



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Departamento de Química Física

**Microsolvatación de cationes en disolución.
Desarrollo del Modelo de Ion Hidratado
Intercambiable y su aplicación a la química de
cationes radiactivos.**

**Elsa Galbis Fuster
Departamento de Química Física
Sevilla, 2010**



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Departamento de Química Física

Memoria presentada para optar al Grado
de Doctor por la Universidad de Sevilla.

Elsa Galbis Fuster.

Vº Bº Directores de la Tesis

Dr. Enrique Sánchez Marcos

Dr. Rafael Rodríguez Pappalardo

Índice general

Abstract	XIII
Bibliography	XX
1 Introducción	1
1.1. Acuioiones	1
1.2. Importancia de los potenciales de interacción <i>ab initio</i>	3
1.3. Características de los actínidos	4
1.3.1. Actínidos trivalentes en disolución	7
1.4. Estructura y objetivos de la tesis	8
1.5. Bibliografía	9
2 Fundamentos y Métodos	13
2.1. Métodos Químico-Cuánticos	13
2.1.1. Antecedentes históricos de la Mecánica Cuántica	13
2.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	15
2.1.3. Principio de Pauli	18
2.1.4. Aproximación Orbital	19
2.1.5. Determinantes de Slater	20
2.1.6. El Método de Hartree-Fock	21
2.1.7. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset	25
2.1.8. Teoría del funcional de la densidad	28
Teorema de Hohenberg-Kohn	29
Teorema variacional de Hohenberg-Kohn	29
Expresión de la energía como funcional de la densidad	29
El método de Kohn-Sham	30
Aproximación de Densidad Local (LDA) y Aproximación de Densidad de Espín Local (LSDA)	32

	Funcionales de gradiente corregido	33
	Evaluación de los funcionales	34
2.1.9.	Funciones de base	34
2.1.10.	Pseudopotenciales	37
2.2.	Simulaciones numéricas clásicas basadas en métodos estadísticos	38
2.2.1.	Descripción del sistema	39
	Condiciones periódicas de contorno	39
	Consideración de las interacciones intermoleculares . . .	40
	La suma de Ewald	40
2.2.2.	Método de Monte Carlo	43
	Algoritmo de Metropolis	44
2.3.	Espectroscopía de Absorción de Rayos-X	46
2.3.1.	Regiones del Espectro de Absorción de Rayos-X	47
2.3.2.	Formulación EXAFS	49
2.3.3.	XANES	51
2.3.4.	Simulación de espectros XAS	51
2.4.	Bibliografía	56
3	Estudio de la microsolvatación de los cationes Mg²⁺ y Al³⁺	61
3.1.	Introducción	61
3.2.	Metodología	64
3.3.	Resultados y discusión	67
3.3.1.	Comparación de los resultados obtenidos con ondas planas (o.p.) y con funciones gaussianas (f.g.)	67
3.3.2.	Análisis estructural	67
	Análisis de los puentes de hidrógeno	71
3.3.3.	Análisis energético	73
3.4.	Conclusiones	75
3.5.	Bibliografía	76
4	Desarrollo de potenciales de interacción para el Cf³⁺ en disolución acuosa	79
4.1.	Introducción	79
4.2.	Potenciales de interacción	80
4.3.	Interacciones intermoleculares: contribuciones de corto y largo alcance	82
4.4.	Metodología	83
4.4.1.	Modelo MCDHO para la molécula de agua	83
4.4.2.	Modelo deIÓN Hidratado	87

4.4.3.	Prospección de las superficies de energía potencial Cf^{3+-} agua	89
	Metodología A (no sistemática)	90
	Metodología B (sistemática o canónica)	90
4.4.4.	Ajuste	95
4.5.	Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones	99
4.5.1.	Análisis estructural	101
4.5.2.	Análisis energético	105
4.6.	Conclusiones	107
4.7.	Bibliografía	107
4.8.	Información suplementaria	110
5	Estudio combinado teórico-experimental para la determinación de la estructura del Cf^{3+} en disolución acuosa	117
5.1.	Introducción	117
5.2.	Ajuste del espectro experimental EXAFS del Cf^{3+}	119
5.2.1.	Preparación de la muestra	119
5.2.2.	Adquisición, procesado y análisis de los datos EXAFS	120
5.2.3.	Ajuste del espectro EXAFS	120
5.3.	Simulaciones de Monte Carlo	123
5.3.1.	Análisis de las funciones de distribución radial	124
5.4.	Simulación del espectro EXAFS del Cf^{3+}	127
5.5.	Conclusiones	135
5.6.	Bibliografía	136
6	Extensión a otros Actínidos: Ac^{3+}, Pu^{3+} y Lr^{3+}	141
6.1.	Introducción	141
6.2.	Ajuste de los potenciales	144
6.3.	Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones	149
6.3.1.	Análisis estructural	149
6.3.2.	Análisis energético	153
6.4.	Simulaciones de Monte Carlo	155
6.5.	Simulaciones de espectros EXAFS	159
6.6.	Conclusiones	163
6.7.	Bibliografía	165
6.8.	Información suplementaria	166
7	Conclusions	177
7.1.	Microsolvation of Mg^{2+} and Al^{3+}	177

ÍNDICE GENERAL

7.2. Development of flexible polarizable potentials for Cf^{3+} in aqueous solution	178
7.3. Combined experimental-theoretical study of Cf^{3+} cation	178
7.4. Extension to other Actinides	179
7.5. Bibliography	180
A Cuaterniones	181
A.1. Bibliografía	187
B Ficheros de entrada de FEFF	189
C Test de Grubbs	199
C.1. Bibliografía	201

Índice de tablas

1. Electron configurations of the actinides and their trivalent cations studied.	XIX
1.1. Configuraciones electrónicas de los actínidos estudiados y de sus cationes trivalentes.	7
3.1. Comparación de las estructuras obtenidas con ondas planas (<i>o.p.</i>) y funciones gaussianas (<i>f.g.</i>) para los complejos de solvatación de Mg^{2+} y Al^{3+} incluyendo una y dos capas de hidratación (distancias en Å y ángulos en grados).	68
3.2. Distancias interatómicas (Å) seleccionadas para los complejos de solvatación de Mg^{2+} y Al^{3+} incluyendo una, dos y tres capas de hidratación.	69
3.3. Número de puentes de hidrógeno por molécula de agua en complejos microsolvatados de Mg^{2+} y Al^{3+} incluyendo dos y tres capas de hidratación.	72
3.4. Diferencias de energía (kcal/mol) entre las distribuciones T_h y S_6 con dos y tres capas de hidratación, incluyendo el hexahidrato metálico (ΔE) o excluyéndolo (ΔE^W) en el cálculo de la energía total. 74	74
4.1. Parámetros del modelo MCDHO para reproducir una sola molécula de agua (valores dados en u.a.).	85
4.2. Parámetros del modelo MCDHO correspondientes a la interacción intermolecular (valores dados en u.a.).	87
4.3. Número de puntos considerados en cada ajuste.	95
4.4. Conjunto de parámetros ajustados para los potenciales desarrollados. 96	96

ÍNDICE DE TABLAS

4.5. Desviación estándar total y parcial (en kcal/mol) para cada uno de los ajustes y número de puntos implicados en la obtención de cada una de ellas.	99
4.6. Geometrías de los hidratos optimizados cuánticamente a nivel BP86 y clásicamente haciendo uso de los nuevos potenciales.	103
4.7. Geometrías de los hidratos optimizados cuánticamente a nivel MP2 y clásicamente haciendo uso de los nuevos potenciales.	104
4.8. Comparación de la energía de los mínimos BP86 y la energía obtenida mediante un cálculo puntual haciendo uso de los nuevos potenciales, para la geometría de los hidratos optimizados a nivel BP86.	110
4.9. Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel BP86 y la energía de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.	111
4.10. Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel BP86 y la energía obtenida mediante un cálculo puntual a nivel BP86 de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.	112
4.11. Comparación de la energía de los mínimos MP2 y la energía obtenida mediante un cálculo puntual haciendo uso de los nuevos potenciales, para la geometría de los hidratos optimizados a nivel MP2.	113
4.12. Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel MP2 y la energía de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.	114
4.13. Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel MP2 y la energía obtenida mediante un cálculo puntual a nivel BP86 de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.	115
5.1. Parámetros del ajuste del espectro EXAFS para el umbral L _{III} del Cf, utilizando como modelo el SA o el TTP.	122
5.2. Máximos Cf–O y Cf–H (Å) y números de coordinación extraídos de la Función de Distribución Radial (FDR) obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales Pot_Aa y Pot_Ab.	124
5.3. Máximos Cf–O y Cf–H (Å) y números de coordinación extraídos de la Función de Distribución Radial (FDR) obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb.	127
6.1. Distancias Pu–O (Å) y números de hidratación publicados en la literatura.	143

6.2. Conjunto de parámetros ajustados para los potenciales desarrollados.	148
6.3. Desviación estándar total y parcial (en kcal/mol) para cada uno de los ajustes y número de puntos implicados en la obtención de cada una de ellas.	149
6.4. Geometrías de los hidratos optimizados cuánticamente y clásicamente haciendo uso de los nuevos potenciales.	150
6.5. Geometrías de los hidratos optimizados cuánticamente y clásicamente haciendo uso de los nuevos potenciales.	151
6.6. Geometrías de los hidratos optimizados cuánticamente y clásicamente haciendo uso de los nuevos potenciales.	152
6.7. Distancias M–O y M–H (Å) y números de coordinación extraídas de la Función de Distribución Radial (FDR) obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales desarrollados.	159
6.8. Comparación de la energía de los mínimos cuánticos y la energía obtenida mediante un cálculo puntual haciendo uso de los nuevos potenciales, para la geometría de los hidratos optimizados a nivel cuántico.	167
6.9. Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.	168
6.10. Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía obtenida mediante un cálculo puntual a nivel cuántico de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.	169
6.11. Comparación de la energía de los mínimos cuánticos y la energía obtenida mediante un cálculo puntual haciendo uso de los nuevos potenciales, para la geometría de los hidratos optimizados a nivel cuántico.	170
6.12. Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.	171
6.13. Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía obtenida mediante un cálculo puntual a nivel cuántico de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.	172
6.14. Comparación de la energía de los mínimos cuánticos y la energía obtenida mediante un cálculo puntual haciendo uso de los nuevos potenciales, para la geometría de los hidratos optimizados a nivel cuántico.	173

ÍNDICE DE TABLAS

6.15. Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.	174
6.16. Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía obtenida mediante un cálculo puntual a nivel cuántico de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.	175
A.1. Cuaterniones.	183

Índice de figuras

1.	Concentric shells model of Frank and Evans.	XIII
2.	QM-optimized structures for the $[M(H_2O)_6]^{m+}$ and $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ clusters, where $M=Mg^{2+}-Al^{3+}$	XVI
3.	Final structures for the $[Mg(H_2O)_{42}]^{2+}$ and $[Al(H_2O)_{42}]^{3+}$ clusters.	XVIII
4.	QM-optimized structures for the clusters of californium.	XXI
1.1.	Modelo de capas concéntricas de Frank y Evans.	2
1.2.	Tabla Periódica de los elementos.	6
2.1.	Representación esquemática de aplicación de las condiciones periódicas de contorno.	39
2.2.	Representación esquemática de aplicación de la técnica de la suma de Ewald.	42
2.3.	Espectro de absorción de Rayos-X del Cf^{3+}	49
3.1.	Estructura QM optimizada de la especie $[M(H_2O)_6]^{m+}$, ($M=Mg, Al$).	61
3.2.	Estructura QM optimizada para la especie $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ (simetría T_h).	62
3.3.	Estructura QM optimizada para la especie $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ (simetría T).	63
3.4.	Estructura QM optimizada para la especie $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ (simetría S_6).	64
3.5.	Estructuras finales resultantes del proceso de <i>annealing</i> para los agregados $[Mg(H_2O)_{42}]^{2+}$ y $[Al(H_2O)_{42}]^{3+}$	65
4.1.	Representación esquemática del modelo MCDHO para la molécula de agua.	84
4.2.	Representación esquemática del modelo MCDHO para el Cf^{3+}	88

ÍNDICE DE FIGURAS

4.3.	Representación de todos los agregados a tener en cuenta optimizados con su primera y segunda capa.	91
4.4.	Representación del muestreo de los hidratos de ocho y nueve moviendo una molécula de agua desde su posición de equilibrio.	92
4.5.	Representación esquemática de las 9 orientaciones de la molécula de agua consideradas para el hidrato de ocho.	93
4.6.	Representación esquemática de cómo se construyen los puntos desde la estructura optimizada del $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	94
4.7.	Representación esquemática de algunos de los puntos obtenidos siguiendo los modos normales de vibración de los agregados.	95
4.8.	Representación de ΔE_{int} (<i>ab initio</i>) frente a ΔE_{int} (ajustada) para los ajustes realizados siguiendo la Metodología A.	97
4.9.	Representación de ΔE_{int} (<i>ab initio</i>) frente a ΔE_{int} (ajustada) para los ajustes realizados siguiendo la Metodología B.	98
4.10.	Representación de las curvas de interacción $\text{Cf}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$	100
4.11.	Comparación de las geometrías obtenidas a nivel MP2 (QM) y con el potencial Pot_Bb (MC)	102
4.12.	Representación de la energía de interacción de cada mínimo (Tablas 4.9 y 4.12) dividida por el número de moléculas de agua existentes en el agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua.	106
5.1.	Esquema de un sincrotrón.	117
5.2.	Vista del ESRF.	119
5.3.	Estructuras QM optimizadas	121
5.4.	Espectro EXAFS experimental del Cf^{3+} y espectros ajustados usando como modelo el antiprisma cuadrado (SA, <i>Square Antiprism</i>) para el acuoión $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ y el prisma trigonal triapicado (TTP, <i>Trigonal Tricapped Prism</i>) para el acuoión $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	123
5.5.	Función de distribución radial Cf-O y Cf-H obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales Pot_Aa y Pot_Ab.	125
5.6.	Función de distribución radial Cf-O y Cf-H obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb.	126
5.7.	Esquema de cómo calcular el espectro EXAFS a partir de las instantáneas de la simulación de MC.	128

5.8.	Comparación del espectro EXAFS experimental del Cf^{3+} con los espectros calculados obtenidos desde un conjunto de instantáneas de la simulación de MC empleando el potencial Pot_Aa aplicando dos radios de corte para incluir sólo la primera o las dos primeras capas de hidratación	130
5.9.	Comparación del espectro EXAFS experimental del Cf^{3+} con los espectros calculados obtenidos desde un conjunto de instantáneas de las simulaciones de MC empleando los potenciales Pot_Aa y Pot_Ab.	131
5.10.	Esquema de cómo calcular el espectro EXAFS a partir de las estructuras QM optimizadas.	132
5.11.	Comparación del espectro EXAFS experimental del Cf^{3+} con los espectros calculados obtenidos desde las estructuras QM optimizadas para los acuaciones $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ y $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ a nivel BP86 y MP2.133	133
5.12.	Comparación del espectro EXAFS experimental del Cf^{3+} con los espectros calculados obtenidos desde un conjunto de instantáneas de las simulaciones de MC empleando los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb.	134
6.1.	Representación de ΔE_{int} (<i>ab initio</i>) frente a ΔE_{int} (ajustada) para los ajustes realizados siguiendo la Metodología B para el Ac^{3+}	145
6.2.	Representación de ΔE_{int} (<i>ab initio</i>) frente a ΔE_{int} (ajustada) para los ajustes realizados siguiendo la Metodología B para el Pu^{3+}	146
6.3.	Representación de ΔE_{int} (<i>ab initio</i>) frente a ΔE_{int} (ajustada) para los ajustes realizados siguiendo la Metodología B para el Lr^{3+}	147
6.4.	Representación de la energía de interacción de cada mínimo (Tabla 6.9) dividida por el número de moléculas de agua existentes en el agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua.	154
6.5.	Representación de la energía de interacción de cada mínimo (Tabla 6.12) dividida por el número de moléculas de agua existentes en el agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua.	155
6.6.	Representación de la energía de interacción de cada mínimo (Tabla 6.15) dividida por el número de moléculas de agua existentes en el agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua.	156
6.7.	Función de distribución radial Ac-O y Ac-H obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales desarrollados.	157
6.8.	Función de distribución radial Pu-O y Pu-H obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales desarrollados.	157

ÍNDICE DE FIGURAS

6.9. Función de distribución radial Lr–O y Lr–H obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales desarrollados.	158
6.10. Espectros EXAFS en el umbral L_{III} del Pu, de una disolución acuosa de Pu^{3+} , experimental, y simulados a partir de las trayectorias obtenidas con los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb	160
6.11. Espectros EXAFS en el umbral L_{III} del Pu simulados a partir de las trayectorias obtenidas con los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb y las corregidas en la distancia Pu–O _I : Pot_Ba con $\Delta R = +0.058 \text{ \AA}$, Pot_Bb con $\Delta R = -0.058 \text{ \AA}$	161
6.12. Espectros EXAFS del Ac^{3+} , Pu^{3+} y Cf^{3+} simulados a partir de las trayectorias obtenidas con los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb.	162
6.13. Espectros EXAFS experimental en el umbral L_{III} del Pu, de una disolución acuosa de Pu^{3+} y en el umbral L_{III} del Cf, de una disolución acuosa de Cf^{3+}	163

Abstract

Aqua ions, of general formula $[M(H_2O)_n]^{m+}$, are the most common structures adopted by metal cations, M^{m+} , when chemical conditions inhibit the formation of hydrolyzed and polymerized derivatives.¹ The implicit net charge, $m+$, and the polar and polarizable character of water lead to electrostatic effects so strong that the perturbation exerted on the solvent goes beyond the formation of these coordination complexes or aqua ions, defining different solvation shells which surround the central metal cation. This picture of the hydration structure was firstly proposed by Frank and Evans and is named as the *concentric shells model*² (see Fig. 1). In a global sense the formation of the aqua ion is not enough to describe the behavior of an ion in solution, and the condensed medium effect has to be taken into account through different solvation shells and/or the bulk.

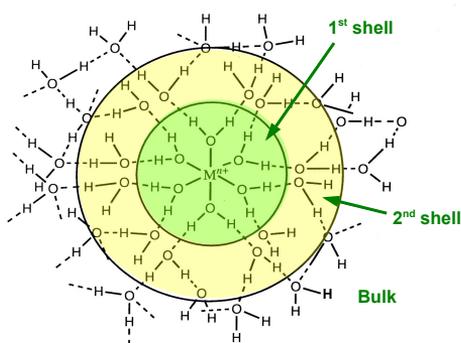


Figure 1: Concentric shells model of Frank and Evans.

The structural information derived from experimental techniques for metal ions in aqueous solutions is restricted to one or two hydration shells solved by X-ray and neutron diffraction methods as well as X-ray absorption spectroscopies.^{1,3-6} NMR, Raman, IR and Vis-UV techniques may also help in determining particular structural and dynamic properties.^{1,3,5} More recently, studies of small multivalent ion-water clusters in gas phase have been possible by a variety of techniques which supply both thermochemical and structural information.⁷⁻¹² The characterization of increasingly large metal-water clusters is an important source of information not only for gas-phase ion chemistry, but it also allows the splitting of the solvent effects into specific and long-range contributions. Key structural parameters as coordination numbers vary from gas phase to solution, being a function of the cluster size.¹²

The molecular description of the solvent has been tackled at two levels:

- On one hand, the use of force fields in order to perform computer simulations and molecular mechanics allows the inclusion of a significant number of solvent molecules, but representing the inter- and intramolecular interactions in a simplified form.
- On the other hand, a more refined description of the interactions can be achieved by the use of static quantum-mechanical calculations, although in this case the computational requirements are high and only a limited number of solvent molecules can be treated, typically up to two solvation shells. If more solvation shells are to be considered, the statistical factors become important in order to describe the solvent, and it seems more appropriate to perform *ab initio* Molecular Dynamics (MD) simulations such as Born-Oppenheimer¹³ or Car-Parrinello MD.¹⁴

Theoretical methods may also provide a molecular description of the environment of a metal ion in water. From a quantum-mechanical point of view, there are three ways to represent the solvation of an ion in solution:

- The discrete approach: a certain number of solvent molecules are explicitly included in the calculation in order to represent the intermolecular interactions between the ion and its closest solvent environment.¹⁵
- The continuum approach: the solvent is represented in an averaged manner by a polarizable dielectric continuum, generally characterized by macroscopic properties of the pure liquid solvent.^{16,17}

- The semi-continuum approach: the closest environment of the ion is represented by discrete water molecules, while the rest of the solvent is described by a continuum.^{18,19}

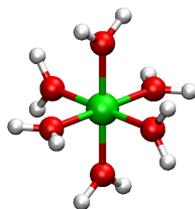
The conformation adopted by water molecules around a metal ion in aqueous solution can be approached from a discrete representation of the solvent by studying the structure and stability of microsolvation clusters including a different number of water molecules.

In the first part of this Thesis we aim to analyze the effect of successively increasing the number of hydration shells around two metal ions, Mg^{2+} and Al^{3+} , whose aqua ion structure in solution has been determined experimentally.^{1,3,20,21} It is well known that the first coordination shell of both Mg^{2+} and Al^{3+} is sixfold, the aqua ion exhibiting, on average, T_h symmetry in solution.

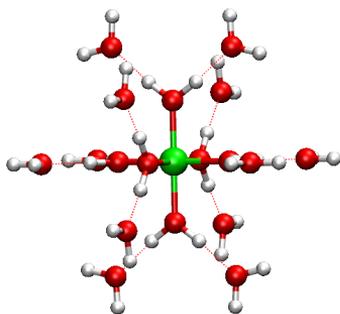
There are also theoretical studies on these metal ions within the discrete representation of the solvent. When the structure of the hexahydrate is quantum-mechanically optimized, i.e. only the metal ion and its first hydration shell are considered, in the absence of hydrolysis effects the resulting configurational minimum has a T_h symmetry^{22,23} (see Fig. 2a). Although at this level we are excluding a large amount of solvent effects, the structure of the aqua ion is already coherent with the known T_h structure that is found in solution.

Several configurational minima have been reported when two hydration shells are included in the calculation. First of all, a minimum with T_h symmetry can be found, in which the overall shape of the system is roughly spherical^{22,24} (Fig. 2b). Pye and Rudolph²⁵ found another minimum in which the second-shell water molecules are distributed into three interacting clusters (see Fig. 2c). This structure has a lower energy than the T_h minimum. Bock *et al.*²⁶ find yet another minimum with S_6 symmetry, and lower in energy than the other two dispositions (Fig. 2d). In this structure, the second-shell water molecules are arranged into the form of a crown surrounding the core hexahydrate, i.e. the overall shape of the system is no longer spherical. This result is striking since it does not fit the behavior expected for a metal hexahydrate in liquid water, as summarized by the concentric shells model of Frank and Evans. It is neither consistent with the description obtained from MD simulations of the ions in liquid water.

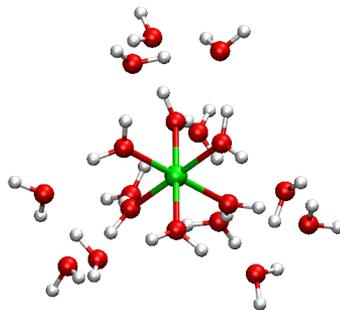
We perform a Quantum Mechanics and *ab initio* Molecular Dynamics study



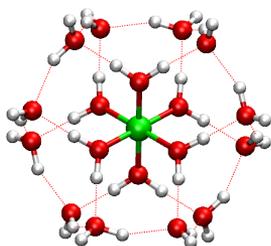
(a) $[M(H_2O)_6]^{m+}$



(b) $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$, T_h symmetry



(c) $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$, T symmetry



(d) $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$, S_6 symmetry

Figure 2: QM-optimized structures for the $[M(H_2O)_6]^{m+}$ and $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ clusters, where $M=Mg^{2+}-Al^{3+}$.
XVI

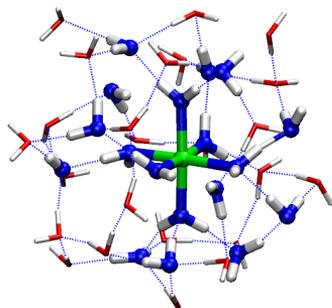
on how the arrangement of water molecules around Mg^{2+} and Al^{3+} shows preferentially a T_h or S_6 symmetry depending on the number of hydration shells explicitly included in the calculation. The behavior observed for both cases is the following:

1. For a cluster composed of the metal ion plus a first hydration shell the preferred geometry shows a T_h symmetry (Fig. 2a).
2. When a second hydration shell is added, a minimum can be found with a S_6 disposition of water molecules around the metal center (Fig. 2d).
3. However, if a third hydration shell is considered (Fig. 3), a T_h arrangement of water molecules around the central ion is strongly favored.

