

Universidad Nacional Autónoma de México

Seminario de Tesis

Cálculos cuánticos de hidratación de lantánidos

Braulio Joel Rojas Mayoral

Septiembre de 2012

Tabla 1: Cálculos hechos con dos DFT para ser comparados con los datos BCL

LnDFTBase	$\langle r_{Ln-O} \rangle$	$\Delta_{\text{hyd}}H$	$\Delta_{\text{hyd}}H_{cp}$
La1+0B3P86VQZ	2.2965	-404.427081	-404.102876
La1+0TPSShVQZ	2.3064	-401.859492	-400.928329
Ce1+0B3P86VQZ	2.2761	-374.249702	-373.721492
Ce1+0TPSShVQZ	2.2864	-373.996352	-373.430462
Lu1+0B3P86VQZ	2.093	-511.468829	-511.196175
Lu1+0TPSShVQZ	2.1039	-509.252533	-508.744010

Tabla 2: Cálculos BCL para el sistema de La^{3+} y una molécula agua, usando el el pseudo potencial de 28 electrones de Stuttgart y la correspondiente base para La y las bases AUG-cc-pViZ (i=D, T, Q y 5) para la moécula de agua.

Sistema	$\langle r_{Ln-O} \rangle$	$\Delta_{\text{hyd}}H$	$\Delta_{\text{hyd}}H_{cp}$
La1+0MP2CaoDZ	2.2958	-396.35664	-388.76668
La1+0MP2CaoTZ	2.2867	-398.51879	-394.17115
La1+0MP2CaoQZ	2.2802	-401.72554	-397.57012
La1+0MP2Cao5Z	2.2745	-405.37835	-397.97437

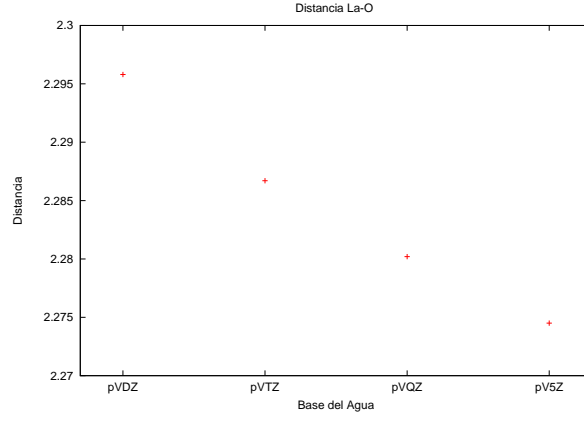


Figura 1: Gráfica de los datos de la tabla 2, distancia del Lantano al oxígeno, en función del tamaño de la base de la molécula de agua.

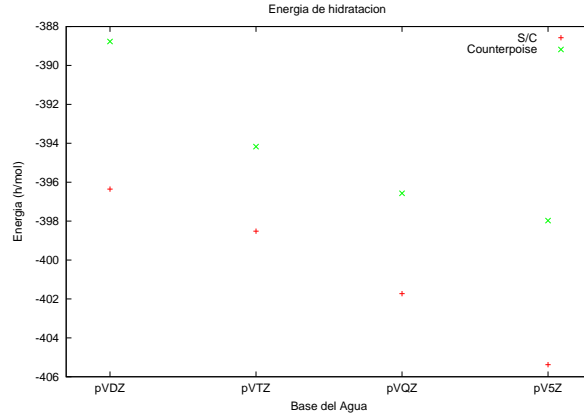


Figura 2: Gráfica de los datos de la tabla 2, energía de hidratación del Lantano, en función del tamaño de la base de la molécula del agua.

Tabla 3: Cálculos BCL para el sistema de Lu^{3+} y una molécula agua, usando el pseudo potencial de 28 electrones de Stuttgart y la correspondiente base para Lu y las bases AUG-cc-pViZ (i=D, T, Q y 5) para la molécula de agua.

Sistema	$\langle r_{Ln-O} \rangle$	$\Delta_{\text{hyd}}H$	$\Delta_{\text{hyd}}H_{cp}$
Lu1+0MP2CaoDZ	2.0715	-516.81044	-506.30335
Lu1+0MP2CaoTZ	2.0658	-520.04478	-512.23601
Lu1+0MP2CaoQZ	2.0551	-525.39512	-514.69588
Lu1+0MP2Cao5Z	2.0402	-532.78832	-516.18853

Tabla 4: Cálculos BCL para el sistema de La^{3+} y una molécula agua, usando el pseudo potencial de 28 electrones de Stuttgart y la correspondiente base para La, el pseudopotencial de Stuttgart para el oxígeno y las bases AUG-cc-pViZ (i=D, T, Q y 5) para el hidrógeno.

