

Universidad Nacional Autónoma de México

Tesis

Estudio Teórico de la Hidratación de Lantanidos 3+

Versión 0.0 de la tesis

Braulio Joel Rojas Mayoral

Junio de 2014

Índice general

Lista de Figuras	III
Lista de Tablas	1
1. Introducción	3
1.1. La relevancia de los Lantánidos	3
1.1.1. Estudios experimentales de la hidratación de los lantánidos	4
1.1.2. Estudios teóricos de la hidratación de los lantánidos	5
1.2. Objetivos	7
1.2.1. Objetivo General	7
1.2.2. Objetivos Particulares	7
2. Lantánidos³⁺, moléculas de agua e hidratación.	9
2.1. Lantánidos	9
2.2. Molécula de Agua	11
2.3. Hidratación de Iones	12
2.4. Mecanismo de Intercambio	13
3. Metodología	17
3.1. Cálculos cuánticos en fase gaseosa	17
3.1.1. Método Hartree-Fock	18
3.1.2. Pseudopotenciales	20
3.1.3. Métodos Post Hartree-Fock	23
3.2. Medio Polarizable Continuo	25
3.3. Algoritmos genéticos	27
3.3.1. Selección	28
3.3.2. Reproducción	28
3.3.3. Mutación	29
3.3.4. Evaluación de la aptitud	30
3.3.5. Validación del AG	30
4. Resultados	31
4.1. Información Geométrica	31
4.2. Número de coordinación de la primera capa de hidratación	35
5. Conclusión	37

Índice de figuras

4.1.	Gráfica de la variación de la distancia promedio lantánido oxígeno a través de la serie 4f con número de coordinación igual a nueve. ♣Pseudopotencial Largo (Dolg <i>et al.</i> , 1989). ♠Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹ Utilizando la base de Dolg <i>et al.</i> (1993), ² utilizando la base de Yang & Dolg (2005), ³ utilizando la base de Cao & Dolg (2002), ⁴ nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi <i>et al.</i> , 2005), ⁵ datos experimentales reportados por D'Angelo & Spezia (2012).	32
4.2.	Gráfica de la variación de la distancia promedio lantánido oxígeno a través de la serie 4f con número de coordinación igual a ocho. ♣Pseudopotencial Largo (Dolg <i>et al.</i> , 1989). ♠Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹ Utilizando la base de Dolg <i>et al.</i> (1993), ² utilizando la base de Yang & Dolg (2005), ³ utilizando la base de Cao & Dolg (2002), ⁴ nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi <i>et al.</i> , 2005), ⁵ datos reportados por D'Angelo & Spezia (2012).	33

Índice de cuadros

2.1.	Configuraciones electrónicas de los lantánidos, [Xe] corresponde a la configuración electrónica del Xenón $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$	10
2.2.	Propiedades experimental de la estructura de la molécula de agua en fase gas y en fase líquida, tomadas de trabajo de Moriarty & Karlström (1997)	11
2.3.	Resultados expetimentales y teóricos de la distancia promedio lantánidos oxígeno. Los cálculos a nivel MP2 son obtenidos por Ciupka <i>et al.</i> (2010). Los cálculos utilizando el DFT B3LYP son obtenidos por Kuta & Clark (2010).	15
4.1.	Distancias promedio de los lantánidos a los oxígenos, en Ångström.	34
4.2.	Distancias promedio del lantano a los oxígeno con dos bases diferentes.	35
4.3.	Estabilidades energéticas (kJ/mol) de las configuración para determinar el número de coordinación. Las energías son calculadas en las geometrías optimizadas MP2/AUG-cc-pVDZ en fase gas.	36
4.4.	Estabilidad energética (kJ/mol) de las configuraciones para determinar número coordinación. Las energías son calculadas en las geometrías optimizadas a nivel SCS/AUG-cc-pVDZ/PCM.	36
4.5.	Energías libres de hidratación	36

Capítulo 1

Introducción

1.1. La relevancia de los Lantánidos

El interés por lantánidos ha crecido en las últimas cinco décadas en diferentes ramas de la ciencia y la tecnología. Los lantánidos son usados como agentes de contraste en imágenes por resonancia magnética (MRI, por sus siglas en inglés) y en la creación de nuevos reactivos biomédicos para probar “rutas” metabólicas; en el desarrollo de sólidos magneto-óptico, cerámicas, etc. que contienen lantánidos; en la industria los lantánidos se usan en la catálisis de la polimerización de olefinas, entre otros usos. La industria automovilística de carros híbridos requiere grandes cantidades de lantánidos en la fabricación de los motores eléctricos (neodimio, terbio y disprosio) y en las baterías de los carros (lantano); además, los lantánidos son necesarios en carros con asientos y ventanas eléctricas. Una aleación de lantánidos es utilizada en la creación de imanes de alta resistencia para la industria de electrónicos que producen sonidos o que tienen pequeños motores dentro. Incluso este interés tecnológico ha provocado problemas políticos: recientemente, Estados Unidos, la Unión Europea y Japón presentaron una denuncia contra China por las limitaciones en el suministro de lantánidos, pues elevaría los costos de producción (Ciupka *et al.*, 2010; Jeske *et al.*, 1985; Kuta & Clark, 2010; Rao & Raveau, 1989).

Por otra parte, el interés en los lantánidos también ha surgido desde un punto de vista ecológico. Los lantánidos sirven de contaminantes trazas (en química ambiental). También el uso de energía nuclear provocó el estudio de los lantánidos, ya que éstos son parte de los productos de fisión en el ciclo de combustión. El estado termodinámicamente más estable de los lantánidos en solución es $3+$; y como los estudios teórico ayudan a la comprensión de la química del proceso de separación lantánidos-actínidos, productos en la basura nuclear, por lo que es necesario hacer un estudio teórico de la hidratación de lantánidos trivalentes. Además de lo antes mencionado, la investigación de la hidratación de lantánidos

puede ayudar a desarrollar una metodología teórica “confiable” para el estudio de los actínidos, esto se basa en el supuesto que se podrá tener un tratamiento similar por ser series de elementos que van llenando una capa electrónica interna f de electrones, $4f$ en el caso de los lantánidos y $5f$ los actínidos. El interés surge por la falta de datos experimentales, debida a la radiactividad de los actínidos (Bünzli, 2006; Ciupka *et al.*, 2010; Kuta & Clark, 2010).

Las mejoras en las técnicas experimentales y el desarrollo de modelos teóricos más sofisticados y realizables permitieron un creciente número de estudios en los últimos diez años, tanto experimentales como teóricos, para obtener un mejor entendimiento de las propiedades de hidratación de iones de los lantánidos (D’Angelo & Spezia, 2012). Las discrepancias entre los datos experimentales y los teóricos son otro motivo para llevar a cabo una cuidadosa investigación de las propiedades termodinámicas y de las estructuras geométricas de la hidratación de toda la serie, aún cuando es generalmente aceptado que existen muchas similitudes entre todos los elementos trivalentes de la serie.

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

1.1.1. Estudios experimentales de la hidratación de los lantánidos

Se han empleado varios métodos espectroscópicos en el estudio de hidratación iónica. La espectroscopía por absorción de rayos X (XAS, por sus siglas en inglés) ha permitido determinar, con alta precisión, las características de la estructura de hidratación. En particular, la estructura fina por absorción extendida de rayos X (EXAFS, por sus siglas en inglés) tiene una gran ventaja sobre los métodos usuales de difracción de rayos X debido a su alta selectividad del elemento central, el átomo absorbente, la estructura alrededor del él puede ser determinada (Ohtaki, 1993). Sin embargo, para determinar la información estructural, a partir de los datos experimentales de EXAFS, es necesario el uso de un modelo que puede ser obtenido de simulaciones de dinámica molecular (D’Angelo *et al.*, 2011).

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

1.1.2. Estudios teóricos de la hidratación de los lantánidos

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

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

Villa *et al.* hacen un estudio de la estructura y la dinámica de la hidratación de tres lantánidos trivalentes (neodimio, gadolinio e iterbio) mediante dinámica molecular. Los potenciales modelos que utilizaron son flexibles y polarizables (Saint-Martin *et al.*, 2000), ajustados a datos *ab initio*. Ellos hicieron los cálculos cuánticos a nivel MP2 y utilizaron el pseudopotencial largo con la correspondiente base (Dolg *et al.*, 1989) para los lantánidos y la base aug-cc-pVDZ para las moléculas de agua (T. H. Dunning, 1989). Los números de coordinación predichos están en acuerdo con los datos experimentales y las constantes de las tasas de intercambio son las mejores reportadas en el trabajo de D'Angelo & Spezia (2012), pero las distancias promedio del lantánido a las moléculas de agua fueron aproximadamente 0.1 Å mayores a las distancia experimental.

Kuta & Clark (2010) hicieron cálculos cuánticos a nivel DFT/B3LYP y utilizando el pseudopotencial de Stuttgart pseudorelativista con 28 electrones en la capa interna de carozo (pseudopotencial corto) (Cao & Dolg, 2001) y las bases segmentadas (Cao & Dolg, 2002) encontrando que la distancia promedio lantánido-oxígeno, tanto para los sistemas con coordinación ocho como los de nueve, disminuye cuadráticamente, como debería esperarse de acuerdo con la contracción de los lantánidos. Las distancias

que reportaron fueron sistemáticamente mayores (~ 0.05 Å) a las experimentales, con solo una esfera de hidratación. Además, cuando agregaron la segunda esfera de hidratación de manera explícita lograron una contracción de la longitud promedio lantánido oxígeno (de 0.02-0.07 Å) mejorando los resultados, dando valores mucho más cercanos a los experimentales.