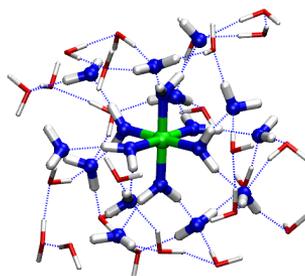
The structures of the different solvation complexes studied were characterized. The preference for a T_h or S_6 distribution of water ligands was rationalized in terms of total energies, interaction energies and the hydrogen bond network.

In a second part of this Thesis we focus our attention in the study of some actinide cations in aqueous solution. The actinide concept was first expounded by G. T. Seaborg in 1944²⁷ and first enunciated in public on November 16, 1945.²⁸ The actinide concept²⁹ considers the elements with atomic numbers 89–103 to be members of a transition series, the first member of which is actinium (atomic number 89). The actinide elements are thus analogs of the lanthanide transition series that starts with lanthanum (atomic number 57) and includes the rare earth elements cerium through lutetium (atomic number 71). It is important, in comparing the lanthanide and actinide transition series, to keep in mind that the electronic configuration of any given element may be significantly different in the gaseous atoms, in ions in solids or solutions, and in the metallic state. In the lanthanide 3+ ions, 14 4f electrons are added in sequence beginning with cerium, atomic number 58. In the actinide series, 5f electrons are added successively beginning formally with thorium (atomic number 90) and ending with lawrencium (atomic number 103). Note the qualification “formally”, because electron configuration of thorium metal is $[\text{Rn}] 6d^2 7s^2$. Electron configurations of the actinides and their trivalent cations studied on this Thesis are resumed in Table 1.

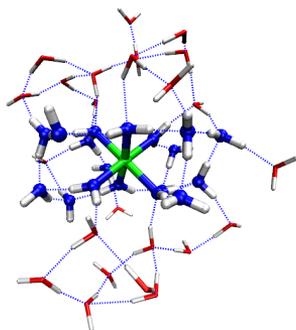
Structural and electronic properties of the actinide cations in solution are of fundamental interest. There is a first reason related to the central role played



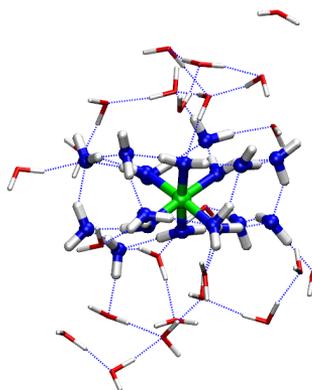
(a) Mg, T_h symmetry



(b) Al, T_h symmetry



(c) Mg, S_6 symmetry



(d) Al, S_6 symmetry

Figure 3: Final structures for the $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{2+}$ and $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{3+}$ clusters.

Table 1: Electron configurations of the actinides and their trivalent cations studied.

	M	M³⁺
Ac	[Rn] 6 d ¹ 7 s ²	[Rn]
Pu	[Rn] 5 f ⁶ 7 s ²	[Rn] 5 f ⁵
Cf	[Rn] 5 f ¹⁰ 7 s ²	[Rn] 5 f ⁹
Lr ^a	([Rn] 5 f ¹⁴ 6 d ¹ 7 s ² o [Rn] 5 f ¹⁴ 7 s ² 7 p ¹)	[Rn] 5 f ¹⁴

[Rn]: 1 s²2 s²2 p⁶3 s²3 p⁶3 d¹⁰4 s²4 p⁶4 d¹⁰4 f¹⁴5 s²5 p⁶5 d¹⁰6 s²6 p⁶
^aPredicted

by some actinides in nuclear energy cycles, as well as to separation and storage of their radioactive wastes. A second reason comes from the different chemical properties between lanthanides and actinides associated to quantum mechanical peculiarities such as the existence of a large number of oxidation states in actinides, 4f vs 5f shell contraction and occurrence of relativistic effects.

One interesting point in the finding of possible differential behaviour of both series is the examination of the metal-oxygen distances and coordination numbers in lanthanide and actinide series. Systematic studies of the aqueous trivalent lanthanides have revealed a contraction of the metal-oxygen distance and a decrease of the total first coordination number along the series. The data available for the actinide series up to Cm³⁺ indicates a similar contraction. The study of Cf³⁺ is a key to understand if there is or not an equivalent contraction.

For both structural and electronic characterization of this metal cation in solution, X-ray absorption spectroscopy is one of the most suitable spectroscopic probes. There are previous EXAFS data³⁰ of the trivalent Cf aquo ion, [Cf(H₂O)_n]³⁺, that reported a hydration number of 8.5.

In order to solve the structure of the Cf aquo ion³¹, we employed the following methodology:

1. Study of the microsolvation of the Californium cation with n=6-10 water molecules in its first hydration shell. Optimization of the cation plus its

first and second hydration shells were also carried out (see Fig. 4).

2. Development of a flexible and polarizable Cf^{3+} Interaction Potential in water solution (using MCDHO³² water model). The construction of such Intermolecular Potential is based on quantum-mechanical calculations with up to ten water molecules (see Fig. 4). Potential energy surfaces made of clusters of californium with 6, 7, 8, 9 and 10 water molecules were fitted.
3. Use of this potential to carry out Monte Carlo simulations.
4. Simulation of EXAFS spectra and comparison with the experimental one.

The same methodology was also applied to other actinide cations: Actinium, Plutonium and Lawrencium.

Bibliography

1. Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; John Wiley: Chichester, 1997.
2. Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 507–532.
3. Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157–1204.
4. Magini, M.; Licheri, G.; G. Paschina, G. P.; Pinna, G. *X-ray Diffraction of Ions in Aqueous Solution: Hydration, and Complex Formation*; CRC: Boca Raton, FL, 1988.
5. Marcus, Y. *Ion Solvation*; Wiley: Chichester, 1986.
6. Enderby, J. E.; Cummings, S.; Herkman, G. J.; Neilson, G. W.; Salmon, P. S.; Skipper, N. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5851–5858.
7. Jayaweera, P.; Blades, A. T.; Ikononou, M. G.; Kebarle, P. J. *Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2452–2454.
8. Peschke, M.; Blades, A. T.; Kebarle, P. J. *Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9978–9985.
9. Rodriguez-Cruz, S. E.; Jockusch, R. A.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8898–8906.
10. Robertson, W. H.; Johnson, M. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 173–213.

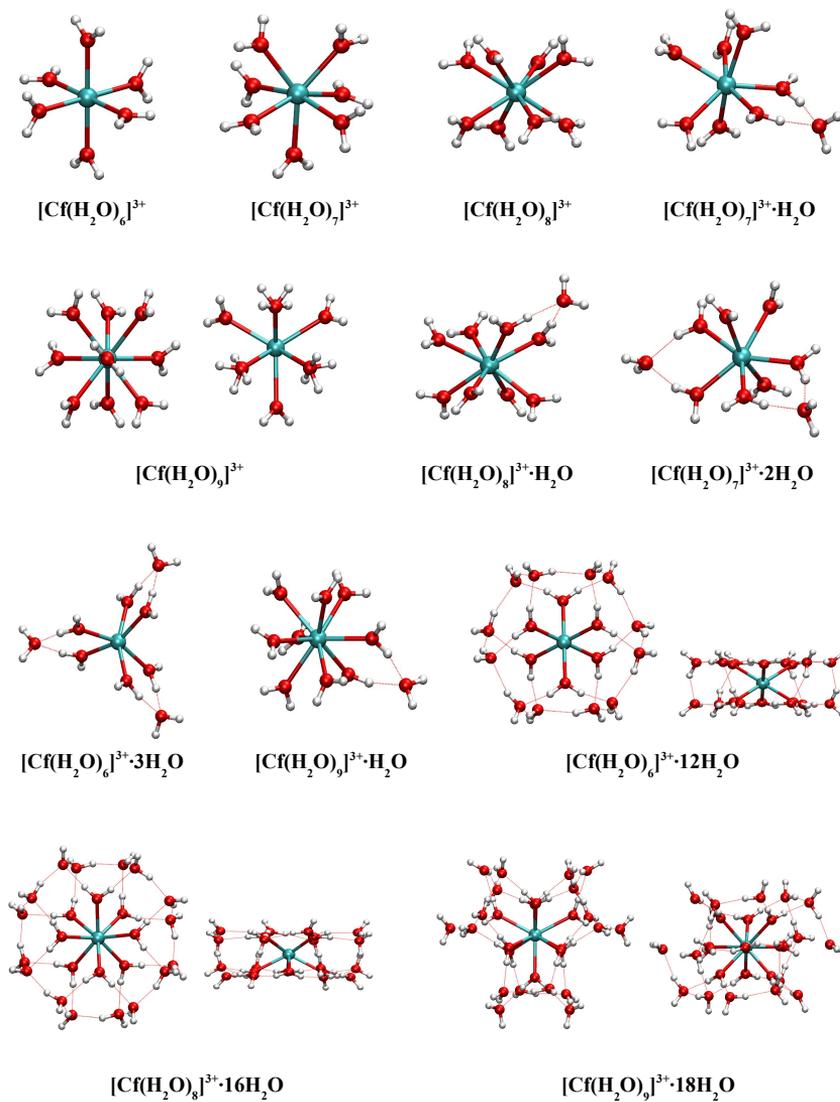


Figure 4: QM-optimized structures for the clusters of californium.

11. Bush, M. F.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9122–9128.
12. Bush, M. F.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, in press.
13. Helgaker, T.; Uggerud, E.; Jensen, H. J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 145–150.
14. Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471–2474.
15. Pullman, A. In *Quantum Theory of Chemical Reactivity*; Daudel, R., Pullman, A., Salem, L., Veillard, A., Eds.; Reidel Publish.: Dordrecht, 1980; Vol. 2, Chapter 1.
16. Rivail, J. L.; Rinaldi, D. *Chem. Phys.* **1976**, *18*, 233–242.
17. Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129.
18. Claverie, P.; Daudey, J. P.; Langlet, J.; Pullman, B.; Piazzola, D.; Huron, M. J. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 405–418.
19. Sánchez Marcos, E.; Terryn, B.; Rivail, J. L. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4695–4700.
20. Burgess, J. *Metal Ions in Solution*; Ellis Horwood: New York, 1978.
21. Bergström, P. A.; Lindgren, J.; Read, M.; Sandström, M. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7650–7655.
22. Pavlov, M.; Siegbahn, P. E. M.; Sandström, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 219–228.
23. Wasserman, E.; Rustad, J. R.; Xantheas, S. J. *Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9769–9780.
24. Markham, G. D.; Glusker, J. P.; Bock, C. W. *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 5118–5134.
25. Pye, C. C.; Rudolph, W. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9933–9943.
26. Bock, C. W.; Markham, G. D.; Katz, A. K.; Glusker, J. P. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 100–112.

27. *The Transuranium Elements: Research Papers*; Seaborg, G. T., Katz, J. J., Manning, W. M., Eds.; Natl. Nucl. En. Ser. Div. IV, 14B, McGraw-Hill: New York, 1949.
28. Seaborg, G. T. *Chem. Eng. News* **1945**, *23*, 21903, (Speech given by G. T. Seaborg at Chicago Section of American Chemical Society, Nov. 16, 1945.).
29. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed.; Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds.; Springer, 2008.
30. Revel, R.; Auwer, C. D.; Madic, C.; David, F.; Fourest, B.; Hubert, S.; Dui, J. F. L.; Morss, L. R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4139–4141.
31. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; Auwer, C. D.; Naour, C. L.; Guillaumont, D.; Simoni, E.; Pappalardo, R. R.; Marcos, E. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3811–3815.
32. Saint-Martin, H.; Hernandez-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.

Capítulo 1

Introducción

El estudio de las disoluciones de electrolitos de sales inorgánicas simples fue uno de los primeros temas de investigación en Química Física. Desde hace un par de décadas existe un renovado interés por el tema debido a que un gran número de propiedades químicas, medio-ambientales y bioquímicas están fuertemente relacionadas con el comportamiento fisicoquímico de los iones en disolución.¹

1.1 Acuoiones

Los acuoiones son las estructuras, de fórmula general $[M(H_2O)_n]^{m+}$, más comunes adoptadas por los cationes metálicos, M^{m+} , en agua cuando las condiciones químicas inhiben la formación de derivados hidrolizados y poliméricos.² En general, la formación de acuoiones no es suficiente para describir el comportamiento de un ión en disolución, y el efecto del medio condensado se debe tener en cuenta a través de distintas capas de solvatación. La carga neta implícita, $m+$, y el carácter polar y polarizable del agua conducen a efectos electrostáticos tan fuertes que la perturbación producida en el disolvente va más allá de la formación de esos complejos de coordinación o acuoiones, definiéndose diferentes capas de solvatación en torno al catión metálico central. Esta concepción de la estructura de hidratación fue inicialmente propuesta por Frank y Evans y es conocida como *modelo de capas concéntricas*³ (ver Fig. 1.1).

La información estructural obtenida experimentalmente para iones metálicos en disolución acuosa tanto por métodos de difracción como de espectroscopía de absorción de rayos-X,^{1,2,4-6} se restringe a una o dos capas de solvatación. Técnicas de RMN, Raman, IR y UV-Vis pueden ayudar también

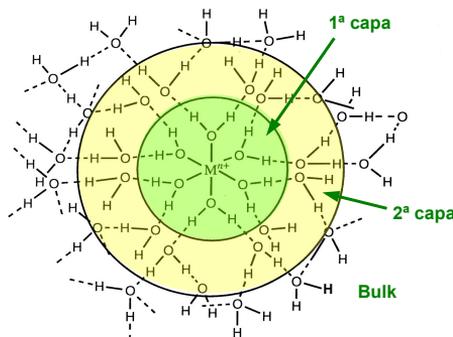


Figura 1.1: Modelo de capas concéntricas de Frank y Evans.

en la determinación de las propiedades estructurales y dinámicas.^{1,2,4} Más recientemente, estudios de pequeños agregados multivalentes ión-agua en fase gaseosa han sido posibles haciendo uso de una variedad de técnicas que proporcionan tanto información termoquímica como estructural.⁷⁻¹² La caracterización de grandes agregados metal-agua es una importante fuente de información, no sólo para la química de iones en fase gaseosa, sino también porque permite la división de los efectos del disolvente en contribuciones específicas y de largo alcance. Parámetros estructurales clave como puede ser el número de coordinación de un catión metálico, varían de fase gaseosa a disolución, siendo función del tamaño del agregado.¹²

La descripción molecular del disolvente se ha abordado a dos niveles:

- Por un lado, el uso de campos de fuerza para desarrollar simulaciones computacionales y de mecánica molecular, permite la inclusión de un número significativo de moléculas de disolvente, pero representando las interacciones inter e intramoleculares de forma simplificada.
- Por otro lado, una descripción más refinada de las interacciones se puede lograr mediante cálculos químico-cuánticos estáticos, aunque en este caso, los requisitos computacionales son mayores y sólo se puede tratar un número limitado de moléculas de disolvente, normalmente hasta dos capas de solvatación. Si se consideran más capas de solvatación, los factores estadísticos son importantes para describir el disolvente, y

1.2. Importancia de los potenciales de interacción *ab initio*

parece más apropiado llevar a cabo Simulaciones de Dinámica Molecular (MD) *ab initio*, tales como Born-Oppenheimer¹³ o MD Car-Parrinello.¹⁴

Desde el punto de vista de la Química Cuántica, hay tres formas de representar la solvatación de un ión en disolución:

- En la aproximación discreta, un cierto número de moléculas son incluidas explícitamente en el cálculo con el fin de representar las interacciones intermoleculares entre el ión y su entorno más próximo de disolvente.¹⁵
- En la aproximación continua, el disolvente es representado en promedio por un dieléctrico polarizable continuo, generalmente caracterizado por propiedades macroscópicas del disolvente puro.^{16,17}
- Según el modelo semi-continuo, el entorno más próximo al ión es representado por moléculas de agua discretas, mientras que el resto del disolvente es descrito como un continuo.¹⁸⁻²⁰

1.2 Importancia de los potenciales de interacción *ab initio*

En la actualidad, las simulaciones por ordenador, como las de Monte Carlo y Dinámica Molecular Clásica o Dinámica Molecular *ab initio*, son cada vez más empleadas, ya que permiten obtener una visión detallada de los fenómenos microscópicos que tienen lugar en el sistema considerado, así como sus correspondientes traslaciones a propiedades macroscópicas.

El punto de partida en las simulaciones de Monte Carlo y de Dinámica Molecular Clásica es el conocimiento de la energía de interacción entre las partículas del sistema; en el primer caso porque es el criterio para aceptar o rechazar una configuración, y en el segundo, porque una vez conocida la energía, se aplican las ecuaciones de Newton para propagar la trayectoria del sistema. Esta energía de interacción se calcula por medio de los **potenciales de interacción**, que se construyen de tal forma que las funciones matemáticas que los describen dependen de uno o más parámetros que se ajustan con el fin de poder reproducir determinados resultados experimentales o teóricos. Aquellos potenciales que se ajustan para reproducir hipersuperficies de energía potencial obtenidas mediante cálculos de Mecánica Cuántica reciben el nombre de potenciales de interacción *ab initio* (o de primeros principios), y aventajan a los potenciales empíricos en que no precisan de la existencia de datos experimentales para su construcción. En principio, los cálculos cuánticos nos

permiten obtener información energética a lo largo de toda la hipersuperficie de energía potencial, de modo que mediante las simulaciones con potenciales de interacción *ab initio* podemos conseguir tanto la reproducción de medidas experimentales como la predicción de medidas no realizadas todavía.

1.3 Características de los actínidos

Los elementos actínidos son los 15 elementos químicos con número atómico 89 a 103, siendo el primer miembro de la serie el actinio y el último el laurencio (ver Fig. 1.2). Los actínidos tienen propiedades químicas regidas por sus subcapas electrónicas más periféricas. Este grupo de elementos constituye una serie de transición, para los cuales se llena la subcapa electrónica 5f. La serie actínida es única en varios aspectos:^{21,22}

- La mayoría de los elementos (aquellos más pesados que el uranio), fueron descubiertos por métodos sintéticos.
- Todos los isótopos de los actínidos son radiactivos, con un amplio rango de propiedades nucleares, especialmente fisión nuclear espontánea o inducida.
- Todos los metales tienen radios muy grandes ($R_{Zn}=2.02 \text{ \AA}$, $R_{Al}=2.11 \text{ \AA}$, $R_{Cr}=1.97 \text{ \AA}$, $R_{Mn}=1.96 \text{ \AA}$, $R_{Ni}=1.94 \text{ \AA}$, $R_{Th}=2.43 \text{ \AA}$),²³ y existen en los compuestos químicos y en disolución como cationes con radios iónicos muy grandes.
- Los metales exhiben un rango inusual de propiedades físicas. El plutonio, con seis alótropos, es el más singular de todos los metales.
- Muchos de los elementos actínidos tienen un gran número de estados de oxidación. En este aspecto, el plutonio es único, pudiendo existir en disolución acuosa simultáneamente en cuatro estados de oxidación.
- En materiales metálicos y en algunos otros compuestos con elementos más ligeros que el plutonio, los orbitales 5f son lo suficientemente difusos como para que los electrones en estos orbitales sean "itinerantes" (deslocalizados, enlazados químicamente, con frecuencia presentan momentos magnéticos únicos y conductividad eléctrica). En los materiales metálicos y en la mayoría de los compuestos de elementos más pesados que el plutonio, los electrones 5f son "localizados" (no contribuyen significativamente a la conductividad eléctrica ni a los enlaces químicos). En los

materiales con plutonio o elementos adyacentes dichos electrones pueden mostrar ambos comportamientos, tanto itinerante como localizado, en función de condiciones como la temperatura y la presión aplicada.

- El actinio (no tiene electrones 5f ni en el metal, ni en el átomo libre, ni en cualquiera de sus iones) y los elementos americio a laurencio son similares en muchos aspectos a los elementos lantánidos (los elementos que llenan la subcapa 4f). Los elementos del torio al neptunio tienen algunas propiedades similares a las que poseen los elementos de transición d.
- Contribuciones relativistas a las propiedades electrónicas y los efectos de spin-órbita son importantes en las propiedades químicas de los actínidos.

El concepto de actínido, como una forma de integrar los elementos transuránidos en la tabla periódica, ha logrado una aceptación casi universal. Este concepto fue expuesto por G. T. Seaborg en 1944²⁴ y enunciado por primera vez en público el 16 de noviembre 1945.²⁵

Los actínidos por lo tanto, son análogos a la serie de transición lantánida, que se inicia con el lantano (número atómico 57) e incluye los elementos de las tierras raras, cerio a lutecio (número atómico 71). Esta comparación de las series de transición lantánida y actínida es importante, teniendo en cuenta que la configuración electrónica de cualquier elemento dado puede ser significativamente diferente para los átomos en estado gaseoso, los iones en sólidos o disoluciones, y en estado metálico. En los iones lantánidos 3+, 14 electrones 4f se agregan secuencialmente comenzando con el cerio, de número atómico 58. En la serie de los actínidos, los electrones 5f se añaden sucesivamente, iniciándose formalmente con el torio (número atómico 90) y terminando con el laurencio (número atómico 103). Hay que tener en cuenta la calificación "formalmente", ya que la configuración electrónica del torio metálico es $[\text{Rn}] 6d^2 7s^2$. En la Tabla 1.1 se recoge un resumen de las configuraciones electrónicas de los actínidos y de sus cationes trivalentes estudiados en esta Tesis.

Las principales diferencias entre las dos series de transición surgen en gran medida de energías de enlace más bajas y de una protección menos eficaz de los electrones externos 5f en comparación con los electrones 4f. Tanto las similitudes como las diferencias entre las series de los actínidos y de los lantánidos, han tenido un gran valor heurístico en la investigación de los elementos actínidos.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Tabla Periódica de los Elementos Químicos

1	1.0079	H	1.008	He	4.0026
2	6.941	Li	6.941	Be	9.0122
3	9.0122	B	9.0122	C	12.011
4	10.811	Be	9.0122	N	14.007
5	12.011	B	9.0122	O	15.999
6	13.276	C	12.011	F	18.998
7	14.007	N	14.007	Ne	20.180
8	15.999	O	15.999	Na	22.989
9	18.998	F	18.998	Mg	24.305
10	20.180	Ne	20.180	Al	26.982
11	22.989	Na	22.989	Si	28.086
12	24.305	Mg	24.305	P	30.974
13	26.982	Al	26.982	S	32.065
14	28.086	Si	28.086	Cl	35.453
15	30.974	P	30.974	Ar	39.948
16	32.065	S	32.065	K	39.098
17	35.453	Cl	35.453	Ca	40.078
18	39.948	Ar	39.948	Sc	44.956
19	39.098	K	39.098	Ti	47.88
20	40.078	Ca	40.078	V	50.942
21	44.956	Sc	44.956	Cr	51.996
22	47.88	Ti	47.88	Mn	54.938
23	50.942	V	50.942	Fe	55.845
24	51.996	Cr	51.996	Co	58.933
25	54.938	Mn	54.938	Ni	58.933
26	55.845	Fe	55.845	Cu	63.546
27	58.933	Co	58.933	Zn	65.39
28	58.933	Ni	58.933	Ga	69.723
29	63.546	Cu	63.546	Ge	72.64
30	65.39	Zn	65.39	As	74.922
31	69.723	Ga	69.723	Se	78.96
32	72.64	Ge	72.64	Br	79.904
33	74.922	As	74.922	Kr	83.8
34	78.96	Se	78.96	Rb	85.468
35	79.904	Br	79.904	Sr	87.62
36	83.8	Kr	83.8	Y	88.906
37	85.468	Rb	85.468	Zr	91.224
38	87.62	Sr	87.62	Nb	92.906
39	88.906	Y	88.906	Mo	95.94
40	91.224	Zr	91.224	Tc	98.906
41	92.906	Nb	92.906	Ru	101.07
42	95.94	Mo	95.94	Rh	102.91
43	98.906	Tc	98.906	Pd	106.42
44	101.07	Ru	101.07	Ag	107.87
45	102.91	Rh	102.91	Cd	112.41
46	106.42	Pd	106.42	In	114.82
47	107.87	Ag	107.87	Sn	118.71
48	112.41	Cd	112.41	Sb	121.76
49	114.82	In	114.82	Te	127.6
50	118.71	Sn	118.71	I	126.9
51	121.76	Sb	121.76	Xe	131.29
52	127.6	Te	127.6	Ba	137.33
53	126.9	I	126.9	La	138.905
54	131.29	Xe	131.29	Ce	140.12
55	137.33	Ba	137.33	Pr	140.91
56	138.905	La	138.905	Nd	144.24
57	140.12	Ce	140.12	Pm	144.91
58	140.91	Pr	140.91	Sm	150.36
59	144.24	Nd	144.24	Eu	151.96
60	144.91	Pm	144.91	Gd	157.25
61	145	Sm	144.91	Tb	158.93
62	145.91	Eu	151.96	Dy	162.50
63	150.36	Gd	150.36	Ho	164.93
64	151.96	Tb	158.93	Er	167.26
65	157.25	Dy	162.50	Tm	168.93
66	162.50	Ho	164.93	Yb	173.04
67	164.93	Er	167.26	Lu	174.97
68	167.26	Tm	168.93	U	238.03
69	168.93	Yb	173.04	Th	232.04
70	173.04	Lu	174.97	Pa	231.04
71	174.97	U	238.03	Ac	227
72	238.03	Th	232.04	Th	232.04
73	232.04	Pa	231.04	Th	232.04
74	231.04	Ac	227	Pa	231.04
75	227	Ac	227	U	238.03
76	227	Ac	227	Np	237
77	227	Ac	227	Pu	244
78	227	Ac	227	Am	243
79	227	Ac	227	Cm	247
80	227	Ac	227	Bk	247
81	227	Ac	227	Cf	251
82	227	Ac	227	Es	252
83	227	Ac	227	Fm	257
84	227	Ac	227	Mn	258
85	227	Ac	227	No	259
86	227	Ac	227	Lr	262
87	227	Ac	227	Lr	262

- Metal Alcalino
- Metal Alcalino Tierras
- Metal de Transición
- Metaloide
- No metal
- Halógeno
- Gas Noble
- Lantánidos/Actínidos

Simbólico

Z masa
m Símbolo
Nombre

Figura 1.2: Tabla Periódica de los elementos.