Sistema	$\langle r_{Ln-O} \rangle$	$\Delta_{\text{hyd}}H$	$\Delta_{\text{hyd}}H_{cp}$
La1+0MP2CaBeDZ	2.2982	-401.35549	-388.37423
La1+0MP2CaBeTZ	2.3154	-387.60339	-379.14067
La1+0MP2CaBeQZ	2.3186	-382.93170	-376.29999
La1+0MP2CaBe5Z	2.3176	-382.21094	-376.33214

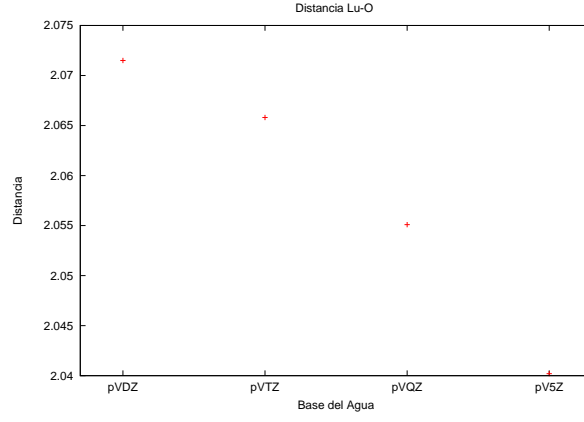


Figura 3: Gráfica de los datos de la tabla 3, distancia del Lutecio al oxígeno, en función del tamaño de la base de la molécula de agua.

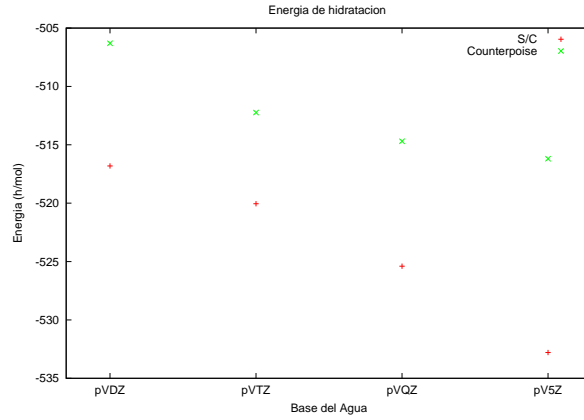


Figura 4: Gráfica de los datos de la tabla 3, energía de hidratación del Lutecio, en función del tamaño de la base de la molécula del agua.

Tabla 5: Cálculos BCL para el sistema de Lu^{3+} y una molécula agua, usando el pseudo potencial de 28 electrones de Stuttgart y la correspondiente base para La, el pseudopotencial de Stuttgart para el oxígeno y las bases AUG-cc-pViZ (i=D, T, Q y 5) para el hidrógeno.

Sistema	$\langle r_{Ln-O} \rangle$	$\Delta_{\text{hyd}}H$	$\Delta_{\text{hyd}}H_{cp}$
Lu1+0MP2CaBeDZ	2.0599	-519.94047	-505.15755
Lu1+0MP2CaBeTZ	2.0786	-505.94920	-494.93235
Lu1+0MP2CaBeQZ	2.0851	-501.30933	-491.64679
Lu1+0MP2CaBe5Z	2.0877	-500.97550	-491.26398

Tabla 6: Cálculos cuánticos de la distancia promedio lantánido- oxígeno a diferentes niveles y con diferentes bases (Las referencias están indicas por los superíndices entre corchetes).

Ln	MP2(VDZ)	B3P86(VQZ)	B3LYP(RSC28) ^[2]	SCRF(MP2)	B3P86(CEP) ^[1]	Exp ^[1]	Exp ^[2]
La(H_2O) ₉ ³⁺	2.61957	2.60331	2.62-2.60*				2.580 ^[6]
Ce(H_2O) ₉ ³⁺	2.59853		2.59	2.59606	2.5641	2.52 ^[3]	
Eu(H_2O) ₉ ³⁺	2.51671		2.51		2.47	2.42 ^[4]	2.457 ^[6]
Gd(H_2O) ₉ ³⁺	2.50280	2.49365	2.50-2.52*		2.48	2.41 ^[5]	2.446 ^[6]
Gd(H_2O) ₈ ³⁺	2.46092		2.45-2.43**			2.41 ^[5]	2.446 ^[6]
Lu(H_2O) ₉ ³⁺	2.42330	2.41997	2.42	2.38347			
Lu(H_2O) ₈ ³⁺	2.37370		2.37-2.35**				

* Cálculos considerando la segunda esfera de hidratación $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_2\text{O})_{12}^{3+}$

** Cálculos considerando la segunda esfera de hidratación $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{H}_2\text{O})_{14}^{3+}$

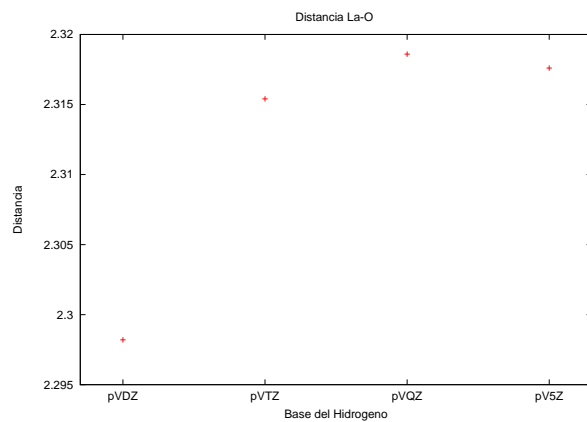


Figura 5: Gráfica de los datos de la tabla 4, distancia del Lantano al oxígeno, en función del tamaño de la base del hidrógeno.

