

Universidad Nacional Autónoma de México

Seminario de Tesis

Resultados

Braulio Joel Rojas Mayoral

Abril de 2013

Información Geométrica

Geometría 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.

Simbología 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.

Figura 1 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 2 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 corregida para los lantánidos Ho-Lu. Si se cambia de pseudopotencial, al pseudopotencial corto (Cao

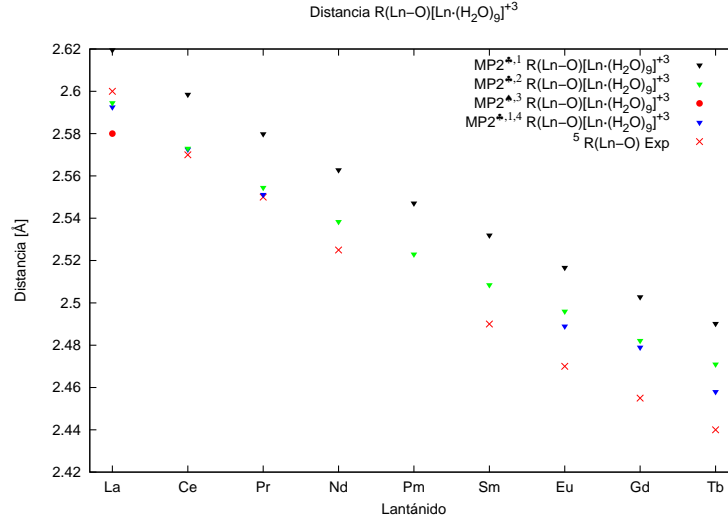


Figura 1: Gráfica de la variación de la distancia promedio lantánido oxígeno a través de la serie 4f con número de coordinación igual a nueve. [♣]Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). [♠]Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993), ²utilizando la base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

& 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.

Las dos figuras En las figuras 1 y 2 se observa la contracción de los lantánidos, cuya reproducción 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 cargada 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) |
| Eu ³⁺ | | 2.5147(9+0) | 2.4958(9+0) | (9+0) | 2.4889(9+0) | 2.455(9.0) |
| | | 2.4952(8+1) | 2.4756(8+1) | (8+1) | 2.4447(8+1) | 2.455(9.0) |
| Gd ³⁺ | | 2.5442(9+0) | 2.5028(9+0) | 2.4837(9+0) | x.xxxx(9+0) | 2.4785(9+0) |
| | | 2.4952(8+1) | 2.4609(8+1) | 2.4406(8+1) | x.xxxx(8+1) | 2.4389(8+1) |
| Tb ³⁺ | | | 2.4902(9+0) | 2.4710(9+0) | (9+0) | 2.4581(9+0) |
| | | | 2.4469(8+1) | 2.4266(8+1) | (8+1) | 2.4276(8+1) |
| Lu ³⁺ | | 2.4057(8+1) | 2.3737(8+1) | 2.3595(8+1) | 2.3252*(8+1) | 2.3489(8+1) |
| | | | | | | 3.345(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).

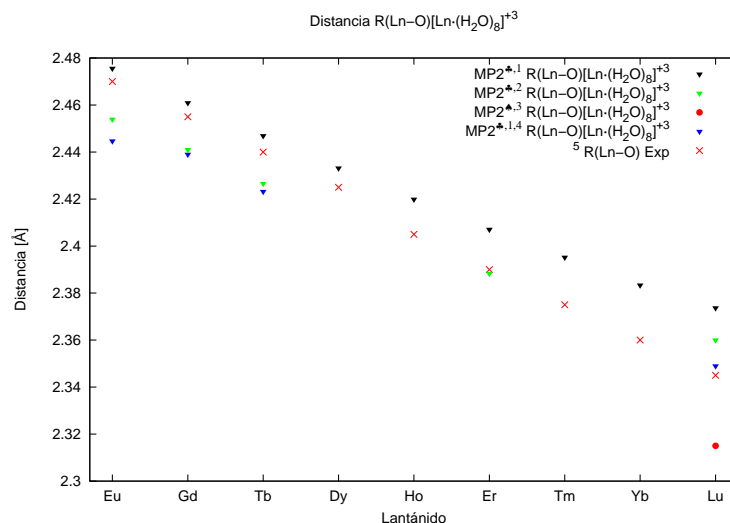


Figura 2: Gráfica de la variación de la distancia promedio lantánido oxígeno a través de la serie 4f con número de coordinación igual a ocho. [♣]Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). [♠]Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993), ²utilizando la base de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

Tabla 1 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^{♣,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 %.

Número de coordinación de la primera capa de hidratación

Criterio de preferencia 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. La reacción es una transferencia hipotética de una molécula de agua de la segunda esfera de hidratación a la primera, una diferencia de energía positiva indica una preferencia de la primera configuración sobre la segunda.

