con hasta 17 moléculas de agua. Aunque el nivel de cálculo utilizado en este trabajo es el mismo que utilizaron Wander y Clark, los resultados a los que llegaron son muy diferentes. Las estructuras de hidratación de más baja energía para $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 5 - 13$ son tetracoordinadas de manera hemidirigida, mientras que para $n = 14 - 17$ son hexacoordinadas de forma holodirigida como se observa en las figuras 1.8 y 1.9.

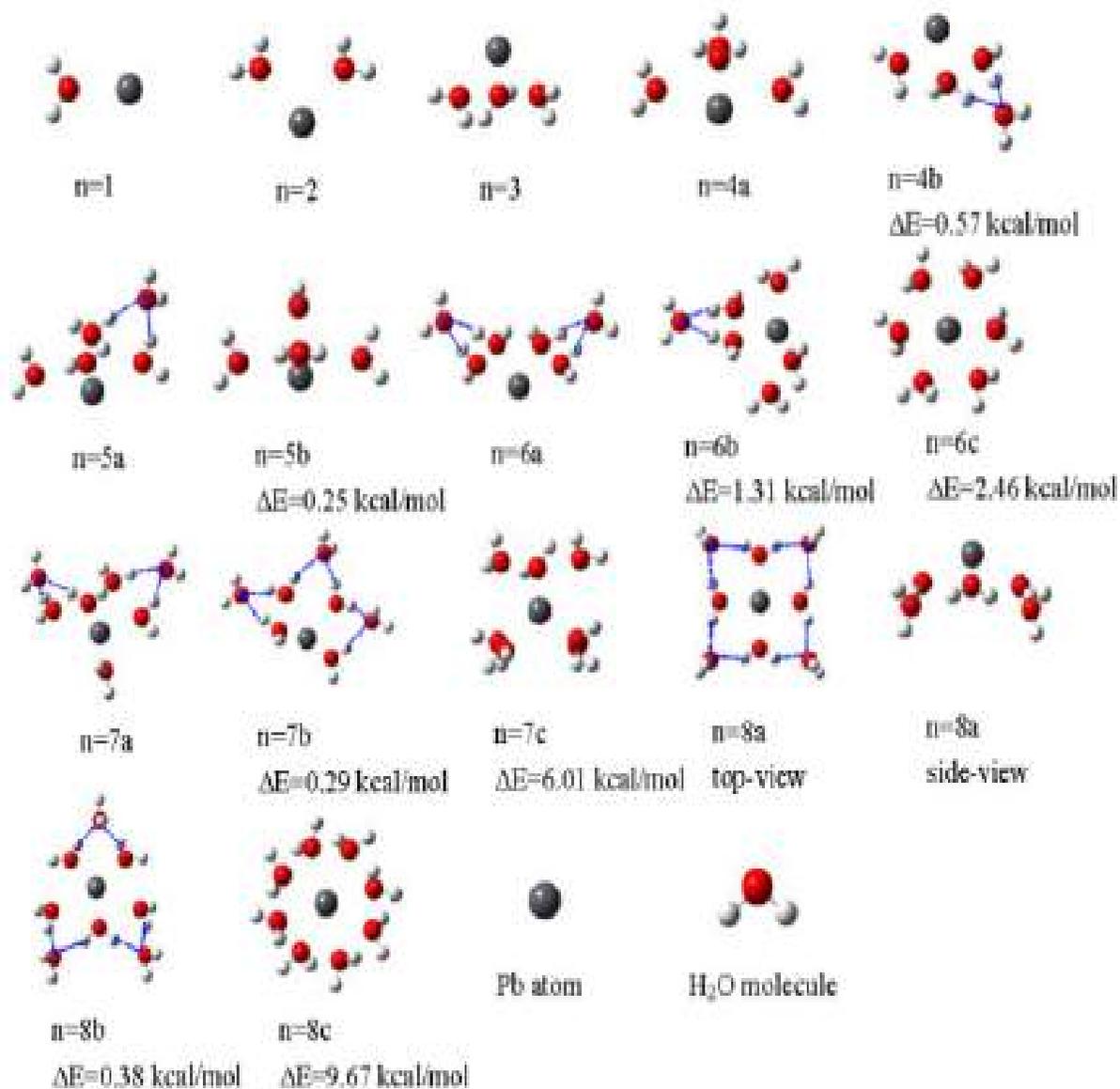


Figura 1.8: Estructuras estables de hidratación reportadas por Lei y Pan para cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 1-8$. Las líneas azules representan puentes de hidrógeno. Figura tomada de la referencia 24.

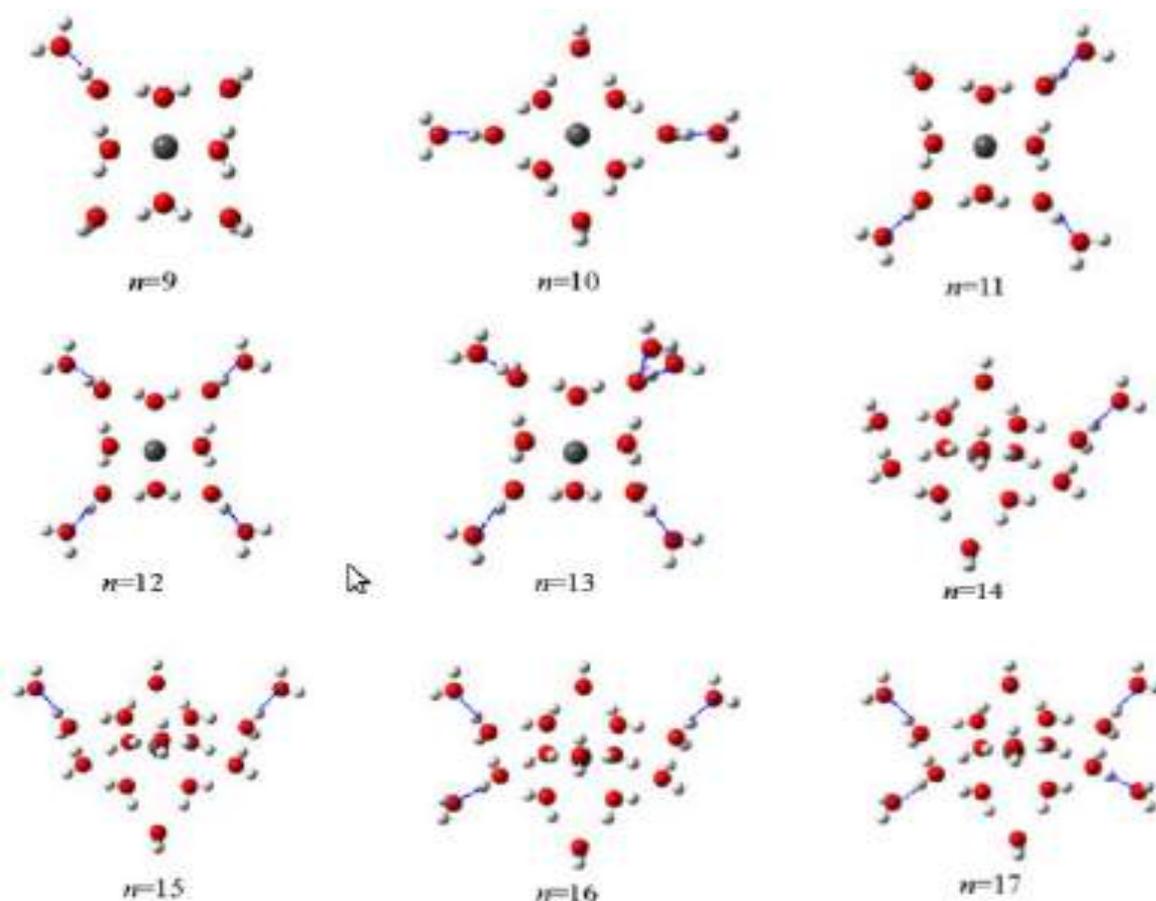


Figura 1.9: Estructuras estables de hidratación reportadas por Lei y Pan para cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 9 - 17$. Las líneas azules representan puentes de hidrógeno. Figura tomada de la referencia 24.

Tabla 1.1: Parámetros estructurales de Pb^{2+} hidratado obtenidos por distintas técnicas.

Técnica	Nivel de teoría	Tipo de estructura	CN	Pb-O (Å)	Ref.
NMR	Experimental		6		29
EXAFS y LAXS	Experimental	Hemi	6	2.527	46
QM/MM	HF/SBKJC-VDZ-ECP/DZP	Holo	9	2.6	36
CPMD	BLYP	Holo	7	2.7	41
MD	FF estándar	Holo	8.5	2.6	43
MD	FF estándar	Holo	c.a. 8.5	2.72	44
QMCF MD	HF/SC-SDD-ECP/DZP	Holo	8	2.72	40
DFT	B3LYP/PCM/SC-SDD/AVDZ	Holo	6, 7, 8		25
DFT	B3LYP/SC-SDD/AVDZ	Hemi	4		24

En la tabla 1.1 se muestran los valores obtenidos en los trabajos previamente citados para el CN y la distancia promedio Pb-O. Aquí es posible apreciar con más claridad la discrepancia entre los diferentes valores reportados, lo cual muestra

que las características de hidratación del ion Pb^{2+} aún no están bien descritas y que se requiere más investigación en este sentido.

Capítulo 2

Metodología

Dentro del área de la fisicoquímica teórica existen un conjunto de métodos de cálculo y de simulación, cada uno limitado a una cierta escala de tamaño del sistema a estudiar (desde una molécula hasta una fase condensada), y a fenómenos que ocurren en un cierta escala de tiempo (desde propiedades que se pueden calcular con moléculas estáticas hasta fenómenos que requieren una descripción dinámica en un tiempo de nanosegundos). Mientras que métodos sofisticados de cálculo de estructura electrónica pueden ser los adecuados para estudiar las propiedades de una molécula a una temperatura de 0 K, estos son inaplicables para el estudio de fases condensadas a temperatura ambiente, donde resulta más conveniente utilizar la dinámica molecular. No existe un método universal para el estudio de sistemas en todas las escalas, por lo que en muchas ocasiones es necesario utilizar diferentes métodos, cada uno de los cuales con sus distintas aproximaciones, para estudiar cada una de estas escalas y poder proveer con la visión más completa posible del sistema o fenómeno de interés.

En esta tesis se aborda el problema de la hidratación del catión Pb^{2+} , para lo cual fue necesario realizar un estudio que abarca desde agregados de hidratación óptimos con menos de 10 moléculas de agua con cálculos de estructura electrónica de alto nivel; simulaciones de dinámica molecular *ab initio* de agregados con una treintena de moléculas de agua; hasta simulaciones de dinámica molecular clásica con potenciales empíricos para el estudio de la solución acuosa. Por lo que en este capítulo se abordan los fundamentos teóricos de los métodos empleados en el desarrollo de esta tesis. Mucho se ha escrito sobre las metodologías aquí presentadas y existen documentos muy detallados sobre las mismas, por lo que solo se exponen los aspectos más fundamentales y relacionados con este trabajo, tratando siempre de brindar el contexto más general y hacer de este un documento autocontenido.

En las secciones 2.1 a 2.3 se presentan los fundamentos de los cálculos de estructura electrónica. Después, en las secciones 2.4 y 2.5 se discuten las metodologías de simulación numérica de dinámica molecular (MD, por sus siglas en inglés) *ab initio* y clásica. En la sección 2.6 se aborda el modelo de interacciones del FF *Mobile Charge Densities in Harmonic Oscillators* (MCDHO) utilizado para la simulación de las interacciones agua-agua y agua-catión en simulaciones MD clásicas.

sicas. Finalmente, en la sección 2.7 se da una breve revisión de la espectroscopia de absorción de rayos-X, la cual no es un método teórico, sin embargo, se discute el desarrollo teórico detrás de esta, el cual ha permitido obtener información estructural precisa de líquidos con esta técnica.

2.1. La aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) es una de las aproximaciones más fundamentales en la mecánica cuántica y es el punto de partida en los métodos de cálculo de estructura electrónica. Esta consiste en suponer que los movimientos electrónicos y nucleares están desacoplados en un sistema molecular. La justificación física de esta aproximación es que la masa de un núcleo es al menos 1840 veces más grande que la del electrón, por tanto, su velocidad es mucho más pequeña. De manera que, el núcleo experimenta la acción de los electrones como si se tratara de una nube de carga, y los electrones experimentan la influencia de los núcleos como si estos permanecieran estáticos.

Se busca resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

para un sistema molecular de M núcleos y N electrones. El hamiltoniano de este sistema está dado por:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & -\sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde \mathbf{R}_I y \mathbf{r}_i representan las coordenadas de los núcleos y electrones, respectivamente. La ec. 2.2 puede simplificarse empleando unidades atómicas:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & -\sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I|} \\ = & \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Aquí podemos identificar el hamiltoniano electrónico como

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN}, \quad (2.4)$$

el cual solo depende de manera paramétrica de las coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}\}$. El término de interacción nuclear V_{NN} es constante para una configuración nuclear dada, y no tiene efecto en las eigenfunciones, ya que cualquier constante añadida a un operador solo se suma a los eigenvalores.

Suponiendo que se conocen las eigenfunciones Ψ_k para el Hamiltoniano electrónico

$$\mathbf{H}_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})\Psi_k = E_K\Psi_k(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}), \quad (2.5)$$

se puede proponer un desarrollo para la función de onda total, Ψ_{tot} , en términos de las eigenfunciones Ψ_k , con coeficientes Ψ_{Nk} que son función de las coordenadas nucleares

$$\Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{\infty} \Psi_{Nk}(\mathbf{R})\Psi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Al introducir la función de onda $\Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ en el Hamiltoniano se obtienen las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} (\mathbf{T}_N + \mathbf{H}_e)\Psi_{Nk}\Psi_k &= E \sum_{k=1}^{\infty} \Psi_{Nk}\Psi_k \\ \sum_{k=1}^{\infty} \left(-\sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \Psi_{Nk}\Psi_k + \mathbf{H}_e \Psi_{Nk}\Psi_k \right) &= E \sum_{k=1}^{\infty} \Psi_{Nk}\Psi_k \\ \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ -\sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} [\Psi_k \nabla_I^2 \Psi_{Nk} + 2(\nabla_I \Psi_k)(\nabla_I \Psi_{Nk}) + \Psi_{Nk}(\nabla_I^2 \Psi_k)] + \right. \\ &\quad \left. \mathbf{H}_e \Psi_{Nk}\Psi_k \right\} = E \sum_{k=1}^{\infty} \Psi_{Nk}\Psi_k \end{aligned}$$

que al multiplicar por la izquierda por Ψ_j^* e integrando sobre las coordenadas electrónicas obtenemos

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left(\nabla_A^2 \Psi_{Nj} + \sum_{k=1}^{\infty} [2\langle \Psi_j | \nabla_A | \Psi_k \rangle (\nabla_A \Psi_{Nk}) + \langle \Psi_j | \nabla_A^2 | \Psi_k \rangle \Psi_{Nk}] \right) + E_j \Psi_{Nj} = E \Psi_{Nj}. \quad (2.7)$$

Observamos pues, que las eigenfunciones electrónicas Ψ_k solo aparecen en los términos entre los paréntesis cuadrados. Estos términos son conocidos como los términos no adiabáticos de primero y segundo orden. El término de primer orden es cero (salvo para funciones de onda espacialmente degeneradas), el término de segundo orden es muy pequeño en comparación con E_j (del orden 1/10000) y en la aproximación de BO se desprecia.⁴⁷ De manera que, obtenemos las siguientes relaciones

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \Psi_{Nj} + E_j \Psi_{Nj} = E \Psi_{Nj} \quad (2.8)$$

$$(\mathbf{T}_N + E_j(\mathbf{R})) \Psi_{Nj}(\mathbf{R}) = E \Psi_{Nj}(\mathbf{R}). \quad (2.9)$$

Esta última ecuación nos muestra como en la aproximación de BO los núcleos se mueven en una superficie de energía potencial (PES) que viene de resolver el hamiltoniano electrónico.

2.2. El método de Hartree-Fock

En el método de Hartree-Fock (HF) se tiene como objetivo resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la parte electrónica del Hamiltoniano molecular, después de haber utilizado la aproximación de BO. Se supone que el movimiento de un electrón es independiente del movimiento instantáneo de los otros, y que solo interactúan mediante un campo promedio. Al hacer esta suposición es posible calcular la energía de un sistema molecular, sin embargo, esta energía no es muy precisa, ya que se ignora parte de la correlación electrónica. No obstante, el método HF constituye la base metodológica y conceptual para métodos más precisos de estructura electrónica que incluyen la correlación.

El primer punto es escribir la función de onda como un producto de funciones de onda de un solo electrón

$$\Psi_{HP}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N). \quad (2.10)$$

La ecuación anterior es conocida como un producto de Hartree (HP, por sus siglas en inglés), dicho producto no cumple el principio de antisimetría para fermiones, por lo cual se introduce el determinante de Slater (SD, por sus siglas en inglés) como sigue:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Aquí las coordenadas \mathbf{x}_i , son las coordenadas de los electrones \mathbf{r}_i , incluyendo los grados de libertad de espín, es decir $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, \omega_i\}$, y donde las funciones χ_i son las funciones espín-orbital que dependen tanto de las coordenadas de posición como del espín de la partícula ($\chi_i(\mathbf{x}_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i)\sigma(\omega_i)$), donde σ es un eigenvector del operador de espín \hat{S}_z y \hat{S}^2).

El Hamiltoniano electrónico de la ec. 2.4 se puede reescribir en términos de los operadores unieletrónicos \mathbf{h}_i y bielectrónicos \mathbf{g}_{ij} , que se definen como

$$\mathbf{H}_e = \sum_i^N \mathbf{h}_i + \sum_{j>i}^N \mathbf{g}_{ij} + \mathbf{V}_{NN}, \quad (2.12)$$

$$\mathbf{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{g}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.14)$$

Al evaluar el Hamiltoniano electrónico haciendo uso de una función de onda dada por un solo SD, obtenemos la energía de HF

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Psi | \mathbf{H}_e | \Psi \rangle = \sum_i \langle \chi_i(\mathbf{x}_1) | \mathbf{h}_i | \chi_i(\mathbf{x}_1) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) | \mathbf{g}_{12} | \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \rangle - \langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) | \mathbf{g}_{12} | \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \rangle) \\ &+ V_{NN} \end{aligned} \quad (2.15)$$

en donde $V_{NN} = \langle \Psi | \mathbf{V}_{NN} | \Psi \rangle$. Los dos términos de la suma doble se pueden escribir de manera más compacta introduciendo los operadores de Coulomb (\mathbf{J}_i) e intercambio (\mathbf{K}_i)

$$\mathbf{J}_i | \chi_j(\mathbf{x}_2) \rangle = \langle \chi_i(\mathbf{x}_1) | \mathbf{g}_{12} | \chi_i(\mathbf{x}_1) \rangle | \chi_j(\mathbf{x}_2) \rangle \quad (2.16)$$

$$\mathbf{K}_i | \chi_j(\mathbf{x}_2) \rangle = \langle \chi_i(\mathbf{x}_1) | \mathbf{g}_{12} | \chi_j(\mathbf{x}_1) \rangle | \chi_i(\mathbf{x}_2) \rangle, \quad (2.17)$$

con lo cual la energía HF se puede expresar como

$$E_{HF} = \sum_i \langle \chi_i(\mathbf{x}_1) | \mathbf{h}_i | \chi_i(\mathbf{x}_1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle \chi_j | \mathbf{J}_i | \chi_j \rangle - \langle \chi_j | \mathbf{K}_i | \chi_j \rangle) + V_{NN}. \quad (2.18)$$

Una vez obtenida una expresión para la energía se procede a obtener el determinante de Slater que minimice la energía, con el método variacional. Para ello se minimiza la expresión anterior con respecto a cambios en los espín orbitales $\chi_i \rightarrow \chi_i + \delta\chi_i$. La variación se debe realizar manteniendo los orbitales moleculares (χ_i) ortogonales y normalizados, es decir se trata de una optimización con constricciones, en la que se quiere minimizar la cantidad L dada por

$$L = E - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.19)$$

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle - \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle) = 0. \quad (2.20)$$

El proceso de minimización nos conduce a las ecuaciones de HF

$$\mathbf{F}_i \chi_i = \sum_j \lambda_{ij} \chi_j, \quad (2.21)$$

en donde se ha introducido el operador de Fock definido como

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_j (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j). \quad (2.22)$$

La ecuación 2.21 se puede simplificar haciendo una transformación unitaria que haga de la matriz de multiplicadores de Lagrange λ_{ij} una matriz diagonal ($\lambda_{ii} = \epsilon_i$ y $\lambda_{ij} = 0$), los orbitales que diagonalizan dicha matriz son conocidos como orbitales canónicos ϕ'_i , con lo cual se obtiene

$$\mathbf{F}_i \phi'_i = \epsilon_i \phi'_i. \quad (2.23)$$

Esta última ecuación es similar a una ecuación de eigenvalores, pero el operador de Fock depende de sus propias soluciones, es decir de los orbitales que se proponen como solución. La solución de la ecuación 2.23 se debe realizar de manera iterativa, en lo que se conoce como proceso de campo auto-consistente (SCF, por sus siglas en inglés). Generalmente los orbitales moleculares (MO, por sus siglas en inglés) ϕ'_i , se desarrollan en términos de un conjunto de funciones base ξ_α , llamadas orbitales atómicos. Dichas funciones pueden ser exponenciales, gaussianas, polinomiales, etc. de modo que, los MO se escriben como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés)

$$\phi'_i = \sum_\alpha C_{\alpha i} \xi_\alpha. \quad (2.24)$$

Al introducir el desarrollo (2.24) en las ecs. de HF se obtiene

$$\mathbf{F}_i \sum_\alpha C_{\alpha i} \xi_\alpha = \epsilon_i \sum_\alpha C_{\alpha i} \xi_\alpha, \quad (2.25)$$

que al multiplicar por la izquierda por ξ_β^* e integrar da como resultado las ecs. de Roothan-Hall

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.26)$$

en donde las componentes de las matrices están dadas por $F_{\beta\alpha} = \langle \xi_\beta | \mathbf{F} | \xi_\alpha \rangle$ y $S_{\beta\alpha} = \langle \xi_\beta | \xi_\alpha \rangle$. La ec. 2.26 al igual que la ec. de HF tiene que resolverse de manera iterativa.

En el método de HF el movimiento de electrones con espín opuesto es totalmente independiente, por lo que parte de la correlación electrónica es ignorada. Dicha correlación resulta de mucha importancia si se quiere obtener resultados precisos. En los llamados métodos post HF, se trata de introducir de manera más precisa esta correlación. Existen tres esquemas de métodos post HF: los métodos variacionales,⁴⁸ perturbativos,^{49,50} y de cúmulos acoplados.^{51,52} En donde se trata

de incluir los efectos de correlación al permitir que los electrones ocupen MO excitados. Los métodos post-HF pueden llegar a ser muy precisos,⁵¹ sin embargo, la aplicación de estos requiere de mucho tiempo de cálculo y están restringidos a sistemas pequeños de unas pocas moléculas. Aunque con el paso del tiempo las capacidades de computo se mejoran, no se vislumbra en el futuro próximo la aplicación de estos métodos a sistemas con un número mayor de átomos, por lo que generalmente se utilizan como punto de referencia para calibrar cálculos de menor nivel, pero aplicables a sistemas más grandes.

2.3. La teoría de funcionales de la densidad

El método de HF y los métodos post HF tratan de calcular la energía electrónica usando funciones de onda multielectrónicas, en donde se emplea más de un SD para representar la función de onda. Los métodos que incluyen correlación electrónica como MP2 o CISD tienen un costo computacional que escala con el número de electrones a la potencia 5 y 6, respectivamente. Por lo que, aplicar esta clase de métodos a sistemas con algunas decenas de átomos resulta poco práctico, y en algunos casos imposible. Una propuesta alternativa a los métodos post HF es la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), en donde se calcula la energía electrónica haciendo uso de la densidad electrónica. A continuación se da una breve revisión de esta teoría.

La DFT se basa en un par de teoremas demostrados por Hohenberg y Kohn.⁵³ El primero de ellos establece que la densidad electrónica del estado basal determina (hasta una constante arbitraria) el operador hamiltoniano electrónico. El segundo teorema establece que para cualquier densidad de prueba ρ_t , tal que $\int \rho_t(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, la energía del sistema que corresponde a la densidad de prueba $E[\rho_t]$ es tal que $E[\rho_t] \geq E_0$, donde E_0 es la energía del estado fundamental. Ambos teoremas conducen a la base fundamental de la DFT, mostrando que la energía del estado fundamental y su densidad son el mínimo de algún funcional $E[\rho]$, bajo la restricción de que la densidad conduzca al número correcto de electrones, es decir

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.27)$$

donde μ es el potencial químico. El problema radica en que se desconoce la forma exacta del funcional $E[\rho]$ y por lo tanto debe aproximarse por medio de un *ansatz*.

Es usual en la DFT separar el funcional de la energía en tres términos: la energía cinética $T[\rho]$, la interacción con el potencial externo $V_{ext}[\rho]$ y la interacción electrónica $V_{ee}[\rho]$ (la interacción nuclear es constante para una determinada configuración nuclear y por tanto no es tomada en cuenta)

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (2.28)$$

Aquí solamente la forma del potencial V_{ext} es conocida

$$V_{ext}[\rho] = \int - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.29)$$

Kohn y Sham aproximaron los funcionales de energía cinética y de interacción electrónica, al introducir un sistema ficticio de N electrones que no interaccionan descritos por N orbitales ϕ_i . En este sistema la energía cinética y la densidad se conocen de manera exacta, y están dados por

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.30)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2. \quad (2.31)$$

Parte de la interacción electrónica también es conocida, la parte que corresponde a la interacción de Coulomb que se puede escribir en función de la densidad como:

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.32)$$

en el formalismo de DFT esta energía es conocida como energía de Hartree, de ahí el subíndice H. De manera que, el funcional de la energía se puede reescribir como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.33)$$

en donde se introdujo el funcional de intercambio-correlación

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_H[\rho], \quad (2.34)$$

dicho funcional es el error cometido al utilizar la energía cinética y potencial de un sistema de electrones que no interaccionan, en lugar de un sistema con interacción.

Si llevamos a cabo el proceso de minimización de la energía dada en la ecuación (2.27), con respecto a los orbitales ϕ_i llegamos a la siguiente ecuación

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.35)$$

en donde el potencial de intercambio y correlación V_{xc} está dado por

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.36)$$

El conjunto de ecuaciones (2.35) tiene la misma forma que las ecs. de HF, y son conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham, estas describen el comportamiento

de electrones que interactúan en un potencial efectivo dado por los últimos tres términos del lado izquierdo de la ecuación (2.35).

La tarea de la DFT es pues, desarrollar funcionales de intercambio-correlación capaces de producir resultados precisos comparables a los obtenidos experimentalmente. Tener una buena aproximación del funcional E_{xc} es crucial para obtener resultados precisos. En este sentido se han desarrollado diversas aproximaciones al funcional de intercambio-correlación. Una de las primeras aproximaciones que se ha usado es la llamada *Local Density Approximation* (LDA), aquí basándose en el modelo de gas uniforme de electrones de Thomas-Fermi,⁵⁴ la energía de intercambio correlación se aproxima como una función de la densidad de carga local,^{55,56}

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (2.37)$$

En general se puede tratar las contribuciones de correlación y de intercambio separadamente

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c, \quad (2.38)$$

donde la energía de intercambio está dada por

$$\epsilon_x = -C\rho^{1/3}. \quad (2.39)$$

Aunque, la forma funcional de ϵ_c es desconocida, esta ha sido calculada numéricamente con simulaciones de Monte Carlo⁵⁷ y ajustada a una forma analítica por Vosko, Wilk y Nusair para dar el valor ϵ_c^{VWN} .⁵⁸ En general LDA da buenos resultados pero tiende a sobrestimar la energía de atomización y aumenta la fuerza de enlace entre moléculas.⁵⁹

El modelo de gas uniforme de electrones no es un modelo muy bueno para representar moléculas, en las que la densidad puede variar mucho en regiones pequeñas del espacio.⁵⁹ Una manera de mejorar LDA es hacerla funcionalmente dependiente de la densidad y del gradiente de la densidad, lo cual nos lleva a la *generalized gradient approximation* (GGA). En esta aproximación la energía de intercambio correlación queda dada por

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho)d\mathbf{r}. \quad (2.40)$$

Uno de los funcionales de intercambio GGA más populares es el propuesto por Becke⁶⁰ en donde el funcional de intercambio viene dado por

$$\epsilon_x^{B88} = \epsilon_x^{LDA} + \Delta\epsilon_x^{B88} \quad (2.41)$$

$$\Delta\epsilon_x^{B88} = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}x} \quad (2.42)$$

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}. \quad (2.43)$$

Uno de los funcionales de correlación GGA más ampliamente utilizado es el desarrollado por Lee, Yang y Parr (LYP) ϵ_c^{LYP} ,⁶¹ cuya forma funcional es bastante complicada por lo que no se reproducirá aquí. Los funcionales GGA mejoran con respecto a LDA pero no son lo suficientemente precisos al tener errores promedio en las energías de enlace de hasta 20 kcal/mol.^{62,63}

Finalmente encontramos a los funcionales híbridos, en donde se toma una parte de la energía de intercambio de HF y una parte de la energía de intercambio y correlación de otra fuente (generalmente un funcional GGA). La idea que se encuentra detrás de los funcionales híbridos, es que se puede conectar el sistema de electrones sin interacción con el sistema que sí interacciona de manera gradual. Consideremos que la interacción entre electrones se puede regular con el parámetro λ , teniendo un sistema sin interacción para $\lambda = 0$ y uno con interacción total cuando $\lambda = 1$, de manera que, el Hamiltoniano electrónico se escribe como

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ext}(\lambda) + \lambda \mathbf{V}_{ee}. \quad (2.44)$$

Esta conexión adiabática permite escribir de manera formal el funcional de correlación-intercambio como

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \int_0^1 d\lambda \frac{\lambda e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} [\langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')], \quad (2.45)$$

cuando $\lambda = 0$ el sistema no interacciona y se puede aproximar por el ansatz de HF, mientras que cuando $\lambda = 1$ el sistema interacciona de manera “completa” y los funcionales LDA y GGA resultan ser buenas aproximaciones. Por tanto se puede aproximar la integral (2.45) como una suma pesada de los puntos final e inicial

$$E_{xc} \approx a E_{Fock} + b E_{xc}^{GGA}, \quad (2.46)$$

en donde los coeficientes tienen que ser determinados haciendo referencia a un sistema cuyo resultado exacto sea conocido. Siguiendo este enfoque se construyó un funcional con coeficientes ajustados a reproducir energías de atomización, potenciales de ionización y energías totales de moléculas pequeñas de la base de datos G1.⁶⁴ El funcional es denominado B3LYP y tiene la siguiente forma

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + 0.2(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0.72(\Delta E_x^{B88}) + 0.81(\Delta E_c^{LYP}). \quad (2.47)$$

Dicho funcional es uno de los más utilizados, que aunque no tiene las bases teóricas más estrictas, además de que utiliza parámetros empíricos, este funcional parece dar buenos resultados con un costo computacional bajo. Por supuesto que no se recomienda su uso sin una previa calibración. En el caso de la hidratación de iones como el Pb^{2+} y Ca^{2+} este ha demostrado dar resultados confiables, en comparación con otros funcionales y métodos post-HF.^{24,25,30,65-68}

2.4. Dinámica molecular de Born-Oppenheimer

La MD es una técnica bien establecida hoy en día y su uso es cada vez más común debido a su gran éxito. Sin embargo, la metodología tiene limitaciones. Uno de los mayores problemas de las simulaciones MD clásicas es determinar las fuerzas interatómicas empleadas para propagar el movimiento de los átomos en el tiempo. La forma en que estas fuerzas se determinan tiene un gran impacto en la precisión de las cantidades físicas que se extraigan de las simulaciones. En general en simulaciones MD, las fuerzas se calculan a partir de un potencial empírico parametrizado para reproducir datos experimentales o cálculos *ab initio*. Las interacciones son descritas por un conjunto de funciones analíticas de parámetros estructurales como distancias o ángulos llamada campo de fuerzas. Aunque los potenciales de interacción clásicos se desarrollan muchas veces con gran sofisticación, estos pueden no ser transferibles a condiciones distintas a las que fueron parametrizados. Además, la mayoría de los FF no incluyen de manera explícita los efectos de polarización,⁶⁹ estos efectos pueden ser muy importantes para describir correctamente la solvatación de iones^{13,14,70–73} entre otros fenómenos. Por otra parte los FF estándar son incapaces de simular procesos químicos donde ocurra la formación o ruptura de enlaces químicos, como es el caso del transporte de protón en agua. Si bien en la actualidad se siguen desarrollando FF reactivos para simular reacciones químicas,^{74,75} estos demandan una gran labor de parametrización que a menudo requiere de un equipo humano especializado, por lo que incluso se ofrecen servicios para llevar a cabo esta tarea.⁷⁶

Por lo anterior, las metodologías de simulación basadas en primeros principios resultan más convenientes para el estudio de sistemas que requieren un enfoque más general que incluya los grados de libertad electrónicos, en los cuales se espera la formación o ruptura de enlaces, y donde la falta o bien escasez de datos experimentales impide obtener una parametrización confiable de un FF empírico.

La combinación de MD con cálculos *ab initio* ha dado origen a la técnica conocida como *ab initio molecular dynamics* (AIMD).⁷⁷ En este tipo de simulaciones se lleva a cabo la integración de las ecuaciones clásicas de movimiento de los núcleos de manera similar a como se hace en MD, pero calculando las fuerzas entre átomos a través de métodos de estructura electrónica. Las AIMD se dividen en dos enfoques las BOMD y las dinámicas CPMD que tiene muchas similitudes en su formalismo. La principal diferencia entre ambos métodos es que en BOMD se calcula función de onda electrónica en cada paso, desacoplando los grados de libertad electrónicos y nucleares; mientras que en CPMD se introduce una masa ficticia, μ , para los electrones, de manera que se genera una dinámica ficticia de los electrones que evoluciona con el movimiento de los núcleos. La selección de una masa ficticia adecuada generalmente requiere de un trabajo previo de calibración que muchas veces no se lleva a cabo. Se ha demostrado que las propiedades calculadas a partir de simulaciones CPMD son muy sensibles a la selección de μ .^{78,79} Además, en CPMD se utilizan funciones de onda planas para representar a los electrones lo que limita el nivel del funcional DFT que se puede emplear, en

particular no es posible aplicar de manera directa funcionales híbridos, afectando la precisión de las propiedades calculadas.⁸⁰ Dados los problemas que presenta el empleo adecuado de las CPMD, para este trabajo se decidió emplear la técnica BOMD. A continuación se presentan las bases de esta metodología.