Tabla 1.1: Configuraciones electrónicas de los actínidos estudiados y de sus cationes trivalentes.

	M	M³⁺
Ac	[Rn] 6 d ¹ 7 s ²	[Rn]
Pu	[Rn] 5 f ⁶ 7 s ²	[Rn] 5 f ⁵
Cf	[Rn] 5 f ¹⁰ 7 s ²	[Rn] 5 f ⁹
Lr ^a	([Rn] 5 f ¹⁴ 6 d ¹ 7 s ² o [Rn] 5 f ¹⁴ 7 s ² 7 p ¹)	[Rn] 5 f ¹⁴

[Rn]: 1 s²2 s²2 p⁶3 s²3 p⁶3 d¹⁰4 s²4 p⁶4 d¹⁰4 f¹⁴5 s²5 p⁶5 d¹⁰6 s²6 p⁶

^aPredicho

1.3.1 Actínidos trivalentes en disolución

Los cationes actínidos pueden existir en una variedad de estados de oxidación (2+ a 7+) en disolución acuosa, siendo los más comunes los actínidos trivalentes, tetravalentes, pentavalentes y hexavalentes. Sin embargo, hay una amplia variabilidad en la estabilidad de un estado de oxidación particular a lo largo de la serie y para algunos actínidos, varios estados de oxidación pueden coexistir en disolución. El caso más evidente es el caso del plutonio, para el cual las diferencias de los potenciales redox de Pu(III), Pu(IV), Pu(V) y Pu(VI) son pequeñas para un rango de pH próximo a 8.²⁶

El estado de oxidación trivalente es la forma más estable de los iones actínido y de los actínidos transplutónidos, americio a mendelevio y laurencio, en disolución acuosa. El Pu(III) se obtiene fácilmente por reducción, pero si hay presentes cantidades de ²³⁸Pu o ²³⁹Pu superiores a unas trazas, poco a poco es oxidado a Pu(IV) por los productos de la radiólisis debido al decaimiento α .

Gran parte de los datos de hidratación iniciales publicados para los cationes trivalentes de actínidos derivaron, por analogía, de los datos experimentales obtenidos para los iones lantánidos trivalentes. En los estudios sobre lantánidos, los datos son coherentes con la formación de una serie isoestructural que contiene nueve moléculas de agua de coordinación para los primeros miembros de la serie produciéndose a mitad de la serie lantánida una transición hacia una serie isoestructural cuyos miembros poseen una coordinación de ocho

moléculas de agua. Esto refleja la disminución del radio al aumentar el número atómico, esto es, la contracción lantánida (y actínida). La transición entre el NC= 9 y 8, se produce entre Pm(III) y Dy(III) para la serie Ln(III). Los cationes trivalentes tanto de la serie An(III) como de la serie Ln(III) tienen radios catiónicos similares, y se observa un descenso similar en el número de hidratación de nueve a ocho para los elementos actínidos trivalentes entre Am(III) y Es(III),²⁷⁻²⁹ que abarcan el mismo rango de radio catiónico que Pm(III)–Dy(III).

1.4 Estructura y objetivos de la tesis

En el capítulo 2 se describirán principalmente los fundamentos y métodos teóricos empleados en esta tesis.

El principal objetivo del capítulo 3 consiste en analizar el efecto de un aumento sucesivo del número de capas de hidratación alrededor de dos iones metálicos, Mg²⁺ y Al³⁺, cuya estructura de acuoión en disolución ha sido determinada experimentalmente.^{2,4,30,31} Es bien conocido que la primera esfera de coordinación de ambos cationes, Mg²⁺ y Al³⁺, está formada por seis moléculas de agua y los acuoiones resultantes exhiben simetría próxima a T_h en disolución. Hay también estudios teóricos de estos iones metálicos tanto con una representación discreta del disolvente,³²⁻³⁶ en los cuales se encontraron diversos mínimos (cuyos acuoiones menos y más estables presentaban disposiciones T_h y S₆ respectivamente), como de simulaciones MD de estos iones en agua.³⁷ En este capítulo revisaremos la evolución de la estabilidad de las disposiciones T_h y S₆ de los acuoiones con el aumento sucesivo del número de capas de hidratación alrededor del ión metálico, combinando cálculos QM estáticos y simulaciones ab initio MD.

En los capítulos 4 y 5 se ha desarrollado una metodología de estudio del catión Cf³⁺ en disolución acuosa. En el capítulo 4, con objeto de probar la estructura del acuoión californio, se ha explicado una nueva metodología de obtención de potenciales de interacción de este catión en disolución acuosa, para lo cual se ha refinado el modelo de ión hidratado³⁸ desarrollado por nuestro grupo, mediante la inclusión de flexibilidad y polarizabilidad, eligiendo con tal fin el modelo MCDHO.³⁹

El análisis combinado de los resultados obtenidos de simulaciones de Monte

Carlo empleando los nuevos potenciales desarrollados y los resultados experimentales derivados del espectro EXAFS medido para este catión, se discutirán en el capítulo 5.

En el capítulo 6 se aplicará la metodología desarrollada en los capítulos 4 y 5 al estudio de otros cationes actínidos trivalentes. Se han elegido Ac^{3+} , Pu^{3+} y Lr^{3+} por diversos motivos. Por un lado, tenemos resultados XAS experimentales del Pu^{3+} obtenidos en la misma estación que los del Cf^{3+} y existen numerosos datos publicados tanto experimentales⁴⁰⁻⁴⁴ como teóricos⁴⁵, a fin de comparar los resultados y probar nuestra metodología, y por otro lado, aunque no haya datos experimentales de Ac^{3+} y Lr^{3+} , al ser el primer y el último miembro de la serie respectivamente, sus resultados nos ayudarán a confirmar la existencia de la contracción actínida.

Finalmente, en el capítulo 7 se resumirán las principales conclusiones obtenidas.

1.5 Bibliografía

1. Marcus, Y. *Ion Solvation*; Wiley: Chichester: Chichester, 1986.
2. Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; John Wiley: Chichester, 1997.
3. Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 507–532.
4. Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157–1204.
5. Magini, M.; Licheri, L.; Paschina, G.; Piccaluga, G.; Pinna, G. *X-ray Diffraction of Ions in Aqueous Solution: Hydration, and Complex Formation*; CRC: Boca Raton, FL, 1988.
6. Enderby, J. E.; Cummings, S.; Herkman, G. J.; Neilson, G. W.; Salmon, P. S.; Skipper, N. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5851–5858.
7. Jayaweera, P.; Blades, A. T.; Ikononou, M. G.; Kebarle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2452–2454.
8. Peschke, M.; Blades, A. T.; Kebarle, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9978–9985.
9. Rodriguez-Cruz, S. E.; Jockusch, R. A.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8898–8906.

10. Robertson, W. H.; Johnson, M. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 173–213.
11. Bush, M. F.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9122–9128.
12. Bush, M. F.; Saykally, R. J.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13270–13277.
13. Helgaker, T.; Uggerud, E.; Jensen, H. J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 145–150.
14. Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471–2474.
15. Pullman, A. En *Quantum Theory of Chemical Reactivity*; Daudel, R., Pullman, A., Salem, L., Veillard, A., Eds.; Reidel Publish.: Dordrecht, 1980; Vol. 2, Capítulo 1.
16. Rivail, J. L.; Rinaldi, D. *Chem. Phys.* **1976**, *18*, 233–242.
17. Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129.
18. Claverie, P.; Daudey, J. P.; Langlet, J.; Pullman, B.; Piazzola, D.; Huron, M. J. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 405–418.
19. Sánchez Marcos, E.; Terry, B.; Rivail, J. L. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4695–4700.
20. *Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications*; Mennucci, B., Cammi, R., Eds.; Wiley-Blackwell: West Sussex, 2007.
21. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Wiley, 2006.
22. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3^a ed.; Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds.; Springer, 2008.
23. Batsanov, S. S. *Inorg. Materials* **2001**, *37*, 871–885.
24. *The Transuranium Elements: Research Papers*; Seaborg, G. T., Katz, J. J., Manning, W. M., Eds.; Natl. Nucl. En. Ser. Div. IV, 14B, McGraw-Hill: Nueva York, 1949.
25. Seaborg, G. T. *Chem. Eng. News* **1945**, *23*, 21903, (Conferencia impartida por G. T. Seaborg en “Chicago Section of American Chemical Society” el 16 de noviembre de 1945).

26. Choppin, G. R.; Liljenzin, J.; Rydberg, J. O. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 3^a ed.; Butterworth-Heinemann: Woburn, MA, 2002.
27. Lundqvist, R.; Hulet, E. K.; Baisden, P. A. *Acta Chem. Scand.* **1981**, 35A, 653–661.
28. Fourest, B.; Duplessis, J.; David, F. *Radichim. Acta* 36, 191–195.
29. David, F. *J. Less Common Metals* **1986**, 121, 27–42.
30. Burgess, J. *Metal Ions in Solution*; Ellis Horwood: Nueva York, 1978.
31. Bergström, P. A.; Lindgren, J.; Read, M.; Sandström, M. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7650–7655.
32. Pavlov, M.; Siegbahn, P. E. M.; Sandström, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 219–228.
33. Wasserman, E.; Rustad, J. R.; Xantheas, S. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 9769–9780.
34. Markham, G. D.; Glusker, J. P.; Bock, C. W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5118–5134.
35. Pye, C. C.; Rudolph, W. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9933–9943.
36. Bock, C. W.; Markham, G. D.; Katz, A. K.; Glusker, J. P. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, 115, 100–112.
37. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3175–3184.
38. Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4500–4504.
39. Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 10899–10912.
40. Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Shuh, D. K.; Edelstein, N. M.; Reich, T. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4676–4683.
41. Ankudinov, A. L.; Conradson, S. D.; de Leon, J. M.; Rehr, J. J. *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 7518–7525.

42. Conradson, S. D.; Al Mahamid, I.; Clark, D. L.; Hess, N. J.; Hudson, E. A.; Neu, M. P.; Palmer, P. D.; Runde, W. H.; Tait, C. D. *Polyhedron* **1998**, *17*, 599–602.
43. David, F.; Fourest, B.; Hubert, S.; Le Du, J. F.; Revel, R.; Den Auwer, C.; Madic, C.; Morss, L. R.; Ionova, G.; Mikhalko, V.; Vokhmin, V.; Nikonov, M.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M. *Aquo Ions of Some Trivalent Actinides: EXAFS data and Thermodynamic Consequences*; Speciation, Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Nuclear Energy Agency: Organisation for Economic Co-Operation and Development: Grenoble, 1998; pp 95–100.
44. Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Shuh, D. K.; Edelstein, N. M.; Craig, I. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 595–601.
45. Blaudeau, J. P.; Zygmunt, S. A.; Curtiss, L. A.; Reed, D. T.; Bursten, B. E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 347–354.

Fundamentos y Métodos

2.1 Métodos Químico-Cuánticos

El comportamiento de las partículas microscópicas (como los electrones y los núcleos de los átomos y moléculas) puede describirse por un conjunto de leyes denominado Mecánica Cuántica. Su aplicación a la interpretación y predicción de la estructura molecular y de la reactividad química es lo que se conoce como Química Cuántica.¹⁻⁴

2.1.1 Antecedentes históricos de la Mecánica Cuántica

Max Planck, en el año 1900, desarrolló una teoría basada en la cuantización de la energía, que podía explicar la radiación del cuerpo negro. Planck propuso que los átomos del cuerpo negro podían emitir energía en forma de luz, pero solamente en cantidades dadas por múltiplos de $h\nu$. Ello supuso el nacimiento de la mecánica cuántica.

En 1905, **Albert Einstein** utilizó el concepto de cuantización de la energía para explicar el efecto fotoeléctrico, suponiendo que la luz estaba compuesta por ciertas entidades corpusculares llamadas fotones y cada uno de ellos con una energía dada por $h\nu$.

A principios de 1909, **Rutherford, Geiger y Marsden** hicieron pasar repetidamente un haz de partículas alfa a través de láminas metálicas delgadas y observaron las desviaciones que se producían al hacerlas incidir sobre una pantalla fluorescente. La mayoría de las partículas alfa atravesaban las láminas metálicas prácticamente sin desviarse pero, sorprendentemente, unas pocas sufrían una gran desviación y algunas de ellas rebotaban hacia atrás. De acuer-

do con la teoría electrostática clásica, Rutherford concluyó que las grandes desviaciones observadas sólo podían ocurrir si la carga positiva estaba concentrada en un núcleo pesado y diminuto.

En 1911, **Rutherford** propuso un modelo planetario del átomo, en el que los electrones dan vueltas alrededor del núcleo en diferentes órbitas. Sin embargo, de acuerdo con la teoría electromagnética clásica, según la cual una partícula cargada acelerada irradia energía en forma de luz, el átomo de Rutherford sería inestable y colapsaría, ya que los electrones, al girar alrededor del núcleo deberían perder continuamente energía en forma de radiación y caer en espiral hacia él.

Niels Bohr propuso en 1913 una forma de superar esta dificultad aplicando el concepto de cuantización de la energía al átomo de hidrógeno. Supuso, que la energía del electrón en el átomo de hidrógeno está cuantizada, de manera que el electrón sólo podía moverse en alguna órbita de las comprendidas dentro de un cierto número de órbitas permitidas. La dificultad básica del modelo de Bohr estaba en la utilización de la mecánica clásica para describir los movimientos electrónicos en los átomos. La cuantización tiene lugar en el movimiento de los átomos, sin embargo, en la mecánica clásica la energía varía de forma continua. Por ello, **Louis de Broglie** sugirió en 1923 que el movimiento de los electrones debía tener una componente ondulatoria, o lo que es lo mismo, que un electrón de masa m y velocidad v tendría una longitud de onda $\lambda = h/mv = h/p$ asociada al mismo, donde p es el momento lineal.

En 1927, **Davisson** y **Germer** confirmaron experimentalmente la hipótesis de de Broglie, haciendo incidir electrones sobre metales y observando que se producían efectos de difracción. **Stern**, en 1932, observó los mismos efectos con átomos de helio y moléculas de hidrógeno, constatando que los efectos ondulatorios no son una peculiaridad de los electrones, sino la consecuencia de una ley general de las partículas microscópicas.

La dualidad onda-partícula de las partículas microscópicas impone un límite a nuestra capacidad de medir simultáneamente la posición y el momento de las mismas. Cuanto mayor sea la precisión con la que determinamos la posición, menor será la que obtengamos para el momento, ya que se cumple $\Delta x \Delta p_x \approx h$. Esta limitación constituye el *principio de incertidumbre*, formulado en 1927 por **Werner Heisenberg**.

Conociendo de forma exacta el estado presente de un sistema mecanoclásico, podemos predecir su estado futuro. Sin embargo, el principio de incertidumbre de Heisenberg pone de manifiesto que no podemos determinar simultáneamente la posición y la velocidad exactas de una partícula microscópica, de modo que no podemos disponer de la información que requiere la mecánica clásica para predecir el movimiento futuro del sistema. Fue **Erwin Schrödinger**, en 1926, quién, impulsado por la hipótesis de de Broglie, introdujo el concepto de función de onda o función de estado Ψ y encontró la ecuación que proporciona la forma en la que dicha función cambia con el tiempo. La ecuación de onda de Schrödinger constituye uno de los postulados fundamentales de la mecánica cuántica.

Max Born le dio una interpretación probabilística a la función de onda. Si la función de onda contiene toda la información que es posible conocer sobre el sistema, la densidad de probabilidad de encontrar a una partícula en un volumen infinitesimal del espacio viene dada por el cuadrado de la función de onda. Conociendo el estado del sistema, no podemos predecir el resultado de una medida de la posición con certeza. Solo podemos predecir las probabilidades de obtener los diferentes resultados posibles.

2.1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Suponiendo que los núcleos y los electrones son masas puntuales, y despreciando las interacciones espín-órbita y otras interacciones relativistas, el Hamiltoniano molecular, en unidades atómicas, viene dado por⁵

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

donde α y β denotan los núcleos, e i y j los electrones y siendo $r_{\alpha\beta}$ la distancia entre los núcleos α y β , cuyos números atómicos son Z_{α} y Z_{β} , $r_{i\alpha}$ la distancia entre el electrón i y el núcleo α y r_{ij} la distancia entre los electrones i y j . Los dos primeros términos de la ecuación anterior corresponden con los operadores energía cinética de los núcleos y los electrones, respectivamente. El tercer término representa la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos. El cuarto término representa la energía potencial de las atracciones entre los electrones y los núcleos y el quinto representa la energía potencial de las repulsiones entre los electrones,

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

Las funciones de onda y las energías de una molécula se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (2.3)$$

donde q_i y q_α simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente y \hat{H} es el Hamiltoniano molecular.

Una de las aproximaciones fundamentales de la química cuántica consiste en el desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear, conocida como Aproximación de Born-Oppenheimer y cuyo tratamiento matemático indica que la verdadera función de onda molecular se aproxima adecuadamente mediante:

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{\text{el}}(q_i, q_\alpha)\psi_N(q_\alpha) \quad (2.4)$$

Como los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se mueven más lentamente. Así, se puede considerar, en una buena aproximación, que los núcleos están fijos mientras los electrones llevan a cabo su movimiento. De este modo, se puede omitir el término de energía cinética nuclear de la Ecuación (2.1) y obtener la ecuación para el movimiento electrónico:

$$(\hat{H}_{\text{el}} + V_{NN})\psi_{\text{el}} = U\psi_{\text{el}} \quad (2.5)$$

donde el Hamiltoniano puramente electrónico \hat{H}_{el} es

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

y V_{NN} , el término de repulsión nuclear, viene dado por

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.7)$$

La energía U en la ecuación (2.4) es la *energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear*. Las distancias internucleares $r_{\alpha\beta}$ en dicha ecuación no son variables, sino que se fijan, cada una de ellas, a algún valor constante. Hay un número infinito de posibles configuraciones nucleares, y para cada una de ellas se puede resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para obtener un conjunto de funciones de onda y sus correspondientes energías electrónicas. Cada miembro de este conjunto corresponde a un estado electrónico molecular

diferente. De este modo, las funciones de onda y las energías dependen paraméricamente de la configuración nuclear: $\psi_{\text{el}} = \psi_{\text{el},n}(q_i, q_\alpha)$ y $U = U_{\text{el}}(q_\alpha)$, donde n simboliza el número cuántico electrónico.

Las variables en la ecuación de Schrödinger (2.4) son las coordenadas electrónicas. La cantidad V_{NN} es independiente de esas coordenadas, y es constante para una configuración nuclear dada. La omisión de un término constante en el Hamiltoniano no afecta a las funciones de onda, y simplemente hace que cada valor propio de la energía disminuya en esa cantidad. Por tanto, si se omite V_{NN} de la ecuación (2.4), se obtiene $\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}\psi_{\text{el}}$, donde E_{el} es la *energía puramente electrónica*, relacionada con la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear mediante $U = E_{\text{el}} + V_{NN}$. Por ello, se puede omitir la repulsión internuclear de la ecuación electrónica de Schrödinger.

Se consideran ahora los movimientos nucleares. Nuestra descripción se basa en que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos. De acuerdo con ello, cuando los núcleos cambian ligeramente su configuración, los electrones se ajustan, inmediatamente, al cambio. Así, conforme los núcleos se mueven, la energía electrónica varía suavemente según una función de los parámetros que definen la configuración nuclear, y $U(q_\alpha)$ llega a ser la energía potencial para el movimiento nuclear. Por tanto, la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear es

$$\hat{H}_N\psi_N = E\psi_N \quad (2.8)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) = \hat{T}_N + U(q_{\alpha}) \quad (2.9)$$

Las variables de la ecuación de Schrödinger nuclear son las coordenadas nucleares. El valor propio de la energía E en la ecuación (2.8) es la energía total de la molécula, ya que el Hamiltoniano (2.9) incluye los operadores para ambas energías, nuclear y electrónica. Para cada estado electrónico se debe resolver una ecuación de Schrödinger nuclear diferente, ya que U es distinta para cada estado.

Si se pudiera resolver exactamente la ecuación (2.3), se obtendría el verdadero valor propio para los diferentes estados. Por regla general, al despreciar el acoplamiento nuclear-electrónico se comete un error menor al que se obtiene en la resolución aproximada de las ecuaciones (2.5) y (2.8). Por tanto, la aproximación de Born-Oppenheimer es una buena aproximación. Sin embargo, en

la deducción de (2.8) se han introducido simplificaciones que no siempre son válidas.

En primer lugar, en (2.4) se ha expresado la función total como producto de una única función nuclear y una única función electrónica. El conjunto de funciones propias del operador hermítico \hat{H}_{el} suministra una base completa del espacio de Hilbert y, por tanto, la solución exacta puede ponerse como combinación lineal de estas funciones propias. Los coeficientes dependerán de la configuración nuclear, es decir, son funciones nucleares. En consecuencia:

$$\psi = \sum_i \psi_i^{el}(q_i, q_\alpha) \psi_i^N(q_\alpha) \quad (2.10)$$

En segundo lugar, se ha supuesto que el operador \hat{T}_N no actúa sobre la función de onda electrónica. Esto no es así, ya que las coordenadas nucleares figuran como parámetros en la función de onda electrónica y, por tanto, ésta se modifica al variar las posiciones nucleares. El operador \hat{T}_N , por consiguiente, actúa no sólo sobre la función de onda nuclear, sino también sobre la función de onda electrónica. El resultado de aplicar dicho operador a un producto de funciones es la derivada segunda de una de las funciones por la otra y viceversa, más dos veces el producto de las derivadas primeras. Así, se introducen en la ecuación (2.8) dos nuevos términos afectados por un sumatorio sobre todos los estados. El primer término engloba los denominados elementos de acoplamiento no-adiabático de primer orden y, el segundo, los acoplamientos no-adiabáticos de segundo orden. Normalmente, la función de onda electrónica evoluciona muy lentamente al variar las coordenadas nucleares. En consecuencia, los términos en el sumatorio que incluyen las derivadas primeras y segundas de la función de onda respecto a las coordenadas nucleares son despreciables y la aproximación de Born-Oppenheimer es válida. Sin embargo, cuando la diferencia energética entre dos superficies de potencial de estados diferentes es pequeña, la función de onda electrónica varía rápidamente al variar las coordenadas nucleares y, entonces, la aproximación no resulta válida en esta región.