Por otro parte, Ciupka *et al.* (2010) en sus cálculos usaron un PP que incluyera la capa f, el pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989), y la base extendida para los electrones de valencia de los iones de lantánidos (Yang & Dolg, 2005), y para las moléculas de agua utilizaron la base aug-cc-pVDZ (T. H. Dunning, 1989). Encontraron la necesidad, para obtener el número de coordinación experimental, de calcular las energías de los sistemas optimizados a nivel MP2 con el PP y las bases mencionadas para los lantánidos y con la base aug-cc-pVTZ para las moléculas de agua a un nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) además de agregar un modelo de medio continuo polarizable (PCM). Las distancias que ellos obtuvieron son las más cercanas a los datos experimentales reportados por D'Angelo (D'Angelo & Spezia, 2012).

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

La intención del presente trabajo era mejorar los resultados obtenidas por Villa *et al.* (2009) y completar el estudio de toda la serie lantánidos, por lo que se hicieron nuevos cálculos modificando los parámetros de los potenciales modelos, haciendo el ajustando al límite de base completa, pero en ninguno de los resultados se pudo llegar al número de coordinación experimental, por lo que se decidió mejorar los cálculos cuánticos. Al encontrar que la metodología en los cálculos cuánticos para obtener el número de coordinación, las distancias promedio de los lantánidos a los átomos de oxígeno y las energías libres de hidratación experimentales no era clara o inconsistente en diferentes procesos del cálculo se decidió tratar de encontrar una metodología que predijera los resultados experimentales de una forma autoconsistente.

Una de las propuestas del presente trabajo es la utilización de algoritmos genéticos para resolver los problemas de convergencia en la utilización de PCM en las optimizaciones de sistemas cuánticos. Los algoritmos genéticos (AG) son métodos de optimización, los cuales no incluyen los cálculos de las derivadas, y están basados en el proceso de evolución darwiniano. Los AG fueron exitosamente usados en muchas áreas de la ciencia y la tecnología cuando el óptimo global para funciones complejas y de muchos parámetros necesita ser encontrado. Los AG ya mostraron ser una técnica efectiva en la búsqueda de mínimos globales en sistemas químicos, por ejemplo el trabajo de Alexandrova & Boldyrev (2005) y los

trabajos ahí citados.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Caracterizar el mecanismo de intercambio de una molécula de agua de la primera a la segunda esfera de hidratación, mediante la energía del sistema.

1.2.2. Objetivos Particulares

- Buscar un método relizable para el cálculo cuántico de la hidratación de lantánidos que obtenga resultados estructurales tan buenos como los de la literatura.
- Desarrollar un Algoritmo Genético para la optimización del sistema utilizando un modelo de medio polarizable.

Capítulo 2

Lantánidos³⁺, moléculas de agua e hidratación.

2.1. Lantánidos

Los minerales de los lantánidos se analizaron a mediados del siglo XIX. Por ejemplo, el químico finlandés Johan Gadolin, en 1794, descubrió un nuevo óxido metálico (o *tierra*) en un mineral obtenido de la cantera de Ytterby, cerca de Estocolmo, Suecia. Como la nueva tierra era mucho menos común que otras como la sílice, caliza y magnesia, se le dio el nombre de *tierra rara*. Quince años después se obtuvo el elemento iterbio (Yb). El químico sueco Carl Gustav Mosander descubrió las tierras raras lantano (La), erbio (Er), terbio (Tb) y didimio¹. Lecoq de Boisbaudran descubrió el samario (Sm), en 1879, y el disprocio (Dy) en 1886. En 1878, Cleve descubrió otros dos: holmio (Ho) y tulio (Tm). Hacia 1907, cuando el químico francés Georges Urbain descubrió la tierra rara lutecio (Lu), se había descubierto ya un total de catorce de tales elementos (Asimov, 2010).

Los lantánidos se caracterizan por la ocupación gradual del subnivel $4f$. Las energías relativas de los orbitales nd y $(n-1)f$ son muy similares y sensibles a la ocupación de dichos orbitales por lo cual, la configuración electrónica de los átomos neutros muestran ciertas irregularidades, las configuraciones de los átomos de lantano, cerio y gadolinio colocan un electrón en el orbital $5d$ sin haber llenado la capa $4f$, como sugiere el diagrama de Moeller. La tabla 2.1 muestra las configuraciones electrónicas de todos los elementos de la serie de los lantánidos.

Desde el punto de vista químico los elementos de las tierras raras son usualmente trivalentes, menos

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

Tabla 2.1: Configuraciones electrónicas de los lantánidos, [Xe] corresponde a la configuración electrónica del Xenón $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$.

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

frecuentes bivalentes o tetravalentes. Tanto Eu^{2+} e Yb^{2+} son las especies con carga 2+ más estables. Estos iones están estabilizados por las configuraciones $4f^7$ y $4f^{14}$ que gozan de especial estabilidad de los subniveles llenos y semillenos (provenientes de la energía de intercambio). Otros lantánidos forman compuestos Ln(II) , los cuales son estables como sólidos y hay pruebas de que es posible hacer que todos los lantánidos formen cationes divalentes estables en una red cristalina que los contenga (Huheey, 1981). Los estados de oxidación superiores son poco frecuentes en los lantánidos. El cerio forma una especie estable 4+, la cual es un agente oxidante muy fuerte en solución acuosa aunque la reacción con el agua es lo suficientemente lenta como para permitir su existencia (Huheey, 1981); terbio también presenta un estado de oxidación 4+ estable. En general, las subconfiguraciones correspondientes a los diferentes iones de los lantánidos en moléculas $4f^n$ ($n = 0 - 14$ para La-Lu), $4f^{n+1}$ ($n = 0 - 13$, para La-Yb) o $4f^{n-1}$ ($n = 1 - 14$ para Ce-Lu), para iones trivalentes, divalentes y tetravalentes, respectivamente.

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

2.2. Molécula de Agua

El agua es probablemente la sustancia más estudiada de todas, esto posiblemente se debe a su relevancia como un importante constituyente de los organismos vivos, de la tierra, e incluso del espacio interestelar, también por sus propiedades únicas tanto microscópicas como macroscópicas. La estructura química del agua es simple, sin embargo muestra propiedades inusuales. Unas de las más conocidas de estas propiedades son que su densidad máxima ocurre a los 4°C, sus altos calores específico, de fusión y de vaporización (Moriarty & Karlström, 1997). A pesar de la vasta literatura acerca del tema, la descripción de las diferencias de sus características en diferentes fases aún no son resueltas (Saint-Martin *et al.*, 2000). El desarrollo de técnicas experimental permite el estudio de las propiedades de una solo molécula de agua, del dímero de agua y de otros agregados de aguas, esto permitió la medida más precisa de las propiedades del agua líquida.

En el presente trabajo se usan moléculas de agua de manera explícita que están en presencia de un ion que está altamente cargado, por tal motivo, se está interesado en conocer algunas propiedades estructurales de la molécula de agua, tanto en fase gas como en fase líquida. El conocimiento de la molécula de agua permitirá describir la deformación de las moléculas de la primera capa de hidratación debida al ión, además se podrá comparar las deformaciones provocadas en fase gas a las provocadas en fase líquida. En la tabla 2.2 se presentan las distancias de los hidrógenos al oxígenos de las moléculas de aguas en distintos estados de agregación.

Además de la información de la tabla 2.2 otro valor de las propiedades de la molécula de aguas que nos interesa es el valor del momento dipolar. Se sabe que el valor del momento dipolar experimental de una molécula de agua incrementa al pasar del vacío a agua en solución, pasando de $\mu = 1.85$ D (Clough *et al.*, 1973) a un valor de $\mu = 2.90$ D (Badyal *et al.*, 2000). Estos valores ayudarán a evaluar el desempeño del método usado para modelar los efectos del bulto utilizado en este trabajo.

Tabla 2.2: Propiedades experimental de la estructura de la molécula de agua en fase gas y en fase líquida, tomadas de trabajo de Moriarty & Karlström (1997)

Fase	O-H	\angle HOH
Gas	0.957	104.52 °
Líquida	0.970	106.6 °

La información será tomada de los artículos

- Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 1989, **90**, 1007.
- R. A. Kendall, R. J. Harrison and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796.

- H. Saint-Martin, J. Hernández-Cobos, M. I. Bernal-Uruchurtu, I. Ortega-Blake and H. J. C. Berendsen, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 10899.

2.3. Hidratación de Iones

La hidratación iónica es uno de los temas más atractivos de la química, especialmente para aquellos quienes están interesados en reacciones en solución acuosa, y numerosos estudios de hidratación iónica, es decir, la determinación de los números de hidratación de los iones, tasas de intercambio de moléculas de aguas coordinadas alrededor del ion, y las energías de interacción entre iones y moléculas de agua han sido hechos desde Arrhenius (Ohtaki, 1993). El concepto de iones hidratados depende en gran manera en los métodos de observación. Se puede clasificar la estructura de iones hidratados en tres categorías dependiendo de los métodos de investigación.

Consideraciones energéticas resultan en la discriminación de moléculas de agua combinadas fuertemente con iones de la aproximada interacción de moléculas con iones. Investigaciones espectroscópicas, incluyendo medidas de frecuencias Raman y espectroscopias IR y estudios termodinámicos en la hidratación de iones proporcionan información de moléculas de agua fuertemente coordinadas a los iones.

Los métodos de dispersión pueden ser separados en dos tipos: uno es la medida de intensidades de electrones, fotones y neutrones elásticamente dispersados por átomos y el otro es el método de dispersión inelástica de neutrones; y entre ellos están los métodos de difracción de rayos X, difracción de neutrones, difracción de electrones, difracción de rayos X en ángulos pequeños y difracción de neutrones en ángulos pequeños y la dispersión cuasi-elástica de neutrones. Los resultados obtenidos por los métodos de difracción de neutrones y de rayos X son incluidos en la categoría de la estructura estática, en la cual las estructuras discutidas son promediadas en el tiempo y el espacio de las interacciones del ion-agua.

