

Universidad Nacional Autónoma de México

Capítulo Introducción

Introducción

Braulio Joel Rojas Mayoral

Junio de 2013

0.1. Antecedentes

El interés de los científicos por lantánidos ha crecido en las últimas cinco décadas en diferentes ramas de la ciencia y la tecnología. Los lantánidos son usados, por químicos médico y bioquímicos, como agentes de contraste (MRI) y en la creación de nuevos reactivos biomédicos para probar “rutas” metabólicas. La ciencia de materiales impulsó el desarrollo de sólidos magneto-óptico, cerámicas, etc. que contiene lantánidos. La industria hace uso de los lantánidos por su fuerte activación en la catálisis de la polimerización de olefinas, en los compuestos de lantánidos complejos y organometálicos, entre otros usos. La industria automotriz de carros híbridos requiere grandes cantidades de lantánidos en la fabricación de los motores eléctricos (neodimio, terbio y disprocio) 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 que se utilizan en la industria de electrónicos que producen sonidos o que tienen pequeños motores dentro. Este interés tecnológico a provocado problemas políticos: a principios de la segunda década del siglo 21, 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 a 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, esto es una justificación del estudio teóricos de la hidratación de lantánidos trivalentes. Además de lo antes mencionado, el estudio de la hidratación de lantánidos puede ayudar a desarrollar una metodología teórica “confiable” para el estudio de los actínidos, éste 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 radioactividad 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).

0.1.1. Trabajos Experimentales

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 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.

0.1.2. Trabajos Teóricos

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 mejoras 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 la 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, 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.

0.2. Objetivos

0.2.1. 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.

0.2.2. 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.

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., SAVIN, A. & PREUSS, H. (1989). *Theor. Chim. Acta* **75**, 173.
- GRIMME, S. (2003). *J. Chem. Phys* **118**, 9095.
- HERNÁNDEZ-COBOS, J., SAINT-MARTIN, H., MACKIE, A. D., VEGA, L. F. & ORTEGA-BLAKE, I. (2005). *J. Chem. Phys.* **123**, 044506.
- 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.
- OHTAKI, H. (1993). *Chem. Rev.* **93**, 1157.
- 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.
- T. H. DUNNING, J. (1989). *J. Chem. Phys.* **90**, 1007.
- VILLA, A., HESS, B. & SAINT-MARTIN, H. (2009). *J. Phys. Chem. B* **113**, 7270.
- YANG, J. & DOLG, M. (2005). *Theor. Chem. Acc.* **113**, 212.