El tratamiento de la función de onda nuclear por medio de partículas clásicas puntuales se puede justificar mediante una aproximación semiclásica.⁸¹ Para esto, se reescribe la función de onda Ψ_{Nk} en términos de una amplitud B_k y una fase S_k

$$\Psi_{Nk}(\{\mathbf{R}_I\}; t) = B_k(\{\mathbf{R}_I\}; t) \exp[iS_k(\{\mathbf{R}_I\}; t)/\hbar], \quad (2.48)$$

donde tanto la amplitud como la fase se consideran reales y positivos. Al insertar la ec. (2.48) en la ec. de Schrödinger dependiente del tiempo, y utilizando las siguientes relaciones

$$\nabla_I^2 \Psi_{Nk} = B_k(\nabla_I^2 \exp(iS_k/\hbar)) + 2(\nabla_I B_k)(\nabla_I \exp(iS_k/\hbar)) + \exp(iS_k/\hbar) \nabla_I^2 B_k, \quad (2.49)$$

$$\nabla_I^2 \exp(iS_k/\hbar) = \frac{i}{\hbar}(\nabla_I^2 S_k) \exp(iS_k/\hbar) - \frac{(\nabla_I S_k)_k^2}{\hbar^2} \exp(iS_k/\hbar), \quad (2.50)$$

se puede llegar a las siguientes ecuaciones (después de separar la parte real de la imaginaria)

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S_k)^2 + E_k = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 B_k}{B_k}, \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial B_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I B_k)(\nabla_I S_k) + \sum_I \frac{1}{2M_I} B_k (\nabla_I^2 S_k) = 0. \quad (2.52)$$

La ec. para la amplitud (2.52) al multiplicar por $2B_k$, se puede reescribir en la forma de una ecuación de continuidad

$$\frac{\partial B_k^2}{\partial t} + \sum_A \frac{1}{M_I} \nabla_I (B_k^2 \nabla_I S_k) = 0, \quad (2.53)$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \sum_I \nabla_A J_{k,I} = 0, \quad (2.54)$$

en donde $\rho_k = |\Psi_{Nk}|^2 = B_k^2$, y $J_{k,I} = B_k^2 (\nabla_I S_k) / M_I$. La ecuación (2.54) garantiza la conservación local de la densidad de probabilidad de la función de onda nuclear $|\Psi_{Nk}|^2$.

En lo que respecta a la relación para la fase S_k (ec. 2.51), contiene un término que tiende a cero en el límite clásico $\hbar \rightarrow 0$, con lo cual se obtiene

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S_k)^2 + E_k = 0, \quad (2.55)$$

dicha relación es equivalente a la ecuación de Hamilton-Jacobi para el movimiento

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + H_k(\{\mathbf{R}_I\}, \{\nabla_I S_k\}) = 0, \quad (2.56)$$

la cual está en términos de las coordenadas generalizadas $\{\mathbf{R}_I\}$ y sus momentos conjugados $\mathbf{P}_I = \nabla_I S_k$. De modo que, los núcleos se mueven de acuerdo a la mecánica clásica en un potencial efectivo que viene dado de la superficie de energía potencial de BO.

En la BOMD la energía $E[\{\Psi_i\}; \mathbf{R}] = E_e[\{\Psi_i[\rho(\mathbf{r})]\}; \mathbf{R}] + V_{NN}(\mathbf{R})$ se minimiza a cada paso con respecto a la función de onda electrónica $\{\Psi_i\}$, bajo la restricción de ortonormalidad $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Lo que nos lleva al siguiente lagrangiano

$$\mathcal{L}_{BO} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M M_A \dot{\mathbf{R}}_A^2 - \min_{\{\Psi_i\}} E[\{\Psi_i\}; \mathbf{R}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (2.57)$$

Al resolver la ecuación de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_A} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_A}, \quad (2.58)$$

obtenemos las ecuaciones de movimiento asociadas

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_A = - \sum \langle \Psi_i | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_A} | \Psi_i \rangle - 2 \sum \langle \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{R}_A} | H | \Psi_i \rangle + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \quad (2.59)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_A = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} - 2 \sum_i \frac{\partial \langle \Psi_i |}{\partial \mathbf{R}_A} \frac{\delta E}{\delta \langle \Psi_i |} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle. \quad (2.60)$$

El primer término del lado derecho de la ec. (2.60) es la fuerza de Hellman-Feynman.⁸² El segundo término es conocido como fuerza de Pulay⁸³ y es una fuerza debida a la restricción holonómica de ortonormalidad de las $\{\Psi_i\}$. Una vez obtenidas las fuerzas que actúan sobre los núcleos, el movimiento de los mismos se propaga utilizando un integrador, como el de velocidades de Verlet (que se describe en la siguiente sección). Aunque las simulaciones BOMD tienen valor predictivo, su costo computacional es muy alto, por lo que se debe tener cuidado con la elección del método de estructura electrónica que se empleará, así como del tamaño del sistema a simular.

2.5. Dinámica molecular

La dinámica molecular es una técnica de simulación por computadora, en la que se trata de emular el comportamiento de átomos y moléculas de un sistema macroscópico. Las simulaciones se llevan a cabo siguiendo un modelo molecular que represente de manera adecuada las interacciones entre los átomos y moléculas del sistema.

En una simulación de MD se resuelven numéricamente las ecuaciones de movimiento para un sistema de N partículas con masas m_i y posiciones \mathbf{r}_i , haciendo uso de la segunda ley de Newton

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i, \quad (2.61)$$

donde \mathbf{F}_i son las fuerzas que actúan sobre cada partícula. Estas fuerzas generalmente se derivan de un potencial por pares

$$\mathbf{F}_{ij} = -\frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|r_{ij}|}, \quad (2.62)$$

de manera que, el grado de confiabilidad de una simulación MD depende en gran medida de cuán bien represente el potencial U a las interacciones reales del sistema. Generalmente las contribuciones a U se dividen en interacciones intermoleculares e intramoleculares

$$U = U^{inter} + U^{intra}. \quad (2.63)$$

Aunque el modelado de los potenciales U^{inter} y U^{intra} depende específicamente del sistema que se quiere simular, existen formas funcionales que son ampliamente usadas, las cuales se muestran a continuación

$$U^{inter} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.64)$$

$$U^{intra} = \frac{1}{2} \sum_{enlaces} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{eq})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{ángulos} \\ \text{enlace}}} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{ángulos} \\ \text{diedros}}} \sum_m k_{ijkl}^\phi (1 + \cos(m\phi_{ijkl} - \gamma_m)). \quad (2.65)$$

Las ecuaciones de movimiento (2.61) son ecuaciones diferenciales que se pueden resolver mediante métodos numéricos. Uno de los algoritmos para llevar a cabo esta tarea es el algoritmo de velocidades de Verlet,⁸⁴ el cual se basa en desarrollos de Taylor de las posiciones y velocidades. El algoritmo se describe a continuación. Primero se lleva a cabo un desarrollo de Taylor para las posiciones

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{F}(t) + O(\Delta t^3), \quad (2.66)$$

después, se desarrollan las velocidades

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{m} \mathbf{F}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{v}}(t) + O(\Delta t^3). \quad (2.67)$$

Ahora se necesita una expresión para $\ddot{\mathbf{v}}$ en términos de cantidades conocidas, para ello se desarrolla

$$\dot{\mathbf{v}}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{v}}(t) + \Delta t \ddot{\mathbf{v}}(t) + O(\Delta t^2), \quad (2.68)$$

al multiplicar por $\Delta t/2$ y reescribiendo se obtiene

$$\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{v}}(t) = \frac{\Delta t}{2} (\dot{\mathbf{v}}(t + \Delta t) - \dot{\mathbf{v}}(t)) + O(\Delta t^3), \quad (2.69)$$

al introducir la ec. (2.69) en la ec. (2.67) se obtiene finalmente

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \Delta t \dot{\mathbf{v}}(t) + \frac{\Delta t}{2} (\dot{\mathbf{v}}(t + \Delta t) - \dot{\mathbf{v}}(t)) + O(\Delta t^3) \quad (2.70)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2m} (\mathbf{F}(t + \Delta t) + \mathbf{F}(t)) + O(\Delta t^3). \quad (2.71)$$

Las ecuaciones 2.66 y 2.71 constituyen el núcleo del algoritmo de velocidades de Verlet, el cual es uno de los estándares actuales para simulaciones MD.

Aunque el ensamble característico de la MD es el micro canónico (NVE), en donde se mantienen constantes el número de partículas, volumen y la energía del sistema, se pueden simular sistemas bajo condiciones de presión y temperatura constantes: el *ensemble* isobárico-isotérmico; estas son las condiciones bajo las cuales suelen hacerse diversas mediciones experimentales. Esto se logra utilizando algoritmos computacionales llamados barostatos y termostatos, los cuales están diseñados para incluir los efectos de la presión y/o temperatura dentro de las simulaciones. De este modo se puede obtener cantidades físicas de interés en condiciones que emulan a las de un experimento dado.

2.6. EL modelo MCDHO

Para describir las interacciones entre moléculas de agua en las simulaciones de DM en la fase condensada, en este trabajo se empleó el modelo *Mobile Charge Densities in Harmonic oscillators* (MCDHO).⁸⁵ Con la finalidad de incluir la polarizabilidad de la molécula de agua, este modelo representa a la nube electrónica de la molécula mediante tres cargas puntuales situadas en los átomos de H y O, así como una densidad de carga negativa móvil ρ_O , sujeta al núcleo de O mediante un oscilador armónico con una constante de resorte k_O , como se muestra en la figura 2.1.

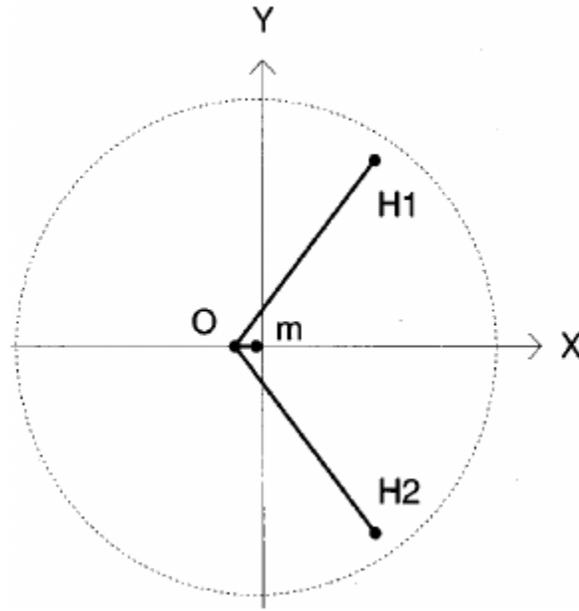


Figura 2.1: Esquema del modelo MCDHO. Cargas positivas Z se encuentran en los núcleos O, H1 y H2, mientras una carga móvil negativa q se centra en m . La línea punteada representa la densidad de carga esférica con decaimiento exponencial centrada en m . Figura tomada de la referencia 85.

La anisotropía de la molécula se toma en cuenta al considerar interacciones entre la carga móvil y los átomos de H. Para evitar la llamada catástrofe de polarización⁸⁶ (es decir que la carga negativa colapse en uno de los átomos de H) esta última interacción coulombica se apantalla al modelar la carga móvil como una densidad de carga con simetría esférica y un decaimiento exponencial tipo Slater, con una longitud característica λ . La expresión para la densidad de carga móvil es

$$\rho(r) = \frac{q}{\pi\lambda^3} \exp\left(-\frac{2r}{\lambda}\right), \quad (2.72)$$

en donde $q = 4\pi \int \rho(r)r^2 dr$. La posición de la carga móvil se determina al encontrar el cero de la ecuación de la fuerza mediante un proceso iterativo autoconsistente, para el cual se necesita la ecuación del campo eléctrico y el potencial:

$$\mathbf{E}(r) = \frac{q}{r^2} \left\{ 1 - \left[2\frac{r}{\lambda} \left(\frac{r}{\lambda} + 1 \right) + 1 \right] \exp\left(-\frac{2r}{\lambda}\right) \right\} \mathbf{r} \quad (2.73)$$

$$\phi(r) = \frac{q}{r} \left\{ 1 - \left(\frac{r}{\lambda} + 1 \right) \exp\left(-\frac{2r}{\lambda}\right) \right\}. \quad (2.74)$$

Aunque al utilizar modelos de agua rígida en DM se obtienen resultados buenos, datos experimentales muestran que la molécula de agua sufre deformaciones al estar en la fase condensada.⁸⁷ Por lo que el modelo incorpora flexibilidad intramolecular para la molécula de agua, al permitir la interacción electrostática entre

las cargas de los núcleos, además de emplear un potencial de Morse para los enlaces O-H y un polinomio de orden cuatro para ángulo HOH. Por otro lado, cuando la polarizabilidad α se modela a través de una carga móvil q sujeta a un resorte k , el momento dipolar inducido por un campo eléctrico débil E se obtiene del desplazamiento $\Delta r = qE/k$ de la carga móvil ($\Delta\mu = q^2E/k = \alpha E$). Con todo lo anterior la energía de una molécula de agua aislada queda dada por

$$U_{H_2O} = \frac{1}{2}k_{H_2O}r_O^2 + \frac{Z_H^2}{R_{HH}} + \sum_{\beta=1}^2 \left\{ \frac{qZ_H}{r_\beta} \left[1 - \left(\frac{r_\beta}{\lambda} + 1 \right) e^{-2\frac{r_\beta}{\lambda}} \right] + \frac{Z_O Z_H}{R_\beta} + D \{ e^{-2\gamma(R_\beta - r_e)} - 2e^{-\gamma(R_\beta - r_e)} \} \right\} + a_1(\theta - \theta_e) + a_2(\theta - \theta_e)^2 + a_3(\theta - \theta_e)^3 + a_4(\theta - \theta_e)^4, \quad (2.75)$$

la cual depende de la distancia r_O entre q y Z_O , la distancia entre los núcleos de hidrógeno R_{HH} , la distancia r_β entre q y los núcleos de hidrógeno, la longitud de decaimiento λ , así como del ángulo HOH, denotado por θ (θ_e y r_e son las distancia y ángulo de equilibrio de la molécula de agua aislada).

Por otra parte, las interacciones intermoleculares del modelo se separan en las siguientes contribuciones:

1. Interacción electrostática entre núcleos i y j , más interacción tipo Lennard-Jones:

$$U_{inter}(Z_i, Z_j) = \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}} \right) - \left(\frac{B_{ij}}{r_{ij}} \right) + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \quad (2.76)$$

2. Interacción electrostática de las cargas móviles q_i con los núcleos Z_j , pero con una longitud de decaimiento λ'_i :

$$U_{inter}(q_i, Z_j) = \frac{q_i Z_j}{r_{ij}} \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{\lambda'_i} + 1 \right) \exp \left(-\frac{2r_{ij}}{\lambda'_i} \right) \right] \quad (2.77)$$

3. La interacción electrostática entre cargas móviles se considera como aquella entre cargas puntuales más términos de interacción tipo Lennard-Jones:

$$U_{inter}(q_i, q_j) = \left(\frac{A'_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{B'_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (2.78)$$

Entonces, la energía de un sistema de N moléculas es:

$$U = \sum_{S=1}^N \left(\sum_{T=1}^{S-1} \left\{ \sum_{i \in S} \sum_{j \in T} [U_{inter}(Z_i, Z_j) + U_{inter}(q_i, Z_j) + U_{inter}(q_j, Z_i) + U_{inter}(q_i, q_j)] \right\} + U_{H_2O} \right).$$

Los parámetros del modelo para la molécula de agua se ajustaron para reproducir las propiedades electrostáticas de una sola molécula (dipolo, cuadrupolo y

polarizabilidad), una PES de deformación del monómero de agua, una superficie de interacciones entre pares de moléculas con diversas orientaciones relativas y las contribuciones no aditivas de tres y cuatro cuerpos de las interacciones de los agregados calculadas a un nivel MP2/aug-cc-pVQZ.⁸⁵ Los parámetros del modelo se muestran en la tabla 2.1.

Aunque el modelo MCDHO original fue utilizado con éxito para la simulación de agua líquida, este fue reparametrizado para estudiar lantánidos trivalentes en solución acuosa.⁷³ La reparametrización fue necesaria debido a que simulaciones de lantánidos con el modelo original conducían a la ruptura del enlace OH de una molécula de agua en la primera esfera de hidratación. Se encontró que la causa de este comportamiento anómalo era la combinación del término de dispersión O-H y el término de repulsión de corto alcance H-H, dado que los coeficientes eran muy grandes. La nueva parametrización llamada MCDHO2, con la cual fue posible eliminar el término de interacción A_{HH} , fue ajustada para reproducir una PES de deformaciones del monómero⁸⁸ y el dímero de agua óptimo *ab initio*⁸⁹. Tiempo después se siguió trabajando para simplificar y mejorar el modelo MCDHO2, en particular se persiguió eliminar la interacción Lennard-Jones entre los átomos de O y H (i.e. $B_{OH} = 0$). Existen tres razones para la decisión anterior: los modelos más exitosos TIP4P/2005^{90,91} y TIP4Q⁹² solo utilizan el término de Lennard-Jones entre los átomos de distintos oxígenos; Segundo, el término de repulsión entre los hidrógenos intermoleculares produce energías de interacción mayores a las de los cálculos cuánticos,⁷³ y finalmente es conveniente mantener pocos términos de corto alcance para no afectar las características electrostáticas del monómero. Los parámetros de las distintas versiones de MCDHO se muestran en la tabla 2.1, mientras que en la tabla 2.2 se muestra una comparación de varias propiedades del agua líquida medidas en experimentos y calculadas con MCDHO2 y MCDHO2.1.

2.7. Espectroscopía de absorción de rayos-X

Generalmente la absorción de rayos-X de un material o átomo puede determinarse a través de una medición de la atenuación de los rayos-X al pasar por el material. En un experimento de transmisión el coeficiente de absorción μ , es calculado con la siguiente relación:

$$\mu x = \ln \frac{I_0}{I}, \quad (2.79)$$

siendo x el espesor de la muestra y donde I_0 e I son las intensidades del rayo incidente y transmitido, respectivamente.

Cuando la energía de los rayos-X (E) se afina a la energía de amarre de un electrón interno del átomo sucede un incremento abrupto en la absorción, conocido como borde de absorción. En el caso de átomos en la fase condensada se encuentra una oscilación con estructura fina en μ a energías por encima del borde de absorción (como se muestra en la fig 2.2.a). Esta oscilación se conoce como

Tabla 2.1: Parámetros del modelo MCDHO, MCDHO2 y MCDHO2.1. Los valores se encuentran en unidades atómicas de Hartree (solo se muestran los valores distintos de cero).

electrostática	Z_H	Z_O	q_O	k_O	λ_O
MCDHO	0.62	2.66	-3.90	1.48	1.90
MCDHO2 y MCDHO2.1	0.62	2.0	-3.24	1.0	1.90
$r(O-H)$	D_{OH}	r_{OH}^{eq}	γ_{OH}		
MCDHO	0.544688	1.2044644	1.1677636		
MCDHO2 y MCDHO2.1	0.42954902	1.3440633	1.1131102		
$\angle HOH$	θ_{HOH}^{eq}	a_{HOH}	b_{HOH}	c_{HOH}	d_{HOH}
MCDHO	1.875	0.027018	0.045926	-0.018199	-0.00942
MCDHO2 y MCDHO2.1	1.927	0.031621	0.043914	-0.012721	-0.00866
intermolecular	λ'_O	A_{MM}	B_{MM}	B_{OH}	A_{HH}
MCDHO	1.1101	3.204243	2.027671	1.194170	2.442124
MCDHO2	1.1600	3.228656	1.962046	1.037891	
MCDHO2.1	1.1600	3.112274	1.934902		

Tabla 2.2: Comparación de propiedades termodinámicas y electrostáticas de agua líquida a temperatura ambiente experimentales y calculadas con el MCDHO2 y el MCDHO2.1

	Experimental	MCDHO2	MCDHO2.1
Presión (MPa)	0.1	0.4	0.1
ρ (kg m ⁻³)	996.5 ⁹³	994.0	997.9
$\Delta_V H$ (kJ mol ⁻¹)	44.0 ⁹⁴	44.3	44.2
ϵ	78.2 ⁹⁵	112	116.2
$\langle \mu \rangle_{liq}$ (Debye)	2.95 ⁹⁶	2.89	3.00
D (10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹)	2.33 ⁹⁷	1.8	1.9
C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	75.4 ⁹⁵	75.5	71.8
α_P (10 ⁻⁵ K ⁻¹)	28.1 ⁹⁵	22.0	26.5
k_T (10 ⁻⁵ MPa ⁻¹)	45.2 ⁹⁵	36.9	40.7

Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) y se extiende desde 50 eV hasta 1000 eV por encima del borde de absorción. En la figura 2.2 se muestra un ejemplo de la obtención del espectro experimental EXAFS de la espinela de hercinita.⁹⁸

La señal EXAFS es un estado final de interferencia que involucra la dispersión de la onda saliente del fotoelectrón eyectado y la retrodispersión que esta sufre debido a los átomos vecinos. La interferencia entre ondas salientes y entrantes (véase figura 2.3) da origen a la variación sinusoidal en la curva μ vs E .

El coeficiente de absorción μ en la región EXAFS se puede aproximar por

$$\mu(E) = \mu_0(E)(1 + \chi(E)), \quad (2.80)$$

en donde μ_0 es el coeficiente de absorción del átomo aislado y χ es un término que representa la oscilación de la absorción total. Es más usual escribir la ec. anterior en el espacio de momentos k , considerando que un fotoelectrón eyectado viajara como una onda esférica con longitud de onda $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, en donde $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$ y E_0 es la energía del umbral del borde de absorción. Con esto el término oscilatorio $\chi(k)$ se puede escribir como:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}. \quad (2.81)$$

La teoría más satisfactoria para interpretar el EXAFS y relacionarlo con parámetros estructurales⁹⁹⁻¹⁰¹ establece que $\chi(k)$ está dado por:

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_0^2 F_j(k) e^{-2r_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \frac{\sin(2kr_j + \phi_{ij}(k))}{kr_j^2}, \quad (2.82)$$

en donde N_j es el número de átomos dispersores a una distancia r_j , S_0^2 es un factor de corrección de amplitud, F_j es la función de amplitud de retrodispersión, σ^2 es el factor de Debye-Waller que representa el movimiento térmico y el desorden del sistema, r_j es la distancia de los retrodispersores al átomo y ϕ_{ij} es la función de desplazamiento de fase total que sufre el fotoelectrón.

La ec. 2.82 contiene muchos términos y algunos de ellos merecen más discusión. Cuando el fotoelectrón es emitido el átomo absorbedor se ioniza, por lo que los demás electrones que no están involucrados directamente en la absorción experimentan un potencial diferente y su función de onda se relaja. Este efecto se incluye en la función EXAFS mediante el término de reducción de amplitud S_0^2 , cuyos valores suelen estar normalmente entre 0.8 y 1.

Similarmente a S_0^2 , las pérdidas de amplitud debidas a dispersión inelástica se incluyen de manera aproximada por el factor de reducción $e^{-2r_j/\lambda}$, el cual depende de la distancia media recorrida $2r_j$ y del camino medio libre del fotoelectrón λ_j .

La señal EXAFS es un promedio de mediciones obtenidas del sistema, el cual está sometido a una temperatura y por tanto existen fluctuaciones en la posición de los átomos así como vibraciones. El factor de Debye-Waller σ_j toma en cuenta

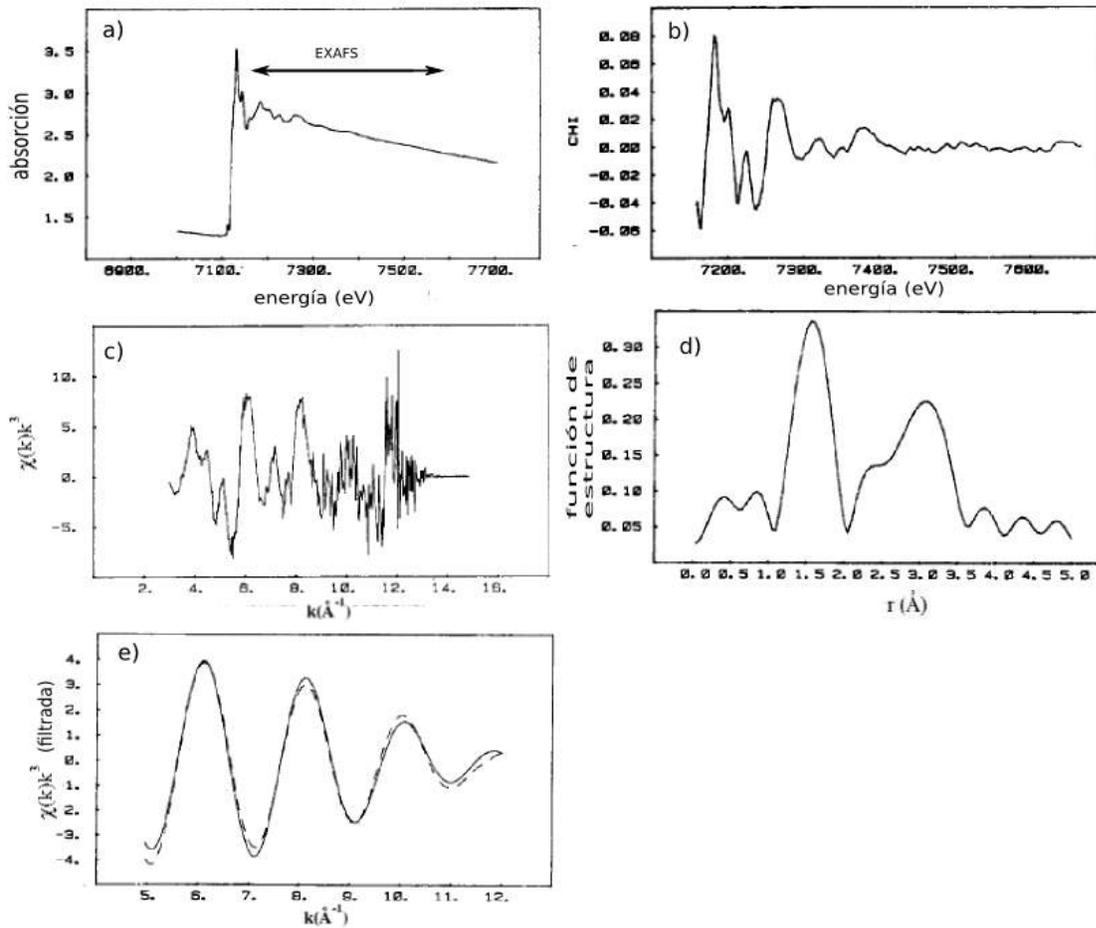


Figura 2.2: Espectro de absorción de rayos-X de la espinela de hercinita ($\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$) y sus respectivos pasos de reducción para obtener el espectro EXAFS. a) Espectro de absorción mostrando la región EXAFS correspondiente a la señal $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$; b) Función $\chi(k)$; c) Función $\chi(k) * k^3$; d) Función de estructura (transformada de Fourier de la función $\chi(k) * k^3$); e) Transformada inversa de Fourier de la señal mostrada en (d) y su respectivo ajuste en línea punteada (espectro EXAFS final). Figura tomada y editada de la referencia 98.

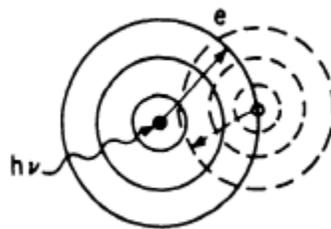


Figura 2.3: Esquema que muestra la interferencia entre una onda saliente (fotoelectrón) y una entrante debida a la dispersión por los átomos vecinos.

la interferencia destructiva debida al desorden del sistema y el movimiento térmico. Estas se incorporan al considerar un término exponencial $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$, en donde $\sigma_j^2 = \langle (r_j - \langle r \rangle)^2 \rangle$ es la desviación cuadrática media de las fluctuaciones de las distancias.

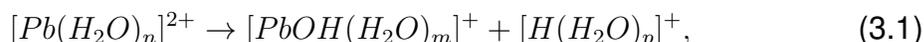
Por otra parte, ϕ_{ij} es un término que toma en cuenta el cambio de fase que sufre el fotoelectrón al salir del átomo absorbedor (i) y al reingresar, así como el cambio de fase de propagarse desde el átomo absorbedor a los átomos vecinos y regresar al primero.

Con el paso de los años la espectroscopia EXAFS se ha establecido como una técnica que provee información estructural, que permite determinar las distancias interatómicas con precisión y el ordenamiento alrededor de un átomo absorbedor. Esta técnica tiene un rol crucial para determinar la estructura de sistemas líquidos donde solo existe un orden de corto alcance y donde la concentración del absorbedor es menor al 0.2 M. Cabe mencionar que bajo estas condiciones otras técnicas de difracción no son lo suficientemente sensibles.

Capítulo 3

Estudio de la microhidratación de Pb^{2+} mediante BOMD

Como se mostró en la revisión bibliográfica en la sección 1.2.2, la imagen de la microhidratación del Pb^{2+} es imprecisa. Los estudios teóricos han abordado el problema mediante cálculos DFT de las estructuras de hidratación de mínima energía. Dos escenarios distintos se han reportado: en el primero, se argumenta que estructuras holodirigidas para cúmulos con hasta 9 moléculas de agua son las más estables;²⁵ en el segundo, se argumenta que estructuras hemidirigidas son las más estables para cúmulos con hasta 13 moléculas de agua y que una transición de hemi a holo ocurre con 14 moléculas de agua por efecto de aglomeración.²⁴ Cabe mencionar que en ambos casos el nivel de teoría empleado es el mismo (B3LYP/aug-cc-pVDZ-PP/aug-cc-pVDZ). Por otro lado, los experimentos de ESI-MS^{34,35} muestran que los cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n < 11$ son metaestables y tienden a fragmentarse de la siguiente manera:



donde $m + p = n - 1$. Todo lo anterior plantea las siguientes cuestiones: ¿Qué tipo de estructura es realmente representativa de la fase gaseosa, hemidirigida u holodirigida?, ¿las estructuras reportadas como mínimos son realmente representativas de la microhidratación en fase gas o son simples artificios?, ¿pueden las estructuras hemidirigidas conducir a eventos de transferencia de protón cuando son sometidas a una temperatura finita? (como parece ser el caso en los experimentos de electrospray).

El objetivo de este estudio es el de proveer una imagen precisa de la microhidratación del Pb^{2+} . Los trabajos teóricos previos en este tema^{24,25} emplearon modelos de agregados con a lo más 17 moléculas de agua a temperatura cero. Aunque, estructuras hemidirigidas que idealmente conducen a la transferencia de protón fueron reportadas por Lei y Pan,²⁴ la estabilidad térmica de estas no ha sido investigada a través de simulaciones MD, menos aún, el efecto de la temperatura en el proceso de transferencia de protón.

En este capítulo se presenta el estudio de las propiedades estructurales y dinámicas de agregados de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 4, 6, 8, 12$ y 29 ; para obtener una

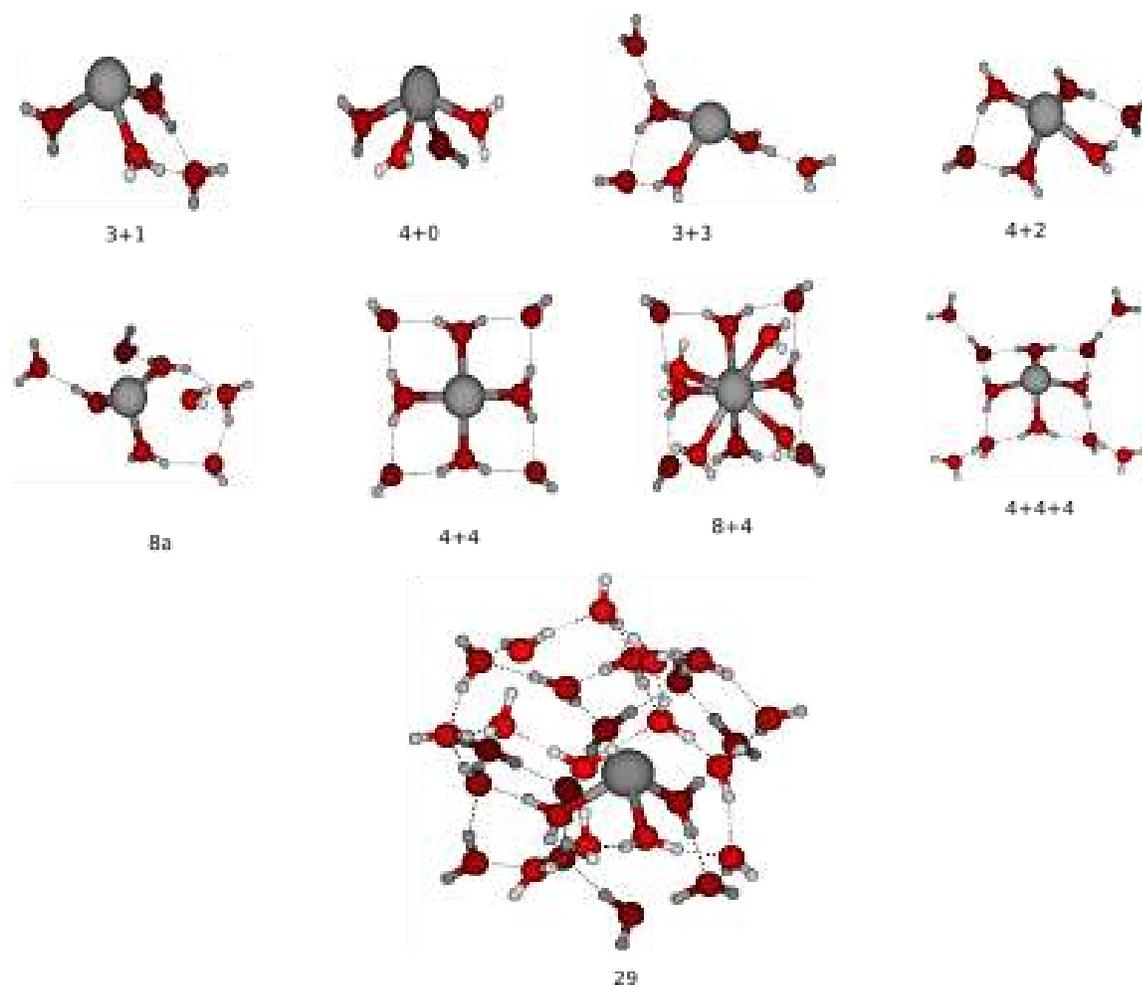


Figura 3.1: Cúmulos utilizados como configuraciones iniciales para las simulaciones BOMD. Los cúmulos etiquetados como 3+1, 4+0, 4+2, 4+4, y 4+4+4 son mínimos locales reportados en la referencias [24](#),[102](#). Los cúmulos etiquetados como 3+3, 8a, 8+4 y 29 fueron construidos arbitrariamente. Figura tomada de la referencia [68](#).

descripción más realista de estos sistemas en fase gaseosa, se tomó en cuenta los efectos de la temperatura mediante simulaciones BOMD.

