

Universidad Nacional Autónoma de México

Capítulo Introducción

Introducción

Braulio Joel Rojas Mayoral

Junio de 2013

Antecedentes



¿Cómo surgió la idea del estudio? En los últimos 50 años, los lantánidos trivalentes han sido una fuente continua de interés y de inspiración para los químicos dentro de los campos de ciencia de materiales (en sólidos magneto-ópticos, cerámicas, etc.), energía nuclear (como productos de fisión en el ciclo de combustión), química médica (como agentes de contraste en MRI) y en química ambiental (como contaminantes traza) (Kuta & Clark, 2010). Recientemente, en las últimas tres décadas la química de lantánidos experimentó un tremendo progreso. El interés químico de los componentes de los lantánidos, complejos y organometálicos, fue buscado en la fuerte activación en la catálisis de la polimerización de las olefinas (Jeske *et al.*, 1985), superconductores a altas temperaturas (Rao & Raveau, 1989), y en nuevos reactivos biomédicos para probar “camino” metabólicos. A pesar del creciente interés químico por los lantánidos, la teoría sufría un rezago respecto al experimento (Cundari & Stevens, 1993), debido a los problemas computacionales, por ejemplo, el gran número de orbitales y electrones, y la importancia de los efectos de correlación y relativistas.

¿Por qué trivalentes? Ya que el estado de oxidación más estable termodinámicamente de los lantánidos es 3+ (Bünzli, 2006), el trabajo en este campo es concerniente a tal estado de oxidación. Mientras es generalmente asumido que existen muchas similitudes entre los lantánidos trivalentes, discrepancias entre los datos experimentales y teóricos motivan a una cuidadosa investigación de las propiedades termodinámicas, estructuras electrónica y geométricas de toda la serie.

¿Por qué en solución acuosa? El uso civil de la energía nuclear es acompañado por basura nuclear y la química acuosa de iones de lantánidos y actínidos, principalmente en el proceso de separación de lantánidos-actínidos y actínidos-actínidos, ha recibido un interés especial (Ciupka *et al.*, 2010). Esto es debido al hecho que los métodos modernos de separación en dos fases, solvente de extracción y ion de intercambio casi siempre involucran una fase acuosa.

Estado de la cuestión En los últimos diez años un creciente número de estudios dedicados, tanto experimentales como teóricos, al entendimiento de las propiedades de hidratación de los iones lantánidos en agua fueron realizados, con lo que una descripción clara emergió. Esto fue posible gracias al mejoramiento de las técnicas experimentales y al desarrollo de modelos teóricos más sofisticados y realizables (D'Angelo & Spezia, 2012).

Mejoras en el Trabajo Experimental



Introducción al Trabajo Experimental La espectroscopía por absorción de rayos X jugó un papel invaluable en muchos aspectos de la hidratación de lantánidos, en particular en la determinación de las características de la estructura de hidratación, las distancias ion-agua y el número de coordinación de la primera esfera de hidratación. Esto fue posible gracias a la combinación de experimentos con simulaciones teóricas.

Trabajo de D'Angelo La combinación de simulaciones de dinámica molecular y la espectroscopía XAS se volvió en los últimos diez años en una técnica conocida para descubrir la estructura de soluciones iónicas, especialmente para cationes metálicos en un ambiente desordenado. Los espectros de XAS son típicamente extendidos dentro de una región de baja energía, nombrada XANES (por sus siglas en inglés: *X-ray absorption near-edge structure*), región que se extiende desde alrededor de 50 eV a más de 1000 eV, arriba de la cual es llamada EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*). Comparada con la técnica de difracción, EXAFS muestra una buena resolución cerca del ambiente vecino del átomo fotoabsorbedor (D'Angelo & Spezia, 2012).

Mezcla de técnicas Un método para analizar el espectro EXAFS de sistemas líquidos ajustando funciones de distribución radial, $g(r)$, obtenidas de simulaciones de dinámica molecular, fue desarrollado y aplicado a la investigación de soluciones acuosas de lantánidos por D'Angelo *et al.* (2011).

Ventajas del método Esta metodología combinada permite la prueba y validación de las funciones de distribución radial obtenidas de la simulación y consecuentemente la seriedad 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.

Mejoras en el Trabajo Teórico

Introducción al Trabajo Teórico 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). En esta sección se dará una breve introducción a las mejoras en la química cuántica y una explicación más detallada será dada en los siguientes capítulos.

Uso de pseudopotenciales Ya que el uso de potenciales efectivos de carozo (ECP) para remplazar los electrones internos, los cuales no participan en reacciones químicas normales, fue exitoso para el tratamiento de *los metales de transición* (Cundari & Stevens, 1993), grupos de investigadores se propusieron extender la metodología a la serie de los lantánidos. Entre los PP propuestos destacan, por su popularidad y resultados, los reportados por Dolg *et al.* (1989).