Varios métodos espectrográfico han sido empleados en el estudio de hidratación iónica. Entre ellos están los de absorción de extendida de rayos X en estructura fina (EXAFS) y Absorción de rayos X cerca del borde de la estructura (XANES), ambos métodos están conectados a la absorción de rayos X por átomos los cuales son afectados por sus estructuras ambientales. También está la espectroscopia por resonancia nuclear magnética (NMR), que es muy útil para determinar las estructuras estáticas y dinámicas de iones hidratados. También la espectroscopias Mössbauer, Infrarroja, Raman y Raleigh-Brillouin se agrupan en los métodos espectrográficos. Resultados obtenidos mediante medidas de NMR son el caso típico, de estructuras discutidas con base en las propiedades dinámicas de las moléculas de agua coordinadas.

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

2.4. Mecanismo de Intercambio

Helm & Merbach (2005) dividen la reacción de sustitución de ligando en tres categorías para poder clasificarlas: asociativa (**A**), donde un incremento intermedio en el número de coordinación puede ser detectado; disociativa (**D**), donde una disminución intermedia en el número de coordinación puede ser detectada; y de intercambio (**I**), donde no hay no hay estructura intermedia detectable (Helm & Merbach, 2005).

Como ya se dijo, dos de las características de las configuraciones electrónicas de los lantánidos tienen relevancia en este trabajo: las capas externas de los lantánidos son muy similares entre los elementos de la serie y su capa interna 4f es la que presenta mayor diferencia entre los lantánidos, estas características se acentúa más en los iones triplemente cargados. La primera característica provoca que los quince iones de los lantánidos trivalentes representan una serie de iones metálicos químicamente similares. Por otro lado, el llenado de los orbitales 4f, desde La^{3+} hasta Lu^{3+} es acompañado por una reducción del radio atómico. El cambio en el número de coordinación, de nueve para los lantánidos ligeros a ocho para los pesados, es una consecuencia de la contracción de los lantánidos y tiene consecuencia importantes en el intercambio cinético de agua de la primera esfera de hidratación de los iones de los lantánidos y el bulto de la solución. La coordinación de ocho y nueve de los Ln^{3+} en solución acuosa adoptan las geometrías antiprisma cuadrado (SAP) y el prisma tri capa triangular (TTP), respectivamente. La geometría de la primera esfera de hidratación es principalmente determinada por la atracción electrostática de los iones fuertemente cargados en un solvente de moléculas polares y por la repulsión electrostática y estérica entre las moléculas del solvente.

Observables

Observables Experimentales

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

El tamaño, la estructura y la dinámica de las esferas de hidratación alrededor de los iones son los factores más fundamentales para determinar sus propiedades químicas y físicas en solución acuosa (Shrama *et al.*, 2013). Para interpretar los experimentos el conocimiento de las características básicas de la estructura de hidratación, es decir, las distancias Ln-OH₂ y el número de coordinación, es obligado (D'Angelo & Spezia, 2012). Los datos teóricos que se obtienen en el presente trabajo son las distancias promedio de las moléculas de agua al ion y el número de coordinación de la primera esfera de hidratación, con la intención de validar la metodología y poder proporcionar información teórica en aquellos casos en los cuales la información experimental no sea tan confiable, abundante o existente. Los datos experimentales de las distancias promedio Ln-OH₂ reportadas en el trabajo de D'Angelo & Spezia (2012) y los valores teóricos más cercanos a los experimentales por ellos citados son presentados en la tabla 2.3.

Tabla 2.3: Resultados experimentales y teóricos de la distancia promedio lantánidos oxígeno. Los cálculos a nivel MP2 son obtenidos por Ciupka *et al.* (2010). Los cálculos utilizando el DFT B3LYP son obtenidos por Kuta & Clark (2010).

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

Capítulo 3

Metodología

3.1. Cálculos cuánticos en fase gaseosa

Los problemas que surgen, cuando la hidratación de Ln^{3+} es abordada computacionalmente, son debidos al gran número de electrones involucrados, a la importancia de los efectos relativistas y a la capa f abierta de los lantánidos. La mayoría de las investigaciones teóricas a nivel cuántico referentes a este tema usan Pseudopotenciales (PP) y teoría del funcional de la densidad, de esta manera resuelven los dos primeros problemas y si la capa f es agregada al pseudopotencial, también el tercer problema es resuelto (Ciupka *et al.*, 2010). Las distancias Ln^{3+} -O teóricas son mayores a las experimentales cuando los cálculos son hechos utilizando PP y DFT como se muestra en los artículos de Kuta & Clark (2010) y los trabajos citados por D'Angelo & Spezia (2012). Como ya se dijo, una probable explicación a las distancias teóricas largas, dada por Kuta & Clark (2010), es la ausencia de los efectos de bulto al solo considerar explícitamente las aguas de la primera capa de hidratación, esta explicación es sustentada en el hecho de una contracción en las distancias promedios al agregar las moléculas de agua de la segunda capa. Los cálculos DFT son lo suficientemente “baratos” como para permitir los cálculos de la hidratación incluyendo moléculas de la segunda esfera de hidratación. Sin embargo, este procedimiento tiene la desventaja de presentar múltiples mínimos. En el presente trabajo se toman en cuenta los efectos de las esferas de hidratación mayores usando un modelo de medio continuo polarizable. Lo anterior se combinó con pseudopotenciales escalares relativistas con la capa 4f en el carozo junto con DFT y métodos de teoría de perturbación, para tomar en cuenta los efectos de correlación. A continuación se explica en que consisten los cálculos cuánticos, en particular el método Hartree-Fock. Después una explicación de los métodos para considerar los efectos de correlación es dada, los métodos perturbativos de muchos cuerpos son los más relevantes para este trabajo. En seguida, la propuesta de Tomasi *et al.* (2005) para un medio

polarizable continuo (D-PCM) es brevemente revisada. Finalmente, el capítulo termina con el tema de algoritmos genéticos, herramienta usada para obtener las configuraciones optimizadas.

3.1.1. Método Hartree-Fock

Es comúnmente aceptado que la mecánica cuántica necesita ser aplicada a la química empírica precisa de los átomos, moléculas y sólidos. Entonces, si la mecánica cuántica es utilizada, la ecuación central que se debe resolver es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H}|\Psi\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano que define al sistema y el estado del sistema es descrito por la función de onda $|\Psi\rangle$. Si el hamiltoniano \hat{H} no depende explícitamente del tiempo, la función de onda será

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle \cdot e^{-iEt} \quad (3.2)$$

y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para estados estacionarios con energía total E y descritos por la función de onda toma la siguiente forma

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (3.3)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) permite una separación aproximada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3.3) en una parte nuclear y una parte electrónica, la cual trata a los electrones en el campo del núcleo, y a éste en una posición fija, esta aproximación corresponde a la ecuación para la mayoría de los métodos de estructura electrónica en química cuántica. Solo la aproximación BO permite a los químicos escribir las fórmulas estructurales con símbolos químicos de los átomos denotando la posición de los núcleos como los orbitales internos o de carozo, así como los puntos como los electrones de valencia. Sin embargo mayores aproximaciones son necesarias para llegar a tan simple representación esquemática de átomos, moléculas y sólidos con base en consideraciones químico cuánticas.

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

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}(i) + \sum_{i<j}^n \hat{g}(i,j) + \sum_{\lambda<\mu}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{r_{\lambda\mu}}. \quad (3.4)$$

Los índices i y j denotan electrones, mientras λ y μ son de los núcleos. Z_λ es la carga del núcleo λ -ésimo. Los operadores de una y dos partículas, \hat{h} y \hat{g} , pueden ser de una forma relativista, cuasirelativista o no relativista.

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3.3) aún bajo la suposición de la aproximación BO, es solo realizable para sistemas de un electrón. Una gran parte de la química cuántica trabaja en el desarrollo de métodos para la aproximación, aunque suficientemente precisa de la ecuación (3.3). Las dos principales estrategias desarrolladas durante al menos las últimas nueve décadas son la teoría basada en funciones de onda (WFT) y teoría del funcional de la densidad (DFT).

La descripción Hartree-Fock es el método central de la teoría *ab initio* WFT. La función de onda de muchos electrones más simple es utilizada, en la cual los electrones obedecen el principio de antisimetría de Pauli y la indistinguibilidad como partículas elementales. El determinante de Slater para un sistema de n electrones (de capa cerrada) es una combinación lineal antisimetrizada del producto de n funciones de un electrón, esto es, espín-orbital ortonormal $|\varphi\rangle$

$$|\Phi_{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det ||\varphi_1(1)\rangle|\varphi_2(2)\rangle \cdots |\varphi_n(n)\rangle|. \quad (3.5)$$

La esencia del método Hartree es imaginar que un electrón dado se mueve en el campo producido por una mancha de electrones más que en el campo instantáneo de los electrones. En otras palabras, la posiciones momentánea de los electrones es remplazada por la posición promedio, cuando la fuerza ejercida sobre el electrón dado es calculada. El campo de fuerzas obtenido es, por supuesto, el mismo que se obtendría de una distribución de fuerza electrostática cuya densidad en cualquier región es proporcional a la fracción total del tiempo de las cargas responsables en esa región particular. La gran ventaja del método de Hartree es que reduce el problema de n cuerpos a n problemas de un cuerpo, ya que el proceso de promediar hace que la fuerza en una carga sea independiente de la posición de las otras cargas. Es claro que, en consecuencia, es inadecuadamente tomado el hecho que dos electrones están raramente juntos debido a la gran fuerza de repulsión entre ellos.