3.1. Metodología

Con el objetivo de evaluar la estabilidad de los agregados microhidratados reportados en la literatura [24,25](#), así como de otros construidos arbitrariamente, se llevaron a cabo simulaciones BOMD de los cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 4, 6, 8$ y 12 mostrados en la figura 3.1. Además, para explorar la hidratación del Pb^{2+} en una nanogota se simuló un cúmulo con 29 moléculas de agua.

Las BOMD se llevaron a cabo empleando el código Geraldyn2.1, [103](#) el cual está

acoplado a los módulos de estructura electrónica de Gaussian09.¹⁰⁴ Las ecuaciones de movimiento se integraron con el algoritmo de Verlet⁸⁴ durante 30,000 pasos de tiempo de $\Delta t = 0.5$ fs, equivalente a 15 ps, para $n = 4, 6, 8$ y 12; mientras que para $n = 29$, debido a su alto costo computacional, solo se realizaron 20,000 pasos de simulación. Para simular un *ensemble* canónico y mantener la temperatura a 300 K, se empleó una cadena de cuatro termostatos de Nosé-Hoover.¹⁰⁵

Para los cálculos de estructura electrónica se empleó el funcional B3LYP, el cual de acuerdo a la ref. 24 produce resultados confiables a un costo computacional moderado, además, este se ha utilizado con éxito en el estudio de sistemas con interacciones catión-agua similares.^{25,30,66,106} Un punto importante a considerar en cálculos cuánticos que incluyan al átomo de Pb es la selección de un ECP adecuado, ya que pueden surgir artefactos debido al traslape entre los ligandos y el ECP.²⁶ Aquí empleamos un ECP relativista que reemplaza únicamente 60 electrones (hasta la capa 4f) por un pseudopotencial con su conjunto base asociado aug-ccpVDZ-PP.¹⁰⁷

3.1.1. Calibración del conjunto base

Las simulaciones BOMD tiene un alto costo computacional, debido a que en cada paso de simulación es necesario hacer un cálculo de la energía electrónica así como de su gradiente, por lo que se utilizó un conjunto base de tamaño moderado 6-311G para los átomos de H y O. En primer lugar, se verificó que con dicha combinación de bases (aug-cc-pVDZ-PP/6-311G) se obtuvieran los mismos mínimos óptimos (los cúmulos 4+0, 4+2, 4+4 y 4+4+4 de la figura 3.1) que con la combinación de bases aug-cc-pVDZ-PP/aug-cc-pVDZ. Luego, se calculó la energía de enlace por molécula de agua del cúmulo, definida como:

$$\Delta E/n = [E([Pb(H_2O)_n]^{2+}) - E(Pb^{2+}) - nE(H_2O)] / n, \quad (3.2)$$

para la geometrías óptimas con $n = 1-4, 6, 8, 12$ y la configuración etiquetada como 29 en la fig. 3.1. Como se muestra en la fig. 3.2 ambas combinaciones de conjuntos base tienen la misma tendencia en la energía de enlace, con una diferencia sistemática de alrededor de 12 kcal/mol.

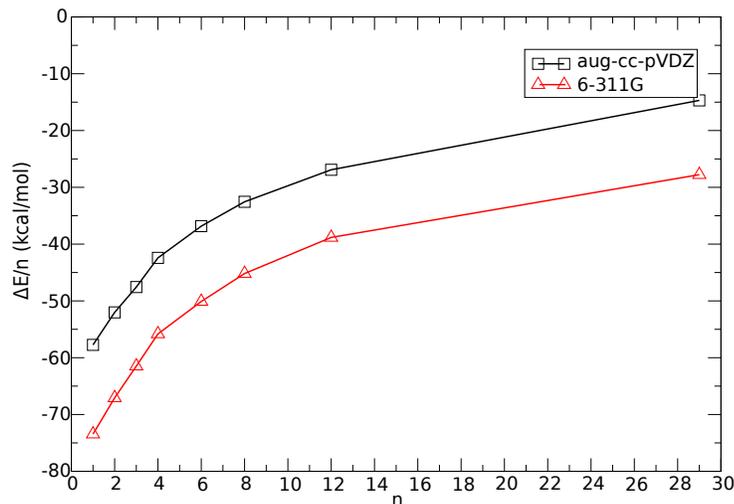


Figura 3.2: Energías de enlace por molécula de agua de los cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ en función de n a 0 K , con las bases aug-cc-pVDZ y 6-311G. Figura tomada de la referencia 68.

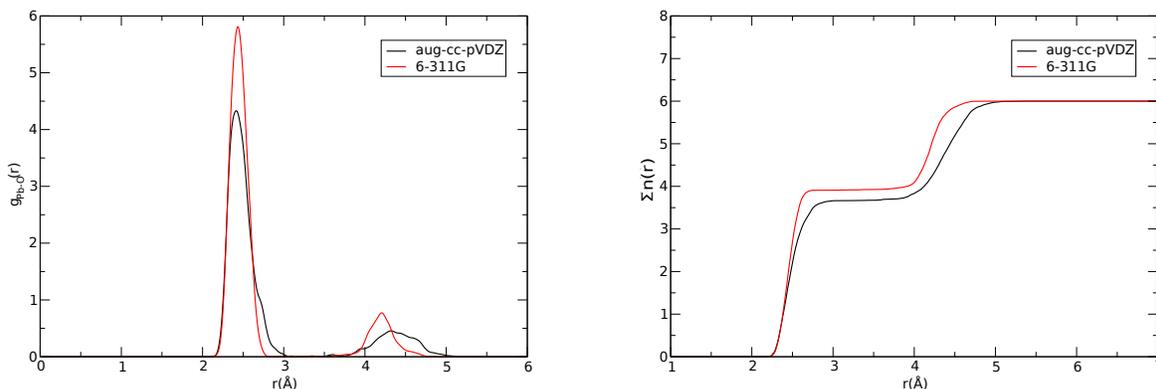


Figura 3.3: RDF (izquierda) y número de coordinación acumulado (derecha) del cúmulo 3+3 de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ con los conjuntos de base 6-311G y aug-cc-pVDZ. Figura tomada de la referencia 68.

Además, se llevó a cabo una simulación del cúmulo 3+3 con la base aug-cc-pVDZ para probar la confiabilidad de la base 6-311G. Es importante remarcar que el uso del conjunto base aug-cc-pVDZ en simulaciones BOMD con más de seis moléculas de agua no es factible. En la figura 3.3 se muestran las RDF obtenidas con ambos conjuntos base. Se puede observar una primera esfera de hidratación

bien definida a una distancia de 2.5 Å en ambos casos, los picos en la RDF del conjunto base 6-311G son más altos y menos difusos que los del conjunto base aug-cc-pVDZ; este efecto se puede atribuir a la mayor flexibilidad que proporciona el conjunto más grande. Los números de coordinación a una distancia de 3 Å son 4 y 3.7 para el conjunto 6-311G y aug-cc-pVDZ, respectivamente, esto muestra que en ambas simulaciones el cúmulo 3+3 evoluciona en otro del tipo 4+2. Con base en las similitudes encontradas entre las descripciones estructurales y energéticas de ambos conjuntos base se decidió emplear el conjunto base 6-311G para el resto de las simulaciones.

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Estabilidad térmica de los agregados

Las energías de enlace por molécula de agua, $\Delta E/n$, se calcularon como función del tiempo de simulación para cada uno de los agregados, estas se muestran en la figura 3.4. La diferencia entre estas energías da una medida de qué tan estable es (a corto tiempo) cada agregado. Es posible observar que las simulaciones de agregados que comenzaron de las configuraciones que son mínimos de energía a 0 K (4+2, 4+4 y 4+4+4) permanecen a energías más bajas que aquellas que comenzaron de configuraciones arbitrarias (3+3, 8a y 8+4), con excepción de los agregados con 4 moléculas de agua. Este último comportamiento tiene su origen en que las diferencias en energía de las configuraciones 3+1 y 4+0 son muy pequeñas. De acuerdo a la ref. 102 el cúmulo 3+1 es más estable por alrededor de 1.17 kcal/mol que el 4+0, aunque en la ref. 24 el cúmulo 4+0 es más estable por 0.57 kcal/mol. Las diferencias energéticas de ambos cúmulos son muy pequeñas y están en el límite de la precisión de un cálculo químico cuántico. En la tabla 3.1 se muestran el promedio de las energía $\Delta E/n$. Las diferencias en el promedio de las energías para agregados con el mismo número de moléculas de agua son muy pequeñas, siendo la diferencia más grande de 1.17 kcal/mol para los agregados con $n = 4$, mientras que los agregados con $n = 8$ son prácticamente iso-energéticos. Esto es una muestra, como se verá más adelante, de que el tipo de configuraciones encontradas durante las simulaciones tiene que ser muy similares en CN y tipo de estructura (hemidirigida) sin importar la configuración inicial. Esto se discutirá más a fondo en las dos secciones siguientes

Tabla 3.1: Energía $\Delta E/n$ promedio de las simulaciones BOMD.

Cúmulo	configuración inicial	$\langle \Delta E/n \rangle$ (kcal/mol)
$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	4+0	-53.42
	3+1	-54.59
$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	4+2	-47.35
	3+3	-46.82
$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$	4+4	-41.90
	8a	-41.88
$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2+}$	4+4+4	-36.64
	8+4	-36.00
$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{29}]^{2+}$	29	-27.71

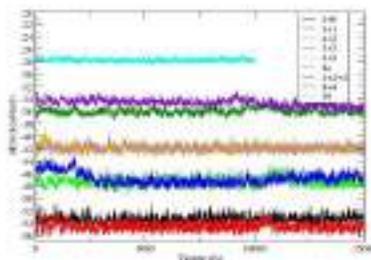


Figura 3.4: Evolución de la energía de enlace por molécula de agua, $\Delta E/n$, de los agregados de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ mostrados en la figura 3.1. Figura tomada y editada de la referencia 68.

3.2.2. Estructura promedio y patrón de coordinación

Se calcularon las funciones de distribución radial $g_{\text{Pb-O}}(r)$ para evaluar los números de coordinación promedio y la estructura en cada caso. En la fig 3.5 se muestran las RDF junto con sus respectivos CN acumulados, $\sum n(r)$. Para los casos 4+0, 4+2, 4+4 y 4+4+4, se puede observar un patrón muy similar con un primer pico en la RDF centrado alrededor de 2.5 Å con un ancho de aproximadamente 0.9 Å, y un segundo pico que va desde 3.5 Å hasta 5 Å. Si se toma el valor $r_{\text{min}} = 3.5$ Å para calcular el CN, se obtiene el valor $\sum n(r_{\text{min}}) = 4$ para estos cuatro casos. El número promedio de moléculas de agua en la segunda esfera de hidratación es 0, 2, 4 y 4.7 para las simulaciones que comenzaron de los agregados 4+0, 4+2, 4+4 y 4+4+4, respectivamente. Este último valor de 4.7, es resultado del movimiento continuo de moléculas de agua entre la segunda y tercera capa de

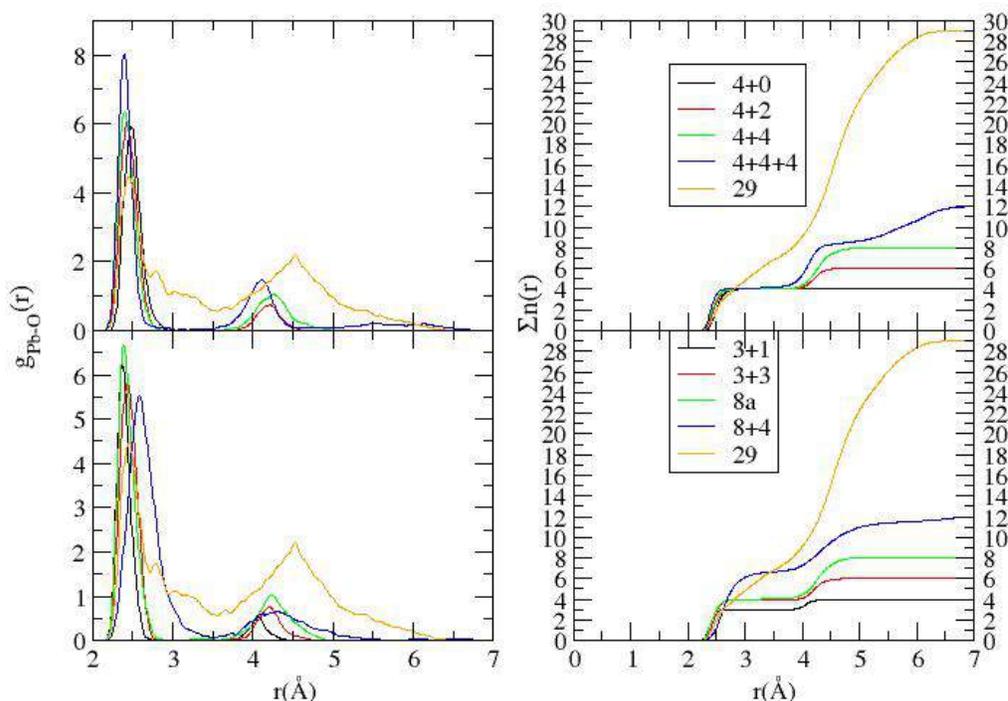


Figura 3.5: Funciones de distribución radial de las simulaciones BOMD que comenzaron de las configuraciones: (izquierda arriba) 4+0, 4+2, 4+4, 4+4+4 y 29; (izquierda abajo) 3+1, 3+3, 8a, 8+4 y 29. Números de coordinación acumulados de las simulaciones que comenzaron de las configuraciones: (derecha arriba) 4+0, 4+2, 4+4, 4+4+4 y 29; (derecha abajo) 3+1, 3+3, 8a, 8+4 y 29.

hidratación, e incluso entre primera y segunda, este fenómeno no se observa en los cúmulos de menor tamaño.

El cúmulo con 29 moléculas de agua muestra una distribución amplia en su RDF, que presenta dos máximos alrededor de 2.5 Å y 4.5 Å, aproximadamente. Las distancias de los máximos concuerdan bien con las distancias experimentales asignadas a la primera y segunda esfera de hidratación que son de 2.52 Å y 4.6 Å.³¹, aunque de manera similar a las simulaciones BOMD, en los experimentos EXAFS se reporta una distribución amplia de distancias Pb-O. También es posible observar de la fig. 3.5 que la RDF del cúmulo con 29 moléculas de agua no presenta una zona donde la RDF decaiga a cero, por lo que no es posible asignar un CN de forma clara. Aunque, si se utiliza el mismo r_{min} , como en los casos pasados, se obtiene un aproximado de CN = 6.7, que es similar al valor obtenido por Gourelaen et al. de una simulación CPMD de la solución acuosa.⁴¹ Es importante mencionar que, aunque 29 moléculas de agua son insuficientes para

emular la fase líquida, las simulaciones BOMD de Mg^{2+} y Ca^{2+} con alrededor de 30 moléculas de agua³⁰ (véase el capítulo 4) permiten obtener resultados acerca de la estructura de hidratación que concuerdan bien con los experimentos realizados en la solución líquida. Lo que por un lado da mayor sustento al protocolo de simulación aquí empleado y por otro ha permitido el estudio de la hidratación de otras moléculas como el $As(OH)_3$, $AsO(OH)_3$,¹⁰⁸ Sml_2 , $SmBr_2$, $SmCl_2$ y HCl ^{109,110}

Las simulaciones que comenzaron de cúmulos 3+3 y 8a presentan una RDF y un CN muy similares a los casos 4+2 y 4+4. Ambas tienen un CN = 4 con dos y cuatro moléculas de agua en la segunda esfera de hidratación, respectivamente. La RDF obtenida a partir de la configuración inicial 8+4 difiere de la de 4+4+4, ya que en vez de tener tres hombros, solo presenta dos, uno centrado en 2.6 Å y el otro se extiende desde 3.5 Å hasta 5.5 Å. Para esta simulación, si se toma el valor de $r_{min} = 3.5$ Å se obtiene un CN = 6.6. Es importante resaltar que aunque la configuración 8+4 es holodirigida, esta cambia rápidamente a una estructura hemidirigida durante la simulación.

3.2.3. Dinámica de las moléculas de agua

Se siguió la evolución de las distancias Pb-O durante las simulaciones para un análisis más detallado del comportamiento dinámico de cada agregado. Los resultados se muestran en la figura 3.6. Para el cúmulo 4+0 las cuatro moléculas de agua interactúan directamente con el ion Pb durante toda la simulación, manteniendo una distancia promedio de 2.5 Å. En el caso del cúmulo 3+1, tres moléculas de agua se mantienen a 2.4 Å, mientras que la cuarta molécula de agua no interactúa directamente con el Pb, sino que se mantiene a una distancia promedio de 4 Å y actúa como aceptor de enlace de hidrógeno de dos moléculas donadoras de la primera esfera. No se observó un reordenamiento en las esferas de hidratación para estos cúmulos.

En la simulación del agregado 3+3, se observó la migración de una molécula de agua de la segunda esfera hacia la primera esfera de hidratación a los 2 ps, formando un arreglo del tipo 4+2 con una red de enlaces de hidrógeno simétrica, en la cual las dos moléculas de agua en la segunda esfera actúan como aceptores, cada una con dos donadores de puente de hidrógeno de la primera esfera. Un vez formada la estructura 4+2 esta permaneció estable. Un comportamiento análogo se encontró en la simulación que comenzó del agregado 4+2. En ambas simulaciones la distancia media Pb-O fue de 2.5 Å para la primera esfera y 4.2 Å para la segunda esfera de hidratación.

En el caso de las simulaciones de los cúmulos de $[Pb(H_2O)_8]^{2+}$ 4+4 y 8a, ambas configuraciones evolucionan a un arreglo con cuatro moléculas de agua en la primera y segunda esfera de hidratación, con distancias Pb-O medias de 2.5 Å y 4.2 Å, respectivamente. Se observó una mayor movilidad en las moléculas de la segunda esfera, las cuales constantemente cambiaron entre configuraciones con uno y dos enlaces de hidrógeno.

En lo que respecta a los agregados de $[Pb(H_2O)_{12}]^{2+}$, el agregado 4+4+4 per-

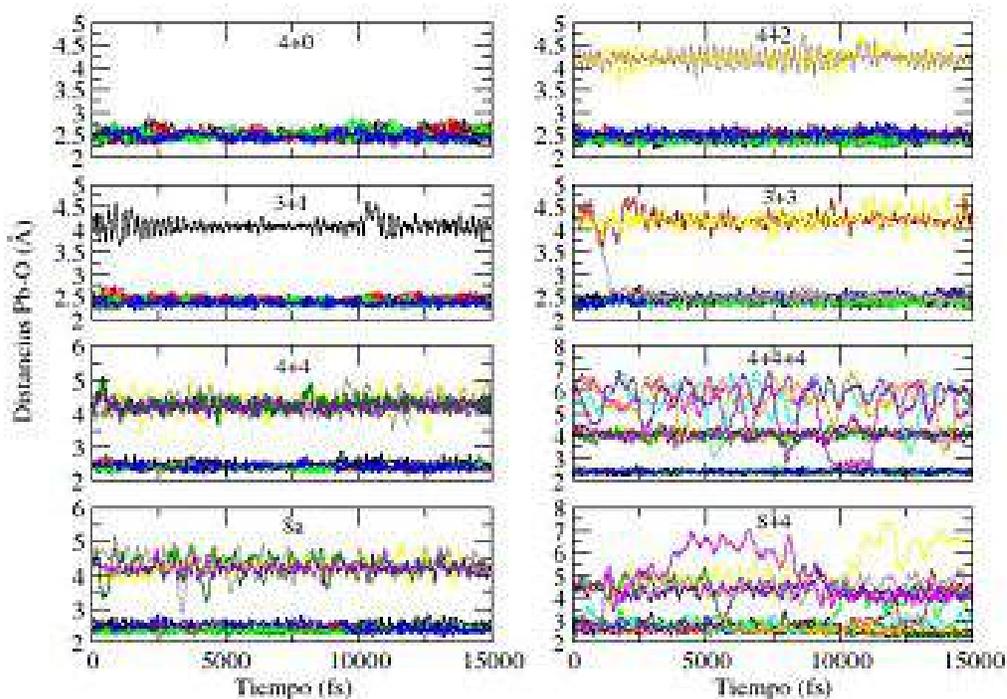


Figura 3.6: Evolución de las distancias Pb-O en las simulaciones BOMD que comenzaron de los cúmulos 3+1, 4+0, 4+2, 3+3, 4+4, 8a, 4+4+4 y 8+4 mostrados en la figura 3.1.

manejó estable, con 4 moléculas de agua en las tres capas de hidratación, a distancias promedio de 2.4 Å, 4 Å y 5.5 Å, respectivamente. Las moléculas de agua en la primera y la segunda esfera formaron una red de puentes de hidrógeno de dos aceptores un donador, mientras que la moléculas en la tercera capa formaron un red un donador un aceptor con las moléculas de la segunda capa. Es interesante notar que una molécula de la tercera capa migró por un periodo de 2 ps aproximadamente a la primera esfera y después regresó a la tercera capa. Para la simulación del cúmulo 8+4 no se observó la formación de tres capas, en su lugar ocurre la frecuente migración de moléculas de agua de la primera capa a una segunda capa de hidratación que es muy difusa. Por supuesto, es muy improbable arribar a una configuración como la 4+4+4 a partir de una configuración arbitraria, sin embargo, es sobresaliente que una configuración holodirigida como la 8+4 cambia a una configuración hemidirigida.

Finalmente, en la fig. 3.7 se muestra la evolución de las distancias Pb-O para la simulación del cúmulo con 29 moléculas de agua. Aquí se puede observar cómo tres moléculas de agua permanecen ligadas al Pb durante toda la simula-

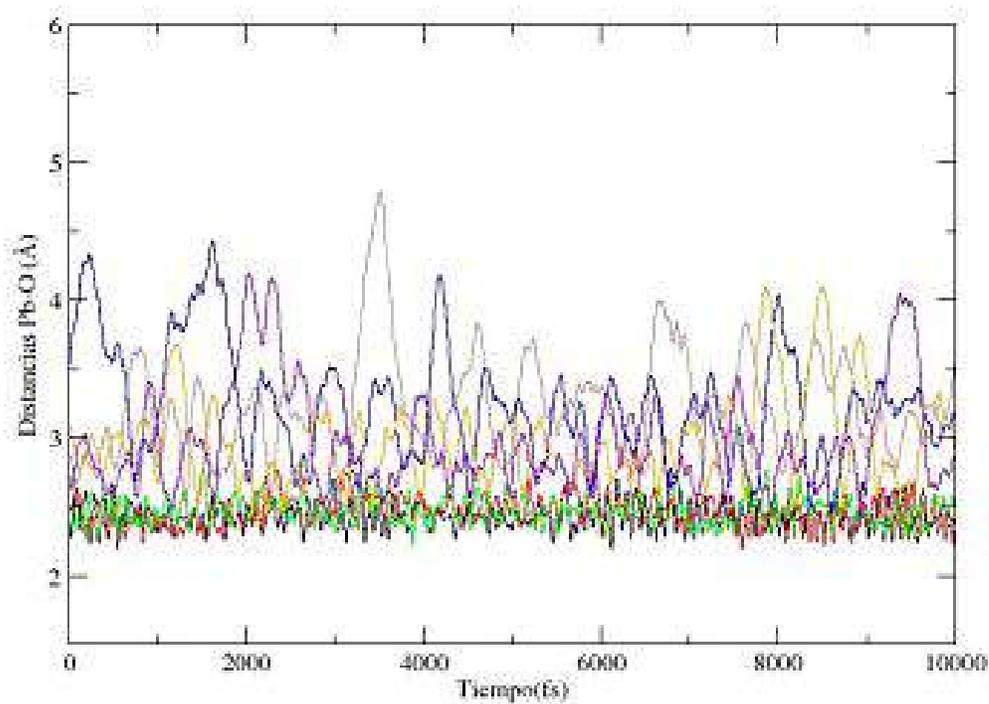


Figura 3.7: Evolución de las distancias Pb-O del cúmulo $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{29}]^{2+}$. Solo se muestran las 9 moléculas de agua que permanecieron a una distancia promedio menor a 4 Å. Figura tomada y editada de la referencia 68.

ción, mientras que otras seis permanecen a distancias menores a los 4 Å, pero que dinámicamente se acercan y se alejan. Este comportamiento produce CN en un rango entre 6 y 9, dependiendo del criterio usado para definir la primera esfera de hidratación; como se mencionó anteriormente el CN es de 6.7 si se considera $r_{min} = 3.5$ Å, pero el CN es 9 si se incluyen las moléculas de agua que estén a menos de 4 Å. aunque, esto está de acuerdo con la simulación CPMD de Gourlaouen et al.⁴¹, difiere mucho de lo observado en simulaciones QM/MM y simulaciones clásicas MD,^{36,38,43,44} las cuales producen RDF con esferas de hidratación claramente diferenciadas. Las diferencias pueden ser atribuidas a que se está simulando un agregado y no la solución acuosa, sin embargo, las simulaciones QM/MM y de MD clásica son incapaces de producir el espectro EXAFS experimental correcto, lo que apunta que no dan una buena representación de la solución acuosa. Esto se discutirá con más detalle en el capítulo 5.

3.2.4. Eventos de transferencia de protón

Como se mencionó anteriormente los experimento de ESI-MS^{34,35} muestran que los agregados de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ son meta estables y tienden a fragmentarse de acuerdo a la ecuación 3.2 mediante una transferencia de protón. La búsqueda de eventos de transferencia de protón se realizó a dos temperaturas: 300 K y 700 K. Para este propósito se siguieron las distancias O-H y H-OH₂ (por simplicidad esta distancia será llamada H-O en adelante) de todas las moléculas de agua que en algún momento estuvieron ligadas al Pb y que formaron un puente de hidrógeno de un aceptor un donador con una molécula de segunda esfera. Se utilizaron dos coordenadas de transferencia definidas como: $q_1 = (r_1 - r_2)/2$ y $q_2 = r_1 + r_2$, donde r_1 es la distancia O-H y r_2 la distancia H-O. La coordenada q_2 da una aproximación de la distancia entre los átomos de O de moléculas de agua adyacentes (es la distancia verdadera si los átomos O-H-O están alineados), mientras q_1 es la distancia media del protón al punto medio de los dos átomos de O adyacentes. Un valor de q_1 cercano a cero (o positivo) significa que el protón está compartido igualmente entre dos moléculas de agua, esto es una señal y condición para un evento de transferencia de protón.¹¹¹ En la figura 3.8 se muestran los análisis correspondientes para una serie de eventos detectados.

Primero se analizó el caso del cúmulo 4+0 a 300 K, aquí no se observó transferencia de protón vía el mecanismo de puente de sal.¹ Sin embargo, la formación de $[\text{PbOH}^+(\text{H}_2\text{O})] + [\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ se ha reportado experimentalmente,³⁵ y la barrera de transición ha sido estimada teóricamente con un valor de aproximadamente 12.69 kcal/mol.²⁴ Por lo que se decidió incrementar la temperatura a 700 K para dar más energía cinética al sistema ($kT=1.24$ kcal/mol) e incrementar la probabilidad de un evento de transferencia. En las simulaciones a 700 K al menos un evento de transferencia fue observado para cada cúmulo simulado (con $n < 12$),

¹En este mecanismo la transferencia se facilita mediante la migración de una molécula de agua a la segunda esfera de hidratación, la cual forma un puente de hidrógeno sencillo disminuyendo la barrera energética de la transferencia.¹¹²

en algunos casos múltiples eventos fueron observados entre diferentes pares de moléculas de agua a diferentes tiempos, en la fig. 3.8 solo se muestran algunos de los ejemplos más claros (aquellos de mayor duración o donde q_1 alcanza valores más altos) de transferencia. Se observó transferencia de protón en todos los casos donde una molécula de segunda esfera formó un puente de hidrógeno sencillo con una molécula de primera esfera. Sin embargo, no se observó la separación de los cúmulos en fragmentos de la forma $\text{PbOH}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ y $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_y^+$ a través de la llamada explosión de Coulomb³³. En todos los casos una vez formada la geometría adecuada para la transferencia de protón, las estructuras regresaron a configuraciones estables sin fragmentarse. Es importante mencionar que la estructura inicial del cúmulo puede afectar la cantidad de eventos de transferencia observados. Para las simulaciones con $n = 4$ solo un evento se observó para los cúmulos 4+0 y 3+1. Para $n = 6$, en la simulación del cúmulo 3+3 se observaron cinco eventos en total, mientras que para la simulación del cúmulo 4+2 solo se observaron tres. Para $n = 8$, dos eventos fueron encontrados para la simulación del cúmulo 4+4 y solo uno para el caso de la simulación del cúmulo 8a.

En las simulaciones con $n = 12$ se observó que las moléculas de agua en la segunda esfera formaron puentes de hidrógeno sencillos con moléculas de agua de la primera esfera, sin embargo, no se observaron eventos de transferencia. Estos resultados están en acuerdo con los experimentos ESI³⁴ y cálculos teóricos.²⁴

3.3. Conclusiones

De esta investigación exhaustiva y sistemática de las propiedades de coordinación de catión Pb^{2+} en agregados microhidratados mediante simulaciones BOMD a un nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pVDZ-PP/6-311G se puede concluir los siguientes puntos:

- Para cúmulos de 4 hasta 12 moléculas de agua, el catión de Pb coordina preferentemente 4 moléculas de agua en estructuras hemidirigidas similares a las reportadas como estructuras óptimas en la ref. 24. Esto sucede independientemente de si la estructura inicial del cúmulo es holodirigida o hemidirigida.
- Se detectaron eventos de transferencia de protón para cúmulos con $n \leq 8$, y no se detectaron para $n \geq 12$, en acuerdo con los experimentos ESI.³⁴ Para que estos eventos sucedan la estructura de coordinación tiene que ser hemidirigida para facilitar que una molécula de agua en la segunda esfera de hidratación forme un solo enlace de hidrógeno y de esta manera pueda secuestrar un protón.
- Para el cúmulo con 29 moléculas de agua, simulando una nanogota, encontramos que tres moléculas de agua permanecen a una distancia de alrededor de 2.5 Å durante toda la simulación, mientras que otras 6 permanecen a una distancia promedio de 4 Å, moviéndose frecuentemente entre 2.5 Å y 4.5 Å.

Este comportamiento produce una RDF sin una región que decaiga a cero, lo cual imposibilita la asignación de un CN en el sentido usual y produce números de coordinación que van desde 6 hasta 9 dependiendo del criterio usado para definir la frontera de la primera esfera de hidratación. Por otro lado, se encontró que la estructura de coordinación es del tipo hemidirigida aún considerando el gran tamaño de este cúmulo, lo cual contradice la propuesta de que existe una transición de hemidireccionalidad a holodireccionalidad por efecto de aglomeración.²⁴

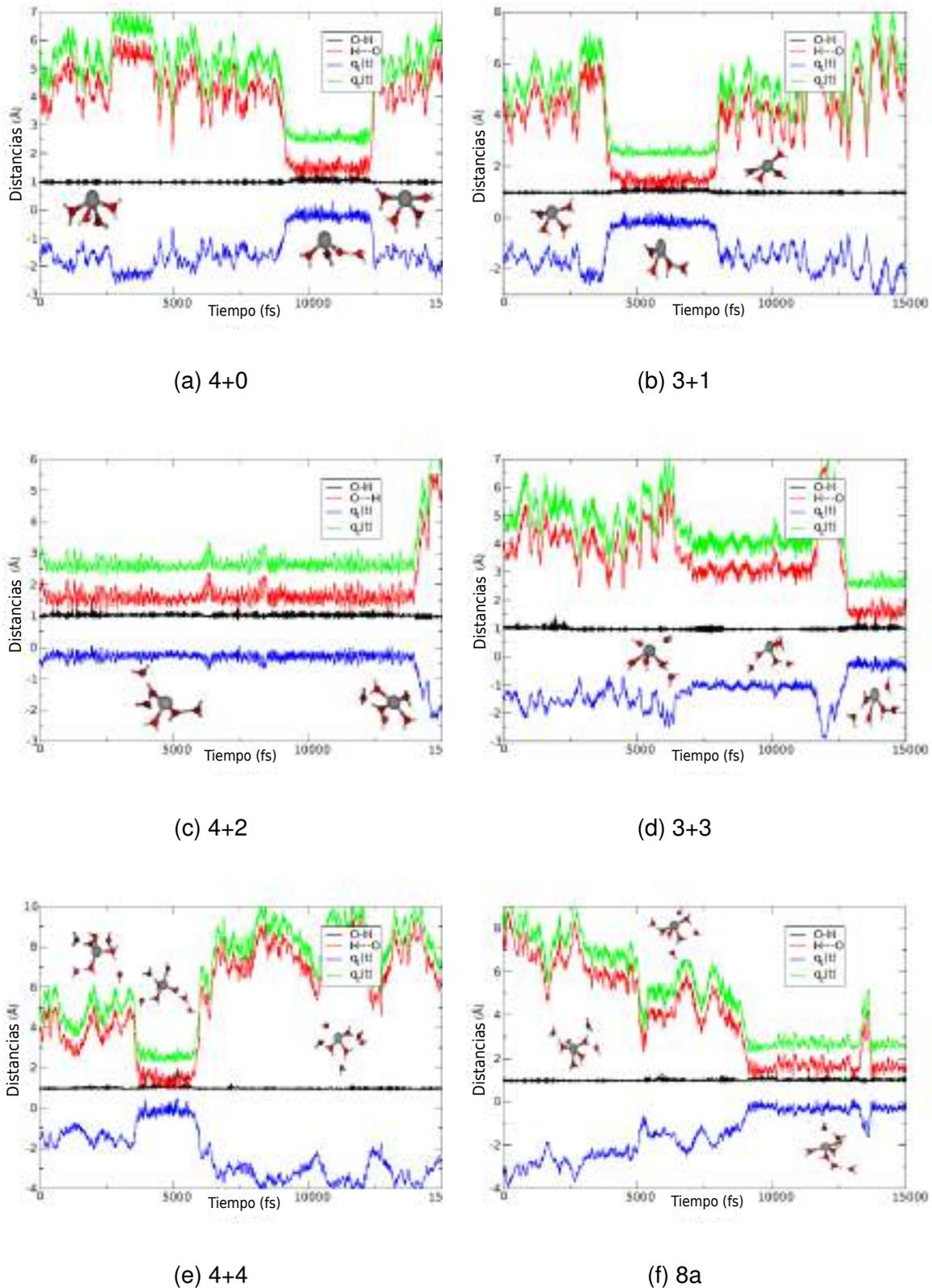


Figura 3.8: Dinámica de algunos eventos de transferencia de protón en las simulaciones de los cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con 4, 6 y 8 a 700 K. Figura tomada y editada de la referencia 68.