Tabla 2 En la tabla 2 se observa que el sistema $[La \cdot (H_2O)_{8+1}]^{3+}$ es más estable en todos los casos en los que se utiliza el pseudopotencial largo, sin importar la bases,excepto cuando se usa un medio polarizable continuo para modelar la influencia de las esferas de hidratación mayores, efectos de bulto. El mismo resultado se obtiene en el caso del gadolinio. En el caso del lutecio, los resultados muestran una preferencia por un número de coordinación de ocho sobre el nueve y del siete sobre el ocho, excepto en el cálculo que considera los efectos de bulto, MP2^{♣,1,4}. El único cálculo que reproduce el número de coordinación experimental, tanto para el lantano como para el lutecio, es aquel que toma en cuenta los efectos de bulto. La preferecia teórica por un número de coordinación menor ya se reportó, tanto a nivel MP2 como en cálculos DFT, por Ciupka *et al.* (2010). Los resultados utilizando el pseudopotencial corto también están en desacuerdo con en número de coordinación experimental.

Tabla 2: Diferencias en la energía ($\Delta E[\frac{KJ}{mol}]$) de los sistemas $E[\text{Ln} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n+0}]^{3+} - E[\text{Ln} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{(n-1)+1}]^{3+}$.

| Ion | HF ^{♣,1} | MP2 ^{♣,1} | MP2 ^{♣,2} | MP2 ^{♣,3} | MP2 ^{♣,1,4} |
|------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| La ³⁺ (n=9) | 5.90835 | 6.08942 | 9.50653 | 16.08627 | -17.04981 |
| Eu ³⁺ (n=9) | | 16.47709 | 20.69336 | | -5.63170 |
| Gd ³⁺ (n=9) | 20.00788 | 18.19787 | 22.75232 | | -4.67339 |
| Tb ³⁺ (n=9) | | | | | -2.88815 |
| Lu ³⁺ (n=9) | 35.26074 | 32.69055 | 37.59342 | 53.47987 | 10.52741 |
| Lu ³⁺ (n=8) | 0.74643 | 0.91630 | 2.46640 | 9.65396 | -16.24490 |

♣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).

Tabla 3: Diferencias en la energía ($\Delta E[\frac{KJ}{mol}]$) de los sistemas $E[\text{Ln} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n+0}]^{3+} - E[\text{Ln} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{(n-1)+1}]^{3+}$. La energía calculada es a la geometría obtenida con el método SCS-MP2^{♣,4}.

| Ion | MP2 ^{♣,1} | SCS-MP2 ^{♣,1} | MP2 ^{♣,4} | SCS-MP2 ^{♣,4} | MP2 ^{♣,2} | SCS-MP2 ^{♣,2} |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| La ³⁺ (n=9) | 1,39152 | 0.84016 | -10.50882 | -13.33098 | -11.58022 | -12.47113 |
| Gd ³⁺ (n=9) | 18,60954 | 18.16846 | -53.66076 | -49.66369 | | |
| Lu ³⁺ (n=9) | 32.95003 | 32.63495 | 9.68284 | 9.06060 | | |
| Lu ³⁺ (n=8) | 0.86642 | 0,91893 | -15.93679 | -16.85046 | | |

♣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).

Tabla 3

Energía de amarre y energía de hidratación

Tabla 4: Negativo de la energía de amarre en fase gas D_o y la diferencia ΔE_{SCRF} entre de los sistemas $[\text{Ln} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ y $(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ (en eV).

| Ion | $-D_o$ | ΔE_{SCRF} | ΔE_H | $-D_o^4$ | ΔE_{SCRF}^4 | ΔE_H^4 |
|------------------|----------|-------------------|--------------|----------|---------------------|----------------|
| La ³⁺ | -21.9429 | -13.1888 | -35.1317 | -21.7184 | -13.1832 | -34.901 |
| Gd ³⁺ | -24.1857 | -14.9439 | -39.1296 | -23.9702 | -14.9451 | -38.9153 |
| Lu ³⁺ | -26.0301 | -14.0602 | -40.0903 | -25.8279 | -14.0559 | -39.8839 |

♣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).

Tabla 4 En la tabla 4 se presentan las energías de amarre y la energía de hidratación de las geometrías optimizadas tomando en cuenta el medio polarizable continuo. En la primera columna se observa un incremento en la energía conforme se avanza en la serie de los lantánidos. También un incremento para sistemas con número de coordinación mayor y manteniendo fijo el mismo ion. El mismo comportamiento se repite si los cálculos son hechos utilizando la corrección SCS-MP2, cuarta columna. En la segunda columna se presentan las energías de estabilización ΔE_{SCRF}

Figura 3

Figura 4 En la figura 4 se muestran los cálculos de la energía de hidratación del ion de gadolinio con una molécula de agua. La base del agua se fue aumentando desde un aug-cc-pVDZ hasta aug-cc-pV5Z. Los cálculos se hicieron con dos bases diferentes para el ion lantánido la base corregida de Dolg *et al.* (1993) y la base extendida de Yang & Dolg (2005)