La función de onda HF no resuelve la ecuación de Schrödinger (3.3); sin embargo, mapea aproximadamente el problema insoluble de muchos electrones a los problemas de un electrón en una distribución de carga efectiva, esto es, la ecuación (canónica) de Fock para espín-orbital $|\varphi\rangle$ y sus energías orbitales ε

$$\hat{F}|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle. \quad (3.6)$$

Aquí, \hat{F} denota al operador de Fock, el hamiltoniano de un electrón efectivo tomando en cuenta las interacciones (promedio) de un electrón espín-orbital $|\varphi\rangle$ con el núcleo y todos los otros electrones en el sistema. Ya que el operador de Fock \hat{F} depende de su eigenfunción $|\varphi\rangle$, la ecuación de Fock (3.6) tiene que ser resuelta iterativamente mediante un procedimiento de campo autoconsistente (SCF). La ecuación de Fock y la función de onda aproximada (normalizada), la ecuación (3.5) son calculadas para el hamiltoniano exacto (3.3) y aplicando el principio variacional de Ritz-Rayleigh se obtiene

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle \geq E_0, \quad (3.7)$$

con E_0 siendo la energía exacta del estado base.

La variación de la energía se hace respecto al cambio de los orbitales $|\varphi\rangle$, bajo la restricción de formar una base ortonormal. La mayoría de los cálculos aplican el formalismo de Roothaan y Hall, donde los orbitales $|\varphi\rangle$ son expandidos como una combinación lineal de funciones bases de una partícula $|\chi\rangle$

$$|\varphi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\chi_j\rangle, \quad (3.8)$$

por ejemplo, de funciones Gaussianas. La calidad de este conjunto base de funciones decide que tan cerca se puede llegar de la mejor solución HF, esto es, el límite HF puede ser alcanzado cuando se usa una base completa de una partícula.

La diferencia entre la energía límite HF E_{HF} y la energía exacta E en la ecuación (3.3) es llamada la energía de correlación y es debida a la respuesta momentánea de los electrones y su interacción mutua, la cual solo es tratada en promedio en el formalismo HF. Usualmente es impracticable el uso de una base de una o varias partículas, así que una de las principales tareas de la química cuántica computacional es la selección de hamiltonianos accesibles y la combinación óptima de bases de una y varias partículas. Así, la elección de hamiltonianos impone algunas limitaciones prácticas debido al esfuerzo computacional requerido.

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

3.1.2. Pseudopotenciales

Los conceptos de valencia y electrones de carozo son familiares para todo químico y fundamental, por ejemplo, para el ordenamiento de los elementos en la tabla periódica. Para muchas consideraciones cualitativas la química de un elemento es solo determinada por sus electrones de valencia, los cuales participan activamente en los enlaces químicos. En esta descripción los electrones de carozo permanecen esencialmente sin participación y a lo más juegan un rol indirecto, por ejemplo, proporcionando junto con el núcleo un potencial efectivo modificado para los electrones de valencia dentro de un grupo de la tabla periódica. Las modificaciones en los potencial efectivo no solo llevan a diferencias cuantitativas para los átomos, por ejemplo, en los potenciales de ionización, afinidad electrónica y energías de excitación, sino también para moléculas, por ejemplo, las fuerzas en los enlaces químicos formados por estos átomos, y así afectando su comportamiento químico (Dolg & Cao, 2012).

El método de potenciales efectivos de carozo (ECPs, por sus siglas en inglés) hace uso de estas ideas en los cálculos teóricos de la estructura electrónica a primeros principios. Las principales finalidades son

una considerable reducción del esfuerzo computacional evitando el costoso tratamiento explícito de los carozos atómicos en los cálculos y al mismo tiempo un tratamiento implícito de la mayoría de los efectos relativistas para el sistema de electrones de valencia. La eliminación de los carozos atómicos de los cálculos permite tratar todos los elementos de un grupo de la tabla periódica de igual manera. Ya que el mismo número de electrones de valencia deben de ser tratados para todos los elementos de una columna de la tabla periódica, se espera que el mismo esfuerzo computacional y una precisión similar sea lograda, es decir, la variación en la calidad de los resultados causada por la gran diferencia en el tamaño de los sistemas es evitada. Claramente, tal expectación descansa en la suposición discutible de que el formalismo de los ECPs trabaja igualmente bien para todos los elementos de un grupo de la tabla periódica.

Los efectos relativistas para los elementos pesados no pueden ser ignorados ya que provocan cambios cuantitativos e incluso a veces cualitativa a la precisión de la investigación. Estas contribuciones relativistas requieren un esfuerzo computacional adicional a en cálculos de todos los electrones (AE, por sus siglas en inglés). Dentro de la descripción ECP ellas son usualmente incluidas por medio de una simple parametrización del hamiltoniano modelo solo de valencia elegido con respecto a datos de referencia relativistas de AE. La descripción ECP escalar relativista puede hacer uso de toda la maquinaria sin cambio de la química cuántica no-relativista cuando los efectos espín-órbita pueden ser ignorados, sin embargo logrando resultados comparables a aquellos cálculos de mayor costo, escalar relativista de AE. Los efectos SO pueden ser tomados en cuenta en una descripción ECP usando varias estrategias, por ejemplo, un tratamiento perturbativo subsecuentes a los cálculos escalares relativistas, esto es, como el último paso del cálculo, o para su rigurosa inclusión variacional desde el comienzo de los cálculos. Que los ECPs se vuelven un caballo de batalla de la química cuántica relativista no es sorprendente, esto se debe que los resultados obtenidos en la mayoría de las investigaciones de problemas químicos por los modernos esquemas ECP son tan precisos como aquellos obtenidos de los más costosos, y también aproximados cálculos relativistas AE, por lo que producen más resultados que ningún otro método relativista.

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

Algunas aproximaciones deben de ser hechas para lograr un esquema práctico computacionalmente de

los cálculos de Orbitales de Valencia. Primero se deben de separar los sistemas en electrones de valencia y los de carozo. Segundo, se debe suponer que los carozos atómicos están inertes y se mantienen sin cambio cuando van de un sistema a otro. Tercero, para eliminar los electrones de carozo y posiblemente también los orbitales internos de los cálculos se debe reemplazar su contribución en un hamiltoniano de AE a los electrones de valencia por un potencial efectivo de carozo modelando el potencial HF no local real. Y cuarto, los método ECP casi siempre asumen que los carozos atómicos no interaccionan con los carozos de otros átomos excepto por su repulsión coulombiana.

Base de Yang & Dolg (2005)

Orbital de cristal (sinónimo banda orbital), es la función de un electrón extendida a través de un cristal. Típicamente una combinación lineal de orbitales de Bloch:

$$\Psi_j = \sum_{\mu} a_{j\mu} \phi_{\mu}.$$

Los orbitales de Bloch incorporan la simetría de translación aplicando condiciones a la frontera

$$\phi_{\mu}(\vec{r}) = \sum_n \exp ikr \chi_{\mu}(\vec{r})$$

donde $\chi_{\mu}(\vec{r})$ es el n-ésimo orbital atómico definido el vector de translación \vec{r} . Los diferentes valores adoptados por el vector de onda \vec{k} determinan la simetría y las propiedades nodales del orbital de cristal.

Gracias a los recientes logros en la descripción y predicción las propiedades de bulto de los materiales, los cálculos de las estructuras electrónicas se han vuelto más importantes tanto en química como en física de materia condensada para diseñar y preparar materiales con propiedades controladas. El acceso a códigos complicados y poder de cómputo ha hecho posible experimentos computacionales *ab initio*. Estos cálculos de primeros principios fueron hechos comúnmente usando bases de ondas planas junto con Pseudopotenciales y teoría del funcional de la densidad en física del estado sólido. Los métodos de Orbitales de Cristales ganó atención en el cálculo de sólidos desde la implementación de la combinación lineal de orbitales atómicos Hartree-Fock (LCAO) en el programa CRYSTAL para el tratamiento de sistemas periódicos. Los métodos de ECP han sido aplicados a los lantánidos principalmente para eliminar la capa abierta 4f y los principales problemas relacionados a esta. Sin embargo, los conjuntos de valencia generados para pseudopotenciales consistentes con la energía de los lantánidos para aplicaciones moleculares no pueden ser transferidos directamente a componentes periódicos sin modificación. La razón es que, frecuentemente, los conjunto de bases atómicas con funciones difusas dan como resultado un traslape entre funciones de Bloch que construyen los orbitales de cristal y así no solo dan como resultado un desperdicio de recursos computacionales sino que además pueden causar problemas con dependencia cuasilineal debido a las limitaciones numéricas.

Yang & Dolg (2005) optimizaron un conjunto de bases Gaussianas a la energía HF para toda la serie de los iones de lantánidos trivalentes (desde lantano hasta lutecio), además las derivaron y adaptaron para cálculos de Orbitales de Cristal usando los pseudopotenciales de Stuttgart-Koel de consistencia energética.

3.1.3. Métodos Post Hartree-Fock

Los cálculos confiables de las energías electrónicas de moléculas requieren un tratamiento preciso de los efectos de muchas partículas (correlación electrónica). El día de hoy, los químicos tienen una amplia diversidad de técnicas con diferentes costos y precisiones a su disposición, la cual no solo es usada para los cálculos de las energías absolutas sino también relativas y otras propiedades de las moléculas (Grimme, 2003).

En el presente trabajo, la energía de correlación fue tratada con tres diferentes métodos: teoría de perturbación de varios cuerpos de Møller-Plesset (MP2), el método empírico original de los componentes de espín escalados (SCS) y la teoría del funcional de la densidad; los cuales son brevemente explicados a continuación.