2.1.3 Principio de Pauli

El Hamiltoniano electrónico en la ecuación (2.6) depende únicamente de las coordenadas espaciales de los electrones. Sin embargo, para una descripción completa es necesario especificar el espín electrónico, ya que la función de onda de un sistema de n partículas idénticas depende de las variables espaciales y

de espín de las partículas. Para la partícula 1, estas variables son x_1, y_1, z_1 y m_{s1} , las cuales las denotaremos como q_1 .

Considérese la función de onda de un sistema de n partículas microscópicas idénticas. La función de estado de un sistema de n partículas idénticas debe ser simétrica o antisimétrica con respecto al intercambio de dos partículas cualesquiera, i y k . La evidencia experimental muestra que para los electrones sólo se da el caso antisimétrico. Se obtiene así un postulado adicional de la mecánica cuántica, conocido como **principio de Pauli**, que establece que la función de onda de un sistema de electrones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones cualesquiera:

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (2.11)$$

2.1.4 Aproximación Orbital

Se define un *orbital* como una función de onda para una partícula individual, un electrón. Para determinar la estructura electrónica molecular, se emplearán orbitales moleculares, los cuales permiten describir el estado electrónico del sistema molecular como un producto antisimetrizado de espín-orbitales. Un **espín-orbital** no es más que el producto de una función espacial monoeléctronica por una función de espín monoeléctronica.

Un orbital espacial $\psi_i(\mathbf{r})$, es una función del vector posición \mathbf{r} y describe la distribución espacial de un electrón tal que $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ es la probabilidad de encontrar al electrón en un pequeño volumen $d\mathbf{r}$ alrededor de \mathbf{r} . Dado que los orbitales moleculares espaciales forman un conjunto ortonormal,

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.12)$$

Si el conjunto de orbitales espaciales $\{\psi_i\}$ fuera completo, cualquier función arbitraria $f(\mathbf{r})$ podría ser expandida como

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

donde los a_i son coeficientes constantes. En general, el conjunto debería ser infinito para ser completo, pero en la práctica, sólo seremos capaces de tener un conjunto finito $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$ de K orbitales. Aunque este conjunto

finito abarque solo cierta región del espacio completo, se podrán describir resultados exactos con el subespacio comprendido por el conjunto finito de orbitales.

Para describir completamente a un electrón es necesario especificar su espín. El conjunto completo que describe el espín de un electrón consiste en dos funciones ortonormales α y β , representados como \uparrow y \downarrow respectivamente. La función de onda electrónica que describe tanto la distribución espacial como el espín del electrón se conoce como espín-orbital, $\chi(\mathbf{q})$, donde \mathbf{q} incluye tanto las coordenadas espaciales como las de espín. Por cada orbital espacial, $\psi_i(r)$, se pueden obtener dos espín-orbitales diferentes multiplicando el orbital espacial por la función de espín α o β

$$\chi(\mathbf{q}) = \begin{cases} \psi_i(r)\alpha \\ \psi_i(r)\beta \end{cases} \quad (2.14)$$

Dado un conjunto de K orbitales espaciales $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$, se puede obtener así un conjunto de $2K$ espín-orbitales $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, 2K\}$ como

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{q}) &= \psi_i(r)\alpha \\ \chi_{2i}(\mathbf{q}) &= \psi_i(r)\beta \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K \quad (2.15)$$

Así, si los orbitales son ortonormales, los espín-orbitales también cumplen dicha condición:

$$\int \chi_i^*(\mathbf{q})\chi_j(\mathbf{q})d\mathbf{q} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.16)$$

2.1.5 Determinantes de Slater

Para un sistema de N electrones, aplicando el modelo de electrones independientes, según el cual los electrones no interactúan entre sí, el Hamiltoniano toma la forma

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.17)$$

y la función de onda es el producto de la función de onda espín-órbita de cada electrón

$$\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \chi_i(\mathbf{q}_1)\chi_j(\mathbf{q}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{q}_N) \quad (2.18)$$

Dicha función de onda multielectrónica se conoce como **Producto de Hartree**, donde el electrón 1 es descrito por el espín-orbital χ_i , el electrón 2 es descrito por el espín-orbital χ_j , etc. El producto de Hartree tiene una deficiencia básica

y es que no tiene en cuenta la indistinguibilidad de los electrones y no satisface el principio de antisimetría. Sin embargo, se pueden obtener funciones de onda correctamente antisimetrizadas, por combinación lineal de productos de Hartree. Dicha función de onda se puede escribir como un determinante, que para el caso general de un sistema de N -electrones, tiene la forma

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{q}_1) & \chi_j(\mathbf{q}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{q}_1) \\ \chi_i(\mathbf{q}_2) & \chi_j(\mathbf{q}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{q}_N) & \chi_j(\mathbf{q}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

y se conoce como **determinante de Slater**. Este determinante tiene N electrones ocupando N espín-orbitales ($\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k$) sin especificar el orbital que describe cada electrón. Los determinantes de Slater cumplen el principio de antisimetría ya que intercambiar las coordenadas de dos electrones equivale al intercambio de dos filas, lo cual cambia el signo del determinante. Por otro lado, tener dos electrones ocupando el mismo espín-orbital corresponde a tener dos columnas iguales, lo cual hace que el determinante sea cero (cumplen además el principio de exclusión de Pauli, según el cual *dos electrones no pueden estar descritos por el mismo espín-orbital*).

Existe una notación abreviada para los determinantes de Slater normalizados que incluye la constante de normalización y muestra sólo los elementos de la diagonal

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = |\chi_i(\mathbf{q}_1)\chi_j(\mathbf{q}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{q}_N)\rangle \quad (2.20)$$

Si se eligen siempre las etiquetas de los electrones en el orden $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N$, se puede expresar la ecuación (2.20) como sigue:

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = |\chi_i\chi_j \cdots \chi_k\rangle \quad (2.21)$$

2.1.6 El Método de Hartree-Fock

Encontrar y describir soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger electrónica ha sido una de las preocupaciones de los químicos cuánticos desde el nacimiento de la Mecánica Cuántica. La aproximación de Hartree-Fock juega un papel fundamental en la resolución de este problema. Además, constituye el primer paso para otras aproximaciones más precisas.

La base de partida del **método de Hartree-Fock** o **método del campo auto-consistente (SCF)** consiste en describir la función de onda como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de espín-orbitales (ecuación 2.21).

La expresión de la energía electrónica molecular Hartree-Fock, E_{HF} , viene dada por el teorema de variaciones* como

$$E_{\text{HF}} = \langle D | \hat{H}_{\text{el}} + V_{\text{NN}} | D \rangle \quad (2.22)$$

donde D es la función de onda Hartree-Fock, y \hat{H}_{el} y V_{NN} vienen dadas por (2.6) y (2.7). Ya que V_{NN} no involucra a las coordenadas electrónicas y D está normalizada, se tiene $\langle D | V_{\text{NN}} | D \rangle = V_{\text{NN}} \langle D | D \rangle = V_{\text{NN}}$. Así, la energía Hartree-Fock de una molécula poliatómica con capas cerradas es

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{\text{core}} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{\text{NN}} \quad (2.23)$$

donde H_{ii}^{core} , el **Hamiltoniano de core** de un electrón, es la suma del operador energía cinética para el electrón i y los operadores energía potencial para las atracciones entre el electrón i y los núcleos (se omiten las interacciones del electrón i con los otros electrones). En las **integrales de Coulomb**, J_{ij} , y las **integrales de intercambio**, K_{ij} , la integración se extiende a las coordenadas espaciales de los electrones i y j .

El método Hartree-Fock busca aquellos orbitales ϕ_i que minimizan la integral variacional E_{HF} . Cada OM está normalizado: $\langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = 1$. Además, por conveniencia de cálculo, se toman OM ortogonales: $\langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle = 0$, para $i \neq j$. Se obtiene que los OM Hartree-Fock ortogonales de capa cerrada satisfacen

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (2.24)$$

donde ε_i es la energía orbital, y \hat{F} es el **operador de Hartree-Fock**, definido en unidades atómicas por

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2.25)$$

*Dada una función normalizada $|\psi\rangle$, que satisfaga las condiciones de contorno apropiadas, típicamente que se anule en los límites del sistema, el valor promedio de \hat{H} calculado con $|\psi\rangle$ es un límite superior a la energía exacta del estado fundamental. Es decir, si $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, se cumple que $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$.

Donde \hat{H}^{core} , \hat{J}_j y \hat{K}_j se definen como:

- \hat{H}^{core} , **Hamiltoniano de core** de un electrón,

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{1\alpha} \quad (2.26)$$

- \hat{J}_j , **operador de Coulomb**,

$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1) = \phi_i(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (2.27)$$

- \hat{K}_j , **operador de intercambio**,

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)\phi_i(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (2.28)$$

Los OM Hartree-Fock ϕ_i en (2.24) son funciones propias del operador \hat{F} y los valores propios son las energías orbitales ε_i .

El verdadero operador Hamiltoniano y la función de onda dependen de las coordenadas de los n electrones. El operador Hamiltoniano de Hartree-Fock \hat{F} es un operador de un electrón y (2.24) es una ecuación diferencial de un electrón. El operador \hat{F} es peculiar ya que depende de sus propias funciones propias, que no se conocen inicialmente. Por tanto, las ecuaciones Hartree-Fock se deben resolver mediante un procedimiento iterativo.

Para obtener la expresión de las energías orbitales ε_i , se multiplica (2.24) por $\phi_i^*(1)$ y se integra en todo el espacio. Se obtiene una ecuación cuya suma sobre los $n/2$ orbitales ocupados da

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.29)$$

Resolviendo la ecuación (2.29) para $\sum_i H_{ii}^{core}$, y sustituyendo en (2.23), se obtiene la energía Hartree-Fock como

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{\text{NN}} \quad (2.30)$$

Como hay dos electrones por OM, la cantidad $2 \sum_i \varepsilon_i$ es la suma de las energías orbitales.

Un desarrollo clave del método fue propuesto por **Roothaan** en 1951 y consiste en expandir los orbitales espaciales ϕ_i como combinaciones lineales de una serie de funciones de base de un electrón χ_s :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (2.31)$$

La sustitución de esta ecuación en las ecuaciones de Hartree-Fock (2.24) da

$$\sum_s c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s \quad (2.32)$$

Cuya multiplicación por χ_r^* y posterior integración, conduce a

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (2.33)$$

Las ecuaciones (2.33) forman una serie de b ecuaciones homogéneas lineales simultáneas en las b incógnitas c_{si} , $s = 1, 2, \dots, b$, que describen los OM ϕ_i de (2.31). Para una solución no trivial, debe cumplirse que

$$\det (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (2.34)$$

Ésta es la ecuación secular cuyas raíces da las energías orbitales, ε_j . **Las ecuaciones de Roothaan** (2.33) se deben resolver por un proceso iterativo, ya que las integrales F_{rs} dependen de los orbitales ϕ_i , que a su vez dependen de los coeficientes c_{si} , que son las incógnitas. El proceso consiste en elegir inicialmente para los OM ocupados expresiones como combinaciones lineales de las funciones de base (2.31) y se emplean para calcular el operador de Fock \hat{F} . Se calculan los elementos matriz, y se resuelve la ecuación secular (2.34) para dar un conjunto inicial de ε_j . Estas ε_j se usan para resolver (2.33) y obtener un conjunto mejorado de coeficientes, dando un conjunto de OM mejorado, que se emplea, entonces, para calcular un \hat{F} mejorado, y así sucesivamente. Se continúa hasta que de un ciclo al siguiente no se obtiene ninguna mejora en los coeficientes y energías de los OM.

Generalmente, cada OM se escribe como combinación lineal de funciones monoeléctricas centradas en cada átomo. Para moléculas diatómicas, se pueden usar para los OA, funciones de Slater. Para tener un conjunto completo de

funciones de base de OA, es preciso un número infinito de orbitales de Slater, aunque la verdadera función de onda molecular de Hartree-Fock se puede aproximar con un número relativamente pequeño de orbitales de Slater cuidadosamente elegidos. Una *base mínima* para un cálculo SCF molecular consta de una función de base simple para cada OA de capa interna y cada OA de la capa de valencia de cada átomo. Los cálculos SCF con bases mínimas son más fáciles pero considerablemente menos precisos. Es por ello que, a la hora de elegir las funciones de base, hay que llegar a un equilibrio entre la precisión requerida para representar adecuadamente el sistema a tratar y el coste computacional.

Las ecuaciones de Roothaan se resuelven más eficientemente empleando métodos matriciales. Sean:

- **C**, matriz cuadrada de orden b cuyos elementos son los coeficientes c_{si} .
- **F**, matriz cuadrada de orden b cuyos elementos son $F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle$.
- **S**, matriz cuadrada de orden b cuyos elementos son $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$.
- ϵ , matriz cuadrada diagonal cuyos elementos son las energías orbitales $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_b$.

El uso de las reglas de multiplicación de matrices nos conduce a $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$, que corresponde a la forma matricial de las ecuaciones de Roothaan.

2.1.7 Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset

El método SCF es insuficiente para describir correctamente muchos sistemas. Su limitación es de origen físico, al moverse los electrones en un campo de potencial promedio que no permite la correlación de sus movimientos. Para corregirla, es necesario incluir la correlación electrónica.

Se han desarrollado varios métodos de la teoría de perturbaciones para tratar con sistemas de muchas partículas que interactúan. Estos métodos constituyen la **teoría de perturbaciones de muchos cuerpos** (MBPT). Dicha teoría se basa en la consideración de que el Hamiltoniano del sistema es separable en dos contribuciones: una, el Hamiltoniano de orden cero, \hat{H}_0 , del que se conocen funciones y valores propios, y otra, la perturbación del sistema, \hat{V} , considerada pequeña frente a \hat{H}_0 . La energía exacta y la función de onda se expresan como sumas infinitas de contribuciones que contienen la energía o la función de onda de orden cero y las sucesivas correcciones, expresadas mediante potencias

crecientes de \hat{V} .

En 1934, Møller y Plesset⁶ propusieron un tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas en el que la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-Fock. Esta forma de MBPT se llama **teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP)**. Las aplicaciones moleculares reales de la teoría de perturbaciones MP no comenzaron hasta 1975 con el trabajo de Pople y col.⁷ y Barlett.⁸

El Hamiltoniano sin perturbar MP se toma como la suma de los operadores de Fock de un electrón:

$$\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (2.35)$$

La función de onda Hartree-Fock del estado fundamental, Φ_0 es un determinante de Slater $|u_1 u_2 \dots u_m|$ de espín-orbitales cuyo desarrollo da lugar a $n!$ términos (siendo n el número de electrones en el sistema), donde cada término incluye una permutación diferente de los electrones en los espín-orbitales. Cada término del desarrollo de Φ_0 es una función propia del \hat{H}^0 MP. Así, como Φ_0 es una combinación lineal de estos $n!$ términos, Φ_0 es una función propia de \hat{H}^0 , cuyo valor propio viene dado por:

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \Phi_0 \quad (2.36)$$

La perturbación \hat{V} , se define como la diferencia entre el Hamiltoniano electrónico molecular verdadero \hat{H} y \hat{H}_0

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{f}_j(m) - \hat{K}_j(m)] \quad (2.37)$$

La perturbación \hat{V} es la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico de Hartree-Fock (que es un potencial promedio).

La corrección de primer orden MP $E_0^{(0)}$ a la energía del estado fundamental es

$$E_0^{(0)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{V} | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle \quad (2.38)$$

ya que $\psi_0^{(0)} = \Phi_0$, (el subíndice 0 denota el estado fundamental). Se tiene,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \quad (2.39)$$

Pero $\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle$ es la integral variacional para la función de onda Hartree-Fock Φ_0 , y, por tanto, $E_0^{(1)}$ es igual a la energía Hartree-Fock E_{HF} :

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{\text{HF}} \quad (2.40)$$

Para mejorar la energía Hartree-Fock, se debe obtener la corrección de segundo orden de la energía, $E_0^{(2)}$,

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \psi_s^{(0)} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (2.41)$$

donde $\psi_s^{(0)}$ son todos los posibles determinantes de Slater formados a partir de n diferentes espín-orbitales. Cada función de onda sin perturbar se puede clasificar por el número de espín-orbitales virtuales que contiene, a este número se le denomina nivel de excitación.

Si se consideran los elementos de la matriz $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle$, donde Φ_0 es un determinante simple de capa cerrada, esta integral se anula para todas las monoexcitaciones $\psi_s^{(0)}$. También se anula para todas las $\psi_s^{(0)}$ cuyo nivel de excitación es tres o mayor. Por tanto, se necesitan considerar solamente diexcitaciones para obtener $E_0^{(2)}$. También se muestra, aplicando el mismo razonamiento, que la corrección de primer orden a la función de onda, solamente contiene excitaciones dobles.

Tomando la energía molecular como:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = E_{\text{HF}} + E_0^{(2)} \quad (2.42)$$

se obtiene un cálculo designado como **MP2** o MBPT(2), donde el 2 indica la inclusión de la corrección de la energía hasta segundo orden.

Para hacer un cálculo de correlación electrónica MP2, una vez elegida la base, se realiza un cálculo SCF para obtener Φ_0 , E_{HF} y los orbitales virtuales, y posteriormente se evalúa $E_0^{(2)}$. Debiera usarse una serie completa de funciones de base para expandir los espín-orbitales. Entonces, los cálculos SCF producirían la energía Hartree-Fock exacta, y darían lugar a un número infinito de

orbitales virtuales. En la práctica, siempre se usa una base finita incompleta, que da lugar a un número finito de orbitales virtuales. De esta forma se tiene un error de truncamiento de la base, además del error debido al truncamiento de la energía de la perturbación MP.⁹

Además de su eficiencia computacional, se puede demostrar que los cálculos MP truncados en cualquier orden son consistentes con el tamaño del sistema. Sin embargo, los cálculos MP no son variacionales, y pueden producir una energía por debajo de la verdadera. Actualmente, la consistencia en tamaño se considera un factor más importante que el hecho de no ser variacional.

2.1.8 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad, **DFT**, representa una forma alternativa a los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. Se basa en que la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica. Desgraciadamente, la fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. Aún así, los métodos basados en la DFT se han popularizado en las dos últimas décadas, para el cálculo de sistemas de cierto tamaño, y en especial para los complejos de los metales de transición, a partir de la introducción de funciones de correlación-intercambio que proporcionan resultados de calidad comparable a la que ofrece el método MP2.

El primer intento de expresar la energía de un sistema poliatómico en función de la densidad electrónica se remonta a 1927, con los trabajos de Thomas¹⁰ y Fermi.¹¹ En el modelo Thomas-Fermi, se parte de los términos fundamentales que intervienen en la energía de un sistema cuántico y se busca una aproximación que haga posible expresarlos en función de la densidad electrónica del sistema. Es una teoría sencilla aplicable a iones atómicos pero con el defecto de no considerar las peculiaridades de la capa electrónica. La contribución de Dirac¹² a este modelo consistió en la introducción de la correlación electrónica mediante el empleo de funcionales. Ello condujo al modelo Thomas-Fermi-Dirac. En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn¹³ concluyeron la teoría en un aspecto formal publicando un trabajo que puede resumirse con la frase "*El modelo de Thomas-Fermi-Dirac es simplemente una aproximación a una teoría exacta. La teoría del funcional de la densidad*".

Teorema de Hohenberg-Kohn

Hohenberg y Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$. Se dice que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 , $E_0 = E_0[\rho_0]$.

Teorema variacional de Hohenberg-Kohn

Hohenberg y Kohn demostraron que para toda función densidad de prueba $\rho_{pr}(\mathbf{r})$ que satisface $\int \rho_{pr}(\mathbf{r}) = n$ y $\rho_{pr}(\mathbf{r}) \geq 0$ para todo \mathbf{r} , es válida la siguiente igualdad: $E_0 = E_v[\rho_0]$, donde ρ_0 es la verdadera densidad electrónica del estado fundamental, la cual, minimiza el funcional energía $E_v[\rho_{pr}]$ (igual que la verdadera función de onda normalizada del estado fundamental minimiza la integral variacional). Se tiene que $E_v[\rho_{pr}] \geq E_v[\rho_0]$, lo que demuestra que no cualquier densidad electrónica de prueba puede dar una energía del estado fundamental menor que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental.

Hohenberg y Kohn probaron sus teoremas solamente para estados fundamentales no degenerados. Posteriormente, Levy¹⁴ demostró los teoremas para estados fundamentales degenerados.

Expresión de la energía como funcional de la densidad

Si se toma el promedio del Hamiltoniano puramente electrónico para el estado fundamental, se tiene $E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{N}_{ee}$, donde el primer término corresponde a la energía cinética electrónica, el segundo a las atracciones electrón-núcleo y el tercero a las repulsiones electrón-electrón. Cada uno de los valores promedio en esta ecuación es una propiedad molecular determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental, que, a su vez, está determinada por $\rho_0(\mathbf{r})$. Por tanto, cada uno de estos promedios es un funcional de ρ_0 :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{N}_{ee}[\rho_0] \quad (2.43)$$

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{N}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (2.44)$$

donde $F[\rho_0]$ es independiente del potencial externo, $v(\mathbf{r})$, y es desconocido. No se puede determinar así, E_0 a partir de ρ_0 .

El método de Kohn-Sham

Si se conoce la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, el teorema de Hohenberg-Kohn dice que es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 sin haber tenido que obtener la función de onda molecular. El teorema de Hohenberg y Kohn no dice cómo calcular E_0 a partir de ρ_0 , ni dice cómo obtener ρ_0 sin obtener previamente la función de onda. Un paso clave para solventar esas cuestiones se dió en 1965, cuando Khon y Sham¹⁵ idearon un método práctico para obtener ρ_0 y E_0 a partir de ρ_0 . Su método es capaz, en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Kohn-Sham contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación Kohn-Sham del DFT da lugar a resultados aproximados.

Khon y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio de n electrones no interactuantes que experimentan la misma función de energía potencial, $v_s(\mathbf{r}_i)$, donde $v_s(\mathbf{r}_i)$ es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_s(\mathbf{r})$, del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta, $\rho_0(\mathbf{r})$, de la molécula en la que estamos interesados: $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$. El Hamiltoniano del sistema de referencia viene dado por

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{\text{KS}} \quad (2.45)$$

donde \hat{h}_i^{KS} es el Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham. Se puede relacionar el sistema de referencia ficticio de Kohn-Sham con la molécula real escribiendo el Hamiltoniano $\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \sum_i v_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{V}_{ee}$, donde el parámetro λ está en el intervalo de 0 (sin repulsiones interelectrónicas, esto es, el sistema de referencia) a 1 (la molécula real), y v_λ está definido como un potencial externo que hace que la densidad electrónica del estado fundamental del sistema con Hamiltoniano \hat{H}_λ sea igual al estado fundamental de la molécula real.

La función de onda del estado fundamental, $\psi_{s,0}$, del sistema de referencia es un producto antisimetrizado de los espín-orbitales de Kohn-Sham de más baja energía, u_i^{KS} , del sistema de referencia, donde la parte espacial $\theta_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_i)$ de

cada espín-orbital es una función propia del operador unielectrónico \hat{h}_i^{KS} .

Para un estado fundamental de capa cerrada, los electrones están apareados en los orbitales de Kohn-Sham, con dos electrones de espín opuesto que tienen el mismo orbital espacial de Kohn-Sham.

Kohn y Sham reescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn (2.44) como:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (2.46)$$

donde, el tercer término es la expresión clásica (en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ , y $E_{ci}[\rho]$ es el **funcional de la energía de correlación de intercambio**, que se define como

$$E_{ci}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.47)$$

donde a su vez, $\Delta\bar{T}[\rho]$ (diferencia entre la energía cinética electrónica media del estado fundamental entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes) y $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ vienen dadas por

$$\Delta\bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.48)$$

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (2.49)$$

La clave para efectuar un cálculo con precisión KS DFT de propiedades moleculares es tener una buena aproximación para E_{ci} .