Capítulo 4

Validación de las simulaciones BOMD para el estudio de dicaciones hidratados: Estudio de la microhidratación de Mg^{2+} y Ca^{2+}

La principal crítica que se puede hacer al estudio presentado en el capítulo 3 es la validez y alcance de las simulaciones BOMD para el estudio de cationes microhidratados. En la literatura la mayoría de los estudios de solvatación de iones mediante AIMD se enfocan al estudio de la solvatación en la fase líquida, para lo cual la ruta que se sigue es una simulación CPMD (véase sección 2.4) de un soluto en un agregado con más de una veintena de moléculas de agua y condiciones periódicas a la frontera para emular la fase líquida.⁷⁷ También existen estudios sobre las estructuras óptimas de hidratación obtenidas mediante DFT,^{24,25,65,66} en donde se pretende que agregados de iones hidratados con a lo más dos capas de hidratación son adecuados para representar la fase condensada. Sin embargo, no existen reportes de simulaciones BOMD de agregados de un ion hidratado con dos esferas de hidratación aproximadamente sin condiciones periódicas a la frontera (fase gaseosa). En este sentido, parte de la contribución de esta tesis es mostrar que las simulaciones BOMD de agregados con alrededor de 30 moléculas de agua en la fase gaseosa son adecuadas para capturar la estructura de la hidratación en la fase líquida. En particular, la validación de los resultados obtenidos a partir de las simulaciones BOMD se hace con base en la reproducción cualitativa del comportamiento observado de los cationes microhidratados en experimentos realizados en fase gas (ESI-MS) y en la reproducción del espectro EXAFS experimental medido en la solución acuosa.

En este capítulo se aborda el estudio de la hidratación de los cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} mediante simulaciones BOMD de agregados de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ y $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con hasta 27 moléculas de agua. Se eligieron estos dicaciones ya que, como se muestra en la siguiente sección, la literatura disponible de estudios de hidratación de los mismos es abundante. En particular para ambos existen reportes experimentales de la formación de agregados $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (con $\text{M} = \text{Mg}$ y Ca) en fase

gaseosa. También, se han reportado espectros experimentales EXAFS para Ca^{2+} , además la hidratación del Mg^{2+} está bien estudiada y es bien comprendida en la solución acuosa. Por lo anterior, el estudio de estos cationes permite evaluar las capacidades y el alcance de las simulaciones BOMD en sistemas de dicaciones hidratados.

4.1. Estado del arte de la hidratación de Mg^{2+} y Ca^{2+}

Se han empleado una variedad de técnicas experimentales para el estudio de la estructura de hidratación de Mg^{2+} y Ca^{2+} en solución acuosa, como la espectroscopia Raman y EXAFS.^{28,113–119} En el caso del Mg^{2+} la gran mayoría de los estudios concluyen que este ion coordina seis moléculas de agua. Mientras que para el Ca^{2+} se han reportado valores para su CN desde 5 hasta 10.^{28,116,120,121} Sin embargo, experimentos EXAFS más recientes realizados por Jalilievand et al. sugieren un CN = 8,¹¹⁵ mientras que los EXAFS realizados por Fulton et al. apuntan a un CN = 7.2 ± 1.2 .¹¹⁴

Las características de hidratación de Mg^{2+} y Ca^{2+} en solución acuosa se han estudiado teóricamente mediante técnicas de simulación Monte Carlo (MC),¹²² MD^{123–125}, CPMD^{126–128} y QM/MM^{129,130}. Estos estudios apoyan un CN = 6 para Mg^{2+} en agua líquida formando una supermolécula estable y hexacordinada de $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, mientras que para Ca^{2+} , la asignación de un CN no es clara y se han reportado valores entre 5 y 8.

Se han realizado estudios experimentales de espectroscopia en fase gas (*Infrared Multiple Photon Dissociation*, IRMPD) de cúmulos de $[Mg(H_2O)_n]^{2+}$ y $[Ca(H_2O)_n]^{2+}$ con hasta 32 moléculas de agua para Mg^{2+} y hasta 69 para Ca^{2+} .^{67,131,132} En estos se ha propuesto que el CN para Ca^{2+} sufre una transición de 6 a 8 por efecto de aglomeración, siendo CN = 6 para $n < 10$ y CN = 8 para $n \geq 12$. Aquí el CN es asignado a través de la comparación del espectro infrarrojo (IR) experimental con el espectro vibracional calculado de algunos cúmulos propuestos como estables mediante DFT (al nivel B3LYP/LACVP++** y B3LYP/6-311++G(d,p)). Esto indica que el CN de Ca^{2+} pasa de 6 en fase gas a 8 en la solución acuosa. Sin embargo, en estudios experimentales más recientes de *Collision-Induced Dissociation* (CID)^{133–135} Carl et al. concluyeron que el CN = 6 para ambos cationes, lo cual está en acuerdo con mediciones experimentales de las energías de enlace de las moléculas de agua en agregados de $[Ca(H_2O)_n]^{2+}$, con hasta 20 moléculas de agua.²⁰

Las investigaciones teóricas de cúmulos hidratados en fase gas de Mg^{2+} y Ca^{2+} se han enfocado principalmente en encontrar estructuras de mínima energía a $T = 0$ K.^{65,66,136–138} Bai et al.⁶⁶ llevaron a cabo simulaciones CPMD de los cúmulos $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ durante 6 ps a diferentes temperaturas. Concluyeron que el CN es 6 para Mg^{2+} y que el Ca^{2+} tiene una primera esfera de hidratación más flexible con un CN que pasa de 8 a 6 conforme la temperatura se cambia de $T = 100$ K a $T = 300$ K.

El cambio en el CN como función del tamaño del cúmulo es el tema de un estudio reciente de la hidratación de cúmulos de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, en donde se empleó un FF polarizable en simulaciones de MD.¹³⁹ El principal resultado de este estudio es que existe un cambio gradual en el CN de 5 a 6 conforme el cúmulo aumenta de tamaño; este resultado está en desacuerdo con un estudio previo de espectroscopia IR, en donde se asegura que el CN es 5 mediante el mismo procedimiento empleado en las refs. 67,131,132. La principal crítica que se hace a este último procedimiento, es que no se toman en cuenta la presencia de distintos isómeros de los agregados por efecto de la temperatura.

Por lo expuesto anteriormente, se investigó el comportamiento dinámico bajo temperatura ($T = 300 \text{ K}$) de los agregados de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ y $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 3, 4, 5, 6, 8, 18$ y 27 mediante simulaciones BOMD con un funcional DFT híbrido. Se calcularon los espectros vibracionales y EXAFS para comparar con los resultados experimentales reportados en la literatura.

4.2. Metodología

Se realizaron simulaciones BOMD de los cúmulos mostrados en la fig. 4.1, siguiendo un protocolo análogo al presentado en el capítulo 3 para la simulación de agregados de Pb^{2+} hidratado (véase sección 3.1). Se utilizó el funcional B3LYP, el cual fue utilizado con éxito en estudios previos sobre la hidratación de Mg^{2+} y Ca^{2+} .^{65-67,140} Los átomos de O, H y Mg fueron tratados con la base 6-311+G**, mientras que para el átomo de Ca se empleó el ECP de Stuttgart-Köln (ECP10MDF) junto con su base asociada.¹⁴¹

El espectro vibracional (espectro de potencias) fue calculado a partir de las simulaciones utilizando la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades:¹⁴²

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\tau) e^{-2\pi\omega i\tau} d\tau, \quad (4.1)$$

donde $R(\tau)$ es la función de autocorrelación de velocidades dada por:

$$R(\tau) = \frac{1}{3N(t_{sim} - \tau)} \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^3 \sum_{t=0}^{t_{sim}-\tau} (v_{n,i}(t) \cdot v_{n,i}(t + \tau)), \quad (4.2)$$

en donde N es el número de átomos, τ un intervalo de tiempo (0.5 fs), t_{sim} el tiempo de simulación y $v_{n,i}$ la componente de la velocidad del átomo n en la dirección i ($i = x, y, z$). Para mejorar la calidad del espectro calculado se aplicó una función ventana de Hanning¹⁴³. Para calcular los espectros se descartaron los primeros 3 ps de cada simulación. Finalmente para una comparación apropiada, las frecuencias vibracionales fueron escaladas por un factor de 0.95 el cual ha sido utilizado anteriormente en estudios teórico-experimentales.^{67,131,132}

El espectro EXAFS teórico fue calculado siguiendo el procedimiento propuesto por Merklings et al.¹⁴⁴, en donde el espectro es calculado como un promedio de

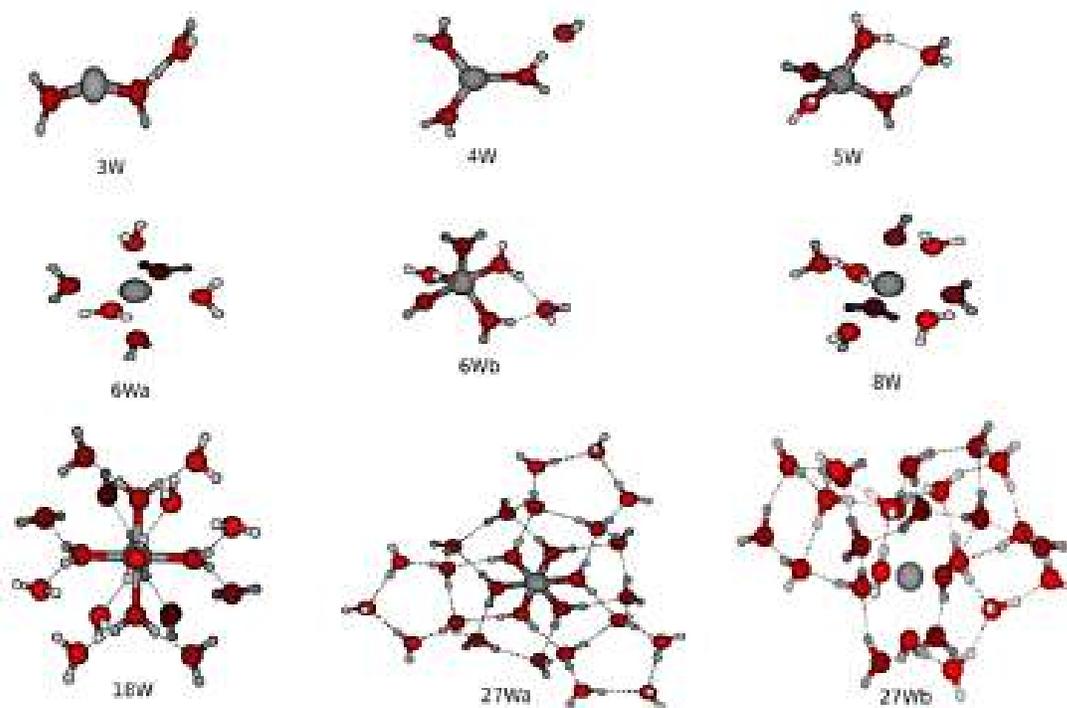


Figura 4.1: Cúmulos usados como punto de partida para las simulaciones BOMD. Los cúmulos 3W, 4W, 5W y 6Wb se reportaron como mínimos locales en la ref. 111. Los cúmulos 6W y 8W corresponden a las geometrías de un octaedro y un antiprisma cuadrado, respectivamente. Los cúmulos 18W y 27Wa fueron reportados como mínimos locales en las refs. 66,137, mientras que el 27Wb fue construido arbitrariamente. Figura tomada de la referencia 30.

500 espectros obtenidos a partir de 500 configuraciones separadas por 20 pasos de simulación de los últimos 5 ps de simulación. De esta manera se incluye el factor de desorden (factor Debye-Waller). Se tomaron en cuenta contribuciones de señales hasta 5.5 Å de distancia al ion, y se aplicó un factor de reducción de $S_0^2 = 1.0$. Estos cálculos se realizaron con el código FEFF.¹⁴⁵

4.3. Resultados

4.3.1. Patrones de coordinación promedio de los agregados $[M(H_2O)_{8,18,27}]^{2+}$ (M= Mg y Ca)

Se calcularon las RDF $g_{Mg-O}(r)$ y $g_{Ca-O}(r)$ para evaluar la estructura de coordinación de los cúmulos más grandes ($n = 18$ y 27). Estas se muestran en las figuras 4.2 y 4.3, junto con sus respectivos números de coordinación acumulados. Para el caso del ion Mg^{2+} para el cúmulo con $n = 18$ se observan dos picos bien definidos en la RDF centrados en 2.2 Å y 4.3 Å; el mismo patrón se observa para

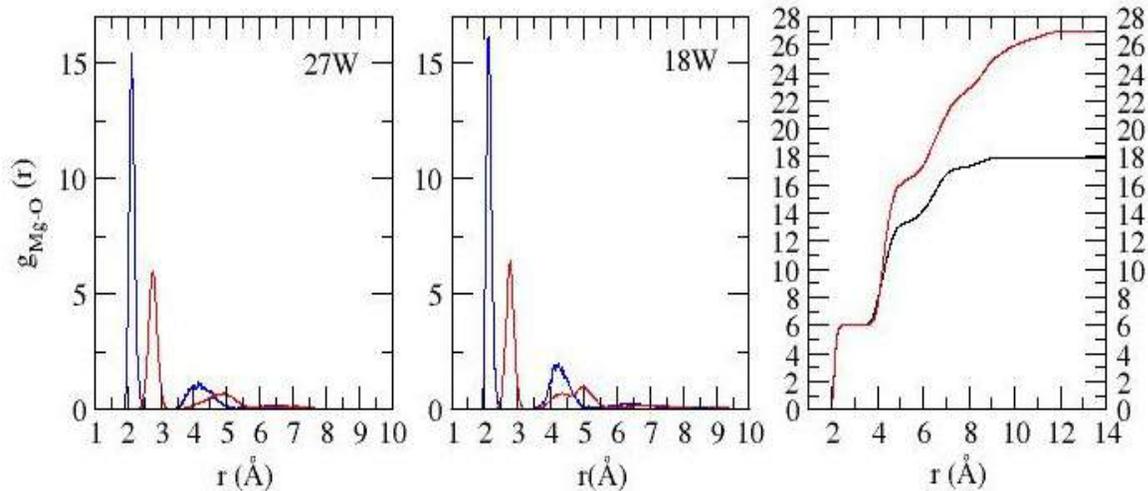


Figura 4.2: RDF de las simulaciones de los cúmulos de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 27$ (izquierda) y $n = 18$ (centro). La líneas azules y rojas son para $g_{\text{Mg}-\text{O}}(r)$ y $g_{\text{Mg}-\text{H}}(r)$, respectivamente. En el panel de la derecha se muestra el CN acumulado. Figura tomada de la referencia 30.

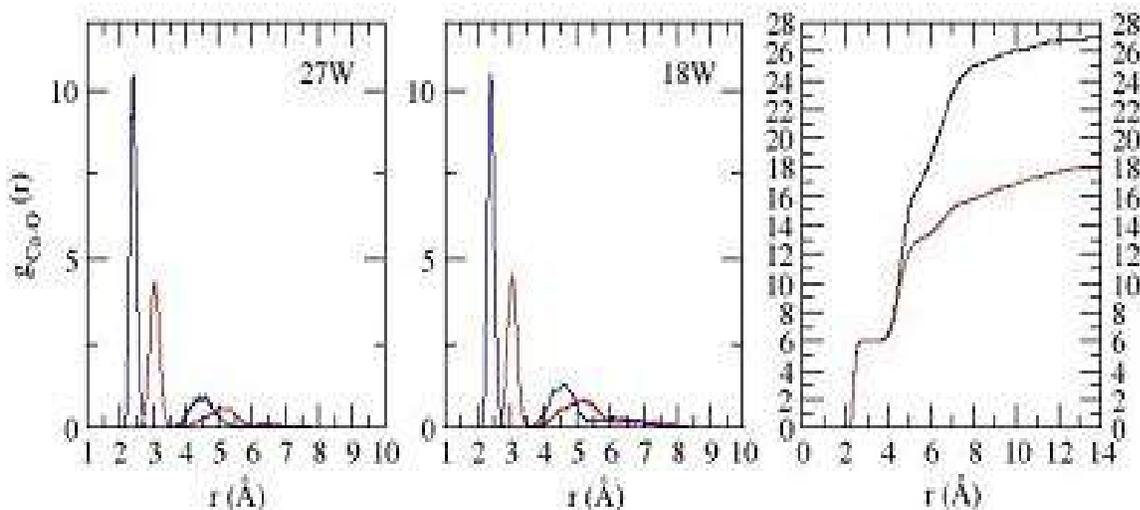


Figura 4.3: RDF de las simulaciones de los cúmulos de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 27$ (izquierda) y $n = 18$ (centro). La líneas azules y rojas son para $g_{\text{Ca}-\text{O}}(r)$ y $g_{\text{Ca}-\text{H}}(r)$, respectivamente. En el panel de la derecha se muestra el CN acumulado. Figura tomada de la referencia 30.

el cúmulo con $n = 27$, pero con picos más pronunciados. El CN acumulado muestra una región plana entre 2 Å y 4 Å, que es característica de una primera esfera de hidratación bien definida con 6 moléculas de agua. El CN para la segunda esfera de hidratación no es tan claro, ya que no hay una región plana en su gráfica. Sin embargo, tomando el valor de la distancia del centro del segundo pico en la RDF (4.3 Å) se puede estimar un CN_{II} promedio de 7 y 10 para los cúmulos con 18 y 27

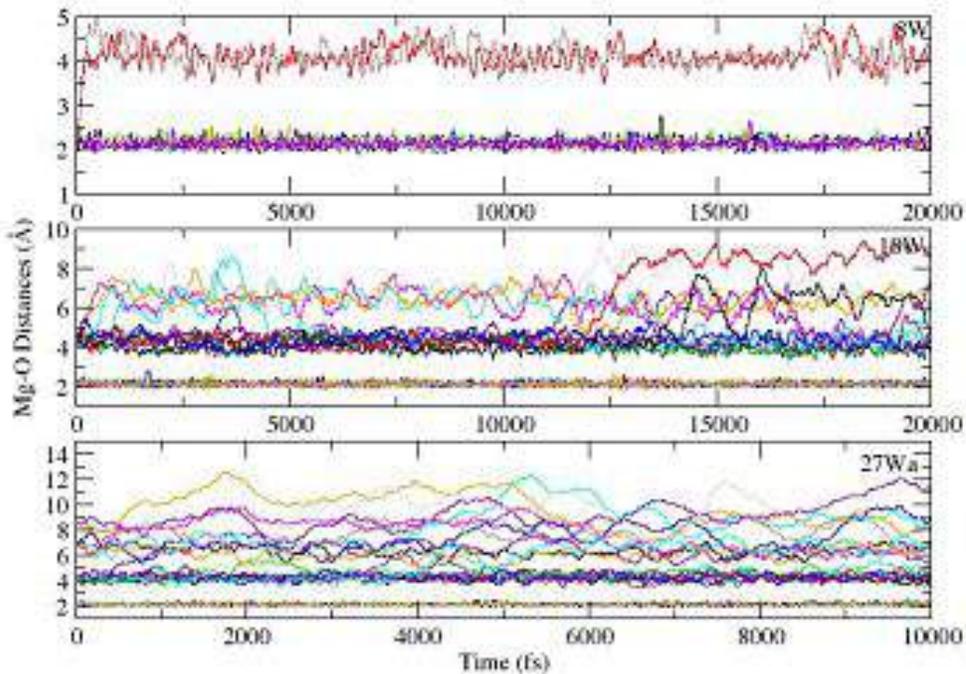


Figura 4.4: Evolución de las distancias Mg-O de las simulaciones de los cúmulos de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 8$ (arriba), 18 (centro) y 27 (abajo). Figura tomada de la referencia 30.

moléculas de agua, respectivamente. Las RDF para los cúmulos de Ca^{2+} resultan ser muy similares a las de Mg^{2+} , pero con los centros de los picos desplazados a 2.5 Å y 4.5 Å dando como resultado un CN = 6 y valores del CN_{II} de 7 y 10 para $n = 18$ y 27, respectivamente.

Para una mejor discusión sobre el comportamiento dinámico de los cúmulos, se presentan la evolución de las distancias Mg-O y Ca-O como función del tiempo en las figuras 4.4 y 4.5. Para el cúmulo $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ la configuración inicial del tipo 8+0 cambia rápidamente a una 6+2, las 6 moléculas de agua en la primera esfera permanecen entre 2 y 2.5 Å durante la simulación sin haberse observado ningún intercambio de moléculas de agua entre primera y segunda esfera. Una tendencia similar se puede observar para los cúmulos de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{2+}$ y $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{27}]^{2+}$, los cuales retienen 6 moléculas de agua en la primera esfera. Aquí la segunda esfera de hidratación (encontrada a 4.3 Å) es más flexible, y ocurren migraciones de moléculas de agua a distancias más lejanas. Aunque durante la simulación las moléculas más lejanas al ion no se evaporaron, estas no formaron una tercera esfera en un arreglo concéntrico con el ion, como se muestra en la fig. 4.6. La estabilidad encontrada para la primera esfera de coordinación apoya la propuesta de

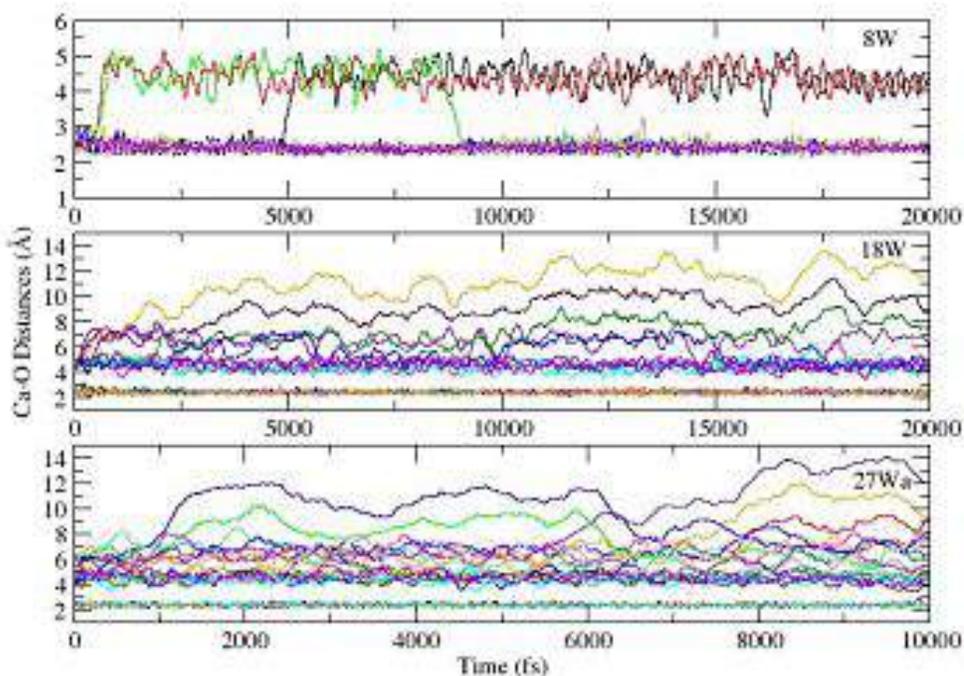


Figura 4.5: Evolución de las distancias CA-O de las simulaciones de los cúmulos de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ con $n = 8$ (arriba), 18 (centro) y 27 (abajo). Figura tomada de la referencia 30.

que el cúmulo $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se comporta como una supérmolecula en la solución acuosa.¹⁴⁶

En el caso del cúmulo de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, la configuración inicial de 8+0 cambió a 6+2 e incluso a 5+3, pero nunca regresó a una coordinación mayor como la 8+0. Esto está de acuerdo con los resultados de Bai et al.,⁶⁶ quienes encontraron barreras de transición bajas para pasar de coordinación alta a baja y barreras altas en el sentido opuesto. Es importante mencionar que las configuraciones del tipo 6+2 encontradas durante las simulaciones son distintas del cúmulo óptimo estático, que es altamente simétrico. De manera similar a lo encontrado en las simulaciones de Mg^{2+} , las simulaciones de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{2+}$ y $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{27}]^{2+}$ muestran que seis moléculas de agua interactúan directamente con el ion de Ca durante el tiempo de simulación. También, se observa un grupo de ca. 5 y 10 moléculas de agua en cada caso, que permanecen a una distancia entre 4 Å y 5 Å con intercambios de agua constantes. Existe una región amplia entre 6 Å y 14 Å donde las moléculas de agua se mueven durante la simulación, sin formar una tercera capa de hidratación concéntrica con el ion de Ca (véase fig. 4.6)

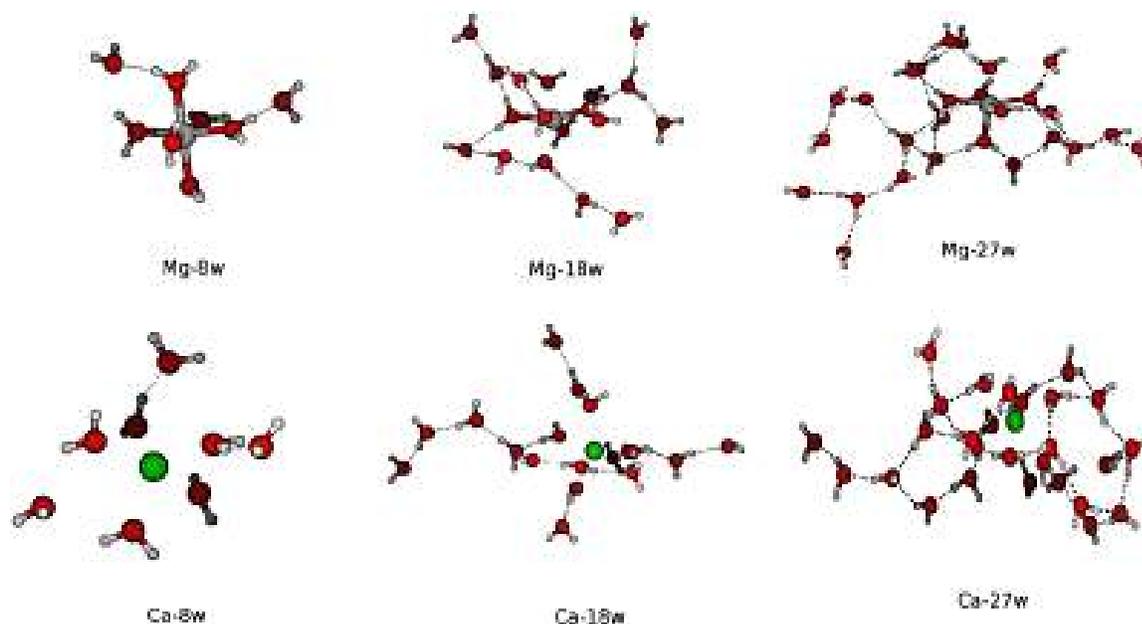


Figura 4.6: Configuraciones representativas observadas durante las simulaciones de los cúmulos $[M(H_2O)_n]^{2+}$ ($M = \text{Mg}$ y Ca) con $n = 8, 18$ y 27 . Figura tomada de la referencia 30.

4.3.2. Espectro vibracional de Mg^{2+} y Ca^{2+} hidratado

Las frecuencias vibracionales pueden ser usadas para identificar los posibles isómeros presentes en sistemas de iones hidratados. En esta sección se presentan los espectros calculados mediante la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades.^{142,147} Con esta técnica es posible calcular el espectro de potencias que representa todos los movimientos vibracionales y rotacionales del sistema, incluyendo los IR y Raman. Las frecuencias y el origen de la señales corresponden a aquellos del espectro IR y Raman, pero las intensidades pueden diferir.¹⁴⁷ Se ha demostrado que tiempos de simulación de alrededor de 10 ps son suficientes para reproducir el espectro experimental de diferentes sistemas.^{148–150}

Como se mencionó anteriormente, la técnica IRMPD fue aplicada junto con cálculos DFT por Bush et al. para estudiar cúmulos hidratados de Mg^{2+} y Ca^{2+} .^{67,131,132} Al comparar el espectro experimental con el calculado de diferentes isómeros a $T = 0$ K, concluyeron que el $\text{CN} = 6$ para cúmulos de Mg con hasta 32 moléculas de agua; mientras que para cúmulos de Ca proponen que el $\text{CN} = 6$ cuando $n < 10$ y $\text{CN} = 8$ cuando $n > 11$. Asignar un CN con este método es una tarea compleja, ya que la búsqueda de estructuras de mínima energía con diferentes arreglos en su red de puentes de hidrógeno se vuelve muy difícil cuando se considera más de una esfera de hidratación, debido a la gran cantidad de isómeros que se pueden generar con energías similares y diferentes arreglos de las moléculas de agua. Además, los efectos no armónicos son ignorados en el cálculo de los espectros.

Los espectros vibracionales calculados para los cúmulos de $[Mg(H_2O)_n]^{2+}$ y

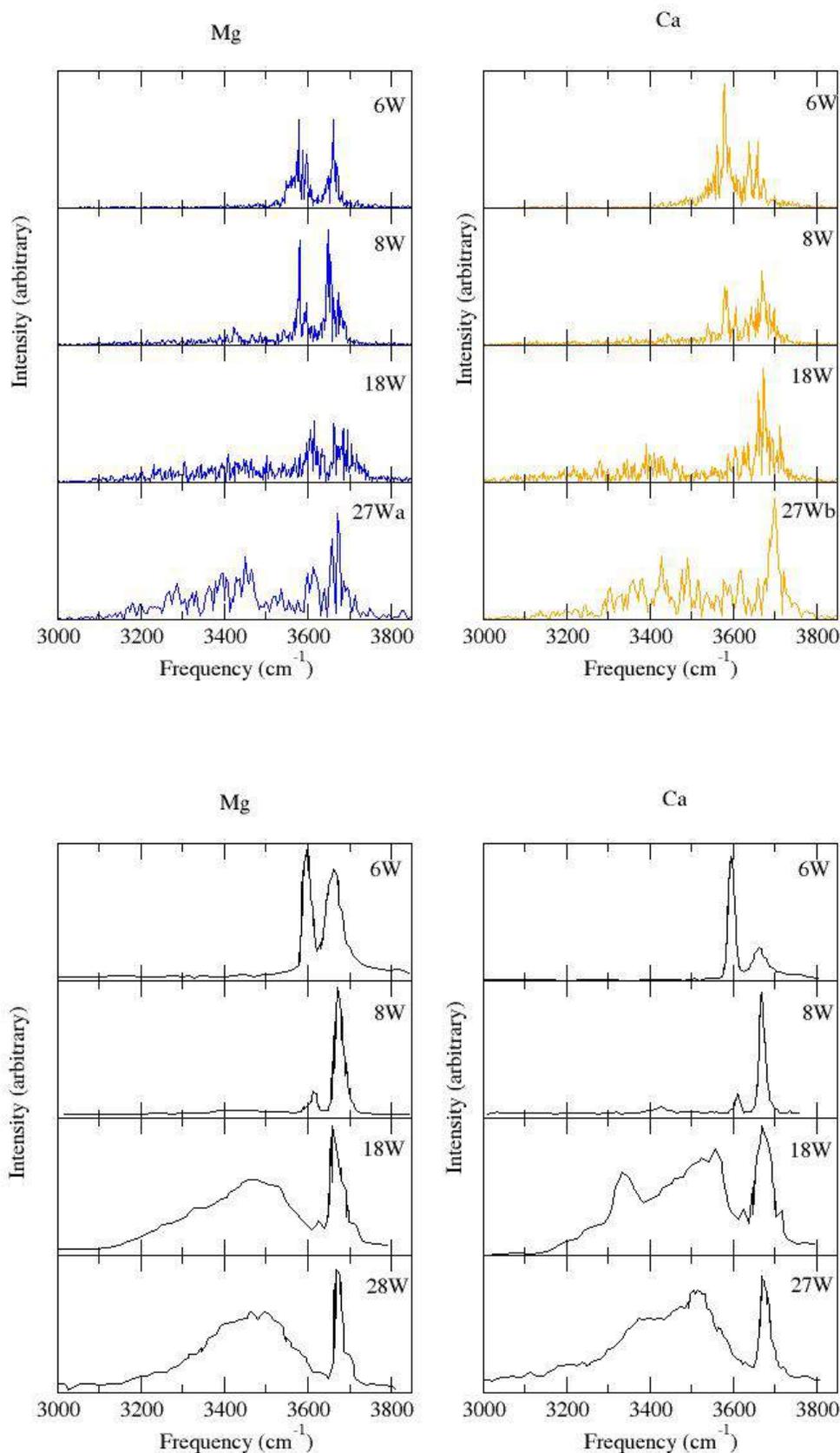


Figura 4.7: Espectro vibracional en la región de 3000 a 4000 cm^{-1} (arriba) calculado a partir de las simulaciones BOMD y (abajo) determinado experimentalmente en las refs. [67](#), [131](#), [132](#). Ya que el espectro del cúmulo $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{27}]^{2+}$ no se ha reportado, se muestra el espectro del cúmulo $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{28}]^{2+}$ para fines de comparación. Figura tomada y editada de la referencia [30](#)

$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ se muestran en la figura 4.7 junto con los espectros experimentales reportados por Bush et al. Las frecuencias más altas corresponden a los elongamientos simétricos (v_{sym}) y antisimétricos (v_{asym}) de la molécula de agua aislada, estos están desplazados al rojo con respecto al de una molécula de agua aislada¹⁵¹ y de acuerdo a Bush et al. pasan de $v_{sym} = 3657 \text{ cm}^{-1}$ y $v_{asym} = 3756 \text{ cm}^{-1}$ a $v_{sym} \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ y $v_{asym} \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$. En el espectro de las simulaciones con cúmulos de 6 moléculas de agua encontramos dos picos correspondientes a estas vibraciones centrados en 3570 cm^{-1} y 3650 cm^{-1} , aproximadamente.