MP2

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

MP2 es un método basado en la teoría de perturbación, su finalidad es dar un tratamiento a sistemas de n electrones en el cual la solución Hartree-Fock aparece como la aproximación de orden cero. Esto se muestra desarrollando la corrección a primer orden y observando que para la energía y la densidad de carga es cero. La expresión para la corrección a segundo orden para la energía se simplifica de gran manera gracias a las propiedades especiales de la solución de orden cero (Møller & Plesset, 1934). La corrección a segundo orden de la energía es

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=j+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{|\langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle - \langle ab|r_{12}^{-1}|ji\rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}. \quad (3.9)$$

La energía de correlación puede ser rigurosamente separada en dos contribuciones de pares de electrones con el mismo espín (ss) y con espín opuesto (op), los cuales son tratados de la misma manera en el método tradicional MP y agregan una energía de correlación total

$$E_c = E_c^{ss} + E_c^{op} = E_0^{(2)}, \quad (3.10)$$

donde

$$E_c^{ss} = \frac{1}{2} \sum_{ij} e_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{\bar{i}\bar{j}} e_{\bar{i}\bar{j}}, \quad (3.11)$$

$$E_c^{os} = \sum_{i\bar{j}} e_{i\bar{j}}. \quad (3.12)$$

Aquí los electrones con espín β son identificados con una barra sobre el índice. Los valores e_{ij} son definidos como

$$e_{ij} = \sum_{ab} (T_{ij}^{ab} - T_{ij}^{ba})(ia|jb) \quad (3.13)$$

y de una manera equivalente se definen $e_{\bar{i}\bar{j}}$ y $e_{i\bar{j}}$. En el sistema de trabajo de la teoría de perturbaciones Møller-Plesset T , en la ecuación (3.13), es la amplitud de la función de onda corregida a primer orden, donde ϵ representa la energía del orbital canónico HF

$$T_{ij}^{ab} = \frac{(ia|jb)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (3.14)$$

donde tanto en (3.13) como en (3.14) se usó la notación de Mulliken

$$(ia|jb) = \langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle. \quad (3.15)$$

Entonces, utilizando (3.13) y sus equivalentes para $e_{\bar{i}\bar{j}}$ y $e_{i\bar{j}}$ en (3.10) y se sustituye (3.13) y (3.14) se recupera la ecuación (3.9).

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

SCS-MP2

El método de los componentes escalados del espín (SCS, por sus siglas en inglés) conserva las características deseables del tradicional MP2 (consistencia de tamaño, invariante ante rotaciones orbitales, simplicidad computacional) para tratar la correlación electrónica, mientras mejora su precisión general a un nivel en el que es competitivo a los DFT contemporáneos. Los métodos SCS se establecieron como métodos robustos de estructura electrónica en química cuántica desde su desarrollo hace más de diez

años. Por ejemplo, SCS-MP2 es rutinariamente usado para problemas de los estados bases cuando se sabe que los métodos DFT fallan.

DFT

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) proporcionó una base para el desarrollo de estrategias computacionales para obtener información acerca de las energías, las estructuras y las propiedades de las moléculas a un costo computacional mucho menor que las técnicas de función de onda (WFT) (Geerlings *et al.*, 2003). La forma funcional necesaria para describir el intercambio y correlación no puede ser derivada de primeros principios, por lo que DFT no es un método *ab initio* puro, sin embargo, puede lograr la precisión de estos métodos y puede ser usado en sistemas mucho más grandes (Berendsen, 2007).

Los métodos DFT están basados en los famosos teoremas de Hohenberg & Khon (1964) y la idea básica es que la densidad de carga electrónica, $\rho(\vec{r})$, en cada punto \vec{r} determina el estado base exacto de la función de onda y la energía de un sistema de electrones.

Los funcionales actualmente usados no tiene una corrección a la auto interacción, debido a esto, los funcionales usualmente disponibles dan curvas $U(R)$ muy incorrectas a grandes distancias internucleares para iones radicales simétricos y sobrestiman la interacción intermolecular en algunos complejos de transferencia de carga (Levine, 2001). Si se conoce la densidad electrónica del estado fundamentas $\rho_0(\vec{r})$, el teorema de Hohenberg-Kohn dice que es posible calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 sin necesidad de obtener la función de onda molecular. El teorema de Hohenberg-Khon no dice cómo calcular E_0 a partir de ρ_0 , ni tampoco cómo obtener ρ_0 sin obtener primeramente la función de onda. Khon y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 . Este método es capaz, en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Khon-Sham contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación da lugar a resultados aproximados.

El teorema variacional de Hohenberg-Kohn dice que se puede obtener la energía del estado fundamental variando ρ_0 de forma que minimice el funcional $E(\rho)$. La falta de un procedimiento sistemático para mejorar E_{ci} y, por lo tanto, para mejorar las propiedades moleculares calculadas, es el principal inconveniente del método.

3.2. Medio Polarizable Continuo

La física de la interacción electrostática soluto-solvente es simple. La distribución de carga ρ_M del soluto, dentro de la cavidad, polariza el dieléctrico continuo, el cual a su vez polariza la distribución de

carga del soluto. Esta definición de la interacción corresponde a un proceso autoconsistente, el cual es numéricamente resuelto siguiendo un proceso iterativo. Es importante remarcar que el correspondiente potencial de interacción es el que se pondrá en el hamiltoniano modelo 3.3 (Tomasi *et al.*, 2005).

La evolución del método de superficie de carga aparente (ASC, por sus siglas en inglés) del PCM más viejo al presente no es solo un simple código, sino un conjunto de códigos, todos basados en la misma filosofía y compartiendo muchas características, algunos especializados para propósitos específicos, otros de uso general, pero con diferencias que no merecen mención (Tomasi *et al.*, 2005).

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

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

El procedimiento predeterminado calcula los efectos del solvente en la densidad SCF y entonces aplica teoría de perturbación MP2, mientras los cálculos de la interacción externa los efectos del solvente autoconsistentemente con respecto a la densidad MP2.

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

En 1920, Max Born, publicó un trabajo sobre la energía de libre de solvatación de un ion, ΔG_S^{ion} . Él presentó la idea de aproximar al solvente alrededor de un ion como un continuo dieléctrico. Definiendo una frontera esférica entre el ion y el continuo mediante un radio efectivo del ion, R^{ion} , él obtuvo el resultado simple

$$\Delta G_S^{ion} = -\frac{\epsilon_S - 1}{\epsilon_S} \frac{Q^{ion^2}}{2R^{ion}}.$$

Aquí, se usa la convención de referirse al solvente por un subíndice y al soluto por un superíndice;

entonces ϵ_S es la constante dieléctrica del solvente y Q^{ion} es la carga total del ion. Born, seguramente, estaba consiente de que esta es una aproximación cruda, pero su fórmula da un entendimiento cualitativo de los valores de las energías de solvatación observados experimentalmente. Después la idea fue tomada por Kirkwood y Onsager, quienes extendieron la descripción de la solvatación por un medio continuo dieléctrico tomando en cuenta los momentos dipolares eléctrico. Kirkwood derivó la fórmula general:

$$\Delta G_S^{ion} = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\infty} f_l(\epsilon_l) \frac{M_l^{X^2}}{R^{X^{2l-1}}}$$

con

$$f_l(\epsilon_S) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + x_l}$$

y

$$x_l = \frac{l-1}{l}.$$

Siendo el primer término el de la fórmula de Born y el segundo el modelo de Onsager de la energía de solvatación de una molécula dipolar

$$\Delta G_S^X = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_S - 1}{\epsilon_S + \frac{1}{2}} \frac{\mu^{X^2}}{R^{X^3}}.$$

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

Después de asignar radios, la unión de las correspondientes esferas centradas en los átomos es considerada como el interior de la molécula. Tal región tienen forma de grietas y cúspides, las cuales son fatales para la descripción de un dieléctrico continuo, ya que el campo eléctrico enfrente de una cúspide dieléctrica se vuelve infinito y las condiciones a la frontera ya no se pueden resolver.

3.3. Algoritmos genéticos

La construcción de computadoras más rápidas y económicas durante las últimas décadas ha permitido que técnicas novedosas, las cuales demandan mucho de las computadoras, se vuelvan una alternativa realizable. Una de las áreas más prometedoras para llevar a cabo un rápido crecimiento es la computación evolutiva, particularmente los llamados algoritmos genéticos (AG) (Kuri, 1999).

Un AG es un procedimiento computacional el cual intenta caracterizar lo esencial de un sistema simulando parcialmente el proceso de selección natural, con la intención de resolver problemas de optimización.

La caracterización de un sistema depende en gran medida del modelo adoptado. Mucho del arte de la computación evolutiva en general y en los algoritmos genéticos en particular depende de la habilidad de reflejar en el modelo la naturaleza verdadera del sistema.

Los AG se implementan como una simulación por computadora en la que una población, donde cada individuo es un conjunto de valores que representa un candidato a solución, evoluciona de tal manera que cada generación contiene individuos con mayor probabilidad de ser la mejor solución. La evolución sucede por generaciones y comúnmente inicia a partir de una población de individuos generados aleatoriamente.

Cada generación es una iteración de AG y en ella se evalúa la aptitud de cada individuo, se selecciona un conjunto y se modifica aplicándole operadores genéticos para formar la población de la siguiente generación. Son tres los mecanismos básicos (operadores genéticos) que normalmente son considerados el origen del poder de los AG: la selección, la reproducción y la mutación ¹.

3.3.1. Selección

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

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

La selección también puede ser determinista, es decir, los descendientes son seleccionados de alguna forma específica. En el presente trabajo la selección fue determinista y elitista: solo los $n/4$ individuos más aptos, con un valor en la función de aptitud menor y donde n es el tamaño inicial de la población, tienen la oportunidad de reproducirse.