La densidad de probabilidad electrónica de un sistema de n -partículas cuya función de onda es un determinante de Slater de los espín-orbitales viene dada por,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n \left| \theta_i^{\text{KS}} \right|^2 \quad (2.50)$$

Así, haciendo uso de esta expresión y de las reglas de Slater-Condon, (2.46) se convierte en:

$$\begin{aligned} E_0 = & -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}}d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left\langle \theta_i^{\text{KS}}(1) \left| \nabla_i^2 \right| \theta_i^{\text{KS}}(1) \right\rangle \quad (2.51) \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \end{aligned}$$

Se puede, por tanto, obtener E_0 a partir de ρ si se pueden obtener los orbitales KS θ_i^{KS} y si se conoce cuál es el funcional E_{ci} . La energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear se obtiene añadiendo a (2.51) la repulsión internuclear V_{NN} .

Los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, de forma que, estrictamente hablando, estos orbitales no tienen otro significado físico que el de permitir que se calcule ρ del estado fundamental molecular exacto a partir de (2.50). La función de onda molecular del funcional de la densidad no es un determinante de Slater de espín-orbitales, de hecho, no hay función de onda molecular del funcional de la densidad. Sin embargo, en la práctica, se obtiene que los orbitales ocupados de Kohn-Sham parecen orbitales moleculares calculados por el método Hartree-Fock, y se pueden usar en las discusiones OM cualitativas de las propiedades moleculares y reactividades.^{16,17}

Aproximación de Densidad Local (LDA) y Aproximación de Densidad de Espín Local (LSDA)

Las ecuaciones de Kohn-Sham no elaboran el funcional de correlación-intercambio, siendo necesaria una forma explícita para este término. Se han definido una gran variedad de funcionales, los cuales se distinguen por la forma en la que se tratan las componentes de correlación-intercambio. La aproximación más simple es la **aproximación de densidad local** (LDA). En esta aproximación, $E_{ci}[\rho]$ es un funcional que depende exclusivamente de la densidad en un punto del espacio. Las contribuciones a la correlación y al intercambio se suelen tratar separadamente:

$$E_{ci}[\rho] = E_c[\rho] + E_i[\rho] \quad (2.52)$$

Para la parte correspondiente al intercambio, se toma como modelo el gas de electrones de densidad homogénea y constante $\rho(\mathbf{r})$. Para la energía de correlación por partícula existen diversas posibilidades, pero los tratamientos más empleados son el de Slater (X_α) y el de Vosco, Wilk y Nussair.¹⁸ (VWN) La aproximación LDA funciona muy bien en sistemas en los que la densidad se mantiene aproximadamente constante. Para átomos y moléculas donde las variaciones de la densidad son importantes, se aplica la aproximación de gas de electrones uniforme a porciones infinitesimales.

Por otro lado, para sistemas de capa abierta, la **aproximación densidad de espín local** (LSDA) da mejores resultados que la LDA. Mientras en la LDA, los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial KS, la LSDA permite que dichos electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS, $\theta_{i\alpha}^{\text{KS}}$ y $\theta_{i\beta}^{\text{KS}}$.

En general, los métodos LDA proporcionan resultados sorprendentemente buenos, sobre todo si consideramos la simplicidad del modelo en que se basan. Sin embargo, no son adecuados para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones fotoquímicas fiables, ya que tienen una tendencia general a exagerar la fortaleza de los enlaces, sobreestimando la energía de enlace en un 30 % aproximadamente.

Funcionales de gradiente corregido

El siguiente paso consiste en introducir gradientes de densidad en la descripción de los efectos de correlación-intercambio. De esta forma, se tiene en cuenta el valor de la densidad en cada punto y cómo varía esta densidad alrededor de cada punto. Algunos de los **funcionales de intercambio de gradiente corregido** (GGA) más conocidos son los propuestos por:

- Becke en 1988¹⁹, denotado como B88, Bx88, Becke88, o B.
- Perdew y Wang en 1991²⁰, PWx91

Por otro lado, los **funcionales de correlación de gradiente corregido** comúnmente usados son aquellos desarrollados por:

- Perdew en 1986²¹, P86 o Pc86.
- Lee, Yang y Parr en 1988²², LYP.
- Perdew, Burke y Ernzerhof en 1996^{23,24}, PBE.
- Becke en 1996²⁵, Bc95 o B96.

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación.

Con las correcciones GGA se mejoran las geometrías, las frecuencias y las densidades de carga LDA.

Por último, se presentan los **métodos híbridos**, que son aquellos que se definen como una combinación lineal de términos de intercambio HF, local y gradiente corregido. Entre ellos, es muy popular el funcional de tres parámetros de Becke, B3LYP.^{26,27}

Evaluación de los funcionales

Han sido propuestos unos cien funcionales de densidad.²⁸⁻³⁰ ¿Cuál es el mejor? No hay una respuesta clara a esta pregunta. Funcionales que dan buenos resultados para compuestos orgánicos, pueden dar peores resultados para compuestos inorgánicos, y funcionales que dan buenos resultados en el cálculo de diferencias de energía de una reacción, pueden dar peores valores de energías de activación de una reacción. Así, el mejor funcional a usar depende de la clase de compuesto estudiado y de las propiedades a calcular.

Durante el período comprendido entre 1995 y 2005, el funcional B3LYP fue el más utilizado debido a que proporciona buenos resultados para un gran número de propiedades comúnmente estudiadas. No obstante, se han desarrollado funcionales que superan los resultados proporcionados por B3LYP y su uso se está viendo incrementado.

Se han elegido dos funcionales GGA para los cálculos realizados en esta tesis: **PBE**^{23,24} y **BP86** (funcional obtenido por combinación del funcional de intercambio de Becke¹⁹ con el funcional de correlación de Perdew.²¹) Ambos funcionales GGA dan buenas geometrías, buenos momentos dipolares y excelentes frecuencias vibracionales a un coste computacional similar al de HF, introduciendo la correlación electrónica a muy bajo costo.

2.1.9 Funciones de base

La mayor parte de los métodos mecanocuánticos moleculares comienzan el cálculo con la elección de las funciones de base χ_r , que se usan para expresar los OM ϕ_i como $\phi_i = \sum_r c_{ri}\chi_r$. El uso de una base adecuada es un requerimiento esencial para el éxito del cálculo.

En la mayoría de los métodos químico-cuánticos, se emplea la formulación CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) para expandir la función de onda molecular en términos de orbitales atómicos, los cuales son obtenidos como soluciones de las ecuaciones HF (o análogamente, de las ecuaciones de

Kohn-Sham) atómicas.

En la actualidad, un conjunto de bases (grupo de funciones matemáticas o combinación lineal de ellas) se utiliza para reproducir la parte espacial de los espín-orbitales atómicos (ello conduce a un importante ahorro computacional). Normalmente se eligen estas funciones centradas en los átomos, salvo para sistemas que presentan condiciones periódicas de contorno, para los que se suelen usar bases compuestas por conjuntos de ondas planas truncados a una longitud de onda de corte.

Inicialmente, las funciones de base centradas en los átomos se representaron como orbitales de tipo Slater, hasta que Boys³¹, en 1950, propuso el empleo de funciones tipo gaussiana para los orbitales atómicos en la función CLOA. Ello conduce a una aceleración de la evaluación de las integrales moleculares. Una gaussiana primitiva tiene la forma:

$$g(\alpha, l, m, n; x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (2.53)$$

donde N es una constante de normalización, α es un *exponente orbital* positivo, x, y, z son las coordenadas cartesianas y n, l, m son exponentes enteros no negativos. En esta Tesis, se han utilizado las siguientes bases para los átomos de H y O,

- **aug-cc-pVDZ**^{32,33}. cc-pVDZ significa correlación consistente con funciones doble zeta de valencia polarizadas. La adición de las funciones difusas polarizadas da aug-cc-pVDZ, adecuadas para cálculos de especies con enlace de hidrógeno. La contracción para cada elemento es:
 - H, (5s, 2p)→[3s, 2p]
 - O, (10s, 5p, 2d)→[4s, 3p, 2d].
- **6-311++G(2d,2p)**³⁴ (se ha empleado además para los cationes Mg²⁺ y Al³⁺).³⁵ Base con funciones triple zeta de valencia polarizadas. Incluye funciones difusas. La contracción para cada elemento es:
 - H, (6s, 2p)→[4s, 2p]
 - O, (12s, 6p, 2d)→[5s, 4p, 2d]
 - Mg y Al, (14s, 10p, 2d)→[7s, 6p, 2d]

Debido al ahorro de tiempo en la evaluación de las integrales multicéntricas con gaussianas, la mayor parte de los cálculos *ab initio* usan bases de gaussianas contraídas.

Por otro lado, en la teoría del estado sólido, las ondas planas se definen como

$$f_G^{PW}(r) = N \cdot e^{iGr}, \quad N = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \quad (2.54)$$

donde Ω es el volúmen de la celda periódica y G es el vector correspondiente en el espacio recíproco. Las ondas planas forman un conjunto ortonormal completo de funciones, con lo cual, los orbitales atómicos pueden ser expandidos como una suma de G vectores cuya energía es menor que una energía cinética de corte, E_{cut} . La conexión entre el espacio real y el espacio recíproco se hace mediante Transformada rápida de Fourier (FFT). Estas funciones no están localizadas y describen todas las regiones del espacio con la misma exactitud, forman un conjunto de bases balanceadas. Así, la manera de mejorar dichos conjuntos de bases consiste en aumentar la energía de corte E_{cut} . No obstante, el coste computacional para describir un sistema en fase gas es mucho mayor que con el uso de gaussianas, y son inadecuados para describir sistemas muy heterogéneos.

Uno de los mayores inconvenientes de las funciones de base atómicas es que, a menos que se tomen como un límite de un conjunto de bases completo, las diferencias de energía calculadas con ellas se ven afectadas por el Error de Superposición de Base (BSSE): cada sistema interaccionante hace un uso parcial de las funciones centradas en otros sistemas con objeto de mejorar su propia descripción. Esto lleva a una sobreestimación, sin sentido físico, de la energía de interacción. Por contra, las ondas planas no están afectadas de BSSE debido a su carácter no localizado.

Se puede calcular el BSSE haciendo uso de la corrección de Counterpoise (CP)³⁶, según la cual, el BSSE se obtiene como la diferencia entre las energías de los monómeros con sus bases y la energía calculada con el conjunto completo de las funciones de base del complejo. Aunque está extendido su uso, este método siempre sobreestima el BSSE ya que la consideración de que uno sólo de los fragmentos hace uso de todas las funciones de base es una situación límite. Además, la formación del cluster implica cierta transferencia electrónica y polarización de carga entre las partes, así que cierta fracción de la compartición de las funciones de base entre fragmentos no es más que la realidad química del

problema. Dicha sobreestimación del BSSE se hace especialmente evidente en energías de calidad MP2³⁷, en cuyo caso se han propuesto diversas alternativas. Por ejemplo,

- Kim y col.³⁸ aplican sólo el 50 % de la corrección CP.
- Galano y col.³⁹ consideran que el BSSE tiene dos componentes: una *intermolecular*, y otra *intramolecular* la cual se considera que es la misma tanto en los fragmentos como en la supermolécula. El BSSE intermolecular se obtiene restando el BSSE intramolecular de los fragmentos del BSSE intramolecular de la supermolécula, considerando cada átomo como un fragmento en el cálculo del BSSE intramolecular.

En esta Tesis, se han elegido funciones de base bien balanceadas entre sí y se ha considerado despreciable la contribución del BSSE.

2.1.10 Pseudopotenciales

El número de funciones de base (gaussianas u ondas planas) necesario para reproducir la estructura nodal de los orbitales atómicos en la región próxima al núcleo es muy grande, lo cual incrementa el coste computacional. La solución más frecuente consiste en emplear Potenciales Efectivos de Core (ECP, también llamados *pseudopotenciales*), los cuales representan el efecto de los electrones de core sobre los electrones de valencia (más relevantes químicamente), preservando las propiedades de simetría del átomo. La interacción de los electrones de valencia con los núcleos más los electrones del core es reemplazada por un potencial efectivo apantallado, el cual depende del momento angular de los electrones de valencia debido a las diferentes condiciones de ortogonalidad.

Se han desarrollado diferentes tipos de pseudopotenciales. Aunque existe cierta confusión en la nomenclatura usada para estos métodos, creada por razones históricas, se pueden denominar métodos ECP todos aquellos que de un modo u otro usan potenciales efectivos de core y pueden agruparse en dos familias: Pseudopotenciales, PP, que se basan en la aceptación de la transformación pseudoorbital, y que tienen su origen en la ecuación de Phillips-Kleinman⁴⁰ y Potenciales Modelo, en los que no se realiza ninguna transformación orbital y que se basan en la ecuación de Huzinaga-Cantu.⁴¹ En la literatura, sin embargo, pueden encontrarse métodos de ambas familias llamados, simplemente, métodos ECP.

Hoy en día los métodos ECP se usan ampliamente en cálculos *ab initio* en moléculas y cristales. De hecho, en la inmensa mayoría de los cálculos *ab initio* en sistemas con algún elemento pesado o semipesado se utilizan ECPs. La principal razón de su uso está en el ahorro de cálculo asociado a tratar solamente los electrones de valencia, pero hay otras ventajas responsables de su éxito. Una de ellas es que los ECPs eliminan en gran medida el error de superposición de base (BSSE), que se debe primordialmente a deficiencias en la representación de los electrones más internos. Otra ventaja, que cada día cobra más importancia, es la sencillez y eficacia con la que se incluyen los efectos relativistas más importantes en los cálculos moleculares con ECPs.

En esta Tesis se han usado, para el Mg y Al, pseudopotenciales de Troullier-Martins⁴² (ECPs conservadores de la norma) en conjunción con conjuntos de bases de ondas planas. La energía de corte elegida fue de 80 Rydberg. Para los cálculos con funciones gaussianas, se emplearon ECPs del grupo de Estútgart-Colonia y sus correspondientes bases optimizadas asociadas, para:

- **Ac³⁺**, pseudopotencial ECP78MWB, base ECP78MWB-AVQZ.⁴³
- **Pu³⁺**, pseudopotencial ECP83MWB, base ECP83MWB-AVQZ.
- **Cf³⁺**, pseudopotencial ECP87MWB, base ECP87MWB-AVQZ.
- **Lr³⁺**, pseudopotencial ECP92MWB, base ECP92MWB-AVQZ.

Donde para el caso general ECP_nXY, n es el número de electrones del core reemplazados por el pseudopotencial, X denota el sistema de referencia usado para generar el pseudopotencial (X=S: iones con un único electrón de valencia; X=M: átomo neutro) e Y representa el nivel teórico de los datos de referencia (Y=HF: Hartree-Fock; Y=MW: cuasi-relativista; Y=DF: relativista).

2.2 Simulaciones numéricas clásicas basadas en métodos estadísticos

Los sistemas macroscópicos están compuestos de un gran número de átomos y moléculas que están en continuo movimiento. Para extraer las cantidades observadas experimentalmente es preciso realizar promedios estadísticos sobre estos movimientos. Los métodos de simulación por ordenador son en la

2.2. Simulaciones numéricas clásicas basadas en métodos estadísticos

actualidad una herramienta bien establecida en muchas ramas de la Ciencia por diversos motivos⁴⁴:

- Eliminación de la necesidad de recurrir a aproximaciones debido al empleo de métodos numéricos para llevar a cabo las simulaciones.
- Comparación de propiedades calculadas a partir de un sistema modelo con las propiedades experimentales. De este modo, se puede contrastar la validez de un modelo.
- Complementariedad entre teoría y experimento. Algunas cantidades pueden ser difíciles, o incluso imposibles, de medir en un experimento, por lo que ciertos resultados en condiciones extremas predichos por teorías pueden ser generados por simulaciones, que, de este modo, se convierten en generadoras de *experimentos numéricos*.

2.2.1 Descripción del sistema

Condiciones periódicas de contorno

A la hora de realizar una simulación de un sistema compuesto por un elevado número de partículas (como por ejemplo, una disolución iónica) lo primero que se debe hacer es fijar los límites de nuestro sistema físico (las condiciones de contorno).

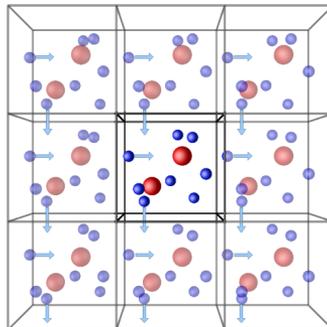


Figura 2.1: Representación esquemática de aplicación de las condiciones periódicas de contorno.

Una posibilidad consiste en considerar el sistema limitado físicamente por una superficie cerrada y que las partículas originan la presión externa chocando

elásticamente contra dicha superficie. Sin embargo esta situación es irreal, ya que el número de partículas de la simulación es mucho menor que en cualquier porción macroscópica de líquido y la relación entre las partículas próximas a la superficie y el número total sería mayor que en la realidad. Esto puede resolverse empleando *Condiciones Periódicas de Contorno*⁴⁵: Se confinan las N partículas del sistema en una caja cúbica, por ejemplo, de arista L y ésta se replica a través del espacio mediante traslaciones. Cada molécula del sistema tiene una imagen en una caja vecina que sigue el mismo movimiento que ella, de forma que si una molécula sale de la caja central, su imagen entrará por el lado opuesto, manteniéndose constante el número de partículas que forman el sistema. Ahora no se puede considerar que cada partícula interactúe sólo con el resto de partículas de su celda, sino que también puede interactuar con partículas de otras celdas, eliminando así los efectos de superficie del sistema.

Consideración de las interacciones intermoleculares

Aparentemente, como consecuencia del establecimiento de las condiciones periódicas de contorno, el número de interacciones entre partículas aumenta. Para ahorrar el coste computacional existen técnicas como la del *Criterio de Imagen Mínima*⁴⁶, la cual considera que sólo se tendrán en cuenta las interacciones de una partícula con aquellas que se encuentren a una distancia inferior a un determinado radio de corte, r_c .

Existe una fracción de la energía potencial que se ignora al truncar las interacciones más allá de un determinado valor de r_c . Dicha contribución puede estimarse asumiendo una distribución uniforme de las partículas para distancias mayores de r_c , pero este no es el caso de las interacciones coulombicas, las cuales son significativas a altos valores de r . Se necesita, por tanto, hacer uso de alguna aproximación que permita dar cuenta de la contribución de largo alcance. La no consideración de dicha contribución, afectará en distinta medida a las propiedades del sistema. Una forma de abordar este problema es haciendo uso de la técnica de la suma de Ewald.⁴⁷

La suma de Ewald

Esta técnica posibilita calcular de manera eficiente la interacción de una partícula con todas las demás de la celda unidad y con todas sus imágenes periódicas.

2.2. Simulaciones numéricas clásicas basadas en métodos estadísticos

La contribución electrostática a la energía potencial de un sistema formado por N partículas sobre el que se aplican condiciones periódicas de contorno, puede obtenerse como⁴⁶

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n*} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (2.55)$$

donde q_i y q_j es la carga asociada a las partículas, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ y \mathbf{n} es el vector de traslación. El * indica que para $\mathbf{n} = 0$ no hay interacción si $i = j$.

La ecuación (2.55) tiene el inconveniente de ser condicionalmente convergente, esto es, el resultado depende del orden en que se vayan añadiendo los diferentes términos. Con el fin de superar esta dificultad, se divide este sumatorio en dos términos: uno que se obtiene sobre el *espacio real* y otro sobre el *espacio recíproco* del sistema periódico. Matemáticamente se puede expresar como:

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} \quad (2.56)$$

donde $f(r)$ será la función a elegir para representar nuestro sistema de forma adecuada.

Se considera cada carga q_i rodeada de una distribución de carga difusa de signo opuesto e igual magnitud, tal que se cancela el valor de q_i . Típicamente se toma una distribución de carga de tipo gaussiana, de la forma (primer término del primer miembro de la Figura 2.2):

$$\rho_i^G(\mathbf{r}) = -q_i \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) e^{(-\alpha^2|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|)} \quad (2.57)$$

Esta distribución de carga apantalla la interacción entre las cargas puntuales, de modo que la interacción calculada usando la distribución de carga apantallada, $\rho_i^{ap} = \rho_i(\mathbf{r}) + \rho_i^G(\mathbf{r})$, se convierte en una interacción de corto alcance, y viene dada por la expresión

$$U_{\text{real}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n*} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (2.58)$$

donde erfc es la función complementaria de error,

$$\text{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (2.59)$$

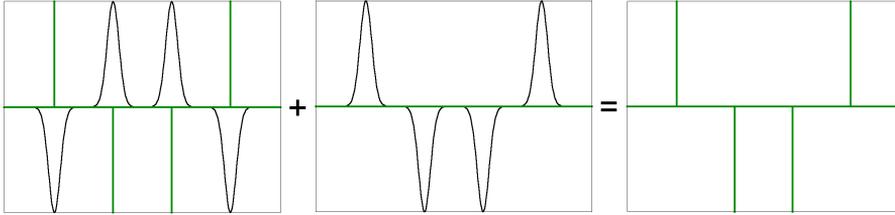


Figura 2.2: Representación esquemática de aplicación de la técnica de la suma de Ewald.

Habrá que corregir ahora el efecto de la contribución de las distribuciones gaussianas generadas en el espacio real añadiendo otra contribución de igual signo que la original. Este último conjunto de distribuciones se trata en el espacio recíproco (segundo término del primer miembro de la Figura 2.2).

$$U_{\text{recip}} = \frac{1}{\epsilon_0 V} \sum_{k>0} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left| \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \right|^2 \quad (2.60)$$

siendo \mathbf{k} el vector de red recíproco y α un parámetro que determina la anchura de la gaussiana y cuyo valor se elige de tal modo que se optimice la convergencia de $U_{\text{real}} + U_{\text{recip}}$.

Esta situación permite calcular las interacciones electrostáticas en términos de interacciones de corto alcance, ya que para valores altos de R la fracción de carga no apantallada decae a cero rápidamente.

Es necesario además eliminar la interacción entre la distribución de carga gaussiana centrada en una carga y la propia carga mediante la adición de otro término, U_{self} :

$$U_{\text{self}} = (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (2.61)$$

Si se considera el medio que rodea al conjunto de celdas utilizadas, tendrá que tenerse en cuenta, o no, un término adicional según el valor de la constante dieléctrica del mismo:

2.2. Simulaciones numéricas clásicas basadas en métodos estadísticos

- Si $\epsilon_s = 1$ (el conjunto de celdas se encuentra en el vacío), aparece un término nuevo como consecuencia del momento dipolar que presenta la celda unidad en su conjunto y que no se neutraliza por la presencia de cargas imágenes en la superficie.

$$U_{\text{dip}} = \frac{1}{6\epsilon_0 V} \left| \sum_{i=1}^N q_i r_i \right|^2 \quad (2.62)$$

- Si $\epsilon_s = \infty$, no es necesario añadir ningún término adicional. Se trabaja en condiciones de contorno conductoras.

Por último, cuando se trabaja con sistemas cargados, hay que añadir un término que de cuenta de la falta de electroneutralidad del sistema. Para poder aplicar el modelo, se supone que el exceso de carga se cancela con una carga uniforme de signo contrario e igual magnitud. Dicha carga no genera ninguna interacción adicional, de modo que su único efecto es la adición de un término constante a la energía total del sistema:

$$U_{\text{carga}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0 V a^2} \left| \sum_{i=1}^N q_i \right|^2 \quad (2.63)$$

En esta Tesis se tratarán disoluciones iónicas infinitamente diluídas, con lo cual, no será necesario añadir el término de U_{dip} y la expresión de la energía quedará como:

$$U_{\text{Coul}} = U_{\text{real}} + U_{\text{recip}} + U_{\text{self}} + U_{\text{carga}} \quad (2.64)$$

2.2.2 Método de Monte Carlo

Los métodos de Monte Carlo⁴⁸⁻⁵¹ son métodos estocásticos o probabilísticos, que proporcionan una estimación, por medio de un muestreo aleatorio, del valor de integrales multidimensionales, difíciles de resolver mediante métodos analíticos. De igual modo, estas técnicas son normalmente utilizadas para simular el comportamiento de procesos descritos mediante distribuciones de probabilidad.

