

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 1 y 2, en donde los lantánidos de la mitad de la serie son repetidos en las dos gráficas, Eu-Tb, y en la tabla 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 agregar los efectos de bulto. Finalmente a los datos experimentales se les identifica con el número 5.

La figura 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.

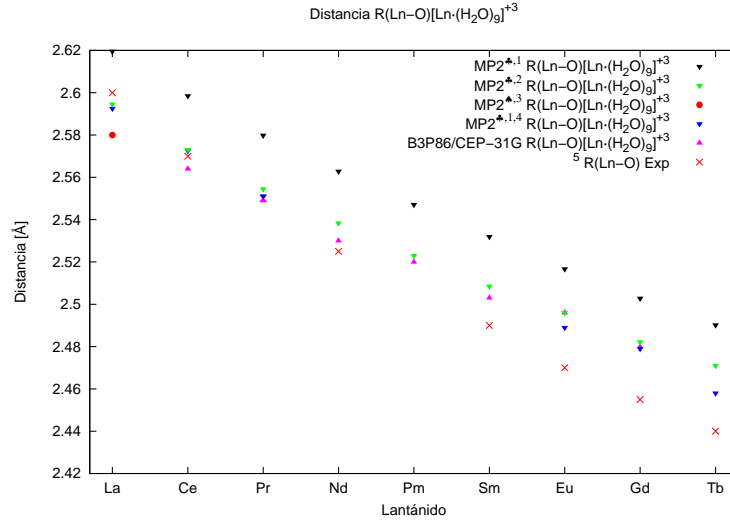


Figura 1: Gráfica de la variación de la distancia promedio lantánido oxígeno a través de la serie 4f con número de coordinación igual a nueve. [♣]Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). [♠]Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993), ²utilizando la base 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 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 corregido 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 experimental 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 1, la diferencia va aumentando a lo largo de la serie de los lantánidos. En las figuras 1 y 2 se observa la contracción de los lantánidos, cuya reproducción teórica ya se

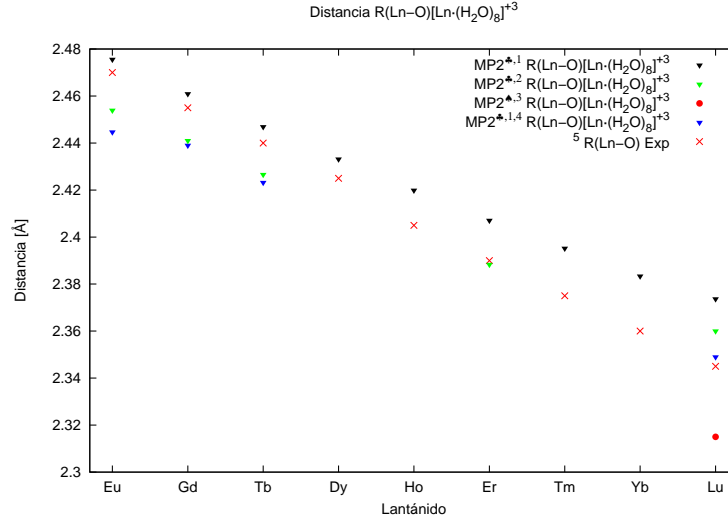


Figura 2: Gráfica de la variación de la distancia promedio lantánido oxígeno a través de la serie 4f con número de coordinación igual a ocho. [♣]Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). [♠]Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993), ²utilizando la base de 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).

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 corregida 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 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 1 se observan los datos teóricos de las distancias promedios oxígeno-lantánido, presentados

en las figuras 1 y 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 \clubsuit .² como las bases corregidas (Dolg *et al.*, 1993) con el medio polarizable continuo a un nivel de cálculo SCS-MP2 \clubsuit .^{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 \clubsuit .^{1,4} con una diferencia de 0.166 % y seguida de la obtenida con el cálculo MP2 \clubsuit .² con una diferencia del 0.618 %.

La tabla 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 2: Distancias promedio del lantano a los oxígeno con dos bases diferentes.

Ln(base)	MP2	SCS	MP2/PCM	SCS/PCM	Exp.
La(Stoll)	2.6196	2.6219	2.5791	2.5926	2.600
La(Yang)	2.5945	2.6097		2.5693	2.600

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 3 y 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 3)

y SCS/AUG-cc-pVDZ/PCM modelando los efectos del disolvente con un medio polarizable dieléctrico, D-PCM (tabla 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 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.

Tabla 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
$\text{La}_{8 \rightarrow 9}^{3+}$	5.9966	10.2946	4.8598	-10.5099	-13.3323	-28.9698
$\text{Gd}_{8 \rightarrow 9}^{3+}$	18.1973	17.1603	17.5095	-53.6626	-49.6640	-17.1393
$\text{Lu}_{8 \rightarrow 9}^{3+}$	32.6560	31.6977	31.5900	10.4705	9.0606	2.1949
$\text{Lu}_{7 \rightarrow 8}^{3+}$	-1.3259	-2.6202	-5.5897	-15.9342	-16.8506	-20.7204

En la tabla 4 se presentan las diferencias de las energías pero de configuración optimizada considerando los efecto del disolvente, en la primera parte se presentan las diferencias de las energías sin considerar 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: 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
$\text{La}_{8 \rightarrow 9}^{3+}$	1.4388	0.8349	-6.9943	-16.8032	-17.0474	-23.4772
$\text{Gd}_{8 \rightarrow 9}^{3+}$	28.9435	23.5744	20.5025	-4.3294	-4.1745	1.2917
$\text{Lu}_{8 \rightarrow 9}^{3+}$	32.9553	32.6481	34.3809	8.4804	8.5145	10.3576
$\text{Lu}_{7 \rightarrow 8}^{3+}$	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 predic-

ciones las energías libres de hidratación y compararlas con los datos experimentales. La tabla 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 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

Referencias

- 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.
- D'ANGELO, P. & SPEZIA, R. (2012). *Chem. Eur. J.* **18**, 11162.
- 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.
- GRIMME, S. (2003). *J. Chem. Phys* **118**, 9095.
- KUTA, J. & CLARK, A. E. (2010). *Inor. Chem.* **49**, 7808.
- TOMASI, J., MANNUCCI, B. & CAMMI, R. (2005). *Chem. Rev.* **105**, 2999.
- YANG, J. & DOLG, M. (2005). *Theor. Chem. Acc.* **113**, 212.