3.3.2. Reproducción

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

Una vez que se hizo la selección de la población se decidió hacer parejas de individuos ordenados según su aptitud con la intención de reproducirlos. Cada pareja genera 2 nuevos individuos. Cada uno de los individuos está formado por un conjunto de genes. Cada gen representa una posición de una molécula de agua, por lo tanto el máximo número de genes que se utilizan en este trabajo es 9, pues se está interesado

¹Para explicación más extensa de AG ver Kuri (1999).

en investigar la hidratación con 9 moléculas de agua en la primera capa de hidratación y ninguna en la segunda u 8 en la primera y una en la segunda. Dos individuos pudieran ser

$$\begin{bmatrix} \vec{r}_{1,1} & \vec{r}_{2,1} & \vec{r}_{3,1} & \vec{r}_{4,1} & \vec{r}_{5,1} & \vec{r}_{6,1} & \vec{r}_{7,1} & \vec{r}_{8,1} & \vec{r}_{9,1} \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

y

$$\begin{bmatrix} \vec{r}_{1,2} & \vec{r}_{2,2} & \vec{r}_{3,2} & \vec{r}_{4,2} & \vec{r}_{5,2} & \vec{r}_{6,2} & \vec{r}_{7,2} & \vec{r}_{8,2} & \vec{r}_{9,2} \end{bmatrix}. \quad (3.17)$$

La combinación de genes en la reproducción se determina de manera aleatoria, por ejemplo un papá pudiera ser (3.16) y los genes que hereda al hijo ser los elementos de valor 1 en un vector, P , generado aleatoriamente, por ejemplo

$$P = [100101100]; \quad (3.18)$$

y la mamá pudiera ser (3.17) y sus genes heredados serán los correspondientes a los elementos con valor 1 en un vector M complemento de P

$$M = [011010011], \quad (3.19)$$

entonces, un hijo sería

$$\begin{bmatrix} \vec{r}_{1,1} & \vec{r}_{2,2} & \vec{r}_{3,2} & \vec{r}_{4,1} & \vec{r}_{5,2} & \vec{r}_{6,1} & \vec{r}_{7,1} & \vec{r}_{8,2} & \vec{r}_{9,2} \end{bmatrix},$$

y su mellizo sería la combinación de los genes de (3.17) a los que les corresponden un 1 en los elementos de (3.18) y los genes de (3.16) correspondientes a los elementos con valor 1 en (3.19)

$$\begin{bmatrix} \vec{r}_{1,2} & \vec{r}_{2,1} & \vec{r}_{3,1} & \vec{r}_{4,2} & \vec{r}_{5,1} & \vec{r}_{6,2} & \vec{r}_{7,2} & \vec{r}_{8,1} & \vec{r}_{9,1} \end{bmatrix}.$$

En las estrategias Vasconcelos y Nietzsche (Kuri, 1999) la selección de parejas de progenitores en la reproducción es determinista. En el presente trabajo la selección es elitista: solo los $n/4$ individuos más aptos, donde $n = 48$ es el tamaño de la población inicial, tienen la posibilidad de reproducirse, y las parejas de individuos progenitores son hechas de una manera determinista, es decir, la elección de (3.16) y (3.17) se hizo dependiendo de la aptitud de cada individuo. Aquí se usó la estrategia Vasconcelos, es decir, el mejor individuo se cruza con el peor de los individuos, el segundo mejor con el segundo peor individuo, etc. Hasta este momento el tamaño de la población es de $n/2$.

3.3.3. Mutación

Los individuos de la nueva población son resultado de la recombinación genética. Se espera que los nuevos individuos tengan una mejor aptitud, pero los genes posibles no cambian. Para modificar esto, después del proceso de reproducción se les permite la posibilidad de una pequeña modificación en los

genes de cada uno de los $n/2$ individuos, generando otros $n/2$ individuos con algunos genes diferentes a los contenidos en los primeros $n/2$ posibles soluciones existentes después de la reproducción.

En el presente trabajo las mutaciones corresponden a desplazamientos de las moléculas de agua rígidas y deformaciones de las moléculas. Se les permite un desplazamiento hasta de 0.03464 Å en cada una de las direcciones y una deformación de las moléculas debido a desplazamientos de los átomos de hidrógeno hasta de 0.001732 Å en cada una coordenadas de cada hidrógeno. A todas las moléculas y átomos de hidrógeno se les permite mutar.

3.3.4. Evaluación de la aptitud

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

3.3.5. Validación del AG

Aquí debo de agregar el cómo.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Información Geométrica

Es muy bien aceptado que el número de coordinación (NC) de los lantánidos trivalentes cambia a lo largo del periodo 4f, teniendo un NC=9 para los primeros Ln(III), mientras un equilibrio es establecido entre NC=8 y NC=9 en los elementos de la mitad de la serie, los últimos tienen un NC=8. Teniendo lo anterior en cuenta dos gráficas de las distancias promedios teóricas de los lantánidos a los oxígenos, en sistemas con coordinación 8 y 9, así como de los datos experimentales son mostradas en las figuras 4.1 y 4.2, en donde los lantánidos de la mitad de la serie son repetidos en las dos gráficas, Eu-Tb, y en la tabla 4.1 los valores son presentados.

Los resultados fueron obtenidos con diferentes pseudopotenciales, diferentes bases para el mismo pseudopotencial y a diferentes niveles de cálculo y utilizando teoría de perturbaciones Møller-Plesset y la corrección SCS (Grimme, 2003). Los cálculos con diferentes pseudopotenciales son identificados con diferentes figuritas, ♣ corresponde a la utilización del pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989) y ♠ corresponde al pseudopotencial corto (Cao & Dolg, 2001). Las bases son representadas por números, del 1 al 3, 1 corresponde a la base corregida de Dolg *et al.* (1993), 2 la base extendida de Yang & Dolg (2005) y 3 corresponde a la base segmentada de Cao & Dolg (2002). El número 4 representa cálculos utilizando la corrección de Grimme (2003) al método MP2 además de agragar los efectos de bulto. Finalmente a los datos experimentales se les identifica con el número 5.

La figura 4.1 corresponde a las distancias promedio oxígeno-lantánido, para sistemas con número de coordinación nueve. Los resultados obtenidos a nivel MP2 utilizando el pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989) y su base corregida (Dolg *et al.*, 1993) reproducen la tendencia, triángulos negros en la gráfica, pero la distancia es mayor a la experimental, cruces rojas. Por ejemplo, para el lantano se obtiene una

distancia de 2.6196 Å, mientras que el valor experimental reportado es 2.600 Å. En cambio, utilizando la base extendida (Yang & Dolg, 2005) y el mismo pseudopotencial, triángulo verde, la distancia es menor a la experimental, para el caso del lantano e intermedia entre la experimental y la teórica utilizando la base corregida para los lantánidos Eu-Tb. Si se cambia de pseudopotencial, al pseudopotencial corto (Cao & Dolg, 2001) y utilizando su base segmentada (Cao & Dolg, 2002), círculo rojo, la distancia promedio teórica del lantano a los oxígenos es la más pequeña, 2.5798 Å. Si se utiliza el pseudopotencial largo y su base corregida, pero agregando los efectos de bulto, debidos a las capas de hidratación mayores, utilizando un modelo de medio polarizable continuo (PCM, por sus siglas en inglés) la distancia no es tan pequeña como la obtenida con el pseudopotencial corto de Cao & Dolg (2001) ni tampoco tan grande como cuando no se considera los efectos de bulto utilizando la misma base y pseudopotencial, para el lantano se obtiene una distancia de 2.5926 Å. Se observa que es el resultado con la segunda diferencia más pequeña respecto al valor experimental, solo mayor a los resultados MP2♣,² utilizando el pseudopotencial largo y la base extendida. Se observa que la diferencia entre las distancias teóricas a nivel MP2♣,¹ y las experimentales va aumentando a lo largo de la serie.

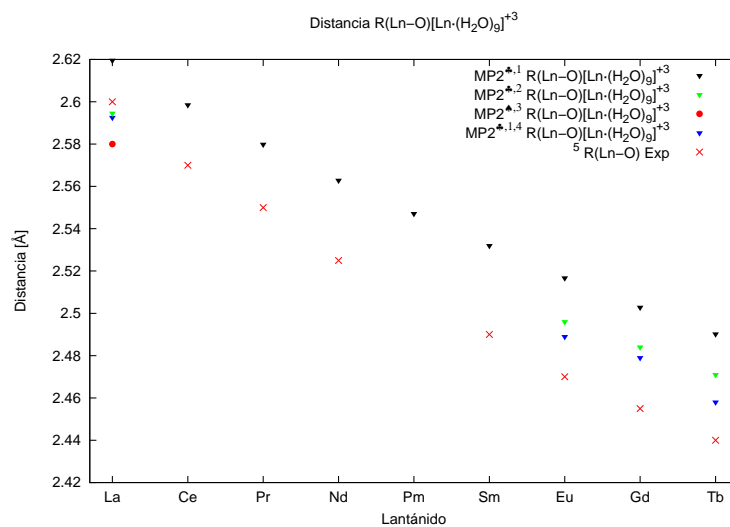


Figura 4.1: Gráfica de la variación de la distancia promedio lantánido oxígeno a través de la serie 4f con número de coordinación igual a nueve. ♣Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). ♠Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993), ²utilizando la base de Yang & Dolg (2005), ³utilizando la base de Cao & Dolg (2002), ⁴nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi *et al.*, 2005), ⁵datos experimentales reportados por D'Angelo & Spezia (2012).