En el estudio de medios condensados, interesan con frecuencia, promedios termodinámicos obtenidos a partir de distribuciones de probabilidad. Como caso particular, se va a considerar un sistema de N partículas en el colectivo

canónico (NVT). El cálculo de cualquier variable mecánica, M , del sistema, que dependa sólo de las variables configuracionales $\mathbf{q}^N = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ de las N partículas, viene dado por:

$$\langle M \rangle = \int M(\mathbf{q}^N) p(\mathbf{q}^N) d\mathbf{q}^N = \sum_{n=1}^m \frac{M(\mathbf{q}^N)}{m} \quad (2.65)$$

siendo $p(\mathbf{q}^N)$ la densidad de probabilidad, definida como:

$$p(\mathbf{q}^N) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{q}^N)}}{Q} \quad (2.66)$$

donde $U(\mathbf{q}^N)$ es la energía potencial del sistema, $\beta = 1/k_B T$ y Q la integral configuracional:

$$Q = \int e^{-\beta U(\mathbf{q}^N)} d\mathbf{q}^N \quad (2.67)$$

Desafortunadamente, la integral (2.65) es muy difícil de resolver directamente para un sistema de N partículas, debido al elevado número de grados de libertad. La cuestión está en disponer de un criterio para establecer el paso de una configuración a otra, de ello deriva la importancia del *muestreo* del espacio configuracional. Para resolver dicha cuestión se emplea el método de Monte Carlo-Metropolis.⁵²

Algoritmo de Metropolis

El algoritmo de Metropolis consiste en generar aleatoriamente sucesivas configuraciones del sistema y utilizar un conjunto de criterios especiales para decidir si se acepta o no una determinada configuración*.

Siguiendo en el colectivo canónico, para el cual el número de moléculas, el volumen y la temperatura son constantes, y eligiendo un sistema formado por un soluto y N moléculas de agua, el algoritmo de Metropolis consiste en la aplicación del siguiente proceso iterativo⁵³:

1. Se parte de una configuración inicial arbitraria del sistema.
2. Se selecciona aleatoriamente una molécula de agua.

* Cuando la probabilidad de que se dé un proceso estocástico desde un estado del espacio configuracional a otro solamente depende del estado de partida, se dice que el proceso es de tipo Markov.

2.2. Simulaciones numéricas clásicas basadas en métodos estadísticos

3. Se intenta mover dicha molécula. Se generan tres números aleatorios independientes (ξ_1, ξ_2, ξ_3) uniformemente distribuidos en el intervalo $(0, 1)$ y se modifican las coordenadas del átomo de oxígeno (x, y, z) .

$$x' = x + \delta_t(\xi_1 - 0.5) \quad (2.68)$$

$$y' = y + \delta_t(\xi_2 - 0.5)$$

$$z' = z + \delta_t(\xi_3 - 0.5)$$

Después se elige al azar uno de los tres ejes rotacionales y se efectúa una rotación centrada en el átomo de oxígeno, de ángulo $\phi = \delta_\phi \xi_4$. Posteriormente, dicha molécula es deformada, escogiendo aleatoriamente un átomo y moviéndolo también de forma aleatoria.

4. Se evalúa el cambio de energía del sistema. Caben varias posibilidades:
- Si $\Delta E < 0$, se acepta el movimiento con una probabilidad unidad.
 - Si $\Delta E > 0$, se compara $e^{-\Delta E/k_B T}$ con un nuevo número aleatorio distribuido uniformemente en el intervalo $(0, 1)$. Si el factor de Boltzmann es mayor que el número aleatorio, se acepta el movimiento, en caso contrario se rechaza.
5. Se vuelve al paso 2.

Este proceso se repite un número suficientemente grande de veces (del orden de millones) hasta obtener un conjunto suficientemente grande de estados configuracionales. Se obtiene así un 'muestreo seleccionado', en el que sólo configuraciones con una alta probabilidad tienen un peso estadístico relevante.

Cabe destacar que la velocidad de convergencia de la simulación depende de los valores asignados a los parámetros δ_t y δ_ϕ (desplazamiento traslacional y rotacional, respectivamente). Si son demasiado pequeños, no se explorará el espacio configuracional completo aunque el número de configuraciones aceptadas será alto y si son demasiado grandes, la mayoría de los movimientos se rechazarán. No existen reglas fijas para determinar los valores óptimos de estos parámetros, aunque se suele considerar que una buena elección es la que proporciona una probabilidad de aceptación en torno al 50 %.

La convergencia de los resultados se puede controlar dividiendo el proceso en grandes conjuntos disjuntos* de igual longitud y calculando el valor medio,

*Son aquellos que no tienen ningún elemento en común.

$\langle M \rangle_j$ de una magnitud M , en cada conjunto. Se considera que se ha alcanzado el equilibrio estadístico cuando dichos valores medios $\langle M \rangle_j$, oscilan en torno a un valor medio, $\langle M \rangle$, estable. Una vez acabada la simulación, partiendo de la idea de que los valores de $\langle M \rangle_j$ son independientes y están distribuidos normalmente y que el proceso de Markov es ergódico* se puede calcular el error estadístico en función de la desviación estándar como:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m(m-1)} \sum_{j=1}^m \left[\langle M^2 \rangle_j - \langle M \rangle_j^2 \right] \quad (2.69)$$

extendiéndose la suma sobre los m bloques.

El algoritmo de Metropolis puede usarse para muestrear cualquier función de distribución con independencia de su complejidad y del número de dimensiones. Aunque la principal restricción que presenta, comparado con los métodos de Dinámica Molecular (MD), es que no pueden obtenerse propiedades dependientes del tiempo.

2.3 Espectroscopía de Absorción de Rayos-X

La espectroscopía de absorción de rayos-X es una de las técnicas más importantes de entre las que se emplean hoy día para la caracterización química y estructural de la materia.

Si se irradia una muestra de espesor d con un haz de fotones de rayos-X de intensidad I_0 , una parte de la radiación se absorbe y otra parte se transmite, cumpliéndose la ley de Lambert:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu d \quad (2.70)$$

siendo μ el coeficiente de absorción lineal, el cual es característico de cada material y varía al variar la energía del fotón. Cuando la energía alcanza un cierto valor, que corresponde a la energía de excitación de un electrón de alguna de las capas internas, se produce un aumento brusco del coeficiente de absorción, conocido como *umbral de absorción*. Para átomos aislados μ decrece

*Si i y j son dos estados posibles del sistema, ha de existir una probabilidad finita de llegar al estado j a partir del estado i .

monótonamente al aumentar la energía del fotón. Sin embargo, para átomos que forman parte de moléculas o en una fase condensada, la variación del coeficiente de absorción presenta una estructura fina que se puede extender unos 1000 eV por encima del umbral de absorción, la cual, depende del átomo absorbente y de su entorno local.

Aunque la espectroscopía de absorción de rayos-X de estructura fina (XAFS) fuera descubierta en 1931 por Kronig⁵⁴, no fue hasta 1971, gracias a Sayers, Stern y Lytle⁵⁵, cuando se desarrolló como herramienta de caracterización estructural. Estos últimos mostraron que de la transformada de Fourier de un espectro de absorción se podía obtener cierta información sobre los fenómenos de corto alcance. Adicionalmente, la disponibilidad de fuentes de Radiación Sincrotrón* ha llevado a que se extienda el uso de dicha técnica y hoy día se considere una herramienta muy útil en el estudio de sistemas no cristalinos, que sólo presentan un cierto orden a corta distancia y no podrían ser estudiarse mediante difracción de rayos-X.

2.3.1 Regiones del Espectro de Absorción de Rayos-X

La radiación electromagnética en la región de rayos-X interacciona con la materia de diversas formas y según el tipo de interacción, se habla de dispersión elástica o Rayleigh, dispersión inelástica o Compton y absorción o efecto fotoeléctrico. En este último caso, toda la energía del fotón se transmite al electrón, de modo que la energía cinética del mismo vendrá dada por la diferencia entre la energía del fotón ($h\nu$) y la energía de enlace del electrón (E_0):

$$E_c = h\nu - E_0 = \frac{1}{2}m_e v^2 \quad (2.71)$$

Desde el punto de vista mecanocuántico, el electrón emitido puede considerarse una onda, cuya longitud de onda viene dada por la relación de de Broglie ($\lambda = h/mv = h/p$), y cuyo vector de onda, k , puede relacionarse con la energía cinética del fotoelectrón:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{2\pi m_e v}{h} = \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0) \right)^{1/2} = \frac{[2m_e(E - E_0)]^{1/2}}{\hbar} \quad (2.72)$$

*Radiación emitida cuando partículas cargadas aceleradas a velocidades próximas a la de la luz curvan su trayectoria bajo el efecto de un campo magnético.

El coeficiente de absorción de rayos-X es proporcional a la probabilidad del tránsito del proceso de absorción del fotón. De acuerdo con la regla de oro de Fermi, la probabilidad de una transición monoeléctronica dipolar, depende de las funciones de onda del estado inicial y final.⁵⁶

$$\mu(E) = 4N_a\pi e^2 \frac{\omega}{c} \left| \langle \Psi_f | \epsilon r | \Psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_F) \quad (2.73)$$

donde N_a es el número de átomos por unidad de volumen, $\rho(E_F)$ es la densidad del estado final, ϵ es el vector de polarización del campo eléctrico y r es el vector de posición del electrón.

El estado inicial, correspondiente al electrón en un nivel interno del átomo absorbente, es conocido y no depende de la energía del fotón. La función del estado final, sin embargo, viene dada por la función de la onda saliente y la de la onda retrodispersada por los átomos vecinos, las cuales interfieren entre sí y provocan la aparición de la estructura fina del espectro. Cuando la onda saliente y la onda retrodispersada interfieren de manera constructiva, dan lugar a un máximo en el espectro de absorción; por el contrario, si interfieren de manera destructiva, dan lugar a un nodo. En este sentido, la oscilación XAFS no es más que una consecuencia de la naturaleza ondulatoria del fotoelectrón.

Existe otro factor a tener en cuenta y es la probabilidad de que el fotoelectrón intervenga en procesos de dispersión múltiple con los átomos vecinos antes de regresar al estado inicial. Esta posibilidad es lo que fundamenta la división del espectro en dos áreas diferenciadas (Fig. 2.3):

- **Región XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure) o próxima al umbral: región que incluye el umbral de absorción y se extiende unas decenas de eV por encima del mismo. En esta zona, la energía del fotoelectrón es pequeña y contribuyen al espectro tanto procesos de dispersión simple como procesos de dispersión múltiple. Esta zona contiene información directa sobre la simetría del entorno atómico, debido a que el recorrido del fotoelectrón depende de la geometría local de dicho entorno. La posición del umbral en sí misma, ya da información sobre el estado de oxidación del átomo absorbente.^{57,58}
- **Región EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure): se extiende desde unos 50 eV hasta unos 1000 eV por encima del umbral. La energía cinética del fotoelectrón emitida es alta, por lo que serán los procesos de

dispersión simple los más significativos. Proporciona información sobre distancias de enlace y número de coordinación.

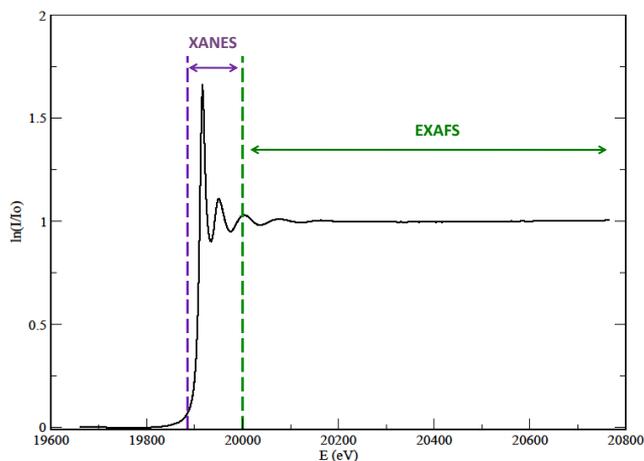


Figura 2.3: Espectro de absorción de Rayos-X del Cf^{3+} .

2.3.2 Formulación EXAFS

El coeficiente de absorción de rayos-X por encima del umbral de absorción se puede definir como:

$$\mu(k) = \mu_0(k)[1 + \chi(k)] \quad (2.74)$$

donde μ_0 corresponde al coeficiente de absorción del átomo aislado y $\chi(k)$ representa la parte oscilatoria de la absorción total. Esta parte oscilatoria resulta de la interferencia de la onda del fotoelectrón saliente y la retrodispersada por los átomos vecinos, por lo que contiene información sobre la estructura local en torno al átomo absorbente.

La amplitud de la onda EXAFS es proporcional al número de átomos de la esfera de coordinación, N_j . Considerando que ésta está formada por átomos

del mismo tipo, colocados a la misma distancia R_j del átomo central, la función EXAFS viene dada por:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot F_j(k) \cdot \text{sen}[2kR_j + \varphi_j(k)] \quad (2.75)$$

donde $F_j(k)$ es la función de amplitud de retrodispersión efectiva de la esfera j y $\varphi_j(k)$, la función de desplazamiento de fase. Ambas funciones dependen del átomo absorbente, de los átomos retrodispersores y de la distancia entre ellos. Por otro lado, la dependencia de estas funciones con el vector de onda, k , es compleja⁵⁹, pero su variación sistemática con el número atómico permite identificar distintos tipos de átomos retrodispersores en una estructura desconocida.

Existe un gran número de términos que afectan a la función EXAFS y que deben tenerse en cuenta. Por un lado, se debe considerar el estado inicial del átomo absorbente y el estado final del átomo ionizado y del fotoelectrón. Los electrones restantes, que no están involucrados directamente en el proceso de absorción de rayos-X, están sometidos a un potencial diferente cuando el átomo se ioniza, y se relajan con una función de onda distinta. Esto modifica el estado final del átomo, y a su vez la función EXAFS con la inclusión de un factor de reducción de la amplitud, S_0^2 , que suele tratarse como un factor de escala cuyos valores están comprendidos normalmente entre 0.85 y 1.

Por otro lado, se ha supuesto que la onda del electrón retrodispersado es coherente con la onda saliente, lo cual es esencial para que el proceso de interferencia tenga lugar. Sin embargo, esto sólo se cumple durante el tiempo de vida del hueco creado en el átomo excitado. Este efecto se considera a través del factor: $\exp(-2R_j/\lambda)$, donde λ es el recorrido libre medio del fotoelectrón emitido.

Por último, debe tenerse en cuenta que en los sistemas reales aparecen distorsiones en las posiciones de los átomos respecto a sus posiciones de equilibrio debido a las fluctuaciones del sistema, lo que implica que la distancia de un átomo en una esfera de coordinación respecto al átomo central, se encuentre desplazada en un ΔR . Como la función EXAFS registrada es un promedio entre todos los pares atómicos absorbente-retrodispersor, el desorden puede debilitar las oscilaciones EXAFS. Si se asume una distribución gaussiana del desorden, éste se puede tener en cuenta mediante un término exponencial, $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$, donde σ_j^2 es el factor de Debye-Waller y representa la desviación cuadrática

media de la fluctuación en R_j .

Así, teniendo en cuenta todos los factores descritos, $\chi(k)$ viene dada por la expresión:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot S_0^2 \cdot F_j(k) \cdot e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot \text{sen}[2kR_j + \varphi_j(k)] \quad (2.76)$$

La transformada de Fourier de dicha función⁵⁵, da lugar a una pseudo-función de distribución radial, dónde cada una de las capas de coordinación en torno al átomo central origina un máximo en el espacio R .

2.3.3 XANES

La zona próxima al umbral de absorción, zona XANES, al incluir contribuciones de dispersión múltiple, contiene información sobre la geometría de coordinación, así como en cierto modo, refleja la estructura electrónica de estados ligados próximos al continuo. Desafortunadamente, no existe una formulación XANES similar a la existente para EXAFS, debido a su complejidad. Sin embargo, al aparecer en ella picos de gran intensidad a valores de energía característicos para determinadas geometrías y elementos, se ha utilizado de forma cualitativa, como huella dactilar del entorno en que se encuentra el átomo absorbente.

2.3.4 Simulación de espectros XAS

El espectro EXAFS para un conjunto de átomos puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$\chi(k) = \sum_P \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot S_0^2 \cdot F_j(k) \cdot e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \cdot \text{sen}[2kR_j + \varphi_j(k)] \quad (2.77)$$

que es similar a la ecuación (2.76), excepto porque no se incluye el factor de Debye-Waller y porque el sumatorio se extiende sobre todos los tipos de átomos, j , y todos los caminos de dispersión, P , considerados. El factor de reducción de amplitud, S_0^2 , se fija a un valor razonable en comparación con las medidas experimentales (normalmente entre 0.85 y 1). El número de átomos de la esfera de coordinación, N_j , y las distancias al átomo absorbente, R_j , se determinan por el entorno del átomo elegido. Así, sólo se necesita calcular la

función de amplitud de retrodispersión efectiva, $F(k)$, la función de desplazamiento de fase, $\varphi(k)$ y el recorrido libre medio del fotoelectrón, λ . Los factores de amplitud de retrodispersión se obtienen del modo siguiente, tal y como está implementado en FEFF⁶⁰⁻⁶²:

1. Se construye un potencial muffin-tin global siguiendo el procedimiento de Mattheiss. Consiste en tomar la densidad de carga total como la suma de las densidades atómicas aisladas, que se calculan haciendo uso de la aproximación relativista de Dirac-Fock-Desclaux.⁶³ El potencial total se aproxima a un potencial de muffin-tin^{64,65}, (V_{mt}), que corresponde a la suma de potenciales esféricos dependientes del radio del átomo, y nulos en las regiones intersticiales. Se añade un término adicional, *self-energy*, $\Sigma(E)$, que proviene de la interacción de intercambio apantallada entre el fotoelectrón y el sistema, y es análogo al potencial de correlación-intercambio, $E_{ci}[\rho]$, de los cálculos DFT del estado fundamental. Se calcula mediante la aproximación de Hedin-Lundqvist⁶⁶, que es una generalización de la aproximación de la densidad local para estados excitados.
2. Se resuelve la ecuación de Dirac en la aproximación espín-orbital relativista para el potencial esférico de muffin-tin y se obtiene la función de onda radial y los desplazamientos de fase parciales.
3. Se definen los caminos de dispersión simple y múltiple, y su contribución individual a la amplitud de retrodispersión total se estima haciendo uso de la aproximación de ondas planas o la aproximación de ondas esféricas. Sólo se retienen aquellos caminos cuya amplitud es mayor que un radio de corte dado.
4. Se construye la función de Green, que contiene contribuciones del átomo central y de las dispersiones:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = G^C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) + G^{SC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \quad (2.78)$$

Se usará la notación abreviada, $G = G^C + G^{SC}$. La componente del átomo central se obtiene mediante la solución de la ecuación de Dirac para potenciales de simetría esférica:

$$G^C = -2p \sum_L R_l [N_l + iR_l] \times Y_L Y_L^* \quad (2.79)$$

2.3. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X

donde $p = \sqrt{2(E - V_{mt})}$ es el momento lineal, $L = (lm)$ es el momento angular y R_l y N_l son las soluciones regular e irregular de la ecuación de Dirac. La componente de dispersión

$$G^{SC} = -2p \sum_{L,L'} R_L G_{L,L'}^{SC} R_{L'} \quad (2.80)$$

se factoriza en una expansión dependiente de L :

$$G_{L,L'}^{SC} = \frac{e^{ikR}}{kR} \sum Y_L \tilde{Y}_{L'} \quad (2.81)$$

Esta expansión converge en unos pocos términos, y se trunca. Todos los factores dependientes de L para un sitio dado se combinan para producir la función de amplitud de retrodispersión efectiva, $F(k)$, de ese sitio para un camino de dispersión dado.

El recorrido libre medio del fotoelectrón se obtiene de:

$$\lambda \simeq \frac{k}{|\text{Im} \Sigma(E)|} \quad (2.82)$$

La función de desplazamiento de fase, $\varphi = 2\delta_A + \Phi_j$ se calcula fácilmente mediante la resolución de la ecuación de Dirac. El factor de fase Φ_j se obtiene de la función de amplitud de retrodispersión efectiva.

En lugar de usar una sola orientación geométrica de los átomos, se pueden extraer, con un significado estadístico, un alto número de instantáneas de una simulación de Dinámica Molecular o de Monte Carlo y calcular el espectro EXAFS para cada estructura. Esos espectros individuales se promedian y conducen al espectro global:

$$\chi(k) = \frac{1}{N_{MC}} \sum_M^{N_{MC}} \sum_P \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot S_0^2 \cdot F_j(k) \cdot e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \cdot \text{sen}[2kR_j + \varphi_j(k)] \quad (2.83)$$

donde el índice M corre sobre las N_{MC} instantáneas consideradas. Comparando esta expresión con la ecuación (2.76), aquí el término de desorden no está representado por el factor de Debye-Waller, sino que viene dado por la suma sobre un número de estructuras MD o MC.

La simulación de un espectro XANES para una estructura dada comienza con la consideración de la ecuación:

$$\mu(E) = \int_{E_F}^{\infty} dE' \tilde{\mu}(E') \frac{\Gamma}{\pi[(E - E')^2 + \Gamma^2]} \quad (2.84)$$

donde E_F es el nivel de Fermi. Así, sólo se necesita construir una función de Green apropiada para tener el espectro. En principio, se podría construir un potencial de muffin-tin siguiendo el mismo procedimiento descrito para el EXAFS, sin embargo, en la región XANES la energía cinética del fotoelectrón es mucho más pequeña que en la región EXAFS y se necesita una mejor aproximación para el potencial de retrodispersión real y obtener un espectro XANES simulado razonablemente bueno. En esta Tesis, el potencial de dispersión se calcula utilizando el espacio real *ab initio* del método auto-consistente de dispersión múltiple (RSMS) de Ankoudinov y col.⁶⁷ implementado en FEF. Este método puede utilizarse para obtener potenciales más precisos para la simulación de espectros EXAFS, aunque normalmente, el procedimiento de Mattheiss es suficiente. El método RMSD consiste en los siguientes pasos:

1. Se construye un potencial de muffin-tin siguiendo el método de Mattheiss.
2. Se resuelve la ecuación de Dirac.
3. Se construye la función de Green, que contiene contribuciones del átomo central y de las dispersiones. La componente del átomo central se obtiene mediante la solución de la ecuación de Dirac, de igual modo que para el caso del espectro EXAFS. La componente de dispersión se expresa formalmente mediante una expansión de la dispersión múltiple en términos de matrices de elementos de dos centros del propagador libre G^0 y de la matriz de dispersión t :

$$G_{L,L'}^{SC} = G^0 t G^0 + G^0 t G^0 t G^0 + \dots \quad (2.85)$$

Esta expansión de los términos de dispersión múltiple no converge en la región XANES, y por ello, se utiliza el método completo: la serie se suma implícitamente sobre todos los términos mediante una matriz de inversión.

$$G_{L,L'}^{SC} = G^0 (1 - t G^0)^{-1} \quad (2.86)$$

4. Se obtiene la densidad de estados (DOS) usando el propagador total G . Para cada sitio distinguible j , se define una función de Green compleja reducida g_j , cuya parte imaginaria es la densidad de estado local.

$$g_i(\mathbf{r}, E) = -\frac{2}{\pi} G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) \quad (2.87)$$

Así, la DOS es obtenida por integración de la DOS local,

$$\rho(E) = \int \text{Im} g_j(\mathbf{r}, E) d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}, E) d\mathbf{r} \quad (2.88)$$

5. Se obtiene el nivel de Fermi a partir de la densidad de estados calculada.
6. Se calcula la nueva densidad electrónica por sitio j mediante integración de g_j desde el contorno de integración c al nivel de Fermi,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \text{Im} \int_c^{E_F} g_i(\mathbf{r}, E) dE \quad (2.89)$$

Las nuevas densidades atómicas se superponen para construir un nuevo potencial total y el bucle completo se repite hasta que se alcanza la autoconsistencia de las densidades atómicas. Entonces, se añade el término *self-energy*, $\Sigma(E)$ y una vez convergida la DOS, se calcula el espectro XANES mediante la ecuación (2.84). Debido a la inversión de la matriz y al uso de un procedimiento autoconsistente, el cálculo de un espectro XANES es mucho más costoso computacionalmente que la simulación de un espectro EXAFS.

Cuando se han simulado los espectros XAS se han tenido en cuenta además otras dos consideraciones. La primera de ellas, que tiempos de simulación demasiado cortos conducen a errores sistemáticos en los espectros XAS debido a un muestreo insuficiente. Y la segunda, que la contribución de los átomos de hidrógeno al espectro XAS puede separarse en dos componentes: primero, el papel que juegan cuando se calculan los potenciales de los átomos vecinos y segundo, su propia contribución al fenómeno de dispersión. Mientras la primera componente es bien aceptada, la segunda se rechaza normalmente en la simulación de espectros XAS, ya que el factor de dispersión de los átomos de hidrógeno suele ser sobreestimado, debido a dificultades teóricas relacionadas con el tratamiento de partículas ligeras con un marcado comportamiento cuántico.