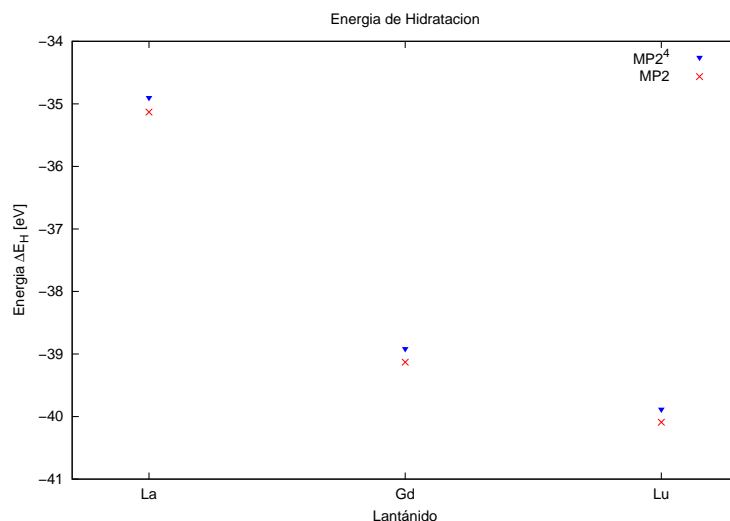


Figura 3: Gráfica de las energías de hidratación.

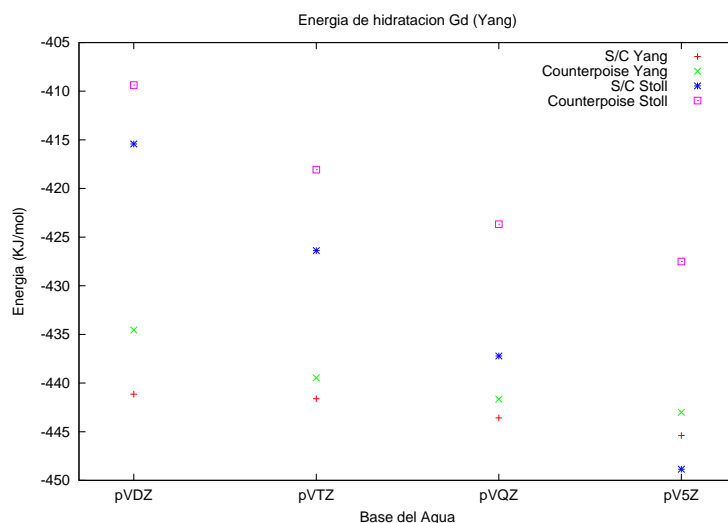


Figura 4: Gráfica del cálculo del límite de bases completa de la energía de hidratación para el gadolinio usando las bases Dolg *et al.* (1993) y Yang & Dolg (2005).

Figura 5 En la figura 5 se muestran los cálculos de la energía de hidratación del ion de gadolinio con una molécula de agua. La base del agua se fue aumentando desde un aug-cc-pVDZ hasta aug-cc-pV5Z. Los cálculos se hicieron con dos bases diferentes para el ion lantánido la base corregida de Dolg *et al.* (1993) y la base extendida de Yang & Dolg (2005)

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.

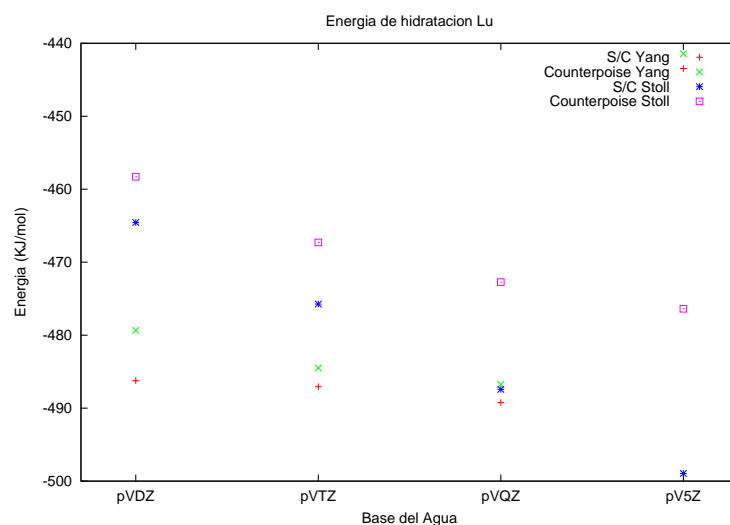


Figura 5: Gráfica del cálculo del límite de bases completa de la energía de hidratación para el lutecio usando las bases Dolg *et al.* (1993) y Yang & Dolg (2005).

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.