La figura 4.2 corresponde a las distancias promedio oxígeno-lantánido, para sistemas con número de coordinación ocho. Los resultados obtenidos a nivel MP2 utilizando el pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989) y su base corregida (Dolg *et al.*, 1993) reproducen la tendencia, triángulos negros en la gráfica, pero la distancia es mayor a la experimental, cruces rojas. Por ejemplo, para el europio se obtiene una

distancia de 2.4756 Å, mientras que el valor experimental reportado es 2.455 Å. En cambio, utilizando la base extendida (Yang & Dolg, 2005) y el mismo pseudopotencial, triángulo verde, la distancia es menor a la experimental, para el caso del gadolinio, e intermedia entre la experimental y la teórica utilizando la base corregida para los lantánidos Ho-Lu. Si se cambia de pseudopotencial, al pseudopotencial corto (Cao & Dolg, 2001) y utilizando su base segmentada (Cao & Dolg, 2002), círculo rojo, la distancia promedio teórica del lutecio a los oxígenos es la más pequeña, 2.3252 Å, mientras que la distancia experiemiental es de 2.345 Å. Si se utiliza el pseudopotencial largo y su base corregida, pero agregando los efectos de bulto, debidos a las capas de hidratación mayores, utilizando un modelo de medio polarizable continuo la distancia es la más cercana al dato experimental para el lutecio, se obtiene una distancia de 2.3489 Å. Se observa el mismo comportamiento en las diferencias entre las distancias teóricas a nivel MP2^{♣,1} y las experimentales a las observadas en la figura 4.1, la diferencia va aumentando a lo largo de la serie de los lantánidos. En las figuras 4.1 y 4.2 se observa la contracción de los lantánidos, cuya reproducción

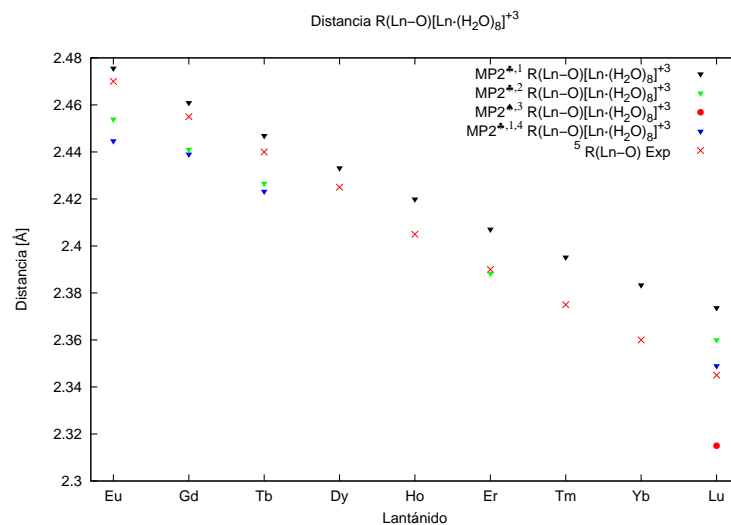


Figura 4.2: Gráfica de la variación de la distancia promedio lantánido oxígeno a través de la serie 4f con número de coordinación igual a ocho. [♣]Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). [♠]Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993), ²utilizando la base de Yang & Dolg (2005), ³utilizando la base de Cao & Dolg (2002), ⁴nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi *et al.*, 2005), ⁵datos reportados por D'Angelo & Spezia (2012).

teórica ya se reportó (Ciupka *et al.*, 2010; D'Angelo & Spezia, 2012; Kuta & Clark, 2010). Además se observa que las distancias promedios obtenidas a partir del pseudopotencial largo, la base carregida y el medio polarizable continuo son menores a las obtenidas con el mismo pseudopotencial pero usando la base extendida. Éstas, a su vez, son menores a las obtenidas con el pseudopotencial largo y su base corregida a nivel MP2, las cuales siempre fueron mayores a las reportadas en los experimentos y las distancias teóricas mayores. Las distancias más pequeñas se obtuvieron con el pseudopotencial corto y

siempre fueron menores a las reportadas experimentalmente.

Tabla 4.1: Distancias promedio de los lantánidos a los oxígenos, en Ångström.

Ion	HF♣, ¹	MP2♣, ¹	MP2♣, ²	MP2♣, ³	MP2♣, ^{1,4}	EXAFS ⁵
La ³⁺	2.6628(9+0)	2.6196(9+0)	2.5945(9+0)	2.5798(9+0)	2.5926(9+0)	2.600(9.1)
Gd ³⁺	2.5442(9+0)	2.5028(9+0)	2.4837(9+0)	x.xxxx(9+0)	2.4785(9+0)	2.455(9.0)
	2.4952(8+1)	2.4609(8+1)	2.4406(8+1)	x.xxxx(8+1)	2.4389(8+1)	2.455(9.0)
Lu ³⁺	2.4057(8+1)	2.3737(8+1)	2.3595(8+1)	2.3252*(8+1)	2.3489(8+1)	2.345(8.2)

♣Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). ♠Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹ Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993). ² Utilizando la base de Yang & Dolg (2005). ³ Utilizando la base de Cao & Dolg (2002). ⁴ Nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi *et al.*, 2005). ⁵ Datos experimentales (D'Angelo & Spezia, 2012).

En la tabla 4.1 se observan los datos teóricos de las distancias promedios oxígeno-lantánido, presentados en las figuras 4.1 y 4.2. A partir de sus valores se obtiene, para el lantano, que las distancias con menor diferencia a los experimentales son aquellos que utilizan el pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989) y tanto las bases extendidas (Yang & Dolg, 2005) a nivel MP2♣,² como las bases corregidas (Dolg *et al.*, 1993) con el medio polarizable continuo a un nivel de cálculo SCS-MP2♣,^{1,4}. Los dos resultados difieren en la tercera decimal, 0.212 % y 0.285 %, respectivamente, del dato experimental. Lo mismo ocurre para el gadolinio, en el sistema con coordinación nueve, pero ahora la menor diferencia es obtenida con el medio polarizable, 0.957 % del dato experimental y 1.169 % utilizando la base extendida. En cambio, para el sistema de coordinación ocho, la menor diferencia se obtiene con el pseudopotencial largo y su base corregida a nivel MP2 sin tomar en cuenta ni los efectos de bulto ni la corrección SCS, teniendo un diferencia del 0.240 % del dato experimental y seguida por el cálculo con la base extendida con una diferencia del 0.587 %. Para el lutecio se repiten los resultados obtenidos para gadolinio con nueve aguas, el mejor resultados, con menor diferencia al dato experiemtnal es el cálculo MP2♣,^{1,4} con una diferencia de 0.166 % y seguida de la obtenida con el cálculo MP2♣,² con una diferencia del 0.618 %.

La tabla 4.2 presenta los efectos en las distancias promedio de los lantánido a los oxígenos que tiene hacer cálculos tomando en cuenta los efectos del disolvente, hacer cálculos de más alto nivel, respecto al cálculo MP2, y la combinación de ambos, utilizando dos bases diferentes para los lantánidos. Se observa que el nivel de cálculo SCS tiene un efecto de alargar las distancias respecto a las distancias obtenidas al nivel MP2, mientras que el efecto del disolvente es de comprimir al sistema obteniendo distancias más cortas a las obtenidas sin PCM.

Tabla 4.2: Distancias promedio del lantano a los oxígeno con dos bases diferentes.

Ln(base) $n+m$	MP2	SCS	MP2/PCM	SCS/PCM	Exp.
La(Yang) 9+0	2.5945	2.6097	2.5571	2.5693	2.600
La(Stoll)9+0	2.6196	2.6219	2.5791	2.5926	2.600
La(Stoll)8+1	2.5844		2.5612	2.5686	2.600
Gd(Stoll)9+0	2.5028		2.4678	2.4785	2.455
Gd(Stoll)8+1	2.4609		2.4315	2.4389	2.455
Lu(Stoll)8+1	2.3737	2.3736	2.3337	2.3489	2.345
Lu(Stoll)7+2	2.3327	2.3423	2.3206	2.3243	2.345

4.2. Número de coordinación de la primera capa de hidratación

Para responder a la pregunta del número de coordinación de la primera capa de hidratación se usa la metodología seguida por Ciupka *et al.* (2010), la cual se basa en la energía de transición como criterio de preferencia y también se consideró la estabilidad a partir de la energía libre de hidratación ya que así se toma en cuenta la contribución entrópica. La reacción es una transferencia hipotética de una molécula de agua de la segunda esfera de hidratación a la primera.

Las tablas 4.3 y 4.4 presentan las diferencias de las energías del sistema a diferentes niveles de cálculo y las energías libres de las configuraciones optimizadas a nivel MP2/AUG-cc-pVDZ en fase gas (tabla 4.3) y SCS/AUG-cc-pVDZ/PCM modelando los efectos del disolvente con un medio polarizable dieléctrico, D-PCM (tabla 4.4), para los sistemas $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{n+m}]^{3+}$, con $n = 9, 8, 7$ y $m + n = 9$. Las diferencias se tomaron $\text{Ln}_{n_1 \rightarrow n_2}^{3+} = U([\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{n_2+m_2}]^{3+}) - U([\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{n_1+m_1}]^{3+})$, los cálculos de las diferencias de las energías libres se calcularon de la misma manera. Diferencias negativas en las energías libres quieren decir que el sistema con $n = n_2$ es más estable que el sistema con $n = n_1$.

En la tabla 4.3 se observa que cuando no se usa un PCM el sistema $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{8+1}]^{3+}$, es más estable que el sistema $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{9+0}]^{3+}$, al presentar una diferencia positiva en las energías libres, contrario a lo que se encuentra en los experimentos. Para lutecio se tiene que su configuración estable es $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_{8+1}]^{3+}$, la misma encontrada en los experimentos. En el caso de gadolinio se tiene una estabilidad marcada del sistema $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_{8+1}]^{3+}$, mientras que los datos experimentales confirman una mezcla de los sistemas con $n = 9$ y $n = 8$. Cuando se agregan los efectos del disolvente la estabilidad de lantano corresponde a la experimental, la del gadolinio cambia prediciendo una número de coordinación de $n = 9$ y para lutecio la diferencias entre $n = 9$ y $n = 8$ se reduce.