Los espectros para los cúmulos de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ y $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ muestran señales débiles en la región que va de 3000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} , las cuales no se observan en los cúmulos con 6 moléculas de agua. Estas señales son indicativas de moléculas de agua que actúan como donadoras de un puente de hidrógeno, lo que a su vez indica moléculas de agua en la segunda esfera de hidratación. Se pueden observar las mismas dos señales relativas a los elongamientos v_{sym} y v_{asym} de la molécula de agua para ambos iones, pero las señales son menos intensas para el Ca que para el Mg; esto se puede atribuir a la configuración 5+3 encontrada para Ca, que favorece el enlace de hidrógeno sencillo sobre del enlace doble.

Las intensidades de los modos v_{sym} y v_{asym} en los cúmulos con 18 moléculas de agua son más débiles en comparación con las de los cúmulos más pequeños. También, se observan más contribuciones de frecuencias menores a los 3500 cm^{-1} , lo que muestra una segunda esfera de hidratación muy dinámica que cambia su red de puentes de hidrógeno constantemente.

Los espectros de los cúmulos $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{27}]^{2+}$ y $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{27}]^{2+}$ son similares y tienen características comunes. En ambos se observan dos frecuencias principales alrededor de 3450 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} , así como contribuciones de frecuencias por debajo de los 3500 cm^{-1} , lo que está en buen acuerdo con los patrones observados experimentalmente.¹³²

En general, los espectros calculados a partir de las simulaciones BOMD muestran las mismas características que los experimentales, aunque con frecuencias desplazadas al rojo por cerca de 50 cm^{-1} . Los espectros calculados fueron obtenidos de simulaciones que producen un CN de 6 para ambos iones, aún cuando el número de moléculas de agua es mayor a 8, lo cual va en contra de la propuesta del cambio en el CN de 6 a 8 cuando $n = 12$,¹³¹ pero está de acuerdo con experimentos más recientes de medición de energías de enlace de las moléculas de agua,²⁰ en los cuales también encontraron un CN = 6 para cúmulos con $n = 20$.

4.3.3. Espectro EXAFS de Ca^{2+} hidratado

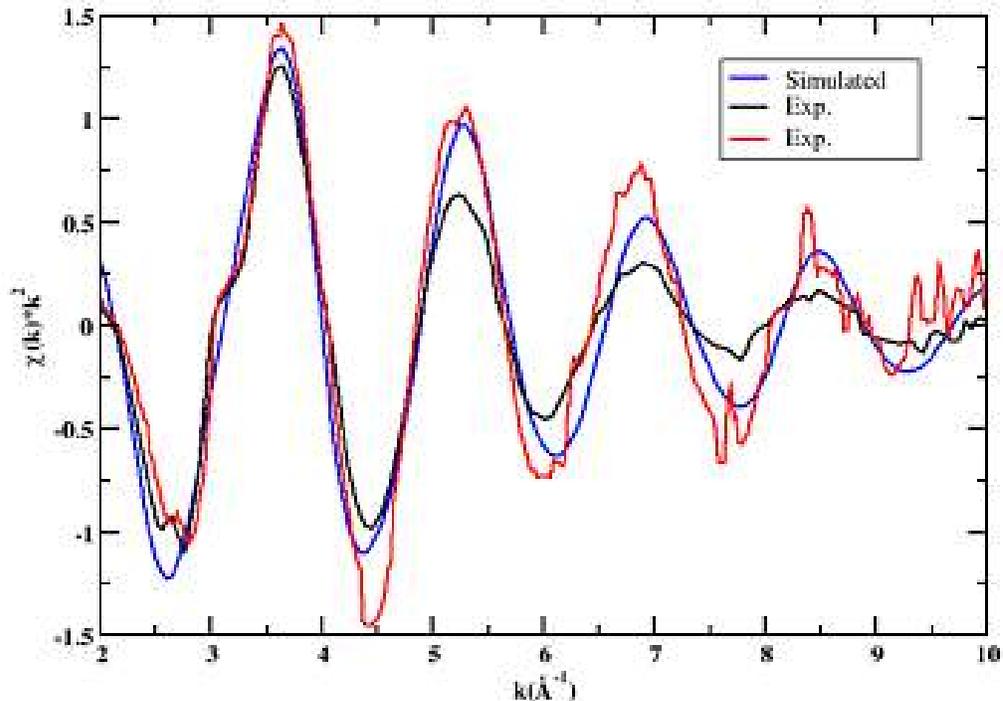


Figura 4.8: Espectro EXAFS calculado de la simulación del cúmulo de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{27}]^{2+}$ (línea azul) y espectros experimentales reportados por Jalilehvand et al.¹¹⁵ (línea roja) y Fulton et al.¹¹⁴ (línea negra). Figura tomada y editada de la referencia 30.

Se calculó el espectro EXAFS a partir de la simulación del cúmulo de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{27}]^{2+}$, el cual se muestra en la figura 4.8. No se ha reportado en la literatura ningún EXAFS experimental para Mg^{2+} hidratado por lo que su contraparte teórica no se muestra. De la figura 4.8 se puede observar que existe un buen acuerdo entre el espectro teórico y el experimental para la solución acuosa de Ca^{2+} reportado por Fulton et al.¹¹⁴ y el reportado por Jalilehvand et al.¹¹⁵ Los picos principales se encuentran centrados en las mismas posiciones, lo cual indica que las distancias Ca-O encontradas en la simulación son compatibles con las distancias medidas de las moléculas de agua coordinadas al ion en la solución acuosa. Lo cual apoya que el CN es 6 en solución. En la tabla 4.1 se muestra una comparación entre las distancias promedio Ca-O medidas experimentalmente en estructuras cristalográficas de compuestos que contienen al Ca^{2+} . La distancia promedio Ca-O de 2.40 Å encontrada en este trabajo es también compatible con un CN de 7 propues-

Tabla 4.1: Comparación de distancias Ca-O medidas experimentalmente en estructuras cristalográficas de compuestos con Ca^{2+} . Los datos fueron obtenidos de las referencias 115,152,153 y 115.

CN	Ca^{2+} hidratado en cristales Ca^{2+} en compuestos cristalinos	
	$r_{\text{Ca-O}}(\text{Å})$	
6	2.31 - 2.33	2.334
7	2.40 - 2.41	2.401
8	2.47- 2.49	2.481
9	2.53	2.52

to a partir de una estadística de distancias Ca-O en estructuras cristalográficas de compuestos de Ca, sin embargo se ha reconocido que esta estimación puede tener una incertidumbre de hasta 20 %.¹¹⁴ Se puede observar que de acuerdo a los datos de la tabla 4.1 un CN de 8 (o mayor) requiere de distancias Ca-O más grandes (de aproximadamente 2.5 Å) para poder acomodar las 8 moléculas de agua en la primera esfera. Finalmente, se hizo una estimación del factor de Debye-Waller usando un ajuste del espectro EXAFS teórico obtenido con el programa ARTEMIS¹⁵¹ utilizando como referencia una estructura de Ca^{2+} hexahidratado. Se obtuvo un valor de $\sigma^2 = 0.0086 \pm 0.0008 \text{ Å}^2$, el cual es consistente con el mayor orden encontrado en el espectro, mientras que los valores reportados para la solución acuosa son de 0.011 Å y 0.012 Å.^{114,115}

4.4. Conclusiones

En este capítulo se llevo a cabo un estudio detallado de la microhidratación de los cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} mediante simulaciones BOMD de cúmulos con hasta 27 moléculas de agua a un nivel B3LYP/6-311+G**. De los resultados obtenidos se pueden concluir los siguientes puntos:

- Se encontró que la temperatura juega un papel crucial en la estructura de los agregados, ya que las moléculas de agua no forman estructuras concéntricas con el catión, como se propone en modelos de hidratación basados en el cálculo de estructuras de mínima energía a $T = 0 \text{ K}$.
- Se encontró una primera esfera de hidratación con un CN = 6 para ambos cationes en simulaciones a $T = 300 \text{ K}$ con 18 y 27 moléculas de agua. Para ambos cationes la primera esfera de hidratación (una vez formada) no sufre intercambio, pérdida o adición de moléculas de agua. El Mg^{2+} presenta una primera esfera de hidratación mucho más rígida en una estructura octaédrica.

- Los espectros vibracionales obtenidos para los cúmulos microhidratados están en buen acuerdo con los experimentales, aunque desplazados al rojo por alrededor de 50 cm^{-1} . Aquí es importante señalar que estos espectros fueron obtenidos de cúmulos con un CN = 6 sin importar el número de moléculas de agua cuando $n \geq 6$. Este es un resultado importante que contradice una interpretación previa del espectro vibracional hecha en la ref. 131, en donde se propone un aumento del CN de 6 a 8 conforme aumenta n . El CN derivado en nuestro trabajo está de acuerdo con resultados experimentales recientes de microhidratación de Ca^{2+} en la fase gaseosa.²⁰
- El espectro EXAFS calculado para la simulación del cúmulo de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{27}]^{2+}$, con un CN = 6, está de acuerdo con los espectros experimentales reportados para Ca^{2+} en solución acuosa.^{114,115} Sin embargo, un CN de 7 también es compatible con la distancia Ca-O promedio encontrada en nuestras simulaciones.

Por otra parte, este estudio tiene una importancia que va más allá de proveer con información sobre el caso particular de la hidratación de los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} . Este estudio es pionero en poner a prueba como las simulaciones BOMD de un modelo de hidratación de cúmulos en fase gas, que incluyen apenas alrededor de dos capas de hidratación, pueden proveer una imagen confiable de la estructura de hidratación observada en la solución acuosa. Lo que da pie y sustento al empleo de esta metodología para el estudio de la hidratación de otras moléculas pequeñas, como es el caso de los ácidos arsénico, arsenioso[?], clorhídrico^{109,110}, así como de los haluros de samario.¹⁵⁴

Capítulo 5

Estudio de la hidratación del Pb^{2+} en solución acuosa: Modelando la hidratación hemidirigida con el campo de fuerzas MCDHO

Como se mencionó en el capítulo 2 la información estructural de la hidratación del Pb^{2+} es escasa, lo que señala la necesidad de emplear métodos teóricos para encontrar las elusivas características de hidratación de este catión. En este sentido, se han realizado optimizaciones DFT en cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$,²⁴ que dan como resultado una imagen de hidratación hemidirigida para cúmulos con menos de 12 moléculas de agua, mientras que se obtiene un patrón holodirigido para cúmulos con más de 12 moléculas. Simulaciones CPMD,⁴¹ QM/MM y MD clásicas^{43,44} se han empleado para estudiar la hidratación de este ion en solución acuosa. Mientras que los resultados varían entre las distintas metodologías (véase la tabla 1.1 del capítulo 1) la tendencia de todas estas simulaciones es que el CN ≥ 8 , opuesto al dato experimental.³¹ Como se mostró en el capítulo en el estudio de cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ mediante simulaciones BOMD,⁶⁸ se encontró que incluso para cúmulos con 29 moléculas de agua permanece un patrón hemidirigido con un CN < 8 . Lo cual plantea las siguientes cuestiones: ¿cambia el patrón de hidratación de hemidirigido a holodirigido por efecto de aglomeración? y, si este es el caso, ¿cómo se relaciona con la hidratación hemidirigida sugerida por los experimentos EXAFS?

Las simulaciones clásicas de MD pueden ser de gran utilidad para dilucidar mecanismos con un nivel de detalle atómico, como selectividad iónica en canales iónicos^{13,14} y en sitios activos de proteínas.^{155,156} Como se discutió en la sección 2.4 una de las mayores limitaciones de la MD es la confiabilidad del FF empleado, el cual puede no ser apropiado para las condiciones de la simulación. Recientemente, se ha demostrado que es necesaria una descripción precisa de los iones metálicos y su ambiente acuoso para capturar la termodinámica y cinética del efecto quelante,¹⁵⁷ y este tipo de detalle no puede ser obtenido con los FF comúnmente empleados con sus interacciones usuales del tipo Lennard-Jones +

Coulomb (LJ + C). Hasta donde sabemos solo existen un par de conjuntos de parámetros de LJ+C disponibles en la literatura^{43,44} para llevar a cabo simulaciones de Pb^{2+} en solución acuosa. Como se mostrará más adelante estos FF no reproducen los patrones de hidratación encontrados con cálculos *ab initio*, ni los resultados de simulaciones BOMD, ni el espectro EXAFS en solución acuosa o incluso el coeficiente de difusión $D_{\text{Pb}^{2+}}$. Aunque un FF más refinado llamado SIB-FA²⁶ existe para la interacción Pb^{2+} -agua, este tiene un costo computacional muy alto por lo que no se ha sido utilizado a la fecha para una simulación de Pb^{2+} en solución acuosa. Por estas razones se realizó un estudio detallado de la hidratación de Pb^{2+} en solución acuosa empleando un FF refinado y polarizable compatible con el modelo de agua MCDHO^{73,85} con el que es posible realizar una simulación de MD en un tiempo equiparable al de una simulación MD con un FF estándar. Los parámetros correspondientes fueron ajustados para reproducir las estructuras y las energías de interacción de varios cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (con $n= 4, 6$ y 8) obtenidos mediante cálculos *ab initio*. El FF construido se valida mediante la comparación de los resultados obtenidos con los de simulaciones BOMD⁶⁸ y por su capacidad de reproducir el coeficiente de difusión experimental y el espectro EXAFS.

5.1. Metodología

5.1.1. Campo de fuerzas analítico

Para el estudio se empleó una versión modificada del modelo MCDHO2⁷³ (véase sección 2.6) para el agua, y un FF compatible para la interacción Pb^{2+} -agua, a los que llamaremos en su conjunto como MCDHO en adelante. Los detalles del MCDHO para el agua se discuten en la sección 2.6, mientras que el Pb^{2+} se modelo de manera análoga al átomo de O, con una densidad de carga negativa móvil:

$$\rho_{\text{Pb}}(r) = \frac{q_{\text{Pb}}}{\pi \lambda_{\text{Pb}}^3} \exp\left(-\frac{2r}{\lambda_{\text{Pb}}}\right), \quad (5.1)$$

cuyo centro se encuentra sujeto al átomo con una constante de oscilador armónico k_{Pb} . Como se mencionó en la sección 2.6 el modelo MCDHO ha sido sujeto de refinamientos, aquí se empleo la versión más actual (MCDHO2.1), la cual elimina la interacción entre los átomos de H y O dando como resultado una mejor reproducción de la curva de densidad vs temperatura, así como de otras propiedades del agua líquida (véase tabla 2.2 en la sección 2.6). Los parámetros relevantes para las interacciones intermoleculares se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Parámetros de la interacción Pb^{2+} -agua en unidades atómicas de manera que sus respectivos términos en el potencial den Hartrees.

átomo	Z_i	q_i	k_i	λ_i
O	2.00	-3.24	1.00	1.16
H	0.62			
Pb	4.00	-2.00	0.3207496	1.16

Par	A_{ij}	B_{ij}
$q_O q_O$	3.112274	1.934902
$q_{Pb} q_O$	3.377589	2.136139
Pb O	2.91730	

5.1.2. Cálculos de estructura electrónica

Se realizó la búsqueda de estructuras óptimas de hidratación de los agregados $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (con $n = 1, 4, 6$ y 8) con base en las estructuras previamente reportadas como mínimos óptimos.^{23,24,26,68} Estas se muestran en la figura 5.1. Para encontrar geometrías de puntos estacionarios se emplearon dos esquemas perturbativos de segundo orden, MP2⁴⁹ y SCS-MP2,¹⁵⁸ así como tres funcionales de la densidad B3LYP,⁶⁴ PBE¹⁵⁹ y M06-2X¹⁶⁰, después se llevó a cabo un cálculo de frecuencias para verificar si estos resultan ser mínimos locales verdaderos.

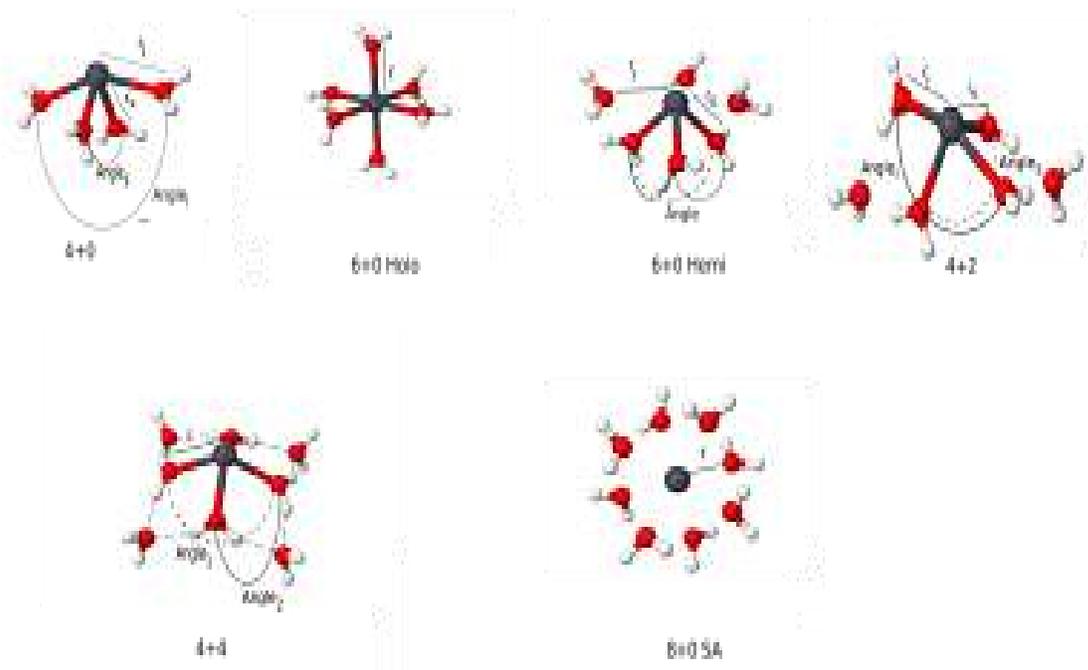


Figura 5.1: Patrones estructurales de los agregados de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. El carácter mínimo de estas estructuras (mínimo verdadero) con los niveles de teoría utilizados en este trabajo se discute en el texto. Figura tomada y editada de la referencia 27.

Para el átomo de Pb se utilizó el mismo ECP discutido en la sección 3.1.¹⁰⁷ con sus bases asociada aug-cc-pVDZ-PP y aug-cc-pVTZ-PP, mientras que para los átomos de H y O se emplearon las bases aug-cc-pVDZ y aug-cc-pVTZ. la combinación de bases aug-cc-pVDZ-PP/aug-cc-pVDZ y aug-cc-pVTZ-PP/aug-cc-pVTZ las llamaremos AVDZ y AVTZ en lo que resta del capítulo. Todos los cálculos cuánticos se realizaron con el programa Gaussian 09.¹⁰⁴

5.1.3. Simulaciones de dinámica molecular

Las simulaciones MD se llevaron a cabo empleando el programa GROMACS 4.5.7¹⁶¹. Para las simulaciones de los cúmulos microhidratados $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n = 4, 6, 8, 12$ y 29) se utilizaron las geometrías mostradas en la fig 5.1. Cada simulación se llevó a cabo por 20,000 pasos con un $\Delta t = 1$ fs, dando un tiempo total de simulación de 20 ps. Una cadena de Nosé-Hoover¹⁰⁵ se empleó para simular una temperatura de 300 K. Algunos de los análisis presentados en este capítulo se realizaron sobre las trayectorias de simulaciones BOMD obtenidas previamente⁶⁸ presentadas en el capítulo 3.

Para la simulación de un Pb^{2+} en solución acuosa se utilizó una caja de simulación cúbica con aristas de longitud $L = 3.1074$ nm, con 998 moléculas de agua a una densidad de ~ 997 kg m^{-3} . Para mantener la temperatura a 300 K (*ensemble* canónico) se utilizó el termostato de rescalamiento de velocidades¹⁶²

(*Velocity-Rescale*) con una constante de acoplamiento $\tau = 0.1$ ps. Se empleó un radio de corte $R_c = 0.95$ ns para las interacciones partícula-partícula, y las interacciones electrostáticas de largo alcance se trataron con el método de *Particle Mesh Ewald*.^{163,164} Una corrección por dispersión fue aplicada en las interacciones de Lennard-Jones. Los movimientos rápidos de las densidades de carga y de las vibraciones intramoleculares se separaron adiabáticamente de los movimientos clásicos de las moléculas mediante el método de constricciones flexibles^{165,166} con una tolerancia de $0.1 \text{ kJ mol}^{-1}\text{nm}^{-1}$. Los análisis se realizaron sobre los últimos 5 ns de simulación después de un período de termalización de 0.2 ns.

Para comparar los resultados obtenidos con el modelo MCDHO con los campos de fuerza disponibles en la literatura para simulaciones numéricas de Pb^{2+} en solución,^{43,44} realizamos simulaciones con el FF propuesto por de Araujo et al.⁴⁴ en conjunto con el modelo de agua TIP3P.¹⁶⁷ Esta combinación la llamaremos estándar FF (sFF, por sus siglas en inglés) de ahora en adelante. Para estas simulaciones de MD empleamos los mismos parámetros utilizados por Araujo et al.⁴⁴. Nótese que se pueden esperar resultados muy similares al utilizar el FF propuesto por Babu et al.⁴³ debido a la naturaleza de las interacciones consideradas (LJ + C), y por la similitud de las RDF y CN reportados en ambos trabajos.

5.1.4. Espectros EXAFS

Los espectros EXAFS se calcularon siguiendo la propuesta de Merklings et al.¹⁴⁴ la cual hemos aplicado con éxito en el estudio de la solvatación de los cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} ³⁰ (véase sección 4.3.3), los ácidos $\text{As}(\text{OH})_3$ y $\text{AsO}(\text{OH})_3$,¹⁰⁸ y las moléculas SmI_2 , SmBr_2 y SmCl_2 .¹⁵⁴ El espectro total se obtiene como el promedio de los espectros obtenidos a partir de 500 configuraciones equiespaciadas de la simulación. Se tomaron en cuenta longitudes de camino de hasta 5 \AA (con dispersión múltiple). Se utilizó un factor de reducción $S_0^2 = 1.0$. Estos cálculos se llevaron a cabo usando el programa FEFF (versión FEFF85L).¹⁶⁸

5.2. Resultados

5.2.1. Comparación del modelo con cálculos *ab initio*

La interacción Pb-agua se parametrizó teniendo como objetivo reproducir las estructuras óptimas predichas por B3LYP y sus correspondientes energías de enlace por molécula de agua, E_b (véase tabla 5.2). En el caso de la estructura 6+0 Hemi se tuvo como objetivo los valores obtenidos por MP2. Para probar la confiabilidad del MCDHO para predecir las estructuras de microhidratación correctas predichas por métodos *ab initio*, se realizaron minimizaciones de energía de los cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (con $n = 1, 4, 6$ y 8) haciendo uso del algoritmo *Steepest Descent* implementado en GROMACS 4.5.7. Aunque, el modelo se parametrizó teniendo cuidado de reproducir las geometrías de hidratación predichas por mé-

todos *ab initio*, no fue posible lograr una reproducción simultanea de todas las geometrías. Los parámetros que mejor reproducen las configuraciones óptimas *ab initio* se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.2: Distancias (en Å), ángulos (en grados) y energías (en kcal/mol) de los agregados de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ optimizados con varios niveles de teoría con el conjunto base AVDZ y los obtenidos con nuestro modelo MCDHO (valores obtenidos con el conjunto base AVTZ se muestran en paréntesis). Si un valor falta significa que la estructura no es un mínimo verdadero con el método considerado. Los números en color rojo indican que se encontraron frecuencias imaginarias

cluster		MP2	SCS-MP2	B3LYP	wB97X	CCSD	M06-2X	PBE	MCDHO
dimer	r	2.32(2.29)	2.32(2.3)	2.34(2.33)	2.34	2.33	2.33(2.32)	2.34(2.3)	2.25
	E_b	-57.03(-60.57)	-58.71(-56.82)	-57.99(-58.51)	-59.47	-55.27	-57.08(-58.03)	-59.91(-60.64)	-55.27
4+0	r_l	2.5(2.47)	2.53(2.49)	2.54(2.55)	2.54	2.53	(2.52)	2.43(2.42)	2.50
	r_s	2.41(2.37)	2.4(2.38)	2.44(2.43)	2.41	2.40	(2.41)	2.32(2.31)	2.31
	Angle $_l$	133.5(133.5)	147.1(148.3)	143.4(154.1)	148.3	146.4	126.4(144.9)	151.9(152.5)	151.3
	Angle $_s$	96.9(96.9)	80.7(82.2)	102.0(87.2)	81.7	80.2	97.0(79.7)	85.4(86.7)	83.5
	E_b	-44.12(-46.69)	-46.61(-47.57)	-42.42(-42.94)	-46.19	-42.93	-43.98(-44.63)	-43.98(-44.22)	-43.24
6+0 Holo	r	2.61	2.6(2.57)	2.61(2.61)	2.61	2.61		2.6	2.61
	E_b	-37.40	-39.77(-39.80)	-35.79(-35.89)	-39.13	-36.27		-36.85	-36.30
	ΔE	7.0	6.94	4.11	6.78	3.67		7.85	1.19
6+0 Hemi	r_l	2.69(2.63)	2.9(2.68)	2.69	2.71	2.7			2.70
	r_s	2.46(2.43)	2.35(2.44)	2.35	2.49	2.48			2.45
	Angle	77.5(81.2)	77.8(82.6)	77.8	79.36	77.5			78.55
	E_b	-37.77(40.15)	-40.12(-40.24)	-35.46	-39.43	-36.58			-36.40
	ΔE	4.85	4.83	6.13	4.83	5.57			0.58
4+2	r_l	2.48(2.44)	2.5(2.45)	2.52(2.52)	2.51	2.49	2.49(2.44)	2.52(2.51)	2.48
	r_s	2.35(2.32)	2.37(2.33)	2.39(2.38)	2.39	2.36	2.37(2.31)	2.40(2.38)	2.42
	Angle $_l$	138.4(140.6)	140.4(138.2)	146.6(146.4)	152.9	139.8	137.7	145.0	147.5
	Angle $_s$	89.9(90.7)	90.2(87.5)	93.7(93.6)	91.8	89.6	88.0	94.0	97.0
	E_b	-44.04(-40.13)	-40.93(-41.1)	-36.48(-36.9)	-40.26	-37.20	-38.27(-38.51)	-38.13(-38.21)	-36.50
	ΔE	0	0	0	0	0	0	0	0
4+4	r	2.36(2.35)	2.41(2.37)	2.43(2.43)	2.42	-	2.41(2.40)	2.44(2.43)	2.44
	Angle $_1$	120.0(120.0)	120.2(120.3)	123.2(122.6)	120.0	-	118.0	125.0	123.1
	Angle $_2$	75.0(75.5)	75.7(75.7)	77.0(76.7)	75.5	-	74.5	77.7	76.9
	E_b	-34.39(-35.2)	-36.78(-36.94)	-32.56(-32.5)	-36.03	-	-33.99(-34.12)	-33.82(-33.74)	-32.25
	ΔE	0	0	0	0	-	0	0	0
8+0	r_l	2.66(2.65)	2.7	2.7(2.7)	2.69	-	2.67(2.67)	2.7(2.7)	2.66
	E_b	-33.09(-34.78)	-35.46	-30.61(-30.62)	-34.57	-	-33.07(-33.12)	-31.59(-31.53)	-31.70
	ΔE	6.99	10.53	10.15	11.71	-	7.35	17.86	4.45

De manera opuesta a como se había hecho en trabajos anteriores,^{14,71,73} para llevar a cabo la parametrización del modelo no se trató de reproducir el par óptimo, i. e., el dímero $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Se encontró que ajustar el modelo para reproducir de manera precisa el dímero, causaba una reproducción muy pobre de los demás cúmulos. Por lo que simplemente, una vez obtenidos los parámetros óptimos del modelo, se verificó el desempeño del mismo con respecto al dímero óptimo *ab initio*; se obtuvo una distancia Pb-O más corta (ca. del 4%), así como una energía de enlace E_b más alta que los métodos *ab initio* por cerca de ~ 2 kcal/mol.

El cúmulo 4+0 de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ óptimo *ab initio* tiene dos pares de moléculas de agua opuestos con una distancia Pb-O larga (r_l) y otra corta (r_s); los ángulos O-Pb-O correspondientes a estos pares serán llamados ángulo $_l$ y ángulo $_s$, respec-

tivamente (véase fig. 5.1). La tendencia general en los cálculos *ab initio* es que r_l es más grande que r_s por cerca de 0.1 Å, este comportamiento es exagerado por el MCDHO, ya que r_l resulta ser más grande que r_s por 0.19 Å. Sin embargo, que el MCDHO tenga la capacidad de predecir este tipo de estructura (hemidirigida) en lugar de una estructura tetraédrica (como lo hace un sFF) es destacable, ya que produce dos ángulos diferenciados cuyos valores son similares a los obtenidos con SCS-MP2, B3LYP y PBE.

El cúmulo holodirigido 6+0 de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es un verdadero mínimo de energía solo para los métodos SCS-MP2, B3LYP y PBE; sin embargo, se consideró importante que el MCDHO pueda producir esta estructura para no estar sesgado a producir configuraciones hemidirigidas; además, este es el tipo de coordinación de otros dicaciones como el Mg^{2+} .³⁰ En este caso el MCDHO produce una estructura que está en buen acuerdo con la encontrada mediante cálculos *ab initio*, con una distancia Pb-O promedio de 2.6 Å.

Se encontró que el cúmulo hemidirigido 6+0 de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es un mínimo verdadero solo para los métodos MP2 y SCS-MP2; sin embargo, es importante que el modelo pueda producir esta estructura, ya que una estructura hemidirigida con un CN de 6 es propuesta a partir del espectro experimental EXAFS. Los parámetros geométricos de estos métodos y aquellos obtenidos con el MCDHO son bastante similares cuando se emplea la base AVTZ.

En el caso del cúmulo 4+2 de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, las cuatro moléculas de agua coordinadas por el catión asemejan a aquellas del cúmulo 4+0, con dos pares de moléculas de agua opuestas a dos distancias diferentes. En este caso las diferencias entre las distancias r_l y r_s producidas por el MCDHO son muy pequeñas, de solamente 0.06 Å, pero los ángulos distintivos del cúmulo permanecen diferentes, con valores cercanos a los predichos por el método B3LYP. Resaltamos que todos los niveles de teoría predicen a la configuración 4+2 como el mínimo absoluto (para $n = 6$) con una energía más baja que las estructuras 6+0 Holo y Hemi por cerca de 4 y 6 kcal/mol, sin embargo, solo los resultados de B3LYP dan como más estable la estructura 6+0 Holo en lugar de la 6+0 Hemi, lo cual también es el caso de los resultados obtenidos con CCSD.

El cúmulo 4+4 de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ es el isómero de más baja energía reportado.²⁴ Se puede observar de la tabla 5.2 que la geometría predicha por el MCDHO está en buen acuerdo con las producidas por métodos *ab initio*.

La geometría 8+0 de antiprisma cuadrado (SQA, por sus siglas en inglés) es la configuración esperada para agregados octacordinados. En el caso de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, se encuentra mediante métodos *ab initio* que este isómero es ligeramente menos estable que el cúmulo 4+4, pero parece razonable que este tipo de coordinación ocurra en la solución acuosa por efecto de aglomeración; de hecho, esta SQA es reportada como el tipo de coordinación más probable por Rode et al.⁴⁰ y por lo tanto por de Araujo et al.⁴⁴. El modelo MCDHO puede producir esta estructura con una diferencia energética comparable a la encontrada con método *ab initio*, ca. 1 kcal/mol, de esta manera provee de una forma para probar si este tipo de coordinación sucede en solución acuosa.

En general el MCDHO puede producir los cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ de mínima

energía predichos por métodos *ab initio*. El modelo no está sesgado a producir estructuras hemidirigidas para $n = 6$ y 8 , ya que las energías de estos isómeros resultan estar cercanas a las de configuraciones holodirigidas, del mismo modo que sucede en aquellas calculadas con métodos *ab initio*.

5.2.2. Simulaciones de cúmulos $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ en fase gas

En esta sección se evalúa la capacidad de los modelos MCDHO y sFF para imitar el comportamiento observado en simulaciones BOMD de los cúmulos de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. La evolución en el tiempo de las distancias Pb-O obtenidas de las simulaciones del cúmulo 4+0 se muestran en la figura 5.2. El sFF mantiene las cuatro moléculas de agua casi equidistantes al catión Pb^{2+} a una distancia promedio de $r = 2.49 \text{ \AA}$, mientras que dos distancias distintivas resultan del modelo MDCHO, $r_s = 2.37 \text{ \AA}$ y $r_l = 2.55 \text{ \AA}$, y de la BOMD, $r_s = 2.48 \text{ \AA}$ y $r_l = 2.52 \text{ \AA}$. Sin embargo, las RDF mostradas en la fig.5.3 muestran un mejor acuerdo entre el sFF y la BOMD. En la figura 5.3 también se muestra un análisis de las funciones de distribución angular (ADF, por sus siglas en inglés), este muestra que el sFF produce una coordinación tetraédrica (T_d), con una distribución de ángulos muy amplia que no discrimina los dos ángulos característicos de la coordinación óptima hemidirigida 4+0, lo cual está en desacuerdo con la ADF que resulta de la BOMD; este patrón hemidirigido de ángulos sí se encuentra con el MCDHO.

La misma tendencia se encontró para las simulaciones de los cúmulos 6+0 Holo, 6+0 Hemi, 4+2, 4+4 y 8+0, con el sFF produciendo de manera sistemática números de coordinación más grandes y geometrías más simétricas que las BOMD y el MCDHO. Una discusión más amplia sobre estas simulaciones se incluye en el apéndice A.