Para la simulación de espectros XAS de cationes de metales de transición, debido a la experiencia previa adquirida en nuestro grupo, se muestra que el mejor procedimiento consiste en considerar los átomos de hidrógeno en el cálculo de los potenciales, pero no en los recorridos de dispersión.⁶⁸⁻⁷¹ Esta ha sido la opción elegida en esta Tesis para la simulación de espectros XAS.

2.4 Bibliografía

1. *Química Teórica y Computacional*; Andrés, J., Bertrán, J., Eds.; Publicacions de la Universitat Jaume I: Castelló de la Plana, 2000.
2. *Theoretical and Computational Chemistry: Foundations, Methods and Techniques*; Andrés, J., Bertrán, J., Eds.; Publicacions de la Universitat Jaume I: Castelló de la Plana, 2007.
3. Levine, I. N. *Química Cuántica*, 5ª ed.; Pearson Prentice Hall: Madrid, 2001.
4. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; McGraw-Hill Publishing Company: New York, 1982.
5. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 6ª ed.; Pearson Prentice Hall: New York, 2009.
6. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
7. Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6901–6904.
8. Barlett, R. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *32*, 359–401.
9. Alberts, I. L.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2107–2115.
10. Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542–548.
11. Fermi, E. *Rend. Accad. Lincei* **1927**, *6*, 602.
12. Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, *26*, 376–385.
13. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
14. Levy, M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1979**, *76*, 6062–6065.
15. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.

16. Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5383–5403.
17. Gritsenko, O. V.; Schipper, P. R. T.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5007–5015.
18. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
19. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
20. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
21. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
22. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
23. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
24. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
25. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040–1046.
26. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
27. Stephens, P.; Devlin, F.; Chabalowski, C.; Frisch, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
28. Schultz, N. E.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4388–4403.
29. Schultz, N. E.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11127–11143.
30. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 415–432.
31. Boys, S. F. *Royal Society of London Proceedings Series A* **1950**, *200*, 542–554.
32. Dunning, T. H. J. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
33. Kendall, R. A.; Dunning, T. H. J.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
34. Krishnan, R.; Brinkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
35. McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
36. Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.

37. Rayon, V. M.; Sordo, J. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7414–7419.
38. Kim, K. S.; Tarakeshwar, P.; Lee, J. Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4145–4185.
39. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1203–1210.
40. Phillips, J. C.; Kleinman, L. *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 287–294.
41. Huzinaga, S.; Cantu, A. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5543–5549.
42. Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006.
43. Moritz, A.; Cao, X.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 473–481.
44. Heermann, D. W. *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics.*, 2^a ed.; Springer-Verlag: Berlín, 1990.
45. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids.*; Oxford University Press: New York, 1987.
46. Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications.*, 2^a ed.; Academic Press: London, 2002.
47. Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1921**, *64*, 253–287.
48. Corongiu, C.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4885–4887.
49. Tuñón, I.; Silla, E. *Química Molecular Estadística.*; Editorial Síntesis: Madrid, 2008.
50. Wood, W. W. *Physics of Simple Liquids*; North-Holland: Amsterdam, 1968.
51. Landau, D. P.; Binder, K. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics.*; Cambridge University Press: Cambridge, 2000.
52. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087–1092.
53. Corongiu, C.; Clementi, E. *Statistical mechanics: Metropolis Monte Carlo Method.*; IBM Internal Report “Chaire Francqui” Lecture Series: Part 5, IBM DSD: New York, 1985.
54. Kronig, R. L. *Z. Phys.* **1932**, *75*, 468–475.
55. Sayers, D. E.; Stern, E. A.; Lyttle, F. W. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1204–1207.

-
56. Müller, J. E.; Wilkins, J. W. *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 4331–4348.
 57. Kincaid, B. M.; Eisenberger, P. *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *34*, 1361–1364.
 58. Winick, H.; Bienestock, A. *Ann. Rev. Nud. Part. Sci.* **1978**, *28*, 33–113.
 59. Teo, B. K.; Lee, P. J. *Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2815–2832.
 60. Ankudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7565–7576.
 61. Rehr, J. J.; Albers, R. C. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
 62. Ankudinov, A. L.; Nesvizhskii, A. I.; Rehr, J. J. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 115120(1)–115120(6).
 63. Desclaux, J. *Comput. Phys. Commun.* **1975**, *9*, 31–45.
 64. Mattheis, L. *Phys. Rev. A* **1964**, *133*, 1399–1403.
 65. Mattheis, L. *Phys. Rev. A* **1964**, *134*, 970–973.
 66. Hedin, L.; Lundqvist, S. En *Solid State Physics*; Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D., Eds.; Academic Press, 1969; Vol. 23, pp 1–181.
 67. Ankoudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7565–7576.
 68. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 092201(1)–092201(4).
 69. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 012201(1)–012201(4).
 70. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Sánchez Marcos, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10911–10920.
 71. Merklings, P. J.; Ayala, R.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 6647–6654.

Estudio de la microsolvatación de los cationes Mg^{2+} y Al^{3+}

3.1 Introducción

La conformación adoptada por las moléculas de agua alrededor de un ión metálico en disolución acuosa puede ser aproximada mediante una representación discreta del disolvente para el estudio de la estructura y la estabilidad de la microsolvatación de diferentes agregados incluyendo distinto número de moléculas de agua.

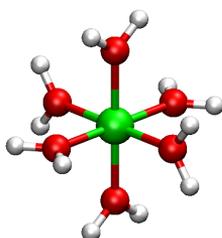


Figura 3.1: Estructura QM optimizada de la especie $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$, (M=Mg, Al).

El principal objetivo de este capítulo consiste en analizar el efecto de un aumento sucesivo del número de capas de hidratación alrededor de dos iones metálicos, Mg^{2+} y Al^{3+} , cuya estructura de acuoión en disolución ha sido

determinada experimentalmente.¹⁻⁴ Es bien conocido que la primera esfera de coordinación de ambos cationes, Mg^{2+} y Al^{3+} , está formada por seis moléculas de agua y los acuoiones resultantes exhiben simetría T_h en disolución.

Hay también estudios teóricos de estos iones metálicos con una representación discreta del disolvente.⁵⁻⁹ Cuando la estructura del hexahidrato es optimizada mecano-cuánticamente, como por ejemplo considerando sólo el ión metálico y su primera capa de hidratación, en ausencia de efectos de hidrólisis, la distribución resultante del mínimo tiene simetría T_h ^{5,6} (ver Fig. 3.1). Aunque a ese nivel estamos excluyendo una gran cantidad de efectos del disolvente, la estructura del acuoión es ya coherente con la conocida estructura T_h que se encuentra en disolución. Cuando se incluyeron en el cálculo dos capas de

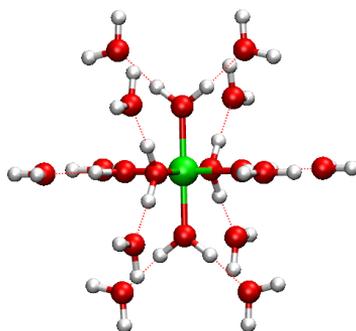


Figura 3.2: Estructura QM optimizada para la especie $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ (simetría T_h).

hidratación, se encontraron varios mínimos. Primero, se encontró un mínimo con simetría T_h , en el cual la forma general del sistema es esférica^{5,7} (Fig. 3.2). Pye y Rudolph⁸ encontraron otro mínimo en el cual, en la segunda capa de hidratación, las moléculas de agua se distribuyen en tres grupos de moléculas que interactúan (ver Fig. 3.3). Esta estructura tiene una energía más baja que el mínimo T_h .

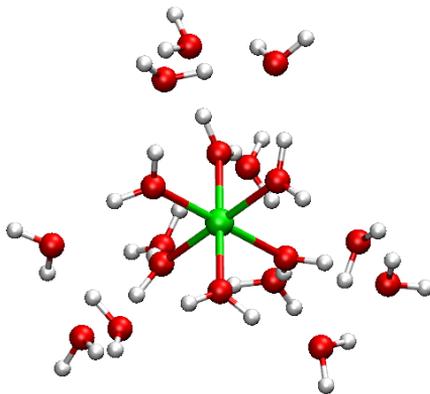


Figura 3.3: Estructura QM optimizada para la especie $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ (simetría T).

Bock y col.⁹ encontraron un tercer mínimo con simetría S_6 , y más baja energía que los otros dos (Fig. 3.4). En esta estructura, la segunda capa de moléculas de agua se organiza en forma de corona rodeando al núcleo hexahidratado, esto es, la forma de los sistemas ya no es esférica. Este resultado es sorprendente, ya que no encaja en el comportamiento esperado de un metal hexahidratado en agua líquida, tal como predice el modelo de capas concéntricas de Frank y Evans. Tampoco es consistente con la descripción que se obtuvo a partir de simulaciones MD de los iones en agua líquida.¹⁰ En este capítulo de la Tesis revisaremos la evolución de la estabilidad de las disposiciones T_h y S_6 de los acuiones con el aumento sucesivo del número de capas de hidratación alrededor del ión metálico, combinando cálculos QM estáticos y simulaciones ab initio MD. Se necesita un análisis cuidadoso de las estructuras, energías relativas e interacciones entre capas para obtener un mayor conocimiento del problema. La estructura encontrada por Pye y Rudolph no será objeto de análisis en este capítulo puesto que hemos preferido centrarnos en las estructuras de mayor y menor energía (T_h y S_6 respectivamente).

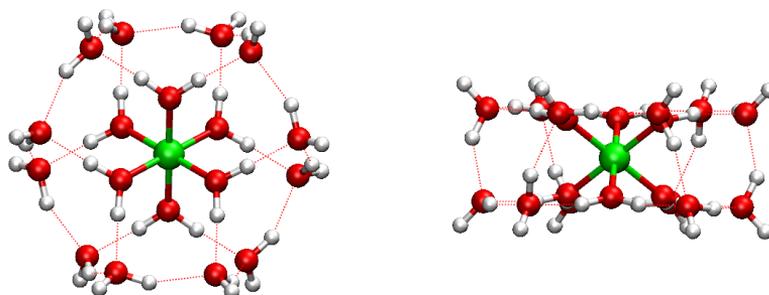


Figura 3.4: Estructura QM optimizada para la especie $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ (simetría S_6).

3.2 Metodología

Se optimizaron en fase gaseosa a nivel cuántico (QM) las estructuras de los acuoiones Mg^{2+} y Al^{3+} incluyendo una, $[M(H_2O)_6]^{m+}$, y dos capas de hidratación, $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$. En cada caso, la optimización partió de dos distribuciones con diferente disposición de los ligandos, una T_h y otra S_6 , y no se aplicaron restricciones de simetría durante el proceso de minimización. Para los complejos con una sola esfera de solvatación, se encontró un único mínimo con simetría T_h . Sin embargo, cuando se incluyó una segunda capa de hidratación, aparecieron dos mínimos con distinta simetría, uno T_h y otro S_6 .

Cuando se tiene en cuenta explícitamente una tercera capa de solvatación, el número de grados de libertad del sistema aumenta de forma que una optimización QM de la estructura es difícilmente abordable en términos de coste computacional. Por otra parte, la forma de la superficie de energía potencial (SEP) incluye un gran número de mínimos locales con energías similares, y es difícil llegar a un mínimo absoluto. Por tanto, se ha empleado una estrategia alternativa utilizando simulaciones de dinámica molecular ab initio Car-Parrinello¹¹ (CP-MD) para obtener una distribución tal que, aún siendo sólo un mínimo local de la SEP, sea representativa de una disposición de los

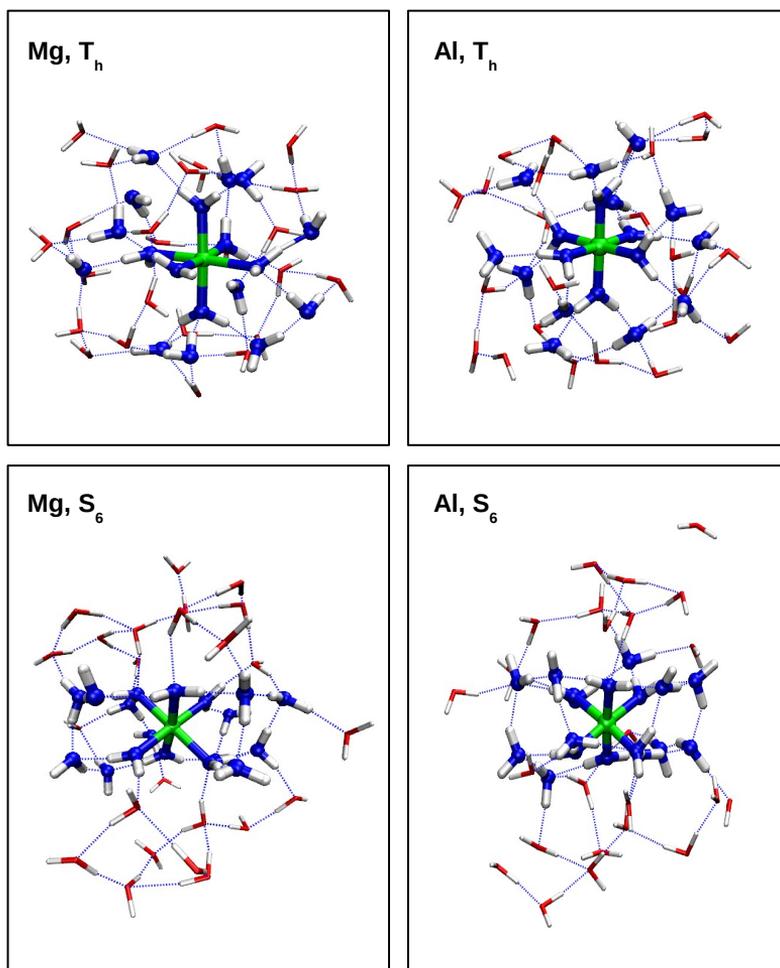


Figura 3.5: Estructuras finales resultantes del proceso de *annealing* para los agregados $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{2+}$ y $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{3+}$.

ligandos T_h o S_6 en la segunda capa de hidratación del acuoión.

Para cada catión metálico, Mg^{2+} and Al^{3+} , se han construido dos distribuciones iniciales $[M(H_2O)_{42}]^{m+}$ mediante la adición de 24 moléculas de agua extra alrededor de los mínimos $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ T_h y S_6 , utilizando el código Packmol.^{12,13} El número de coordinación de 24 moléculas de agua para la tercera capa fue elegido con el fin de proporcionar el número mínimo de moléculas de agua que puedan coordinarse con las 12 moléculas de agua de segunda capa mediante puentes de hidrógeno. Se ha realizado una relajación inicial del sistema, mediante un equilibrado de los núcleos a baja temperatura (50 K) y durante un corto período de tiempo (~ 0.4 ps) con el fin de evitar grandes desviaciones con respecto a la simetría inicial (T_h o S_6) para la unidad $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$. A continuación se aplicó un proceso de *annealing*,* disminuyendo lentamente la temperatura del sistema mediante la aplicación de un factor de reducción de la velocidad de los núcleos en cada paso de la simulación de MD, hasta que la temperatura fue inferior a 5 K. Debido a la agitación térmica que experimenta el sistema durante este proceso, en la distribución final, el núcleo interno $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ ni mantiene la simetría inicial, ni es un mínimo de la SEP. Sin embargo, está lo suficientemente cerca como para ser representativa cualitativamente de los modos de coordinación T_h o S_6 (ver Fig. 3.5).

Los cálculos QM en fase gaseosa y las simulaciones CP-MD se llevaron a cabo con el paquete de programas CPMD.¹⁴ Se emplearon pseudopotenciales de Troullier-Martins¹⁵, *Norm-conserving*, y ondas planas (*o.p.*) con una energía de corte de 80 Ry, aplicando condiciones periódicas¹⁶ para evitar falsos acoplamientos electrostáticos entre imágenes periódicas de los agregados cargados. Durante las simulaciones, se integraron las ecuaciones de movimiento con un tiempo de paso de 4 u.a. junto con un parámetro ficticio de la masa del electrón de 400 u.a. Todos los cálculos se llevaron a cabo con el funcional GGA de correlación e intercambio PBE.^{17,18}

* Aunque la traducción literal sería "recocido" no se suele utilizar dicho nombre, que proviene de un proceso de tratamiento del acero.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Comparación de los resultados obtenidos con ondas planas (o.p.) y con funciones gaussianas (f.g.)

Cálculos QM previos, citados en la bibliografía, utilizan funciones gaussianas (f.g.) como conjuntos de funciones de bases.⁵⁻⁹ A fin de comprobar la influencia de las o.p. o f.g. como funciones de base, se llevaron a cabo también optimizaciones QM en fase gaseosa de las estructuras conteniendo una y dos capas de hidratación usando la base 6-311++G(2d2p)^{19,20} con el paquete Gaussian03²¹ y empleando el mismo funcional, PBE^{17,18} que para los cálculos de o.p.

Las distancias interatómicas obtenidas con o.p. son más grandes que las obtenidas con f.g. (ver Tabla 3.1). Las diferencias máximas son de alrededor de 0.1 Å en la primera capa de hidratación, y algo mayor en la segunda capa para las estructuras T_h. Al menos algunas centésimas de Å de esta diferencia puede ser atribuida al hecho de que los cálculos realizados con f.g. están intrínsecamente afectados del error de superposición base, mientras que los realizados con o.p. no.¹⁶ Sin embargo, la descripción interna de las moléculas de agua de primera y segunda capa de hidratación no se afecta por el uso de o.p. o f.g. Además, la diferencia de energía entre las estructuras T_h y S₆ incluyendo el ion metálico y las dos capas de solvatación es la misma, 0.3 kcal/mol, si se calcula con o.p. o f.g. para ambos cationes, Mg²⁺ y Al³⁺. Por tanto, las o.p. proporcionan una descripción equivalente a la que se obtiene con f.g., al menos para los sistemas estudiados en este capítulo, y sólo discutiremos los resultados obtenidos con o.p.

3.3.2 Análisis estructural

Las estructuras optimizadas [M(H₂O)₆]^{m+} y [M(H₂O)₁₈]^{m+} para los acuoiones Mg²⁺ y Al³⁺ (Fig. 3.1, 3.2 y 3.4) y las estructuras obtenidas del *annealing*, [M(H₂O)₄₂]^{m+} (Fig. 3.5) están descritas en las Tablas 3.1 y 3.2, en las que están recogidos algunos datos estructurales seleccionados. En general, las estructuras resultantes son acordes con los datos disponibles en la bibliografía para estos complejos de hidratación.^{1,3,5-9}

Tabla 3.1: Comparación de las estructuras obtenidas con ondas planas (*o.p.*) y funciones gaussianas (*f.g.*) para los complejos de solvatación de Mg^{2+} y Al^{3+} incluyendo una y dos capas de hidratación (distancias en Å y ángulos en grados).

Sistema	Simetría	$d_{(M-O)_I}$		$d_{(M-H)_I}$		$d_{(O-H)_I}$		$\alpha_{(H-O-H)_I}$		$\alpha_{(O-M-O)_I}$	
		<i>f.g.</i>	<i>o.p.</i>	<i>f.g.</i>	<i>o.p.</i>	<i>f.g.</i>	<i>o.p.</i>	<i>f.g.</i>	<i>o.p.</i>	<i>f.g.</i>	<i>o.p.</i>
$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$	T_h	2.11	2.21	2.81	2.90	0.97	0.98	106.4	105.5	90.0	90.0
		2.09	2.19	2.79	2.89	0.98	0.99	108.1	106.2	90.0	90.0
$[Mg(H_2O)_{18}]^{2+}$	S_6	2.10	2.19	2.78	2.87	0.98	0.99	109.6	109.0	89.0, 91.0	89.9, 90.1
		1.94	2.00	2.64	2.71	0.98	0.99	107.5	106.9	90.0	90.0
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	T_h	1.92	1.98	2.63	2.69	1.00	1.01	109.1	108.6	90.0	90.0
		1.92	1.98	2.62	2.67	1.00	1.01	110.0	110.3	89.4, 90.6	89.2, 90.8

Sistema	Simetría	$d_{(M-O)_II}$		$d_{(M-H)_II}$		$d_{(O-H)_II}$		$\alpha_{(H-O-H)_II}$	
		<i>f.g.</i>	<i>o.p.</i>	<i>f.g.</i>	<i>o.p.</i>	<i>f.g.</i>	<i>o.p.</i>	<i>f.g.</i>	<i>o.p.</i>
$[Mg(H_2O)_{18}]^{2+}$	T_h S_6	4.34	4.50	4.55, 5.26	4.78, 5.39	0.97	0.97	105.7	105.1
		4.11	4.13	4.08, 5.00	4.07, 5.04	0.97, 0.99	0.98, 1.00	106.4	105.9
$[Al(H_2O)_{18}]^{3+}$	T_h S_6	4.15	4.22	4.50, 4.53	4.61, 5.07	0.97	0.98	105.5	105.1
		3.97	4.01	4.08, 4.83	4.10, 4.87	0.97, 0.99	0.98, 0.99	105.9	106.1

Tabla 3.2: Distancias interatómicas seleccionadas (Å) para los complejos de solvatación de Mg^{2+} y Al^{3+} incluyendo una, dos y tres capas de hidratación. En el caso de los agregados $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{n+}$ se dan distancias promedio. Entre paréntesis se dan algunos datos de la literatura (Refs. 1,3,5–9)

Sistema	Simetría	$d_{(\text{M}-\text{O})\text{I}}$	$d_{(\text{M}-\text{H})\text{I}}$	$d_{(\text{M}-\text{O})\text{II}}$	$d_{(\text{M}-\text{H})\text{II}}$
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	T_h	2.21 (2.00–2.15)	2.90	–	–
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{2+}$	T_h	2.19 (2.07–2.10)	2.89	4.50	4.78, 5.39
	S_6	2.19 (2.10)	2.87 (2.78)	4.13 (4.13)	4.07, 5.04 (5.02)
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{2+}$	T_h	2.20	2.85	4.39	4.61
	S_6	2.22	2.83	4.29	4.40

Sistema	Simetría	$d_{(\text{M}-\text{O})\text{I}}$	$d_{(\text{M}-\text{H})\text{I}}$	$d_{(\text{M}-\text{O})\text{II}}$	$d_{(\text{M}-\text{H})\text{II}}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	T_h	2.00 (1.87–1.95)	2.71	–	–
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$	T_h	1.98	2.69	4.22	4.61, 5.07
	S_6	1.98 (1.92)	2.68	4.01 (3.99)	4.10, 4.87
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{3+}$	T_h	1.98	2.68	4.28	4.78
	S_6	1.99	2.64	3.93	4.36

La optimización QM de las estructuras $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{m+}$ conduce a una disposición T_h de las moléculas de agua en torno al ión metálico central para ambos cationes, Mg^{2+} y Al^{3+} . Sin embargo, cuando se consideran en el cálculo las moléculas de agua de la segunda capa de hidratación, se encuentran dos míni-

mos, con simetrías T_h y S_6 . Estas dos distribuciones son muy distintas desde el punto de vista geométrico: en el caso T_h , las moléculas de agua de primera y segunda esfera de solvatación tienen una fuerte orientación ión-dipolo hacia el catión central (Fig. 3.2) mientras que para la disposición S_6 , los átomos de H de la primera capa están inclinados desde su orientación ión-dipolo hacia las moléculas de agua de segunda esfera, lo que permite que éstas últimas se dispongan formando una especie de corona en torno al ión central (Fig. 3.4). Debido a esa disposición de las moléculas de agua, la distancia entre el metal y los átomos de H de la primera capa es ligeramente más corta en la disposición S_6 . Esta variación en la distancia $(M-H)_I$ se traduce en una diferencia más importante relativa a los átomos de oxígeno de las moléculas de la segunda capa de hidratación de la disposición S_6 : su distancia al ion central es alrededor de 0.4 Å más corta en el caso del Mg^{2+} y 0.2 Å para el Al^{3+} . En consecuencia, las distancias $(M-H)_{II}$ son también más cortas en el cónformero S_6 que en el T_h . El resto de los parámetros estructurales incluidos en la Tabla 3.1 no están influidos por el tipo de simetría.