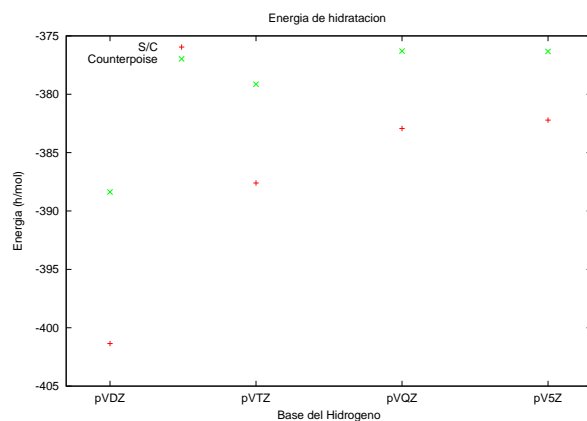


Figura 6: Gráfica de los datos de la tabla 4, energía de hidratación del Lantano, en función del tamaño de la base del hidrógeno.

Tabla 7: Cálculos cuánticos de la distancia promedio lantánido- oxígeno a diferentes niveles y con diferentes bases (Las referencias están indicadas por los superíndices entre corchetes).

Ln	MP2(Cao)	MP2(CEP-31G)	B3P86(CEP)
La(H ₂ O) ₉ ³⁺	2.57983	2.64479	2.60856
Lu(H ₂ O) ₉ ³⁺	2.36954	2.41428	

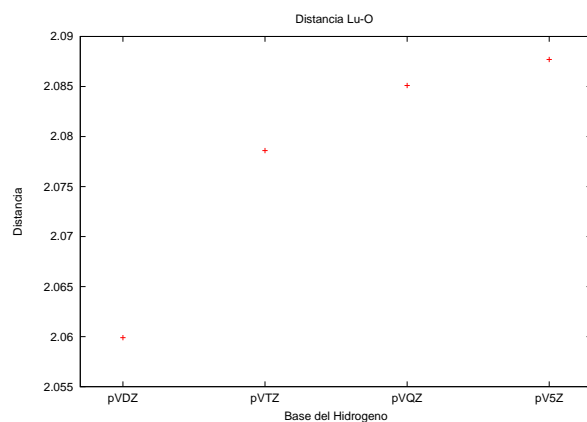


Figura 7: Gráfica de los datos de la tabla 5, distancia del Lutecio al oxígeno, en función del tamaño de la base del hidrógeno.

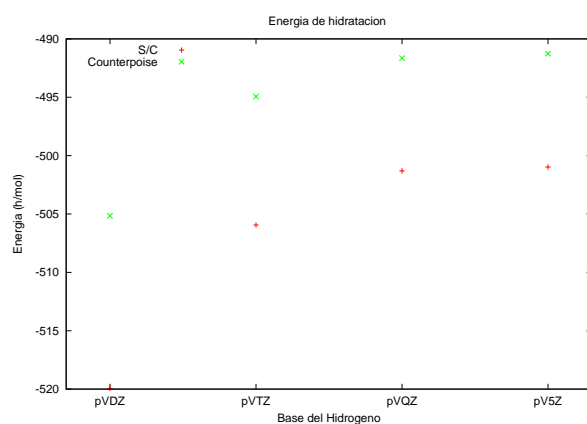


Figura 8: Gráfica de los datos de la tabla 5, energía de hidratación del Lutecio, en función del tamaño de la base del hidrógeno.

Referencias

- [1] V. Buzko, I. Sukhno, A. Polushin y D. Kashaev, *Int. J. Quantum Chem.* **111**: 11 (2011).
- [2] J. Kuta y A. E. Clark *Inorg. Chem.* **49**: 17 (2010).
- [3] S. Ishiguro, Y. Umebayashi, *Coord. Chem. Rev.* **226**:103 (2002).
- [4] A. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein y I. Craig, *Inorg. Chem.* **39**: 595 (2000).
- [5] T. Yamaguchi, M. Nomura, H. Wakita, H. Ohtaki, *J. Chem. Phys.* **89**: 5153 (1988).
- [6] R. E. Gerkin y W. J. Reppart *Acta Crystallogr.* **C40**: 781 (1984). E. Basurto. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 342001.