Los Pseudopotenciales de Stuttgart Largos En el trabajo de Dolg *et al.* (1989) se presentan un conjunto de PP para cada uno de los elementos de las tierras raras, desde el La al Lu. Aunque los orbitales $4f$ forman una capa abierta ellos parecen tener un carácter de orbital de carozo, y los orbitales de valencia $5d$ y $6s$ (y las subconfiguraciones de valencia $6s^2$, $5d^1 6s^2$ y $5d^2 6s^2$) son responsables por las características químicas observadas en los lantánidos. Tomando en cuenta esto último ellos (Dolg *et al.*, 1989) propusieron PP cuasirelativistas que incluyeran los orbitales $4f$ como orbitales de carozo (comúnmente conocido como pseudopotencial largo, ECPLC). Pocos años después corrigieron las bases correspondientes a dichos PP (Dolg *et al.*, 1993), aquí nos referimos a ellas como *las bases corregidas*. Yang & Dolg (2005) ajustaron y adaptaron un conjunto de bases gaussianas de valencia a cálculos de orbitales de cristal optimizando la energía Hartree-Fock, aquí nos referimos a ellas como *las bases extendidas*.

El Pseudopotencial Corto En el año de 2001 Cao & Dolg presentan un PP en el cual se hace un tratamiento explícito de los electrones de la capa $4f$, es decir, todos los electrones con número principal mayor a 3 son considerados como pertenecientes a orbitales de valencia (conocidos como pseudopotenciales cortos, ECPSC). En un trabajo posterior (Cao & Dolg, 2002) se presentó las bases segmentadas correspondientes a los PP cortos, aquí nos referiremos a ellas como *las bases segmentadas*.

Errores del método Hartree-Fock Las cuatro fuentes de error en los cálculos electrónicos moleculares *ab initio* son (Levine, 2001):

- desprecio, o tratamiento incompleto, de la correlación electrónica,
- falta de completitud de la base;
- efectos relativistas; y
- desviaciones de la aproximación Born-Oppenheimer.

Correlación Electrónica La correlación electrónica es el término usado para describir interacciones entre electrones en la misma molécula. Algunos métodos para tratar con la correlación electrónica son los

métodos perturbativos de varios cuerpos de Møller-Plesset (MP_n) y sus reparametrizaciones, la interacción de configuraciones (CI), el métodos de cluster acoplados (CC), la teoría del funcional de la densidad (DFT), entre otros.

Trabajos teóricos de interés Recientemente D'Angelo & Spezia (2012) publicaron una revisión de las investigaciones de la hidratación de lantánidos. Entre los trabajos teóricos citados, los trabajos de Ciupka *et al.* (2010) y Kuta & Clark (2010) son los que nos interesa discutir ya que sus resultados son los más cercanos a los datos experimentales y trabajan con la serie completa de los lantánidos.

Trabajo de Kuta & Clark (2010) 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 agregaron la segunda esfera de hidratación de manera explícita, logrando una contracción de la longitud promedio lantánido oxígeno (por 0.02 - 0.07 Å) mejorando los resultados, dando valores mucho más cercanos a los experimentales.

Trabajo de Ciupka *et al.* (2010) 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).

Conclusión de la investigación bibliográfica 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 efectos de bulto mediante un modelo de medio polarizable

continuo en un cálculo de optimización es extremadamente difícil debido a los problemas de convergencia y la gran cantidad de puntos sillas.

Introducción a AG 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.

Objetivos

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.

Objetivos Particulares

- Hacer cálculos cuánticos con diferentes Pseudopotenciales y diferentes bases para dichos potenciales.
- Hacer diferentes cálculos post-Hartree con la intención de describir de mejor manera la correlación electrónica.
- Desarrollar un Algoritmo Genético para la optimización del sistema utilizando un modelo de medio polarizable.
- Buscar un método fiable para el cálculo cuántico de la hidratación de lantánidos que obtenga resultados estructurales tan buenos como los de la literatura.

Bibliografía

- ALEXANDROVA, A. N. & BOLDYREV, A. I. (2005). *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 566.
- 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.
- 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., 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.
- JESKE, G., LAUKE, H., MAUERMANN, H., SCHUMANN, H. & MARKS, T. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8111.
- KUTA, J. & CLARK, A. E. (2010). *Inor. Chem.* **49**, 7808.
- LEVINE, I. N. (2001). *Química Cuántica*. España: Pearson Educación, quinta ed.
- RAO, C. N. R. & RAVEAU, B. (1989). *Acc. Chem. Res.* **22**, 106.
- T. H. DUNNING, J. (1989). *J. Chem. Phys.* **90**, 1007.
- YANG, J. & DOLG, M. (2005). *Theor. Chem. Acc.* **113**, 212.