La evolución de las distancias Pb-O para las simulaciones del cúmulo $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{29}]^{2+}$ se muestran en la figura 5.4. Se puede observar que tanto el MCDHO como el sFF producen configuraciones más extendidas que aquellas de la BOMD, con moléculas de agua que se alejan hasta 12 \AA , en lugar de 7 \AA , este efecto puede ser atribuido a un apantallamiento exagerado de la carga del catión por el sFF y el MCDHO. Una característica muy importante observada en las simulaciones BOMD y con el MCDHO es el intercambio frecuente de moléculas de agua entre primera y segunda esfera de hidratación en una escala de tiempo de picosegundos, mientras que este intercambio es muy raramente observado en la simulación con el sFF. Este hecho muestra la cinética más lenta producida por este último modelo, que también se ve reflejado en la RDF mostrada en la fig 5.5. Aquí se observa como el MCDHO produce una $g_{\text{Pb-O}}(r)$ similar a la que resulta de la BOMD, con dos picos amplios centrados alrededor de $\sim 2.53 \text{ \AA}$ y 4.5 \AA sin una región que llegue a cero entre estos, i. e., se trata de una primera esfera de hidratación flexible y lábil sin un CN definido. En cambio el sFF produce una $g_{\text{Pb-O}}(r)$ con un pico bien definido centrado en 2.55 \AA y una zona desde $\sim 3 \text{ \AA}$ hasta 4 \AA donde la RDF baja a cero, lo que resulta en un CN = 8. Nótese que en la simulación BOMD siempre hay tres moléculas de agua directamente ligadas al ion, esta característica es reproducida

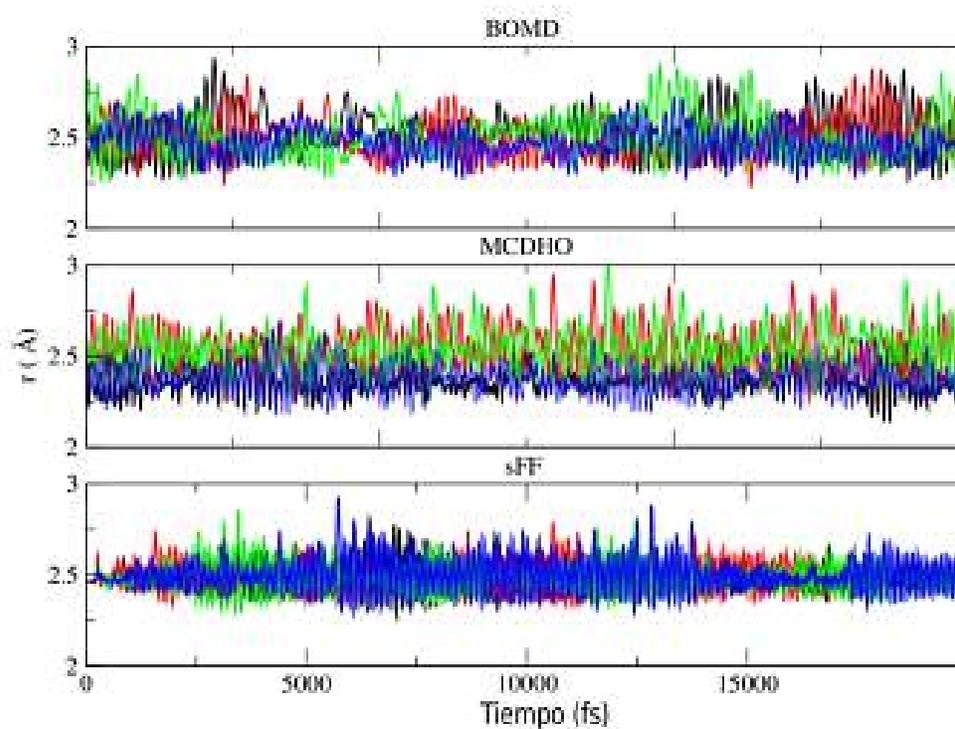


Figura 5.2: Evolución de las distancias Pb-O de las simulaciones del agregado 4+0 (véase fig5.1) observadas en las simulaciones: BOMD (arriba), MD clásica con el modelo MCDHO (en medio), y MD clásica con el sFF de la referencia 44. Figura tomada y editada de la referencia 27.

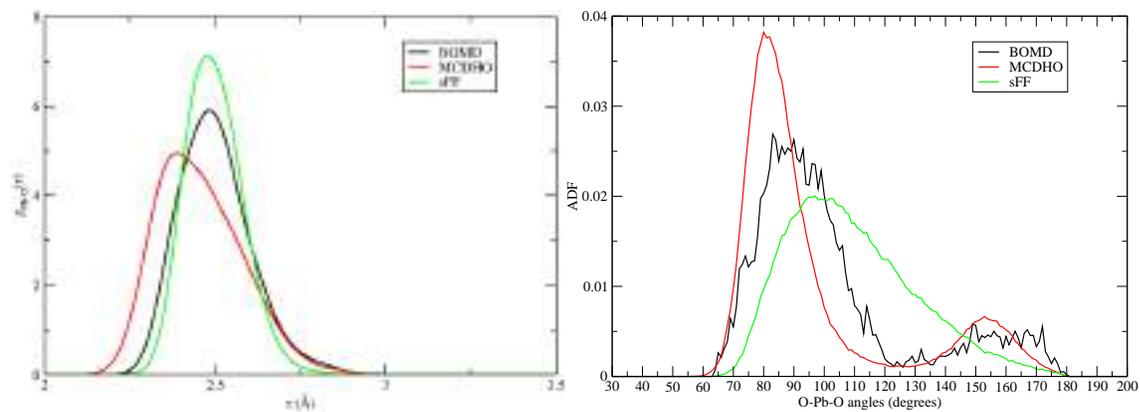


Figura 5.3: Funciones de distribución: radial (izquierda) y angular (derecha), de las simulaciones del cluster 4+0 (véase fig.5.1) de las simulaciones BOMD, MD clásica con el modelo MCDHO, y MD clásica con el sFF de la referencia 44. Figura tomada y editada de la referencia 27.

por el MCDHO.

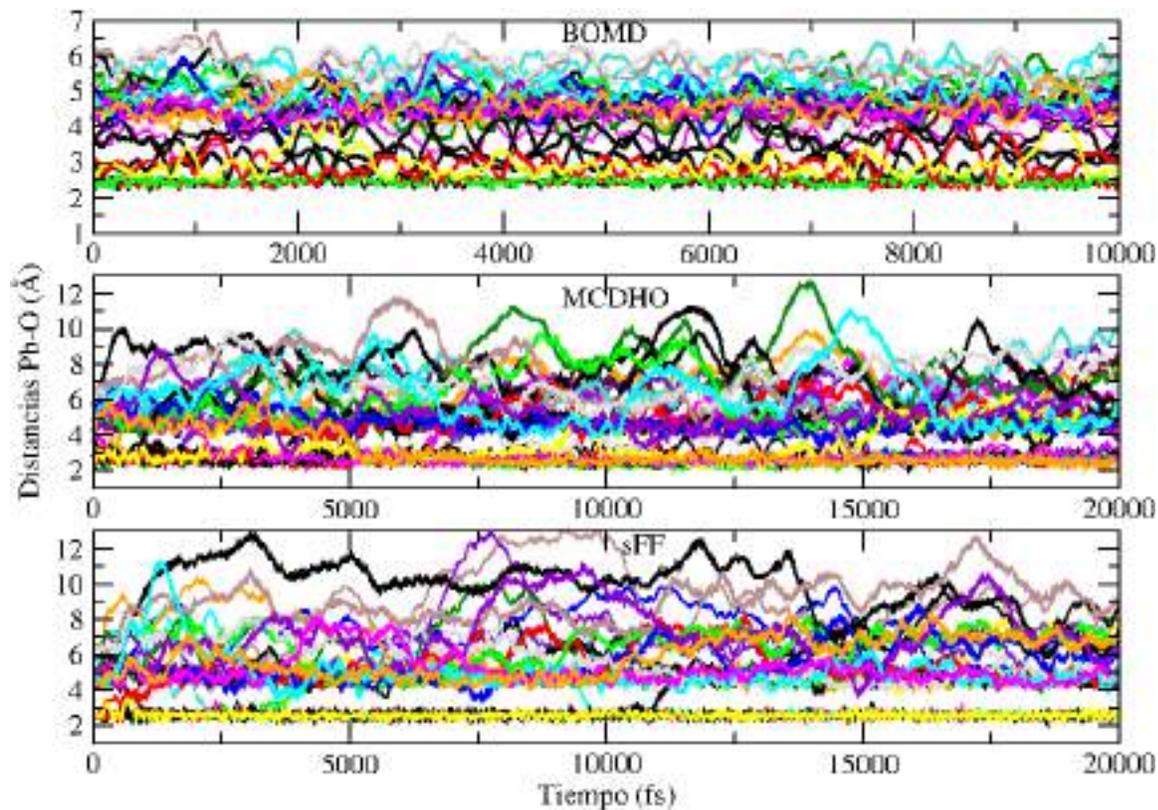


Figura 5.4: Evolución de las distancias Pb-O de las simulaciones del agregado $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{29}]^{2+}$ (véase fig. 3.1) observadas en las simulaciones: BOMD (arriba), MD clásica con el modelo MCDHO (en medio), y MD clásica con el sFF de la ref. 44. Figura tomada y editada de la referencia 27.

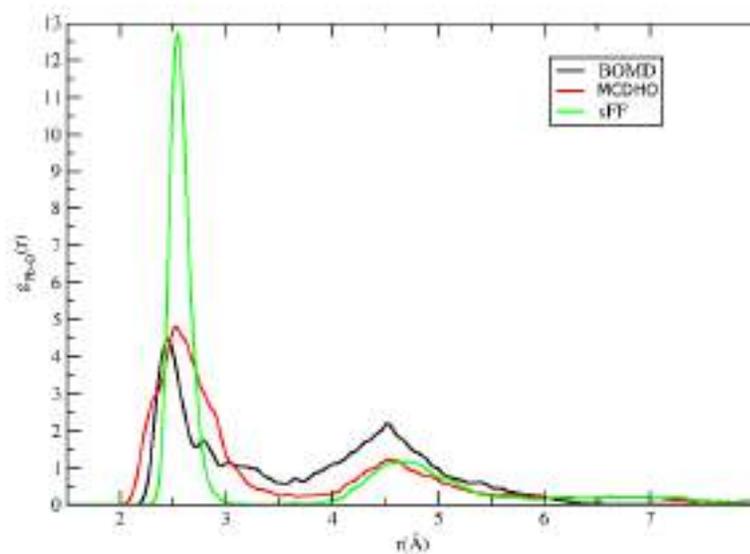


Figura 5.5: Funciones de distribución de las simulaciones del agregado $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{29}]^{2+}$ (véase fig. 3.1) de las simulaciones BOMD, MD clásica con el modelo MCDHO, y MD clásica con el sFF de Araujo et al.⁴⁴ Figura tomada y editada de la referencia 27.

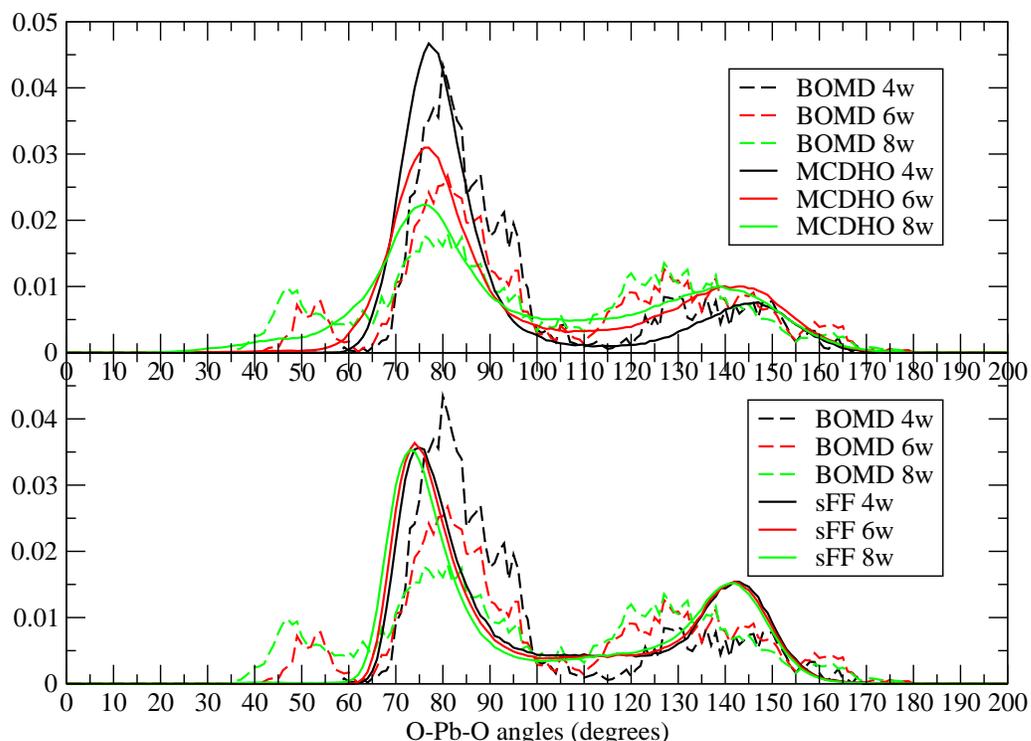


Figura 5.6: Funciones de distribución angular de las simulaciones del agregado $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{29}]^{2+}$ (véase fig. 3.1) de las simulaciones BOMD, MD clásica con el modelo MCDHO, y MD clásica con el sFF de la referencia 44. 4w, 6w y 8w significa que la ADF fue calculada tomando en cuenta únicamente las 4, 6 y 8 moléculas de agua más cercanas al ion Pb, respectivamente. Figura tomada y editada de la referencia 27.

Las ADF de los dos modelos y de la BOMD se muestran en la figura 5.6. Como ni el MCDHO ni la BOMD tienen un CN definido comparamos las ADF calculadas tomando en cuenta las 4, 6 y 8 moléculas de agua más cercanas al catión Pb. Las ADF obtenidas de la BOMD y de la MD con el MCDHO varían conforme varía el número de moléculas de agua tomadas en cuenta para el cálculo, lo que denota una hidratación asimétrica que además tiene los dos picos característicos de la hidratación hemidirigida 4+0. En el caso del sFF hay dos picos similares; sin embargo, la ADF no varía conforme varía el número de moléculas de agua, lo que denota un patrón de hidratación muy simétrico.

5.2.3. Hidratación en la fase condensada

Como se describe en la sección 5.1 se realizaron simulaciones MD con el MCDHO y el sFF para estudiar la hidratación de un Pb^{2+} en solución acuosa. Las RDF resultantes se muestran en la fig. 5.7 y se comparan con los resultados obtenidos de las simulaciones con 29 moléculas de agua. Una primera cosa que vale la pena recalcar, es que de hecho, estas son comparables, lo que muestra que

las características principales ya se capturan desde el cúmulo con 29 moléculas de agua. El sFF produce una esfera de hidratación simétrica bien definida con un máximo en 2.58 Å, mientras que el MCDHO produce un pico más bajo y amplio centrado en 2.52 Å sin una región vacante, pero con un mínimo en $r \sim 3.5$ Å. Ambas distancias están en buen acuerdo con el valor de 2.54 Å propuesto a partir de los experimentos EXAFS, pero en estos también se encontró una amplia distribución de distancias Pb-O,³¹ por lo que el MCDHO está en un mejor acuerdo. El segundo máximo en la RDF fue determinado experimentalmente a una distancia de 4.46 Å, mientras que los resultados de las MD son de 4.8 Å para el sFF y 4.6 Å con el MCDHO. El número acumulado de átomos O a una distancia r del catión, $\sum n(r)$, se muestra en la figura 5.7. Se puede observar que el sFF da un CN ligeramente por arriba de 8, como era su intención original,⁴⁴ mientras que el MCDHO da un CN que no está bien definido de alrededor de ~ 7.5 a una distancia de 3.5 Å y alcanza un CN de 8 a una distancia de 3.75 Å, lo mismo se obtiene para la BOMD del cúmulo con 29 moléculas de agua. En la figura 5.7 también se muestra la RDF y el CN obtenido por Estchmann et al.³² mediante simulaciones CPMD (en las cuales se incluyeron 2 iones Cl^-). Es interesante notar que la RDF de estas simulaciones es muy similar a la producida por el MCDHO, siendo su principal diferencia un desplazamiento de alrededor de 0.2 Å.

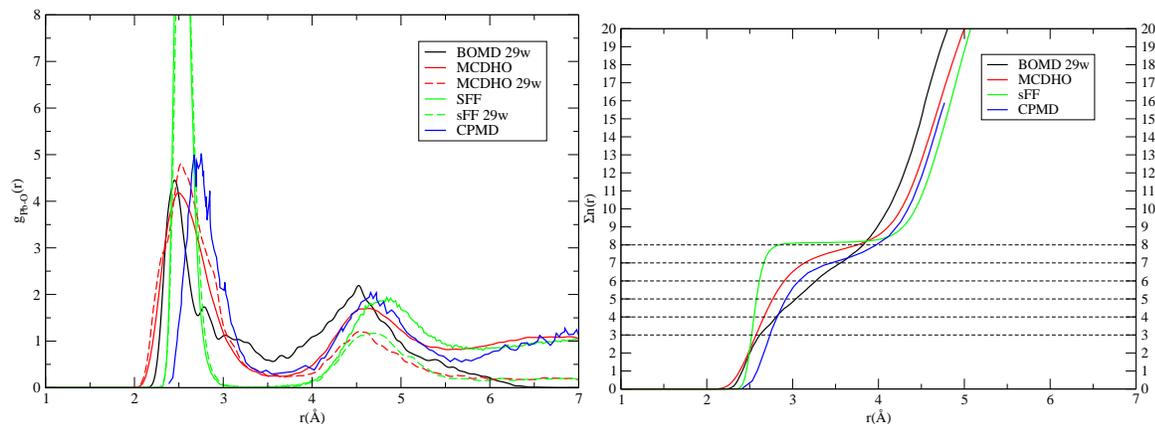


Figura 5.7: Funciones de distribución radial (izquierda) y CN (izquierda) obtenidos de las simulaciones MD de un catión Pb^{2+} en solución acuosa con el MCDHO y el sFF de Araujo et al.⁴⁴. También se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones del cúmulo $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{29}]^{2+}$ con el MCDHO, el sFF y la BOMD. Figura tomada y editada de la referencia 27.

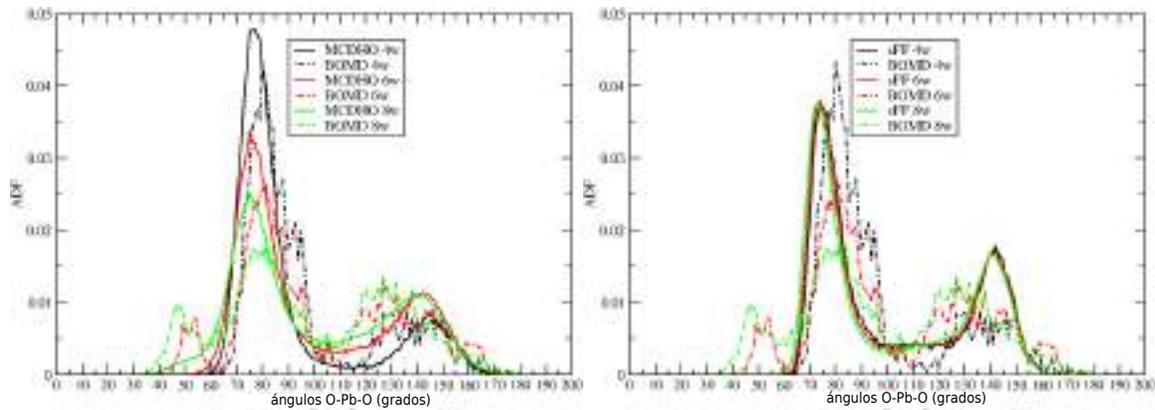


Figura 5.8: Funciones de distribución angular de las simulaciones de Pb^{2+} en solución acuosa con: nuestro modelo MCDHO (izquierda) y el SFF de Araujo et al.⁴⁴(derecha). También se muestran las ADF obtenidas a partir de la simulación BOMD del cúmulo $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{29}]^{2+}$ (véase fig. 3.1). 4w, 6w y 8w significa que la ADF fue calculada tomando en cuenta únicamente las 4, 6 y 8 moléculas de agua más cercanas al ion Pb, respectivamente. Figura tomada y editada de la referencia 27.

De nueva cuenta, las ADF fueron calculadas para analizar el arreglo de las moléculas de agua dentro de la primera esfera de hidratación, los resultados son muy similares a los obtenidos de las simulaciones del cúmulo con 29 moléculas de agua, como se puede apreciar en la figura 5.8. Las ADF producidas por el MCDHO, tienen intensidades más altas que la BOMD, con un primer pico ligeramente desplazado a la izquierda por cerca de 5 grados, y un segundo pico desplazado a la derecha por cerca de 10 grados. La forma de las ADF depende del número de moléculas de agua tomadas en cuenta para el cálculo, lo que apunta a una hidratación hemidirigida en la fase condensada, en lugar de la coordinación holodirigida altamente simétrica predicha por el sFF.

El espectro EXAFS teórico fue calculado para evaluar más a fondo el patrón de coordinación producido por cada modelo (véase fig. 5.9) y se compara con el espectro experimental de Persson et al.³¹ y el de Etschmann et al.³² Aunque el sFF produce distancias Pb-O compatibles con las experimentales, ya que la frecuencia de oscilación solo está ligeramente desfasada, la amplitud es casi el doble de grande para las tres primeras crestas, además la amortiguación de las señales conforme k aumenta es mucho más baja que la experimental, lo que denota una esfera de coordinación muy ordenada con un CN alto que varía muy poco con el movimiento térmico.

El espectro EXAFS de las simulaciones BOMD y MCDHO se calculó tomando en cuenta todas las moléculas de agua dentro de una esfera de radio $r = 2.7 \text{ \AA}$ y otra de $r = 3.5 \text{ \AA}$. Hicimos esto porque, como se mencionó anteriormente, ni la BOMD ni el MCDHO producen un CN bien definido. Los radios seleccionados corresponden: al primer mínimo en la RDF de la simulación BOMD del cúmulo con 29 moléculas de agua situado a 2.7 \AA seguido de un pequeño máximo local, y al mínimo de la simulación con el MCDHO. Los espectros obtenidos de la simu-

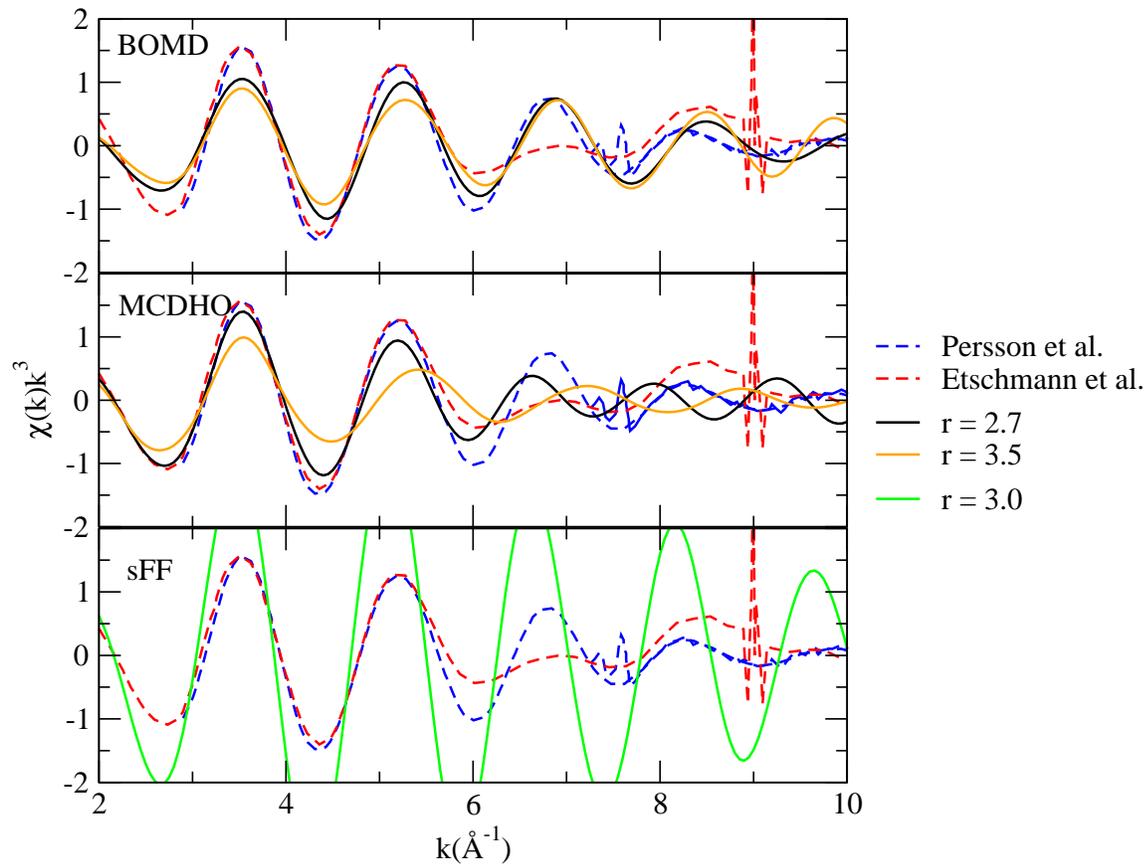


Figura 5.9: Espectros EXAFS calculados a partir de: la simulación BOMD del $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{29}]^{2+}$ (arriba); la simulación con nuestro modelo MCDHO (en medio); y con el sFF de Araujo et al.⁴⁴ (abajo). Las líneas discontinuas son los espectros experimentales reportados por Persson et al.³¹ y Etschmann et al.³² Figura tomada de la referencia 27.

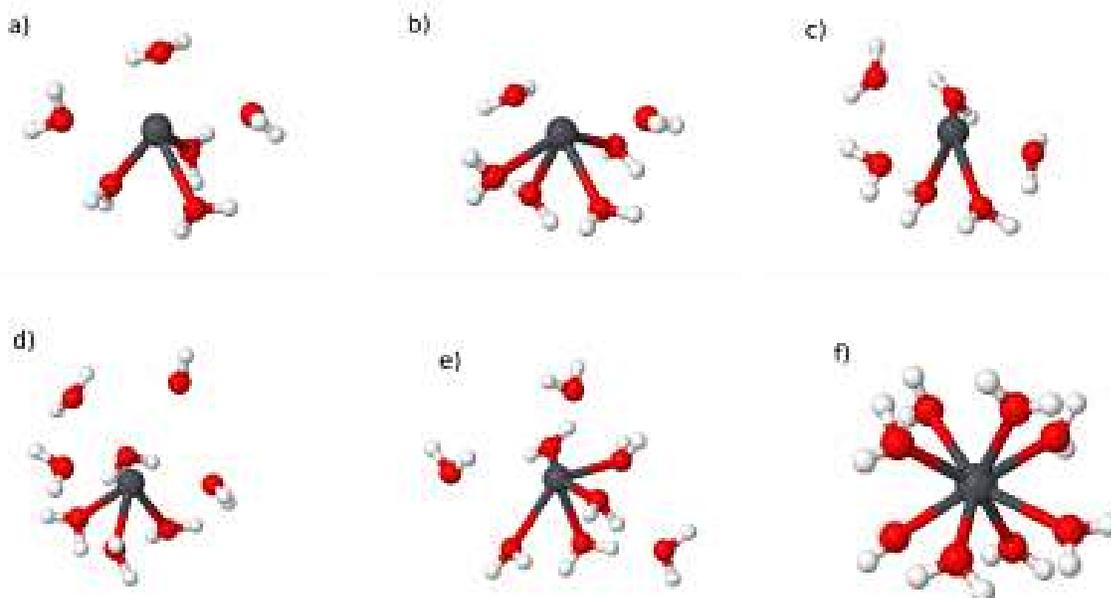


Figura 5.10: Configuraciones representativas de las estructuras de hidratación encontradas en las simulaciones MD con nuestro modelo MCDHO (a - e) y con el sFF de Araujo et al.⁴⁴ (f). Solo se muestran las seis y ocho moléculas de agua más cercanas al ion Pb. Figura tomada de la referencia 27.

lación BOMD están en buen acuerdo con los experimentales, siendo el espectro correspondiente a un radio de 2.7 Å el que está en mejor acuerdo, mientras que el de $r = 3.5$ Å presenta una atenuación en la intensidad. Se hace hincapié en que, aunque el espectro EXAFS de la BOMD tiene ligeras diferencias con el experimental, es destacable que una simulación de la fase gaseosa capture la estructura de hidratación en la fase líquida, un fenómeno que también hemos observado en el caso del catión Ca^{2+} .³⁰

Se observa un buen acuerdo entre el espectro EXAFS experimental y el calculado con el MCDHO. El espectro que mejor reproduce al experimental es el calculado con un radio de 2.7 Å, de hecho este es el espectro teórico (obtenido con un FF) que muestra el mejor acuerdo con los espectros experimentales reportado hasta la fecha. Un amortiguamiento muy claro a valores de k altos es observado cuando se incrementa el radio de la esfera a 3.5 Å, esto muestra que las moléculas de agua que forman enlaces de hidrógeno con aquellas que interactúan directamente con el ion están más desordenadas en el caso del MCDHO. Nótese que para valores de k mayores a 6 los espectros experimentales difieren entre sí, pero ambos muestran un decaimiento anómalo en la intensidad, lo que muestra un desorden y asimetría en el ordenamiento de las moléculas de agua.

Dado que tanto para la BOMD así como para el MCDHO los espectros que mejor reproducen los espectros experimentales son aquellos calculados con un radio de 2.7 Å, y que a esta distancia hay en promedio 3 o 4 moléculas de agua (en ambas simulaciones), es muy probable que la estructura de hidratación en

Tabla 5.3: Coeficientes de difusión calculados y experimentales del catión Pb^{2+} ($D_{\text{Pb}^{2+}}$) y de la molécula de agua (D_{Water}). Los valores se dan en $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

$D_{\text{Pb}^{2+}}$	D_{Water}	$D_{\text{Pb}^{2+}}/D_{\text{agua}}$	refs.
0.97	1.88	0.52	Este trabajo
3.21	5.19	0.62	sFF ⁴⁴
0.94	2.3	0.41	Experimental ^{169,170}

solución se parezca a las estructuras de los cúmulos 6+0 Hemi o 4+2 (véase la fig. 5.1). Además, este tipo de estructuras fueron predominantemente encontradas en la simulación MCDHO como se muestra en la figura 5.10.

El sFF predice una esfera de hidratación altamente simétrica que se comporta casi como una súper molécula de $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, mientras que el MCDHO da una imagen de una esfera mucho más lábil, por lo que la cinética producida por ambos modelos es distinta. Se calcularon los coeficientes de difusión para la molécula de agua, D_{agua} , y del catión, $D_{\text{Pb}^{2+}}$ utilizando la relación de Einstein:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) \rangle. \quad (5.2)$$

Los valores obtenidos se muestran en la tabla 5.3 junto con los valores experimentales, así como la razón $D_{\text{Pb}^{2+}}/D_{\text{agua}}$. Se puede observar que los valores que resultan del MCDHO están en un mejor acuerdo que aquellos obtenidos con el sFF.

5.3. Conclusiones

Investigamos las propiedades de hidratación del Pb^{2+} en solución acuosa empleando el modelo MCDHO con un nuevo conjunto de parámetros que permiten la simulación del Pb^{2+} . El modelo es capaz de reproducir los patrones de hidratación de agregados microhidratados predichos por métodos *ab initio* más sofisticados. Además, las simulaciones de agregados microhidratados en fase gas realizadas con este modelo siguen de cerca la dinámica encontrada en simulaciones BOMD. El modelo se valida basado en su capacidad de producir un espectro EXAFS que está en acuerdo con el experimental³¹, así como los coeficientes de difusión experimentales del Pb^{2+} y agua. Por otro lado se probó que los modelos estándar disponibles para simulación de Pb^{2+} en solución son incapaces de producir estructuras de hidratación hemidirigidas y el espectro EXAFS experimental.

Los resultados obtenidos revelan que la estructura de hidratación del Pb^{2+} es hemidirigida en fase gas y en solución acuosa. Mientras que un número de coordinación de 6 fue propuesto basado en los experimentos EXAFS, nosotros encontramos que la primera capa de hidratación del Pb^{2+} es lábil y muy dinámica

con moléculas de agua que vienen y van entre la primera y segunda capa de hidratación en una escala de tiempo de picosegundos, lo cual hace difícil definir un número de coordinación de la manera usual. Sin embargo, encontramos que tres moléculas de agua siempre se encuentran más cerca del Pb^{2+} tanto en la fase gaseosa como en la solución acuosa, este hecho sugiere fuertemente que la estructura de hidratación más probable en solución es una que oscila entre la 4+0 y la 6+0 Hemi mostradas en la figura 5.10 a) y b). Los resultados también muestran la necesidad de nuevos modelo para simular Pb^{2+} en solución acuosa compatibles con los campos de fuerza estándar de DM, para poder simular Pb^{2+} en entornos más complejos, además, ponen de manifiesto que se debe tener mucho cuidado al emplear FF sin una previa investigación de sus limitaciones.

Conclusiones y perspectivas

En esta tesis se estudió la particular hidratación del catión Pb^{2+} . Para ello se empleó un enfoque que conjunta métodos de cálculo y simulación que permiten estudiar la interacción de dicaciones en agregados con una pocas moléculas de agua, hasta su dinámica en solución acuosa. Las conclusiones particulares de cada uno de los estudios realizados ya se han presentado en los capítulos 3, 4 y 5. Aquí se recapitula las conclusiones y resultados más significativos que pueden ser de relevancia no solo para los sistemas aquí estudiados, sino para abordar otra clase de sistemas similares.

En este trabajo se mostró como las simulaciones BOMD de cúmulos de dicaciones hidratados (M^{2+}) son capaces de capturar la dinámica del proceso de transferencia de protón.^{30,68} En los casos donde de acuerdo a experimentos de ESI-MS se esperaba dicha transferencia,³³⁻³⁵ se observaron estructuras de hidratación que favorecen dicho proceso, así como la formación esporádica de hidronio, aunque en ninguno de los casos estudiados se observó la fragmentación de los cúmulos de la forma $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x+y+1}]^{2+} \longrightarrow \text{MOH}(\text{H}_2\text{O})_x^+ \text{ y } \text{H}(\text{H}_2\text{O})_y^+$. Esto último puede deberse a las condiciones ásperas en las que se realizan estos experimentos, que pueden dotar de energía al sistema, aparte de la energía térmica, por otros mecanismos (colisiones por ejemplo). La posibilidad de observar la formación y dinámica de especies protonadas en cúmulos de agua con la BOMD ha dado pie al estudio de otras moléculas hidratadas donde la dinámica del protón juega un papel importante. Esta es una línea de investigación activa en nuestro grupo.¹⁰⁸⁻¹¹⁰

El buen acuerdo encontrado entre los espectros EXAFS calculados de las simulaciones BOMD de agregados de cationes, con alrededor de dos capas de hidratación, así como de otros datos estructurales experimentales, muestran cómo este tipo de simulaciones capturan buena parte de la estructura de hidratación observada en la fase condensada.^{27,30} Si bien el acuerdo no es perfecto, es bastante acertado. Lo que plantea la posibilidad de estudiar la hidratación de otras especies, trabajo en esta dirección se está realizando en nuestro grupo.^{108-110,154} En particular esta metodología resulta atractiva para estudiar especies difíciles de manejar experimentalmente y en especial aquellas para las que no se han reportado campos de fuerza confiables. Por supuesto hay que estar conscientes de las limitantes del método, lo cual restringe su aplicación al estudio de moléculas pequeñas y a procesos que ocurran en una escala de tiempo de decenas de picosegundos.