En la tabla 4.4 se presentan las diferencias de las energías pero de configuración optimizada considerando los efectos del disolvente, en la primera parte se presentan las diferencias de las energías sin considerar

Tabla 4.3: Estabilidades energéticas (kJ/mol) de las configuración para determinar el número de coordinación. Las energías son calculadas en las geometrías optimizadas MP2/AUG-cc-pVDZ en fase gas.

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

el PCM y en la segunda considerándolo. En los cálculos sin PCM se observa que $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{9+0}]^{3+}$ es más estable en concordancia con la evidencia experimental, de nuevo una estabilidad marcada para gadolinio y una pequeña preferencia de $n = 8$ sobre $n = 7$ para lutecio. Cuando los cálculos se hacen tomando en cuenta los efectos del disolvente los resultados son la preferencia de $n = 9$ sobre $n = 8$ para lantano, una diferencia energética pequeña para gadolinio, y una preferencia $n = 8$ sobre $n = 9$ y $n = 7$ para lutecio.

Tabla 4.4: Estabilidad energética (kJ/mol) de las configuraciones para determinar número coordinación. Las energías son calculadas en las geometrías optimizadas a nivel SCS/AUG-cc-pVDZ/PCM.

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

La optimización de las configuraciones tomando en cuenta los efectos del bulto tanto para el sistema $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{n+m}]^{3+}$ como para el nonúmero de agua a un mismo nivel de cálculo nos permite hacer predicciones las energías libres de hidratación y compararlas con los datos experimentales. La tabla 4.2 muestra las energías de hidratación de las configuraciones optimizadas a nivel SCS/AUG-cc-pVDZ/PCM para diferentes valores de n y dos de los datos experimentales reportados y usados como referencia en los artículos de Ciupka *et al.* y Kutta y Clark. Se observa que en el peor de los casos se tiene un error del 3 % del valor experimental.

Tabla 4.5: Energías libres de hidratación

Ln	ΔG_H	ΔG_H^{exp}	ΔG_H^{exp}	e %
La(9+0)	3152.1081	3145	3060.7	2.99
La(8+1)	3129.0578			2.23
Gd(9+0)	3353.2807	3375	3291.7	1.87
Gd(8+1)	3354.5725			1.91
Lu(9+0)	3520.4253	3515	3487.7	0.94
Lu(8+1)	3530.7829			1.23
Lu(7+2)	3507.8387			0.58

Capítulo 5

Conclusión

En este trabajo se calculó las estructuras moleculares, las energías de amarre, las energías de hidratación y las energías libres de hidratación para $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{n+m}]^{3+}$ con $n = 7, 8, 9$, para la serie de los lantánidos. Los cálculos se hicieron utilizando los pseudopotenciales que contienen a los electrones de la capa 4f y los efectos relativistas son considerados mediante, el nivel de teoría fue SCS-MP2 y se modeló con un medio polarizable continuo dieléctrico. Los resultados obtenidos pueden considerarse cuantitativamente correctos ya que los números de coordinación de la primera capa de hidratación son las observadas en los experimentos y las energías libres de hidratación están son cercanas a las experimentales (un 3% de error en el peor de los casos). Se encontró que las distancias promedios de los lantánidos a los átomos de oxígeno son mayores a las experimentales si los efectos del disolvente no son agregados, a un nivel MP2, además si el nivel de cálculo es SCS-MP2 las distancias dan aún mayor. Si se agrega el efecto del disolvente, mediante un medio dieléctrico continuo y polarizable, las distancias promedios son menores a las experimentales, a un nivel de cálculo MP2. Por lo anterior se concluye que para encontrar geometrías en acuerdo con los datos experimentales de una manera autoconsciente, con el mismo nivel de cálculo y hamiltoniano se logren tanto las distancias como los números de coordinación experimentales, es necesario hacer los cálculos a nivel SCS-MP2 y modelando los efectos del disolvente mediante el medio dieléctrico continuo y polarizable. También se encontró que al agregar los efectos del disolventes, tanto en las geometrías optimizadas en fase gas como aquellas optimizadas tomando en cuenta los efectos de bulo al agregar el medio polarizable para ver cual es la energía del sistema en esa configuración, sin volver a hacer la optimización, las diferencias en las energías de los sistemas con diferentes números de coordinación dan diferencias energéticas esperadas, aunque no ocurre lo mismo para las diferencias de las energías libres, a menos que la geometría sea la optimizada con el medio polarizable. Por último se encontró que no es necesario utilizar los pseudopotenciales conrtos, es decir, aquellos que toman en cuenta

los efectos de los electrones de la capa 4f de manera explícita pues las distancias obtenidas no son las correctas. Lo mismo ocurre si se utiliza la base extendida y los efectos del disolvente sin importar si el nivel de cálculo es MP2 o SCS-MP2.

Bibliografía

- ALEXANDROVA, A. N. & BOLDYREV, A. I. (2005). *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 566.
- ASIMOV, I. (2010). *Breve Historia de la Química*, cap. 8. México: Alinza editorial, tercera ed., pp. 168–169.
- BADYAL, Y. S., SABOUNGI, M. L., SHASTRI, D. L., HAEFFNER, D. R. & SOPER, A. K. (2000). *J. Chem. Phys.* **112**, 9206.
- BERENDSEN, H. J. C. (2007). *Simulating the Physical World: Hierarchical Modeling from Quantum to Fluid Dynamics*. Reino Unido: Cambridge University, primera ed.
- BÜNZLI, G. (2006). *Acc. Chem. Res.* **39**, 53.
- CAO, X. & DOLG, M. (2001). *J. Chem. Phys.* **115**, 7348.
- CAO, X. & DOLG, M. (2002). *J. Molec. Struct. (Theomchem)* **581**, 139.
- CIUPKA, J., CAO-DOLG, X., WIEBKE, J. & DOLG, M. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13215.
- CLOUGH, S. A., BEERS, Y., KLEIN, G. P. & ROTHMAN, L. S. (1973). *J. Chem. Phys.* **59**, 2254.
- CUNDARI, T. R. & STEVENS, W. J. (1993). *J. Chem. Phys.* **98**, 5555.
- D'ANGELO, P. & SPEZIA, R. (2012). *Chem. Eur. J.* **18**, 11162.
- D'ANGELO, P., ZITOLO, A., MIGLIORATI, V., CHILLEMI, G., DUVAIL, M., VITORGE, P., ABADIE, S. & SPEZIA, R. (2011). *Inorg. Chem.* **50**, 4572.
- DOLG, M. & CAO, X. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 403.
- DOLG, M., STOLL, H. & PREUSS, H. (1993). *Theor. Chim. Acta* **85**, 441.
- DOLG, M., STOLL, H., SAVIN, A. & PREUSS, H. (1989). *Theor. Chim. Acta* **75**, 173.
- GEERLINGS, P., F. PROFT, D. & LANGENAEKER, W. (2003). *Chem. Rev.* **103**, 1793.

- GRIMME, S. (2003). *J. Chem. Phys.* **118**, 9095.
- GRIMME, S., GOERIGK, L. & FINK, R. F. (2012). *WIREs Comput Mol Sci* **2**, 886.
- HELM, L. & MERBACH, E. (2005). *Chem. Rev.* **105**, 1923.
- HERNÁNDEZ-COBOS, J., SAINT-MARTIN, H., MACKIE, A. D., VEGA, L. F. & ORTEGA-BLAKE, I. (2005). *J. Chem. Phys.* **123**, 044506.
- HOHENBERG, P. & KHON, W. (1964). *Phys. Rev. B* **136**, 864.
- HUHEEY, J. E. (1981). *Química Orgánica*, cap. 16. México: Harla, segunda ed., pp. 730–738.
- JESKE, G., LAUKE, H., MAUERMANN, H., SCHUMANN, H. & MARKS, T. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8111.
- KURI, A. (1999). *A comprehensive approach to genetic algorithms in optimization and learning theory and applications*. México: Instituto Politécnico Nacional.
- KUTA, J. & CLARK, A. E. (2010). *Inor. Chem.* **49**, 7808.
- LEVINE, I. N. (2001). *Química Cuántica*. España: Pearson Educación, quinta ed.
- MØLLER, C. & PLESSET, M. S. (1934). *Phys. Rev.* **34**, 618.
- MORIARTY, N. W. & KARLSTRÖM, G. (1997). *J. Chem. Phys.* **106**, 6470.
- OHTAKI, H. (1993). *Chem. Rev.* **93**, 1157.
- OLSEN, J., CHRISTIANSEN, O., KOCH, H. & JØRGENSEN, P. (1996). *J. Chem. Phys.* **105**, 5082.
- RAO, C. N. R. & RAVEAU, B. (1989). *Acc. Chem. Res.* **22**, 106.
- SADUS, R. J. (2002). *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Oriented*. Holanda: Elsevier, segunda ed.
- SAINT-MARTIN, H., HERNÁNDEZ-COBOS, J., BERNAL-URUCHURTU, M. I., ORTEGA-BLAKE, I. & BERENDSEN, H. J. C. (2000). *J. Chem. Phys.* **113**, 10899.
- SHRAMA, V., BÖHM, F., SEITZ, M., SCHWAAB, G. & HAVENITH, M. (2013). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8383.
- T. H. DUNNING, J. (1989). *J. Chem. Phys.* **90**, 1007.
- TOMASI, J., MANNUCCI, B. & CAMMI, R. (2005). *Chem. Rev.* **105**, 2999.

VILLA, A., HESS, B. & SAINT-MARTIN, H. (2009). *J. Phys. Chem. B* **113**, 7270.

YANG, J. & DOLG, M. (2005). *Theor. Chem. Acc.* **113**, 212.