Por otro lado, se mostró cómo el campo de fuerzas MCDHO2⁷³ puede ser adaptado para el estudio de la hidratación del Pb^{2+} , para el cual se mostró que presenta una hidratación asimétrica de tipo hemidirigida en solución acuosa.²⁷ Los buenos resultados obtenidos para este catión sugieren que es factible llevar a cabo, de manera análoga, el modelado de otros cationes con un par de electrones solitarios cuya presencia pueda tener efectos estereo químicos similares, como puede ser el caso del Ge^{2+} y Sn^{2+} . Es pues destacable como se pueden introducir los efectos de la asimetría de la distribución electrónica mediante el MCDHO2, sin tener que recurrir a construir modelos más sofisticados que encarezcan el tiempo de cómputo de las simulaciones, y cuya respectiva parametrización sea aún más laboriosa.

Este trabajo establece la estructura de hidratación del Pb^{2+} , por lo que se puede plantear, como una perspectiva a mediano plazo, el desarrollo de modelos más simples (con únicamente interacciones tipo LJ + C) compatibles con modelos de agua como TIP3P o SPC/E, los cuales son ampliamente usados en simulaciones MD de proteínas. Contar con este tipo de modelos simples permitirá realizar estudios con MD de la interacción de Pb^{2+} con moléculas quelantes, la posible sustitución de Ca^{2+} y Zn^{2+} por Pb^{2+} en proteínas, así como el paso de este último por el canal de calcio en una bicapa lipídica. Cabe mencionar que esto fue lo que originalmente motivó este trabajo.

Apéndice A

Simulaciones MD de los cúmulos [Pb(H₂O)_n]²⁺ en fase gas

En este apéndice se discute la capacidad del modelo MCDHO para imitar el comportamiento observado en las simulaciones BOMD de los cúmulos 4+2, 6+0 Holo, 6+0 Hemi, 4+4 y 8+0 (véase figura 5.1).

Cúmulo 4+2

Las distancias Pb-O, RDF y ADF calculadas para las simulaciones del cúmulo 4+2 de [Pb(H₂O)₆]²⁺ se muestran en las figuras A1, A2 y A3, respectivamente. En acuerdo con la simulación BOMD, el MCDHO es capaz de retener dos moléculas de agua en la segunda esfera por al menos 13 ps, mientras que el sFF coordina todas las moléculas de agua al catión. Se puede observar de las RDF que ambos, el MCDHO y el sFF, tienen contribuciones de distancias Pb-O más amplias que la BOMD. Las ADF del sFF tienen contribuciones mayoritarias de ángulos alrededor de los 90° y 170°, los cuales denotan una coordinación octaédrica muy similar a la encontrada para Mg²⁺ microhidratado;³⁰ mientras que el MCDHO presenta un patrón más similar al encontrado en la BOMD.

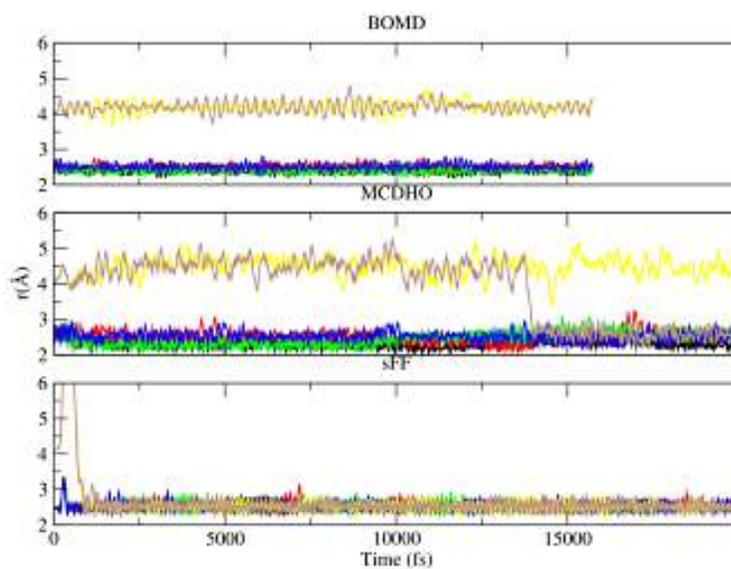


Figura A.1: Evolución de las distancias Pb-O en función del tiempo para las simulaciones del cúmulo 4+2 (véase fig. 5.1) por medio de: BOMD (arriba), con el MCDHO (en medio), y con el sFF (abajo) de Araujo et al.⁴⁴

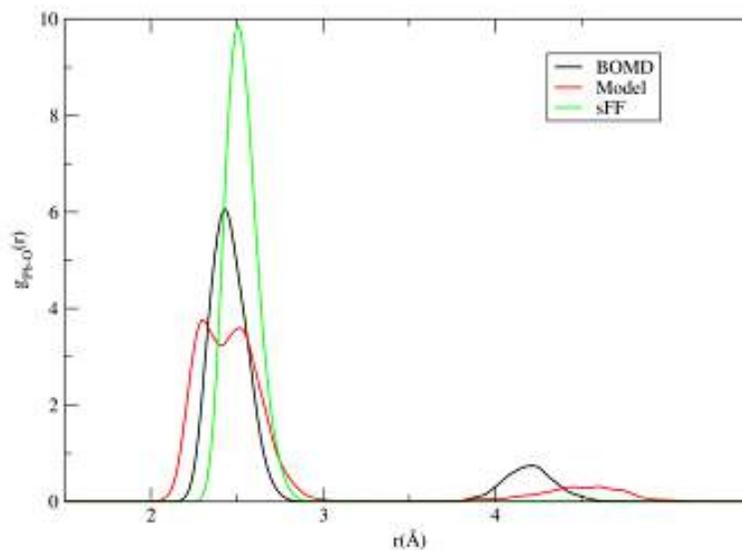


Figura A.2: RDF de las simulaciones del cúmulo 4+2 (véase fig. 5.1) empleando la BOMD, el MCDHO y el sFF de Araujo et al.⁴⁴

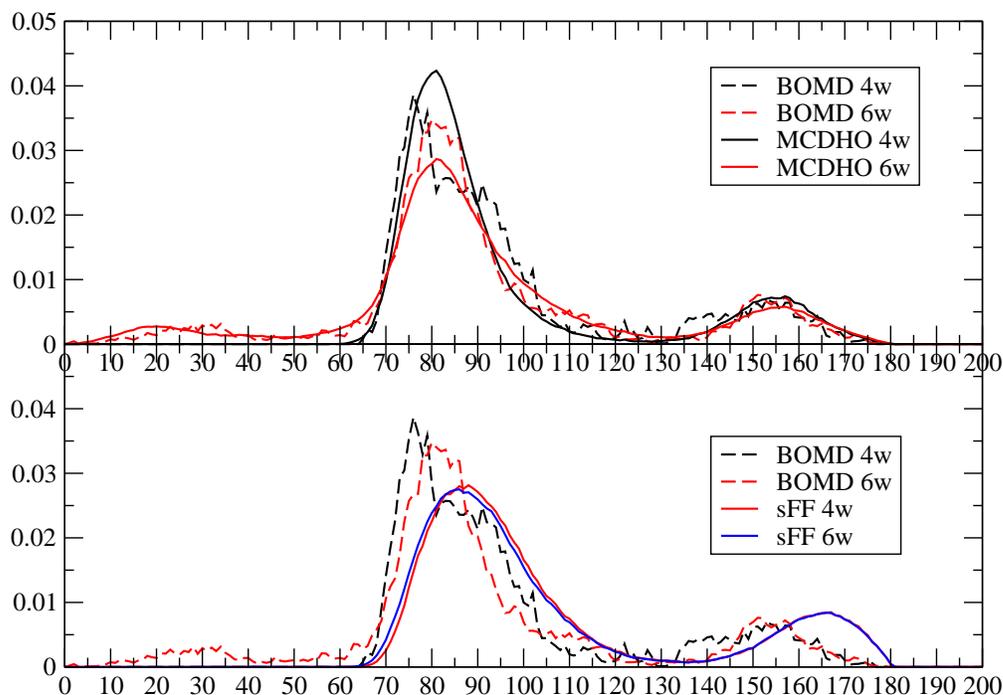


Figura A.3: ADF de las simulaciones del cúmulo 4+2 (véase fig. 5.1) empleando la BOMD, el MCDHO, y el sFF de Araujo et al.⁴⁴

Cúmulo 6+0 Holo

Como se puede observar de la figura A4, la simulación BOMD que comenzó de este cúmulo evoluciona a una configuración del tipo 4+2, ninguno de los modelos MCDHO o sFF pueden replicar esta característica; entonces, los modelos no reproducen la ADF (véase fig. A6) de la simulación BOMD. Aunque ambos modelos dan un CN = 6, el MCDHO produce una distribución más amplia de distancias Pb-O como se observa en la RDF de la fig. A5. También, se puede observar que la ADF de el sFF tiene más contribuciones de ángulos alrededor de 90° y cercanos a 170° que el modelo MCDHO, este último tiene más contribuciones de ángulos alrededor de 80° y 150°, esto es una señal de una esfera de hidratación mucho más ordenada para el sFF.

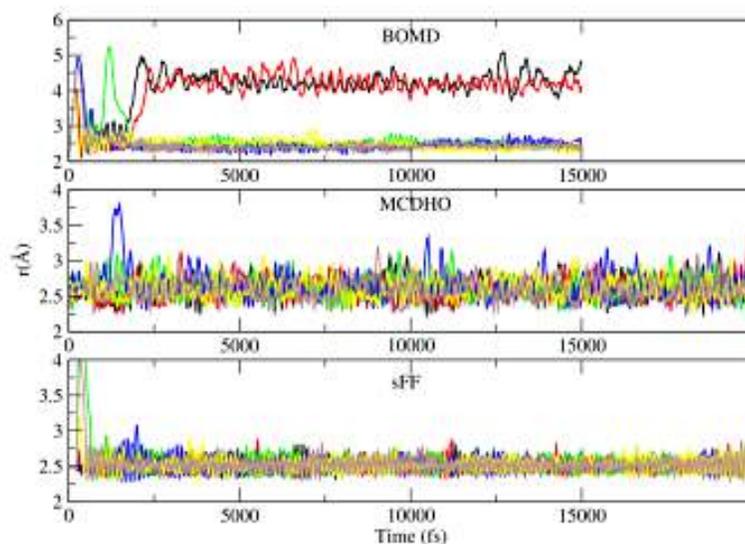


Figura A.4: Evolución de las distancias Pb-O en función del tiempo para las simulaciones del cúmulo 6+0 Holo (véase fig. 5.1) por medio de: BOMD (arriba), con el MCDHO (en medio), y con el sFF (abajo) de Araujo et al.⁴⁴

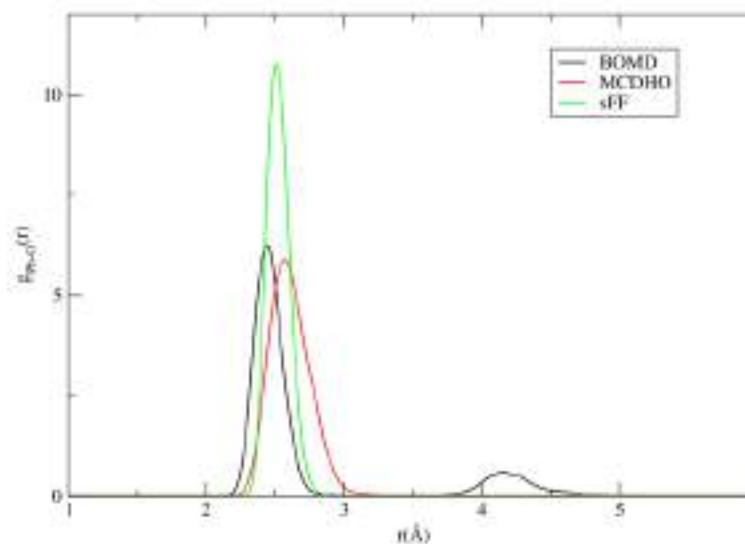


Figura A.5: RDF de las simulaciones del cúmulo 6+0 Holo (véase fig. 5.1) empleando la BOMD, el MCDHO y el sFF de Araujo et al.⁴⁴

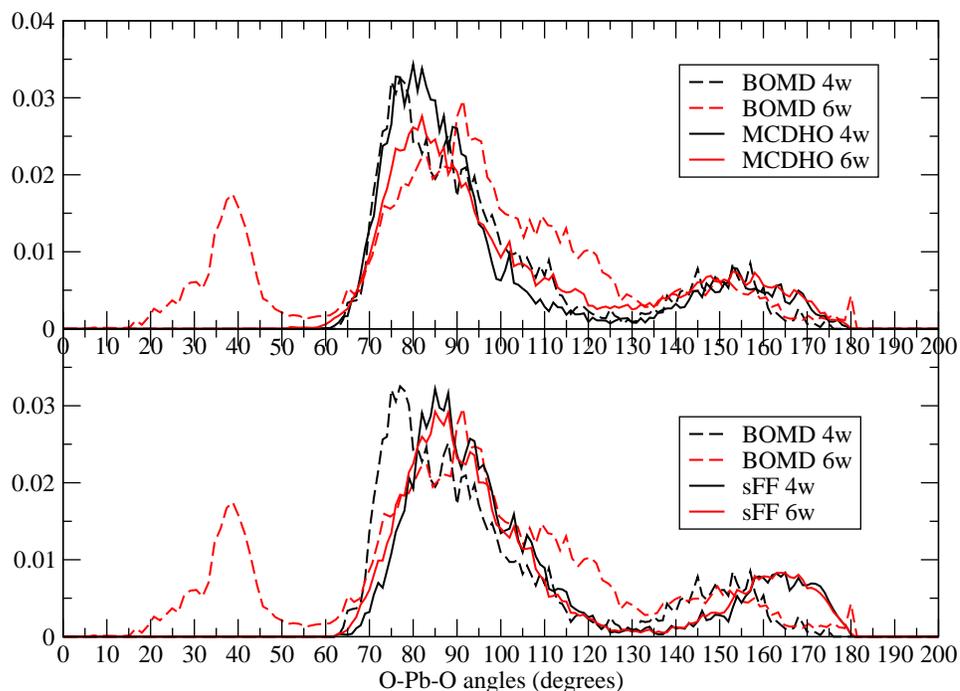


Figura A.6: ADF de las simulaciones del cúmulo 6+0 Holo (véase fig. 5.1) empleando la BOMD, el MCDHO, y el sFF de Araujo et al.⁴⁴

Cúmulo 6+0 Hemi

La simulación BOMD no retiene el patrón de coordinación inicial, de manera similar a lo ocurrido en la simulación 6+0 holo, el patrón cambio a una coordinación del tipo 4+2 (véase fig. A7). Entonces, ninguno de los modelos MCDHO o sFF tienen similitudes con los patrones geométricos encontrados en la simulación BOMD. Sin embargo, es interesante notar que el MCDHO produce una distribución más amplia de distancias Pb-O (véase las figuras A7 y A8) que el sFF y que la ADF varía considerablemente al tomar en cuenta 4 o 6 moléculas de agua, esto refleja que la dinámica observada en las simulaciones 6+0 Holo y Hemi son diferentes con el MCDHO.

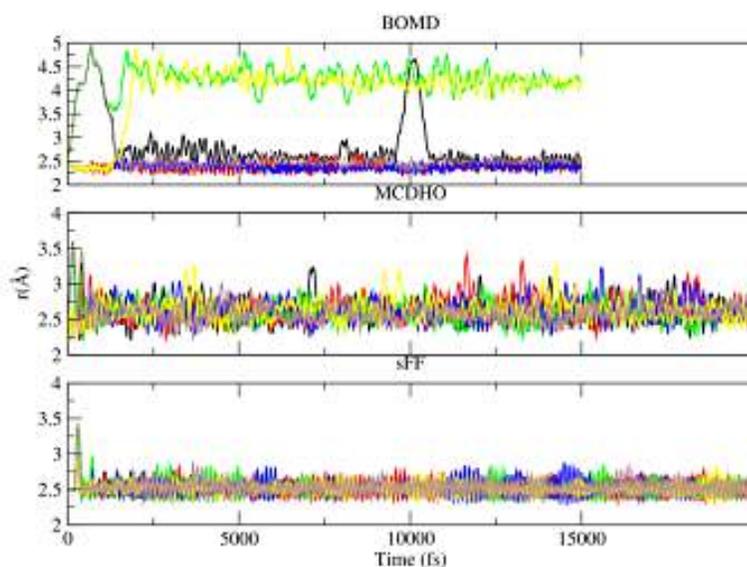


Figura A.7: Evolución de las distancias Pb-O en función del tiempo para las simulaciones del cúmulo 6+0 Hemi (véase fig. 5.1) por medio de: BOMD (arriba), con el MCDHO (en medio), y con el sFF (abajo) de Araujo et al.⁴⁴

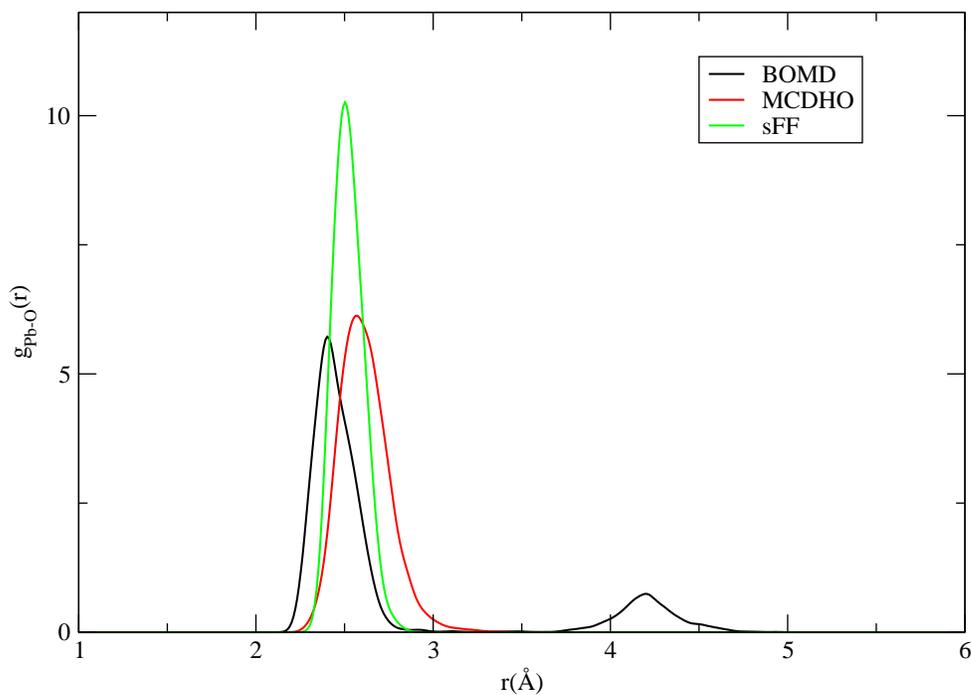


Figura A.8: RDF de las simulaciones del cúmulo 6+0 Hemi (véase fig. 5.1) empleando la BOMD, el MCDHO y el sFF de Araujo et al.⁴⁴

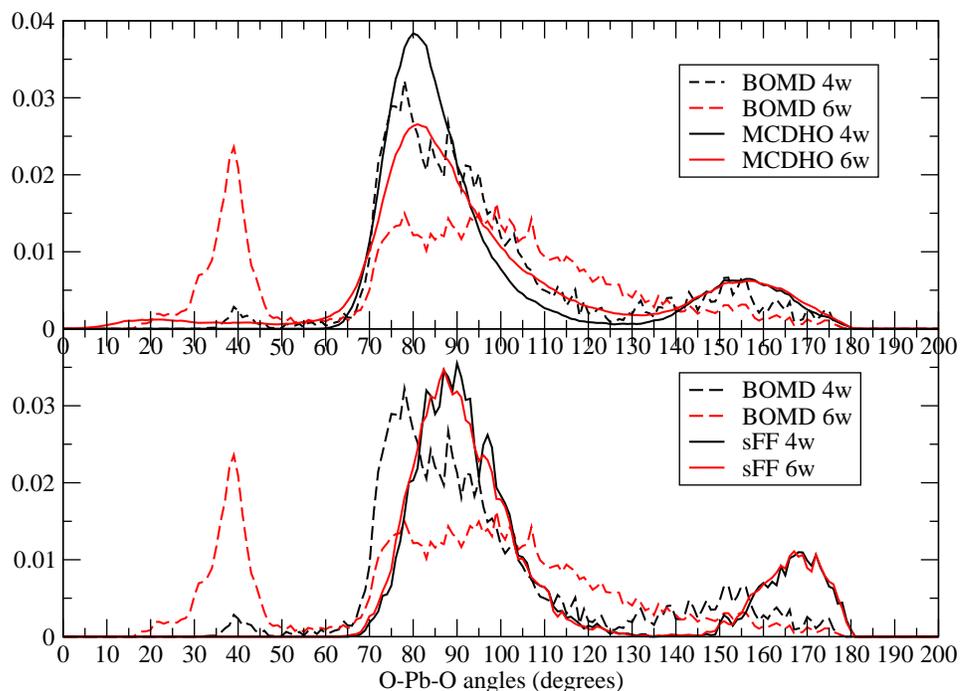


Figura A.9: ADF de las simulaciones del cúmulo 6+0 Hemi (véase fig. 5.1) empleando la BOMD, el MCDHO, y el sFF de Araujo et al.⁴⁴

Cúmulo 4+4

El cúmulo 4+4 tiene una configuración muy simétrica que es difícil de retener con un modelo empírico cuando se incluye el movimiento térmico. Ninguno de los modelos MCDHO o sFF fueron capaces de mantener la coordinación 4+4. El MCDHO muestra una oscilación entre coordinaciones del tipo 5+3 y 6+2, mientras que el sFF produce una configuración 7+1 (véase fig. A10). Como se observa en la figura A11, las RDF de ambos modelos difieren de aquella de la BOMD; sin embargo, la ADF con las 4 moléculas de agua más cercanas en la simulación MCDHO resulta ser similar a la de la BOMD (véase fig. S12), lo que sugiere que la geometría de estas cuatro moléculas es semejante a la de las 4 más cercanas en la simulación BOMD. Por otro lado, el sFF no muestra cambios significativos en la ADF cuando se consideran las 4, 6 o 7 moléculas de agua más cercanas, lo que denota una coordinación simétrica.

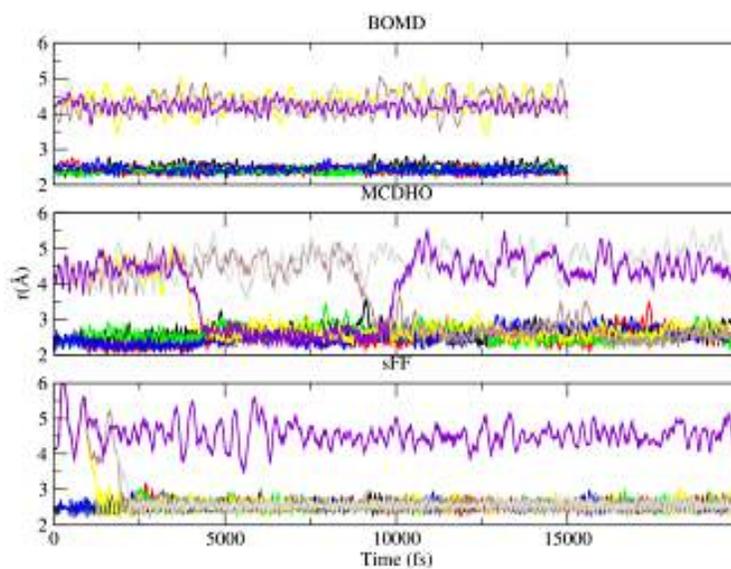


Figura A.10: Evolución de las distancias Pb-O en función del tiempo para las simulaciones del cúmulo 4+4 (véase fig. 5.1) por medio de: BOMD (arriba), con el MCDHO (en medio), y con el sFF (abajo) de Araujo et al.⁴⁴

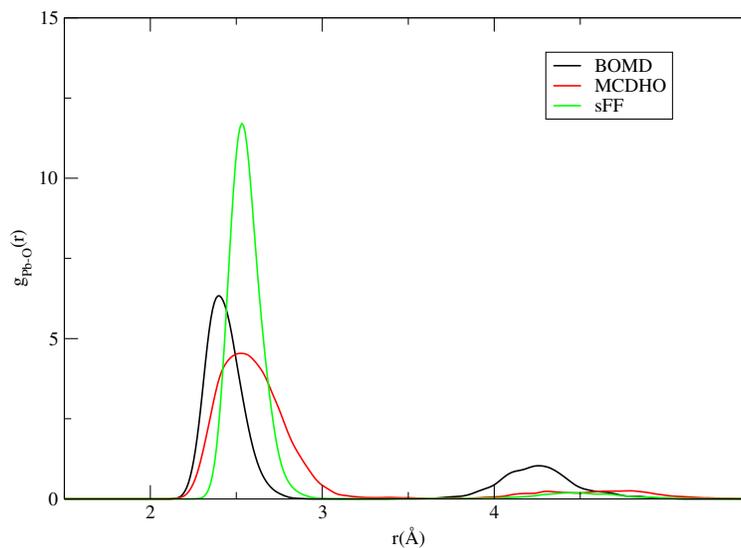


Figura A.11: RDF de las simulaciones del cúmulo 4+4 (véase fig. 5.1) empleando la BOMD, el MCDHO y el sFF de Araujo et al.⁴⁴

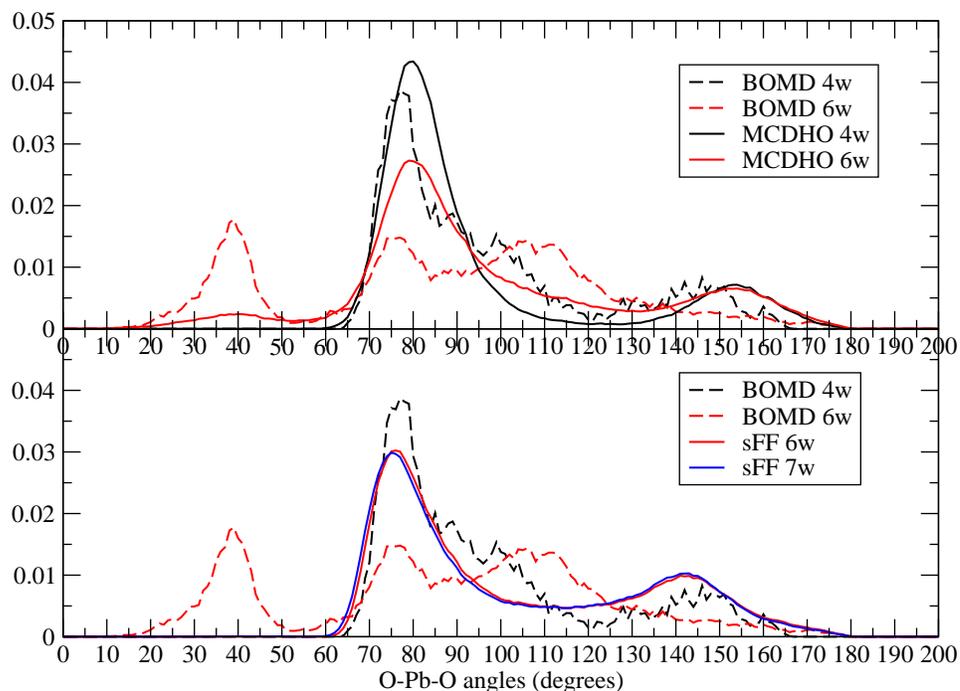


Figura A.12: ADF de las simulaciones del cúmulo 4+4 (véase fig. 5.1) empleando la BOMD, el MCDHO, y el sFF de Araujo et al.⁴⁴

Cúmulo 8+0

Los resultados para las simulaciones del cúmulo 8+0 se muestran en las figuras A13, A14 y A15. Como este cúmulo no es el isómero de más baja energía, ninguna de las simulaciones fueron capaces de retener la estructura inicial. La simulación BOMD adoptó una configuración 6+2 y 5+3+1 durante la mayoría de la simulación. El MCDHO produce una configuración 6+2 por más de 10 ps, mientras que el sFF produce una configuración 7+1 la mayoría del tiempo. Entonces, las similitudes encontradas en las ADF son fortuitas, pero de nueva cuenta, no se encuentra una diferencia significativa en las ADF del sFF cuando se varía el número de moléculas de agua tomadas en cuenta para su cálculo, mientras que una diferencia significativa se observa para el MCDHO cuando se toman 4 o 6 moléculas de agua.

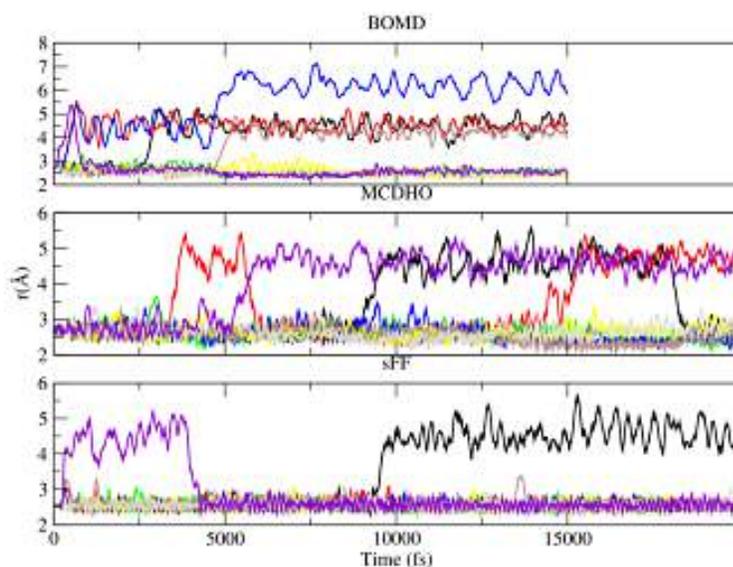


Figura A.13: Evolución de las distancias Pb-O en función del tiempo para las simulaciones del cúmulo 8+0 (véase fig. 5.1) por medio de: BOMD (arriba), con el MCDHO (en medio), y con el sFF (abajo) de Araujo et al.⁴⁴

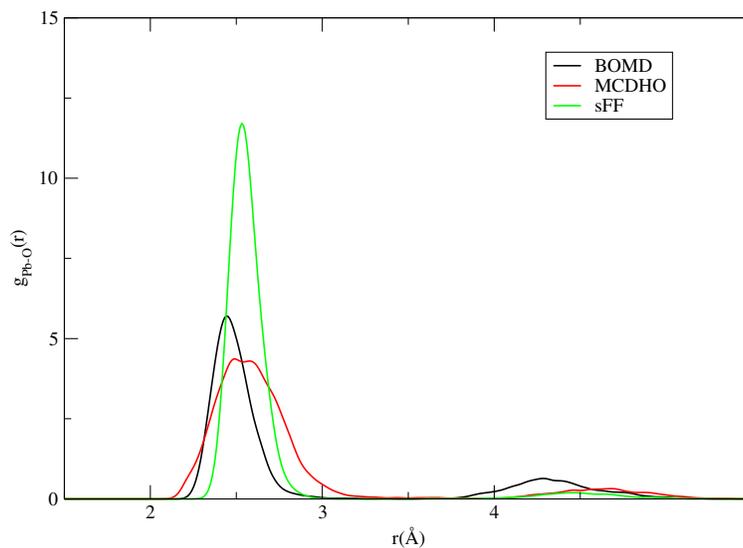


Figura A.14: RDF de las simulaciones del cúmulo 8+0 (véase fig. 5.1) empleando la BOMD, el MCDHO y el sFF de Araujo et al.⁴⁴

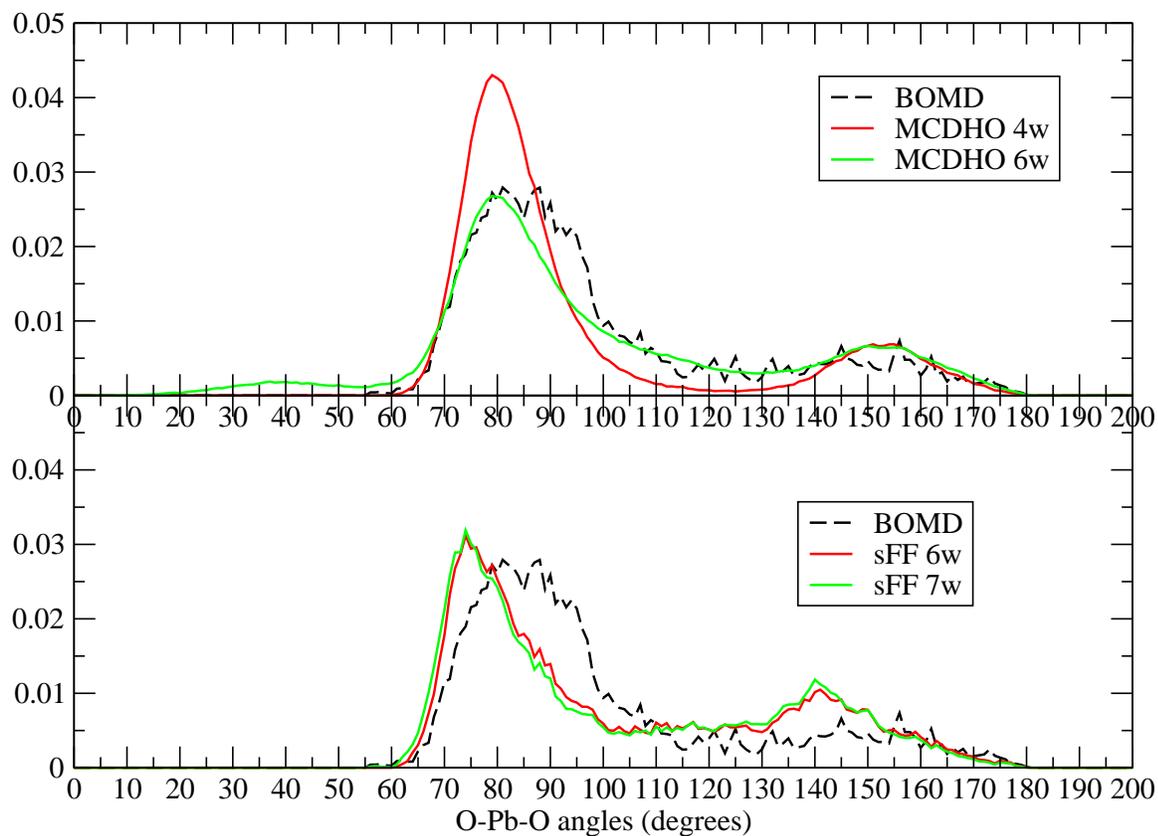


Figura A.15: ADF de las simulaciones del cúmulo 8+0 (véase fig. 5.1) empleando la BOMD, el MCDHO, y el sFF de Araujo et al.⁴⁴

Bibliografía

- [1] Centers for Disease Control and Prevention. *Screening Young Children for Lead Poisoning: Guidance for State and Local Public Health Officials*, Atlanta: CDC. "<https://www.cdc.gov/nceh/lead/publications/PrevLeadPoisoning.pdf>. Consultado en Mayo de 2019.
- [2] V. Adam, J. Zehnalek, J. Petrlova, D. Potesil, B. Sures, L. Trnkova, F. Jelen, J. Vitecek, and R. Kizek. Phytochelatin modified electrode surface as a sensitive heavy- metal ion biosensor. *Sensors*, 5(1):70–84, 2005.
- [3] Ian J. Fisher, Deborah J. Pain, and Vernon G. Thomas. A review of lead poisoning from ammunition sources in terrestrial birds. *Biological Conservation*, 131(3):421–432, 2006.
- [4] Jerome O. Nriagu. *Lead and Lead poisoning in antiquity*. Jhon Wiley, 1983.
- [5] Jerome O. Nriagu. Saturnine gout among Roman aristocrats. Did lead poisoning contribute to the fall of the Empire? *New Eng. J. Med.*, 308(11):660, 1983.
- [6] Intoxicación por plomo y salud. Organización Mundial de la Salud <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>. Consultado en Abril del 2019.
- [7] Xiao-Ni Huo, Wei-Wei Zhang, Dan-Feng Sun, Hong Li, Lian-Di Zhou, and Bao-Guo Li. Spatial pattern analysis of heavy metals in beijing agricultural soils based on spatial autocorrelation statistics. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(6):2074–2089, 2011.
- [8] D. Hynek, J. Prasek, J. Pikula, V. Adam, P. Hajkova, L. Krejcova, L. Trnkova, J. Sochor, M. Pohanka, J. Hubalek, M. Beklova, R. Vrba, and R. Kizek. Electrochemical analysis of lead toxicosis in vultures. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6(20):5980–6010, 2011.
- [9] T. L. Guidotti, T. Calhoun, J. O. Davies-Cole, M. E. Knuckles, L. Stokes, C. Glymph, G. Lum, M. S. Moses, D. F. Goldsmith, and L. Ragain. Elevated lead in drinking water in washington, DC 2003-2004: The public health response. *Environ. Health Perspect.*, 115(5):695–701, 2007.

- [10] H. A. Mona, J. LaChance, R. Casey Sadler, and A. Champney Schnepf. Elevated blood lead levels in children associated with the flint drinking water crisis: A spatial analysis of risk and public health response. *American Journal of Public Health*, 106(2):283–290, 2016. PMID: 26691115.
- [11] H. A. Godwin. The biological chemistry of lead. *Current Opinion in Chemical Biology*, 5(2):223–227, 2001.
- [12] A. M. Florea, J. Taban, E. Varghese, B. T. Alost, S. Moreno, and D. Büselberg. Lead (Pb^{2+}) neurotoxicity: Ion-mimicry with calcium (Ca^{2+}) impairs synaptic transmission. A review with animated illustrations of the pre- and post-synaptic effects of lead. *Journal of Local and Global Health Science*, (2013):4, 2013.
- [13] M. Carrillo-Tripp, H. Saint-Martin, and I. Ortega-Blake. Minimalist molecular model for nanopore selectivity. *Phys. Rev. Lett.*, 93(16):168104, 2004.
- [14] M. Carrillo-Tripp, M. Luisa San-Román, J. Hernández-Cobos, H. Saint-Martin, and I. Ortega-Blake. Ion hydration in nanopores and the molecular basis of selectivity. *Biophys. Chem.*, 124(3):243–250, 2006.
- [15] M. B. Ulmschneider, C. Bagneris, E. C. McCusker, P. G. DeCaen, M. Delling, D. E. Clapham, J. P. Ulmschneider, and B. A. Wallace. Molecular dynamics of ion transport through the open conformation of a bacterial voltage-gated sodium channel. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 110(16):6364–6369, 2013.
- [16] W. Stumm and J. J. Morgan. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. Hohn Wiley and Sons, third edition, 1996.
- [17] Kipton J. Powell, Paul L. Brown, Robert H. Byrne, Tamás Gajda, Glenn Hefter, Ann-Kathrin Leuz, Staffan Sjöberg, and Hans Wanner. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. part 3: The $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 81(12):2425–2476, 2009.
- [18] H. Chen, J. E. Saunders, S. Borjian, X. Wu, C. M. Crudden, Dan-Xia Xu, and Hans-Peter Loock. Tetrasulfide-functionalized mesoporous silica on nanowire ring resonators for detection of aqueous lead, Pb(II) . *Advanced Sustainable Systems*, 3(1):1800084, 2018.
- [19] M. V. M. Meuser, D. G.S. Quattrociochi, Leonardo M. Da Costa, G. B. Ferreira, and J. Walkimar de M. Carneiro. Computational study of the interaction between the $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ cation and ligands containing oxygen, nitrogen and sulfur donor atoms. *Polyhedron*, 102:193–200, 2015.
- [20] E. Bruzzi and A. J. Stace. Experimental measurements of water molecule binding energies for the second and third solvation shells of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ complexes. *Royal Soc. Open Sci.*, 4(1):160671, 2017.

- [21] M. M. Harding. The architecture of metal coordination groups in proteins. *Acta. Cryst.*, D60:849–859, 2004.
- [22] L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, and C. W. Bock. Lone pair functionality in divalent lead compounds. *Inorg. Chem.*, 37:1853–1867, 1998.
- [23] M. Arfa, R. Olier, and M. Privat. Ab initio calculations on the electronic structure of the divalent lead-water complex. *J. Phys. Chem. A*, 112(26):6004–6008, 2008.
- [24] X. L. Lei and B. C. Pan. The geometries and proton transfer of hydrated divalent lead ion clusters $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n = 1 - 17$). *J. Theo. and Comput. Chem.*, 11(05):1149–1164, 2012.
- [25] M. C. F. Wander and A. E. Clark. Hydration properties of aqueous Pb(II) ion. *Inorg. Chem.*, 47(18):8233–8241, 2008.
- [26] M. Devereux, M. C. van Severen, O. Parisel, J. P. Piquemal, and N. Gresh. Role of cation polarization in holo-and hemi-directed $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ complexes and development of a Pb^{2+} polarizable force field. *J. Chem. Theory Comput.*, 7(1):138–147, 2011.
- [27] C. I. León-Pimentel, M. Martínez-Jiménez, and H. Saint-Martin. Study of the elusive hydration of Pb^{2+} from the gas phase to the liquid aqueous solution: Modeling the hemidirected solvation with a polarizable mcdho force-field. Enviado a *J. Phys. Chem. B*, 2019.
- [28] H. Ohtaki and T. Radnai. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem. Rev.*, 93(3):1157–1204, 1993.
- [29] T. J. Swift. Determination of hydration numbers of cations in aqueous solution by means of proton NMR. *J. Chem. Phys.*, 44(9):3567, 1966.
- [30] C. I. León-Pimentel, J. I. Amaro-Estrada, J. Hernández-Cobos, H. Saint-Martin, and A. Ramírez-Solís. Aqueous solvation of Mg(II) and Ca(II): A born-oppenheimer molecular dynamics study of microhydrated gas phase clusters. *J. Chem. Phys.*, 148(14):144307, 2018.
- [31] I. Persson, L. Krzysztof, D. Lundberg, L. Eriksson, and A. Płaczek. Coordination Chemistry Study of Hydrated and Solvated Lead(II) Ions in Solution and Solid State. *Inorg. Chem.*, 50(3):1058–1072, 2011.
- [32] Barbara E. Etschmann, Yuan Mei, Weihua Liu, Dave Sherman, Denis Testemale, Harald Müller, Nicholas Rae, Peter Kappen, and Joël Brugger. The role of Pb(ii) complexes in hydrothermal mass transfer: An x-ray absorption spectroscopic study. 502:88–106, 2018.
- [33] A. J. Stace. Metal ion solvation in the gas phase: the quest for higher oxidation states. *J. Phys. Chem. A*, 106(35):7993–8005, 2002.

- [34] K. McQuinn, F. Hof, J. Scott McIndoe, X. Chen, G. Wu, and A. J. Stace. Evidence of asymmetric cation solvation from the instability of $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ complexes. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, (27):4088, 2009.
- [35] X. Chen and A. J. Stace. A gas phase perspective on the lewis acidity of metal ions in aqueous solution. *Chem. Commun.*, 48(83):10292, 2012.
- [36] T. S. Hofer and B. M. Rode. The solvation structure of Pb(II) in dilute aqueous solution: An ab initio quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics approach. *J. Chem. Phys.*, 121(13):6406, 2004.
- [37] M. Yizhak. The thermodynamics of solvation of ions. part 2.-the enthalpy of hydration at 298.15 k. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83:339–349, 1987.
- [38] A. Bhattacharjee, T. S. Hofer, A. B. Pribil, B. R. Randolph, L. H. V. Lim, A. F. Lichtenberger, and B. M. Rode. Revisiting the hydration of Pb(II): A QMCF MD approach. *J. Phys. Chem. B*, 113(39):13007–13013, 2009.
- [39] P. Hobza and R. Zahradnik. Intermolecular interactions between medium-sized systems. Nonempirical and empirical calculations of interaction energies. Successes and failures. *Chem. Rev.*, 88(6):871–897, 1988.
- [40] A. Bhattacharjee, T. S. Hofer, A. B. Pribil, B. R. Randolph, L. H. V. Lim, A. F. Lichtenberger, and B. M. Rode. Revisiting the hydration of Pb(II): A QMCF MD approach. *J. Phys. Chem. B*, 113(39):13007–13013, 2009.
- [41] C. Gourlaouen, H. Gérard, and O. Parisel. Exploring the Hydration of Pb^{2+} : Ab Initio Studies and First-Principles Molecular Dynamics. *Chemistry - A European Journal*, 12(19):5024–5032, 2006.
- [42] I-Feng W. Kuo, Christopher J. Mundy, Matthew J. McGrath, J. Ilja Siepmann, Joost VandeVondele, Michiel Sprik, Jürg Hutter, Bin Chen, Michael L. Klein, Fawzi Mohamed, Matthias Krack, and Michele Parrinello. Liquid water from first principles: investigation of different sampling approaches. *J. Phys. Chem. B*, 108(34):12990–12998, 2004.
- [43] C. S. Babu and C. Lim. Empirical force fields for biologically active divalent metal cations in water. *J. Phys. Chem. A*, 110(2):691–699, 2006.
- [44] A. S. de Araujo, M. T. Sonoda, O. E. Piro, and E. E. Castellano. Development of new Cd^{2+} and Pb^{2+} Lennard-Jones parameters for liquid simulations. *J. Phys. Chem. B*, 111(9):2219–2224, 2007.
- [45] T. S. Hofer and B. M. Rode. The solvation structure of Pb(II) in dilute aqueous solution: An ab initio quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics approach. *J. Chem. Phys.*, 121(13):6406, 2004.

- [46] I. Persson, K. Lyczko, D. Lundberg, L. Eriksson, and A. Płaczek. Coordination chemistry study of hydrated and solvated lead(II) ions in solution and solid state. *Inorg. Chem.*, 50(3):1058–1072, 2011.
- [47] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, second edition, 2007. Chapter 3.
- [48] C. David Sherrill and Henry F. Schaefer. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. In *Advances in Quantum Chemistry*, pages 143–269. Elsevier, 1999.
- [49] Chr. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 46(7):618–622, 1934.
- [50] John A. Pople, J. Stephen Binkley, and Rolf Seeger. Theoretical models incorporating electron correlation. *Int. J. Quantum Chem.*, 10(S10):1–19, 2009.
- [51] Jan Řezáč and Pavel Hobza. Describing noncovalent interactions beyond the common approximations: How accurate is the “gold standard,” CCSD(t) at the complete basis set limit? *J. Chem. Theory Comput.*, 9(5):2151–2155, 2013.
- [52] Jiří Čížek. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *J. Chem. Phys.*, 45(11):4256–4266, 1966.
- [53] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [54] E. Fermi. *Z. Phys*, 73(48):73, 1928.
- [55] P. A. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3):376–385, 1930.
- [56] Elliott H. Lieb. Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 53:603–641, 1981.
- [57] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, 1980.
- [58] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. of Phys.*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [59] W. Koch and M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. WILEY-VCH, second edition, 2001.

- [60] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6):3098–3100, 1988.
- [61] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2):785–789, 1988.
- [62] Carlo Adamo, Matthias Ernzerhof, and Gustavo E. Scuseria. The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.*, 112(6):2643–2649, 2000.
- [63] Stefan Kurth, John P. Perdew, and Peter Blaha. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs. *Int. J. of Quant. Chem.*, 75(4-5):889–909, 1999.
- [64] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [65] X. L. Lei and B. C. Pan. Structures, stability, vibration entropy and IR spectra of hydrated calcium ion clusters $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n = 1 - 20, 27$): A systematic investigation by density functional theory. *J. Phys. Chem. A*, 114(28):7595–7603, 2010.
- [66] Ge Bai, Hai-Bo Yi, Hui-Ji Li, and Jia-Jia Xu. Hydration characteristics of Ca^{2+} and Mg^{2+} : a density functional theory, polarized continuum model and molecular dynamics investigation. *Mol. Phys.*, 111(4):553–568, 2012.
- [67] M. F. Bush, R. J. Saykally, and E. R. Williams. Hydration of the calcium dication: Direct evidence for second shell formation from infrared spectroscopy. *ChemPhysChem*, 8(15):2245–2253, 2007.
- [68] C. I. León-Pimentel, J. I. Amaro-Estrada, H. Saint-Martin, and A. Ramírez-Solís. Born-oppenheimer molecular dynamics studies of Pb(II) micro hydrated gas phase clusters. *J. Chem. Phys.*, 146(8):084307, 2017.
- [69] T. A. Halgren and W. Damm. Polarizable force fields. *Current Opinion in Structural Biology*, 11(2):236–242, 2001.
- [70] P. Jungwirth and D. J. Tobias. Specific ion effects at the air/water interface. *Chemical Reviews*, 106(4):1259–1281, 2006.
- [71] M. Carrillo-Tripp, H. Saint-Martin, and I. Ortega-Blake. A comparative study of the hydration of Na^+ and K^+ with refined polarizable model potentials. *J. Chem. Phys.*, 118(15):7062, 2003.
- [72] M. L. San-Román, J. Hernández-Cobos, H. Saint-Martin, and I. Ortega-Blake. A theoretical study of the hydration of Rb^+ by monte carlo simulations with refined ab initio-based model potentials. *Theor. Chem. Acc.*, 126(3-4):197–211, 2009.

- [73] A. Villa, B. Hess, and H. Saint-Martin. Dynamics and structure of Ln(III)-aqua ions: a comparative molecular dynamics study using ab initio based flexible and polarizable model potentials. *J. Phys. Chem. B*, 113:7270–7281, 2009.
- [74] E. Hjertenæs, A. Q. Nguyen, and H. Koch. A ReaxFF force field for sodium intrusion in graphitic cathodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(46):31431–31440, 2016.
- [75] Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*, 105(41):9396–9409, 2001.
- [76] Software for Chemistry & materials. Reaxff reactive md with GUI and analysis tools <https://www.scm.com/product/reaxff/>, 2019.
- [77] A. A. Hassanali, J. Cuny, V. Verdolino, and M. Parrinello. Aqueous solutions: state of the art in ab initio molecular dynamics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011):20120482, 2014.
- [78] J. C. Grossman, E. Schwegler, E. W. Draeger, F. Gygi, and G. Galli. Towards an assessment of the accuracy of density functional theory for first principles simulations of water. *J. Chem. Phys.*, 120(1):300–311, 2004.
- [79] C. Raynaud, L. Maron, F. Jolibois, J. P. Daudey, P. M. Esteves, and A. Ramírez-Solís. Ab initio molecular dynamics: Plane waves vs. local basis. *Chemical Physics Letters*, 414(1-3):161–165, 2005.
- [80] Michael J. Gillan, Dario Alfè, and Angelos Michaelides. Perspective: How good is DFT for water? *J. Chem. Phys.*, 144(13):130901, 2016.
- [81] J. Grotendorst, editor. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. John von Neumann Institute for Computing, 2000. Chapter: Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation, by Dominik Marx and Jürg Hutter pp. 301-449.
- [82] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56(4):340–343, 1939.
- [83] P. Pulay. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Molecular Physics*, 17(2):197–204, 1969.
- [84] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103, 1967.
- [85] H. Saint-Martin, M. I. Bernal-Uruchurtu, I. Ortega-Blake, and H. J. C. Berendsen. A mobile charge densities in harmonic oscillators (MCDHO) molecular model for numerical simulations: The water-water interaction. *J. Chem. Phys.*, 113(24):10899–10912, 2000.

- [86] J. Sadlej, V. Buch, J. K. Kazimirski, and U. Buck. Theoretical study of structure and spectra of cage clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n= 7-10$. *J. Phys. Chem. A*, 103(25):4933–4947, 1999.
- [87] D. D. Klug, C. A. Tulk, E. C. Svensson, and C.-K. Loong. Dynamics and structural details of amorphous phases of ice determined by incoherent inelastic neutron scattering. *Physical Review Letters*, 83(13):2584–2587, 1999.
- [88] H. Partridge and D. W. Schwenke. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data. *J. Chem. Phys.*, 106(11):4618–4639, 1997.
- [89] W. Klopper, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, and F. B. van Duijneveldt. Computational determination of equilibrium geometry and dissociation energy of the water dimer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(10):2227–2234, 2000.
- [90] J. L. F. Abascal and C. Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.*, 123(23):234505, 2005.
- [91] L. P. Wang, T. J. Martinez, and V. S. Pande. Building force fields: An automatic, systematic, an reproducible approach. *Phys. Chem. Lett.*, 5:1885–1891.
- [92] J. Alejandre, G. A. Chapela, H. Saint-Martin, and N. Mendoza. A non-polarizable model of water that yields the dielectric constant and the density anomalies of the liquid: TIP4Q. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(44):19728, 2011.
- [93] Francesco Mallamace, Caterina Branca, Matteo Broccio, Carmelo Corsaro, Chung-Yuan Mou, and Sow-Hsin Chen. The anomalous behavior of the density of water in the range $30 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 104(47):18387–18391, 2007.
- [94] W. Wagner and A. Prub. The iapws formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31(2):387–535, 2002.
- [95] George S. Kell. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0 to 150 degrees. correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *J. Chem. Eng. Data*, 20(1):97–105, 1975.
- [96] Anna V. Gubskaya and Peter G. Kusalik. The total molecular dipole moment for liquid water. *J. Chem. Phys.*, 117(11):5290–5302, 2002.
- [97] R. Mills. Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45 degrees. *J. Phys. Chem.*, 77(5):685–688, 1973.

- [98] G. A. Waychunas, G. E. Brown, and M. J. Apter. X-ray k-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: II. EXAFS. *Physics and Chemistry of Minerals*, 13(1):31–47, 1986.
- [99] E. A. Stern, D. E. Sayers, and F. W. Lytle. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. determination of physical parameters. *Phys. Rev. B*, 11:4836–4846, 1975.
- [100] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid. Extended x-ray absorption fine structure—its strengths and limitations as a structural tool. *Rev. Mod. Phys.*, 53:769–806, 1981.
- [101] C. A. Ashley and S. Doniach. Theory of extended x-ray absorption edge fine structure (EXAFS) in crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 11:1279–1288, 1975.
- [102] G. Akibo-Betts, P. E. Barran, L. Puskar, B. Duncombe, H. Cox, and A. J. Stace. Stable $[\text{Pb}(\text{ROH})\text{N}]^{2+}$ complexes in the gas phase: softening the base to match the Lewis acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(31):9257–9264, 2002.
- [103] C. Raynaud, L. Maron, J. P. Daudey, and F. Jolibois. Reconsidering car-parrinello molecular dynamics using direct propagation of molecular orbitals developed upon gaussian type atomic orbitals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(17):4226–4232, 2004.
- [104] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox Gaussian 09 Revision A.01, Gaussian Inc Wallingford CT. 2009.
- [105] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81(1):511–519, 1984.
- [106] M. Peschke, A. T. Blades, and P. Kebarle. Hydration energies and entropies for Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} from gas-phase ion-water molecule equilibria determinations. *J. Phys. Chem. A*, 102(48):9978–9985, 1998.

- [107] B. Metz, H. Stoll, and M. Dolg. Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO. *J. Chem. Phys.*, 113(7):2563–2569, 2000.
- [108] A. Ramírez-Solís, J. I. Amaro-Estrada, C. I. León-Pimentel, J. Hernández-Cobos, S. E. Garrido-Hoyos, and H. Saint-Martin. On the aqueous solvation of $\text{AsO}(\text{OH})_3$ vs. $\text{as}(\text{OH})_3$. born-oppenheimer molecular dynamics density functional theory cluster studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(24):16568–16578, 2018.
- [109] A. Ramírez-Solós, C. I. León-Pimentel, J. Hernández-Cobos, and H. Saint-Martin. Proton hydration in gas phase clusters. A Born-Oppenheimer molecular dynamics hybrid dft study of HCl in a water nanodroplet. submitted, 2019.
- [110] A. Ramírez-Solós, C. I. León-Pimentel, J. Hernández-Cobos, and H. Saint-Martin. Hydration of the chloride anion Cl^- . A born-oppenheimer molecular dynamics hybrid dft study of hcl in a water nanodroplet. submitted, 2019.
- [111] J. D. Gonzalez, E. F., J. Romero, A. Reyes, and A. Restrepo. Microsolvation of Mg^{2+} , Ca^{2+} : strong influence of formal charges in hydrogen bond networks. *J. Mol. Model.*, 19(4):1763–1777, 2013.
- [112] H. Cox and A. J. Stace. Molecular view of the anomalous acidities of Sn^{2+} , Pb^{2+} , and Hg^{2+} . *J. Am. Chem. Soc.*, 126(12):3939–3947, 2004.
- [113] Cory C. Pye and W. W. Rudolph. An ab initio and raman investigation of magnesium(II) hydration. *J. Phys. Chem. A*, 102(48):9933–9943, 1998.
- [114] J. L. Fulton, S. M. Heald, Y. S. Badyal, and J. M. Simonson. Understanding the effects of concentration on the solvation structure of Ca^{2+} in aqueous solution. i: the perspective on local structure from EXAFS and XANES. *J. Phys. Chem. A*, 107(23):4688–4696, 2003.
- [115] F. Jalilehvand, D. Spångberg, P. Lindqvist-Reis, K. Hermansson, I. Persson, and M. Sandström. Hydration of the calcium ion. an EXAFS, large-angle x-ray scattering, and molecular dynamics simulation study. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(3):431–441, 2001.
- [116] M. M. Probst, T. Radnai, K. Heinzinger, P. Bopp, and B. M. Rode. Molecular dynamics and x-ray investigation of an aqueous calcium chloride solution. *J. Phys. Chem.*, 89(5):753–759, 1985.
- [117] Tünde Megyes, Tamás Grósz, Tamás Radnai, Imre Bakó, and Gábor Pálinkás. Solvation of calcium ion in polar solvents: an x-ray diffraction and ab initio study. *J. Phys. Chem. A*, 108(35):7261–7271, 2004.

- [118] Y. S. Badyal, A. C. Barnes, G. J. Cuello, and J. M. Simonson. Understanding the effects of concentration on the solvation structure of Ca^{2+} in aqueous solution. II: insights into longer range order from neutron diffraction isotope substitution. *J. Phys. Chem. A*, 108(52):11819–11827, 2004.
- [119] James N. Albright. X-ray diffraction studies of aqueous alkaline-earth chloride solutions. *J. Chem. Phys.*, 56(8):3783, 1972.
- [120] D. T. Richens. *The chemistry of aqua ions*. WILEY, 1997.
- [121] N. A. Hewish, G. W. Neilson, and J. E. Enderby. Environment of Ca^{2+} ions in aqueous solvent. *Nature*, 297(5862):138–139, 1982.
- [122] M. I. Bernal-Uruchurtu and I. Ortega-Blake. A refined monte carlo study of Mg^{2+} and Ca^{2+} hydration. *J. Chem. Phys.*, 103(4):1588, 1995.
- [123] T. Tofteberg, A. Öhrn, and G. Karlström. Combined quantum chemical statistical mechanical simulations of Mg^{2+} , Ca^{2+} and Sr^{2+} in water. *Chem. Phys. Lett.*, 429(4-6):436–439, 2006.
- [124] D. Jiao, C. King, A. Grossfield, T. A. Darden, and P. Ren. Simulation of Ca^{2+} and Mg^{2+} solvation using polarizable atomic multipole potential. *J. Phys. Chem. B*, 110(37):18553–18559, 2006.
- [125] James P. Larentzos and Louise J. Criscenti. A molecular dynamics study of alkaline earth metal-chloride complexation in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 112(45):14243–14250, 2008.
- [126] Felice C. Lightstone, Eric Schwegler, Randolph Q. Hood, Francois Gygi, and Giulia Galli. A first principles molecular dynamics simulation of the hydrated magnesium ion. *Chem. Phys. Lett.*, 343:549–555, 2001.
- [127] Takashi Ikeda, Mauro Boero, and Kiyoyuki Terakura. Hydration properties of magnesium and calcium ions from constrained first principles molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 127(7):074503, 2007.
- [128] I. Bakó, J. Hutter, and G. Pálinkás. Car–parrinello molecular dynamics simulation of the hydrated calcium ion. *J. Chem. Phys.*, 117(21):9838, 2002.
- [129] A. Tongraar and B. M. Rode. Structural arrangement and dynamics of the hydrated Mg^{2+} an ab initio QM/MM molecular dynamics simulation. *Chem. Phys. Lett.*, 409(4-6):304–309, 2005.
- [130] C. F. Schwenk, H. H. Loeffler, and M. Rode B. Dynamics of the solvation process of Ca^{2+} in water. *Chem. Phys. Lett.*, 349:99–103, 2001.
- [131] M. F. Bush, R. J. Saykally, and E. R. Williams. Infrared action spectra of $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{11-69}$ exhibit spectral signatures for condensed-phase structures with increasing cluster size. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(46):15482–15489, 2008.

- [132] Matthew F. Bush, Jeremy T. O'Brien, James S. Prell, Chih-Che Wu, Richard J. Saykally, and Evan R. Williams. Hydration of alkaline earth metal dications: Effects of metal ion size determined using infrared action spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(37):13270–13277, 2009.
- [133] D. R. Carl, R. M. Moision, and P.B. Armentrout. Binding energies for the inner hydration shells of Ca^{2+} : An experimental and theoretical investigation of $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_x$ complexes ($x= 5 - 9$). *Int. J. Mass Sepctrom.*, 265:308–325, 2007.
- [134] D. R. Carl and P. B. Armentrout. Experimental investigation of the complete inner shell hydration energies of Ca^{2+} : Threshold collision-induced dissociation of $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_x$ complexes ($x = 2 - 8$). *J. Phys. Chem. A*, 116(15):3802–3815, 2012.
- [135] D. R. Carl and P. B. Armentrout. Threshold collision-induced dissociation of hydrated magnesium: Experimental and theoretical investigation of the binding energies for $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_x$ complexes ($x = 2 - 10$). *ChemPhysChem*, 14(4):681–697, 2012.
- [136] Maria Pavlov, Per E. Siegbahn, and Magnus Sandstrom. Hydration of beryllium, magnesium, calcium, and zinc ions usin density functional theory. *J. Phys. Chem. A*, 102(1):219–228, 1998.
- [137] George D. Markham, Jenny P. Glusker, and Charles W. Bock. The arrangement of first- and second-sphere water molecules in divalent magnesium complexes: results from molecular orbital and density functional theory and from structural crystallography. *J. Phys. Chem. B*, 106(19):5118–5134, 2002.
- [138] J. Srinivasa Rao, T. C. Dinadayalane, Jerzy Leszczynski, and G. Narahari Sastry. Comprehensive study on the solvation of mono- and divalent metal cations: Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} and Ca^{2+} . *J. Phys. Chem. A*, 112(50):12944–12953, 2008.
- [139] C. Jana, G. Ohanessian, and C. Clavaguéra. Theoretical insight into the coordination number of hydrated Zn^{2+} . *Theo. Chem. Acc.*, 135(5):141, 2016.
- [140] Mor M. Naor, Keith Van Nostrand, and Christoph Dellago. Car-Parrinello molecular dynamics simulation of the calcium ion in liquid water. *Chem. Phys. Lett.*, 369(1-2):159–164, 2003.
- [141] Ivan S. Lim, Hermann Stoll, and Peter Schwerdtfeger. Relativistic small-core energy-consistent pseudopotentials for the alkaline-earth elements from Ca to Ra. *J. Chem. Phys.*, 124(3):034107, 2006.
- [142] R.P. Futrelle and D.J. McGinty. Calculation of spectra and correlation functions from molecular dynamics data using the fast fourier transform. *Chem. Phys. Lett.*, 12(2):285–287, 1971.

- [143] Tilman Butz. *Fourier transformation for pedestrians*. Springer: Berlin, 2005.
- [144] Patrick J. Merkling, Adela Munoz-Páez, José M. Martínez, Rafael R. Pappalardo, and Enrique Sánchez Marcos. Molecular-dynamics-based investigation of scattering path contributions to the EXAFS spectrum: The Cr³⁺ solution case. *Phys. Rev. B*, 64(1):012201, 2001.
- [145] John J. Rehr, Joshua J. Kas, Fernando D. Vila, Micah P. Prange, and Kevin Jorissen. Parameter-free calculations of x-ray spectra with FEFF9. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(21):5503, 2010.
- [146] José M. Martínez, Rafael R. Pappalardo, and Enrique Sánchez Marcos. First-principles ion-water interaction potentials for highly charged monatomic cations. computer simulations of Al³⁺, Mg²⁺, and Be²⁺ in water. *J. Am. Chem. Soc.*, 121(13):3175–3184, 1999.
- [147] Katharina Wendler, Martin Brehm, Friedrich Malberg, Barbara Kirchner, and Luigi Delle Site. Short time dynamics of ionic liquids in AIMD-based power spectra. *J. Chem. Theory Comput.*, 8(5):1570–1579, 2012.
- [148] Radu Iftimie and Mark E. Tuckerman. Decomposing total IR spectra of aqueous systems into solute and solvent contributions: A computational approach using maximally localized wannier orbitals. *J. Chem. Phys.*, 122(21):214508, 2005.
- [149] M. P. Gaigeot, R. Vuilleumier, M. Sprik, and D. Borgis. Infrared spectroscopy of N-methylacetamide revisited by ab initio molecular dynamics simulations. *J. Chem. Theory Comput.*, 1(5):772–789, 2005.
- [150] Martin Thomas, Martin Brehm, Reinhold Fligg, Peter Vöhringer, and Barbara Kirchner. Computing vibrational spectra from ab initio molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(18):6608, 2013.
- [151] K. Rutherford, J. Parkhill, J. Crook, T. Horsnell, P. Rice, M. A. Rajandream, and B. Barrell. Artemis: sequence visualization and annotation. *Bioinformatics*, 16(10):944–945, 2000.
- [152] Amy Kaufman Katz, Jenny P. Glusker, Scott A. Beebe, and Charles W. Bock. Calcium ion coordination: a comparison with that of beryllium, magnesium, and zinc. *Journal of the American Chemical Society*, 118(24):5752–5763, 1996.
- [153] Oliviero Carugo, Kristina Djinovi, and Menico Rizzi. Comparison of the coordinative behaviour of calcium(II) and magnesium(II) from crystallographic data. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (14):2127, 1993.

- [154] Alejandro Ramírez-Solís, Caroline O. Bartulovich, C. I. León-Pimentel, H. Saint-Martin, William R. Anderson Jr., , and Robert A. Flowers II. Experimental and theoretical studies on the reactivity of SmCl_2 in aqueous medium. *Enviado a Inorg. Chem.*, 2019.
- [155] M. Remko and B. Michael Rode. Effect of metal ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+}) and water coordination on the structure of glycine and zwitterionic glycine. *J. Phys. Chem. A*, 110(5):1960–1967, 2006.
- [156] Kaifu Gao, Jian Yin, Niel M. Henriksen, Andrew T. Fenley, and Michael K. Gilson. Binding enthalpy calculations for a neutral host–guest pair yield widely divergent salt effects across water models. *J. Chem. Theory Comput.*, 11(10):4555–4564, 2015.
- [157] Arkajyoti Sengupta, Anthony Seitz, and Kenneth M. Merz. Simulating the chelate effect. *Journal of the American Chemical Society*, 140(45):15166–15169, 2018.
- [158] Stefan Grimme. Improved second-order møller–plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies. *J. Chem. Phys.*, 118(20):9095–9102, 2003.
- [159] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [160] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 120(1-3):215–241, 2007.
- [161] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl. GROMACS 4: algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, 4:435–447, 2008.
- [162] Giovanni Bussi, Davide Donadio, and Michele Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, 126(1):014101, 2007.
- [163] Tom Darden, Darrin York, and Lee Pedersen. Particle mesh ewald: An $n \cdot \log(n)$ method for ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.*, 98(12):10089–10092, 1993.
- [164] Ulrich Essmann, Lalith Perera, Max L. Berkowitz, Tom Darden, Hsing Lee, and Lee G. Pedersen. A smooth particle mesh ewald method. *J. Chem. Phys.*, 103(19):8577–8593, 1995.
- [165] B. Hess, H. Saint-Martin, and H. J. C. Berendsen. Flexible constraints: An adiabatic treatment of quantum degrees of freedom, with application to the

- flexible and polarizable mobile charge densities in harmonic oscillators model for water. *J. Chem. Phys.*, 116(22):9602–9610, 2002.
- [166] H. Saint-Martin, B. Hess, and H. J. C. Berendsen. An application of flexible constraints in monte carlo simulations of the isobaric–isothermal ensemble of liquid water and ice ih with the polarizable and flexible mobile charge densities in harmonic oscillators model. *J. Chem. Phys.*, 120(23):11133–11143, 2004.
- [167] William L. Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffry D. Madura, Roger W. Impey, and Michael L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, 79(2):926–935, 1983.
- [168] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, , and S.D. Conradson. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, 58:7565, 1998.
- [169] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. CRC Press, 2005.
- [170] Michael W. Mahoney and William L. Jorgensen. Diffusion constant of the TIP5P model of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 114(1):363, 2001.