La distancia entre el metal y los átomos de oxígeno de la primera esfera de hidratación, $(M-O)_I$, se acorta en los agregados $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ con respecto a las estructuras $[M(H_2O)_6]^{m+}$ puesto que la interacción entre las moléculas de agua de la primera capa con las moléculas de agua externas mejora la transferencia de la densidad electrónica hacia el metal central.^{5,22} Sin embargo, la posterior inclusión de una tercera capa de solvatación se traduce en un ligero alargamiento de las distancias $(M-O)_I$, mostrando que las interacciones agua-agua entre la primera y segunda capa se ven obstaculizadas por la presencia de una tercera capa de moléculas de agua.

Las distancias interatómicas $M-O$ y $M-H$ en las estructuras $[M(H_2O)_n]^{m+}$ son siempre más cortas para el Al^{3+} que para el Mg^{2+} , ya que la mayor carga neta sobre el metal central en el caso del Al hace que las interacciones metal-agua sean más fuertes. Sin embargo, la diferencia entre las distancias $M-O$ en la primera y segunda capa de solvatación, $(d_{(M-O)_{II}} - d_{(M-O)_I})$ es muy similar para los agregados $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ T_h o S_6 de ambos, Mg^{2+} y Al^{3+} .

La polarización experimentada por las moléculas de agua de la primera capa para el Al^{3+} es de mayor magnitud que para las moléculas de agua de la primera capa para el Mg^{2+} , pero esta diferencia no afecta en gran medida a las interacciones entre las moléculas de agua de la primera y segunda capa

de hidratación del ion. Una vez definida la primera capa de hidratación de un ion metálico, su interacción con las moléculas de agua de la segunda capa y de capas más externas, es inespecífica con respecto a la identidad química de los iones, pero es dominada por la distribución adoptada por la primera capa.

Análisis de los puentes de hidrógeno

Otra manera de cuantificar las interacciones agua-agua dentro de los diferentes complejos de hidratación consiste en tener en cuenta el número de enlaces de hidrógeno (HB) establecido entre capas de hidratación adyacentes. Hemos adoptado los criterios utilizados por Chandra²³ para definir un puente de hidrógeno entre moléculas de agua:

- distancia entre los dos átomos de oxígeno menor que 3.5 Å,
- distancia entre el átomo de oxígeno aceptor O* y el átomo de hidrógeno inferior a 2.45 Å,
- ángulo $\widehat{\text{HOO}}^*$ menor que 30°.

Después de establecer dichos criterios, definimos tres índices:

- W_1 es el número de HB por molécula de agua de primera capa en el que participa una molécula de agua de primera capa,
- W_{21} es el número de HB por molécula de agua de segunda capa establecido entre moléculas de agua de primera y segunda capa,
- W_{22} es el número de HB por molécula de agua de segunda capa formado entre moléculas de agua de segunda capa.

La Tabla 3.3 muestra los valores de estos índices obtenidos para las estructuras optimizadas $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{\text{m}+}$ y para las estructuras finales $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{\text{m}+}$ obtenidas del *annealing*. En este sentido, las estructuras con dos capas sirven de referencia con el fin de cuantificar la distorsión producida desde la simetría original T_h o S_6 en las estructuras desordenadas $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{\text{m}+}$.

El índice W_1 es igual a 2.00 para las estructuras de dos capas ya que en los agregados simétricos cada molécula de agua de la primera capa forma dos puentes de hidrógeno con las moléculas de agua de segunda capa. Cuando las moléculas de agua forman la corona en la estructura S_6 , se distribuyen dentro de un volumen restringido alrededor del centro metálico, y se definen

Tabla 3.3: Número de puentes de hidrógeno por molécula de agua en complejos microsolvatados de Mg^{2+} y Al^{3+} incluyendo dos y tres capas de hidratación.

	T_h			S_6		
	W_1	W_{21}	W_{22}	W_1	W_{21}	W_{22}
$[Mg(H_2O)_{18}]^{2+}$	2.00	1.00	0.00	2.00	1.00	1.00
$[Mg(H_2O)_{42}]^{2+}$	2.00	0.92	0.23	2.17	0.93	0.57
$[Al(H_2O)_{18}]^{3+}$	2.00	1.00	0.00	2.00	1.00	1.00
$[Al(H_2O)_{42}]^{3+}$	2.00	1.00	0.00	2.33	1.00	0.71

regiones vacías por encima y por debajo de la corona, lo cual permite que moléculas de agua de la segunda capa donen HB a moléculas de agua de la primera capa, llegando a ser W_1 mayor que 2.00. Esto también puede ocurrir en la disposición T_h si la distancia M–O es lo suficientemente larga, como en el caso del Mg^{2+} . Sin embargo, en el presente caso hay una cancelación fortuita: aunque la segunda capa del Mg^{2+} no está tan fuertemente estructurada como la del Al^{3+} y no todas las moléculas de agua de primera capa ceden 2 HB hacia la segunda capa, hay moléculas de agua de primera capa aceptando otro HB desde la segunda capa, resultando así W_1 igual a 2.00.

W_{21} es igual a 1.00 para las cuatro estructuras de dos capas optimizadas, ya que cada molécula de agua de la segunda capa acepta un HB de una molécula de agua de la primera capa. En el caso de las estructuras con tres capas, la segunda capa para el Mg^{2+} es más difusa, menos definida, hay más de doce moléculas de agua en la segunda capa y no todas ellas forman HB con las moléculas de agua de la primera capa, resultando un valor para W_{21} inferior a 1.00. Para el Al^{3+} la segunda capa está mucho mejor definida y no se observa un valor inferior a 1.00.

El índice W_{22} proporciona una forma útil y sencilla para distinguir entre los modos de coordinación T_h y S_6 . En una disposición T_h de las moléculas de agua, altamente simétrica, estrictamente definida, las moléculas de agua de la segunda capa no pueden formar HB con otras moléculas de agua de

segunda capa (ver Fig. 3.2) y W_{22} es cero. Del mismo modo, en una disposición S_6 altamente simétrica, cada molécula de agua de la segunda capa forma un HB con otra molécula de agua, y W_{22} es 1.00 (ver Fig. 3.4). De acuerdo con esta definición, podemos observar que en las estructuras finales del *annealing*, la simetría de la estructura inicial se ha mantenido bastante, a pesar de las fluctuaciones térmicas. Sin embargo, la distribución de las moléculas de agua de segunda capa en forma de corona en la disposición S_6 al final del *annealing* está ligeramente distorsionada hacia la disposición más estable, T_h . Las distorsiones de la simetría inicial son mayores para el Mg^{2+} , debido a que posee una segunda capa de hidratación menos definida. El valor de W_{22} mayor que cero para la disposición T_h del Mg^{2+} responde al hecho de que hay más de 12 moléculas de agua en la segunda esfera de solvatación del metal, y así hay un cierto grado de puente de hidrógeno entre las moléculas de agua de segunda capa.

En ausencia de agitación térmica, en una molécula de agua ideal, estructurada con puentes de hidrógeno, cada molécula de agua de la segunda capa formaría idealmente 4 HB, uno de ellos se formaría con una molécula de agua de la primera capa y los otros tres restantes estarían disponibles para interactuar con otras moléculas de agua. En la estructura con dos capas, las moléculas de agua de segunda capa logran una mayor saturación de los sitios de interacción mediante el establecimiento de HB con otras moléculas de agua de segunda capa, y así la disposición S_6 es más estable. Cuando se considera una tercera capa de solvatación, la distribución más estable es la que permite una ocupación máxima del espacio a través de una interacción máxima de las moléculas de agua de segunda capa con otras moléculas de agua del disolvente. Esto se logra mediante la adopción de una disposición T_h .

3.3.3 Análisis energético

A fin de evaluar la estabilidad relativa de los agregados microsolvatados considerados en este estudio, se han calculado las diferencias de energía entre las distribuciones T_h y S_6 , incluyendo dos y tres capas de hidratación (ver Tabla 3.4). Para las estructuras con dos capas, la disposición S_6 es energéticamente más estable que la T_h , para ambos cationes, Mg^{2+} y Al^{3+} . Las diferencias de energía resultantes están de acuerdo con el valor obtenido por Markham y col.⁷ para el Mg^{2+} (34.4 kcal/mol). Sin embargo, cuando se incluye en el cálculo una tercera capa de solvatación, la tendencia se invierte y la disposición T_h es

claramente favorecida, recuperando el comportamiento observado para estos iones metálicos en disolución acuosa. La diferencia de energía es tan grande que uno no esperaría observar la distribución S_6 ni siquiera a temperatura ambiente.

Tabla 3.4: Diferencias de energía (kcal/mol) entre las distribuciones T_h y S_6 con dos y tres capas de hidratación, incluyendo el hexahidrato metálico (ΔE) o excluyéndolo (ΔE^W) en el cálculo de la energía total.

	$\Delta E(T_h - S_6)$	$\Delta E^W(T_h - S_6)$
$[Mg(H_2O)_{18}]^{2+}$	+44.6	+88.4
$[Mg(H_2O)_{42}]^{2+}$	-64.8	-63.2
$[Al(H_2O)_{18}]^{3+}$	+25.4	+74.3
$[Al(H_2O)_{42}]^{3+}$	-63.6	-39.5

Este comportamiento puede ser entendido en términos de diferentes contribuciones a la energía de interacción. Cuando el metal está rodeado sólo por la primera capa de hidratación, la orientación de las moléculas de agua se debe a interacciones electrostáticas con el catión. La disposición más estable es la que maximiza la interacción electrostática metal-agua, pero reduce la repulsión agua-agua. Ello sucede para la distribución T_h , y dicha distribución es preferente.

Cuando se considera la segunda capa de moléculas de agua, la disposición S_6 favorece las interacciones agua-agua con la segunda capa, obteniéndose la estructura en forma de corona que se muestra en la Fig. 3.4. La ganancia energética en términos de interacción agua-agua es suficiente para modificar la disposición geométrica interna del hexahidrato mediante la inclinación de las moléculas de agua de la primera capa de hidratación.

Si se añade una tercera capa de solvatación, se recupera la distribución T_h , ya que esta disposición permite una interacción máxima de la unidad $[M(H_2O)_{18}]^{m+}$ con las moléculas de disolvente restantes.

Para ilustrar estas ideas, hemos calculado la energía total para $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ y $(\text{H}_2\text{O})_{36}$ en las disposiciones de las moléculas de agua correspondientes a la segunda y tercera capa de hidratación en los agregados $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{m+}$ y $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{42}]^{m+}$ obtenidos de las optimizaciones QM y del *annealing* respectivamente. Para ello las estructuras y la distribución espacial de las moléculas de agua en los sistemas $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ y $(\text{H}_2\text{O})_{36}$ se mantienen congelados con respecto a las estructuras de los agregados incluyendo el hexahidrato. En la Tabla 3.4 se incluyen las diferencias de energía entre las disposiciones T_h y S_6 de las moléculas de agua de segunda capa $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ o de las de segunda y tercera capa $(\text{H}_2\text{O})_{36}$, $\Delta E^W(T_h - S_6)$.

En los agregados que contienen un catión rodeado por dos capas de hidratación, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{m+}$, las interacciones agua-agua son suficientes para estabilizar la disposición S_6 frente a la T_h . Cuando se incluye una tercera capa de hidratación, las interacciones agua-agua favorecen la disposición T_h de las moléculas de agua alrededor del ion metálico. Este resultado está de acuerdo con nuestra imagen de una segunda capa de hidratación S_6 en forma de corona en la que las moléculas de agua interaccionan entre sí en lugar de interaccionar con las moléculas de agua de alguna capa más externa. La presencia de una tercera capa de solvatación favorece la maximización de la interacción agua-agua a través de la adopción de una distribución de las moléculas de agua alrededor del ion metálico tipo T_h .

Una alternativa para considerar los efectos de la solvatación se puede hacer a través de la utilización de un modelo continuo en lugar de considerar explícitamente las moléculas de agua para representar el disolvente. En tal aproximación realmente se trata al catión en la disolución, mientras que en el caso de los agregados incluyendo tres capas de hidratación, el sistema consiste en un catión hidratado múltiple en fase gaseosa, o en una gota. Se ha utilizado el modelo PCM con el formalismo IEFPCM²⁴ para optimizar las estructuras de los agregados $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{m+}$ en las disposiciones T_h y S_6 . Contrariamente a los resultados obtenidos con tres capas de hidratación explícita, la preferencia por la disposición T_h no se recupera con el modelo continuo.

3.4 Conclusiones

Cuando se considera un acuoión compuesto por un hexahidrato de un catión metálico más un determinado número de moléculas de agua adicionales

distribuidas en diferentes capas de hidratación, la mejora energética de una estructura T_h frente a una S_6 , y viceversa, es intrínseca a la disposición de las moléculas de agua de la segunda capa y es función del grado de hidratación. Es decir, el número de capas de hidratación que rodean al catión metálico determina la disposición preferente. Hay dos contribuciones principales: las interacciones catión metálico-agua y las agua-agua. La contribución agua-agua llega a ser determinante cuando hay dos o más capas de hidratación incluidas en la descripción del sistema. En una estructura que contiene dos capas de hidratación, el punto clave para la aparición de la disposición S_6 está unido a la capacidad de las moléculas de agua de segunda capa para combinar su coordinación con las moléculas de agua de primera capa y a las interacciones agua-agua dentro de la segunda capa. Esto puede lograrse si la disposición octaédrica del acuoión hexahidratado se distorsiona conduciendo a la disposición S_6 . Cuando se añade una tercera capa de hidratación, las moléculas de agua de segunda capa forman nuevos puentes de hidrógeno con las moléculas de agua de la tercera capa, y la red de segunda capa se pierde parcialmente. A continuación, la distribución T_h se recupera como disposición preferente.

El uso de una descripción molecular del disolvente para la tercera capa de solvatación es obligatorio con el fin de recuperar la disposición T_h de las moléculas de agua, dado que una representación continua del disolvente no es suficiente para producir las interacciones disolvente-disolvente necesarias para invertir la estabilidad relativa de las distribuciones S_6 y T_h incluyendo sólo dos capas de hidratación. Además, los presentes resultados muestran que el uso de sólo dos capas de hidratación es útil para caracterizar los agregados microsolvatados en fase gaseosa pero no garantiza una correcta descripción de los iones metálicos en disolución acuosa.

3.5 Bibliografía

1. Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157–1204.
2. Burgess, J. *Metal Ions in Solution*; Ellis Horwood: New York, 1978.
3. Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; John Wiley: Chichester, 1997.
4. Bergström, P. A.; Lindgren, J.; Read, M.; Sandström, M. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7650–7655.

5. Pavlov, M.; Siegbahn, P. E. M.; Sandström, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 219–228.
6. Wasserman, E.; Rustad, J. R.; Xantheas, S. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9769–9780.
7. Markham, G. D.; Glusker, J. P.; Bock, C. W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5118–5134.
8. Pye, C. C.; Rudolph, W. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9933–9943.
9. Bock, C. W.; Markham, G. D.; Katz, A. K.; Glusker, J. P. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 100–112.
10. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3175–3184.
11. Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471–2474.
12. Martínez, J. M.; Martínez, L. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 819–825.
13. Martínez, L.; Andrade, E.; Birgin, E. G.; Martínez, J. M. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2157–2164.
14. CPMD V3.11, Copyright IBM Corp. 1990-2006, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
15. Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006.
16. Marx, D.; Hutter, J. *Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation*. En *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*; Groten-dorst, J., Ed., 2^a ed.; NIC, FZ Jülich, 2000; pp 329–477.
17. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
18. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
19. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
20. McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
21. Frisch, M. J. et al. *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

22. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. J. *Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4444–4448.
23. Chandra, A. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 768–771.
24. Mennucci, B.; Tomasi, J. J. *Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151–5158.

Desarrollo de potenciales de interacción para el Cf^{3+} en disolución acuosa

4.1 Introducción

El estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los actínidos en disolución es de gran interés.^{1,2} Hay dos motivos fundamentales: el primero de ellos está ligado a la tecnología nuclear debido al papel central que desempeñan algunos actínidos en ciclos de energía nuclear, así como en la separación y almacenaje de sus residuos radiactivos. Un segundo motivo es de carácter más fundamental puesto que deriva de las diferentes propiedades fisicoquímicas de los lantánidos y actínidos asociadas con peculiaridades mecano-cuánticas tales como la existencia de un alto número de estados de oxidación en actínidos, contracción 4f vs 5f y existencia de efectos relativistas.^{3,4}

En la serie de iones Ln^{3+} , conforme los orbitales 4f se van llenando progresivamente, el radio iónico se contrae debido al aumento de la carga nuclear,⁵ y el número de coordinación de moléculas de agua cambia de nueve a ocho.⁶ El cambio en el número de hidratación tiene importantes consecuencias en la cinética de intercambio de agua entre la primera esfera de coordinación de los cationes lantánidos y las aguas de "bulk" de la disolución. El estudio de la coordinación y del mecanismo de intercambio de agua de lantánidos y actínidos en disolución acuosa es de particular importancia para una mejor comprensión de los procesos químicos en los que estos iones están involucrados.

Un punto interesante a la hora de encontrar las posibles diferencias de comportamiento entre ambas series reside en el estudio de las distancias metal-oxígeno y los números de coordinación para las dos series de acuoiones en disolución.⁷ En el caso de los actínidos, tan sólo se conocen estos datos para unos pocos cationes transuránicos.¹ El estudio del Cf^{3+} es clave para esclarecer si se produce o no la contracción equivalente a la producida para los lantánidos, dado que éste es el último acuoión actínido conocido experimentalmente⁸, y se sitúa más allá de la mitad de la serie. Así, unida esta información a aquella existente para los acuoiones de los elementos previos de la serie, tales como U^{3+} , Pu^{3+} , Np^{3+} , Cm^{3+} y Bk^{3+} ,^{9,10} podría determinarse la tendencia en la serie.

Las dificultades del modelado de las interacciones de las moléculas de agua con iones triplemente cargados se han descrito en la literatura para varios metales diferentes.¹¹⁻¹⁴ En el caso de los actínidos, estas dificultades no sólo incluyen la polarización inducida por el campo eléctrico, sino también la repulsión de corto alcance y la transferencia de carga. Por tanto, se requieren modelos polarizables fiables que puedan ser utilizados en las simulaciones. Estos modelos deben dar cuenta de la disminución de los radios atómicos e iónicos a lo largo de la serie y de la deformación y la polarización de las moléculas de agua inducida por la alta carga del catión. Como resultado de ello, deben reproducir los cambios correspondientes, tanto en los números de hidratación como en los tipos de intercambio de moléculas de aguas.

Se han desarrollado potenciales de interacción flexibles y polarizables para el acuoión californio (III) eligiendo el modelo MCDHO para describir tanto las interacciones agua-agua¹⁵ como las catión-agua, con objeto de probar la estructura de dicho acuoión.

4.2 Potenciales de interacción

Un aspecto clave de las simulaciones clásicas es el tipo de potenciales de interacción entre las partículas que constituyen el sistema.

La estrategia adoptada ha sido considerar que las funciones que describen los potenciales podían ser parametrizadas tomando como modelo la energía de interacción cuántica. Esto elimina, al menos formalmente, la restricción de los ajustes empíricos, cuya posibilidad de transferencia hacia situaciones fuera

del rango donde fueron ajustados no puede justificarse más que a posteriori. Además, en el caso de no mostrar un buen comportamiento, no puede adoptarse de forma clara una estrategia de mejoramiento del potencial.

Aquellos potenciales que se ajustan para reproducir hipersuperficies de energía potencial obtenidas mediante cálculos de Mecánica Cuántica reciben el nombre de potenciales de interacción *ab initio*. El uso de este tipo de potenciales ofrece una escala de creciente complejidad, donde desde el nivel de cálculo mecano-cuántico empleado, hasta el número y geometrías de las estructuras consideradas o el mismo número de partículas a tener en cuenta forman parte de los elementos de definición del potencial.

Se define la **energía de interacción** como la diferencia entre la energía total del complejo y la de las moléculas interactuantes. Así por ejemplo, en el caso de un agregado de dos moléculas A y B, la energía de interacción viene dada por¹⁶:

$$V(A,B) = E_{AB} - E_A - E_B \quad (4.1)$$

De forma general, para un sistema de N partículas, la energía de interacción total puede describirse como la suma de todas las interacciones entre pares de partículas, las interacciones entre ternas, etc.

$$\Delta E = \sum_{ij} V(i,j) + \sum_{ijk} V(i,j,k) + \dots + \sum_{ij,\dots,n} V(1,2,\dots,n) \quad (4.2)$$

A menudo se emplea la aproximación de aditividad por pares, ya que el término de mayor contribución en la ecuación anterior es el correspondiente a las interacciones de dos cuerpos:

$$\Delta E \approx \sum_{ij} V(i,j) \quad (4.3)$$

No obstante, el desarrollo de potenciales ión-agua, y en general ión-disolvente polar, plantea serios problemas como consecuencia de que las contribuciones colectivas o de muchos cuerpos son importantes.^{17,18} Esta aproximación conduce a una sobreestimación de la energía de interacción, lo cual deriva del hecho de que el potencial que opera en la disolución, no puede meramente describirse utilizando la información cuántica que proporciona el ión y una molécula de agua. El disolvente en su conjunto ejerce un efecto dispersante que tiene una importante componente colectiva de estabilización de la carga, inicialmente localizada sobre el ión monoatómico, basada en fenómenos de

polarización y transferencia parcial de carga. Este problema resulta tanto más complicado cuanto más alta es la carga del ión y más compleja su estructura electrónica.

La necesidad de incluir las interacciones a tres o más cuerpos encarece la construcción del potencial. Una posibilidad para incluir dichas interacciones pero conservando la economía computacional de la aproximación de pares, consiste en el empleo de *potenciales efectivos de pares*:

$$\Delta E \approx \sum_{ij} V^{ef}(i, j) \quad (4.4)$$

4.3 Interacciones intermoleculares: contribuciones de corto y largo alcance

Se pueden clasificar en dos grupos fundamentales las contribuciones a la energía intermolecular: interacciones de largo alcance, que son aquellas que varían de forma inversamente proporcional a la distancia e interacciones de corto alcance, que varían de forma exponencial a la distancia.

Las contribuciones de corto alcance tienen su origen en el solapamiento de las densidades electrónicas de los átomos o moléculas y son de naturaleza repulsiva. Suele considerarse como una repulsión de intercambio y es la responsable de la rigidez mecánica o impenetrabilidad de las moléculas y de los límites de compresibilidad de la materia.

Las interacciones intermoleculares de largo alcance no dependen del solapamiento orbital, suelen ser de naturaleza atractiva y pueden clasificarse en tres tipos: electrostáticas, de inducción y de dispersión. El cálculo de la primera sólo depende de la distribución de carga de los átomos o moléculas que forman el sistema. Sin embargo, para poder calcular las otras dos, es necesario conocer la perturbación de la distribución de carga del sistema debido a la influencia de un campo externo. Por un lado, las fuerzas de inducción son debidas a la distorsión de la distribución de carga de una molécula por acción del campo eléctrico generado por las moléculas que la rodean y por otro lado, las fuerzas de distorsión tienen un origen mecano-cuántico que puede explicarse como consecuencia de las fluctuaciones de las densidades de carga electrónicas. Dichas fluctuaciones dan lugar a un momento dipolar instantáneo que induce a su vez otro momento dipolar en un átomo o molécula vecino. Tanto la energía

de inducción como de dispersión se consideran energías de polarización.

Existe además otro tipo de interacción intermolecular, el enlace por puente de hidrógeno. Este tipo de interacción se produce cuando un átomo de hidrógeno enlazado covalentemente a un átomo electronegativo, X, interacciona con otro átomo electronegativo, Y. El enlace de hidrógeno suele ser descrito como una interacción electrostática dipolo-dipolo. El par de electrones que forma el enlace X-H está fuertemente atraído por el átomo más electronegativo, produciéndose una polarización del enlace. Esto proporciona una carga parcial positiva al átomo de H y una carga parcial negativa al átomo al cual está enlazado. En virtud de estas cargas, puede establecerse una atracción electrostática entre los hidrógenos de una molécula y los átomos electronegativos de moléculas vecinas. Las interacciones por puente de hidrógeno son de gran importancia en el descubrimiento de las propiedades fisicoquímicas de multitud de líquidos, siendo un caso significativo el agua.

4.4 Metodología

El proceso a seguir en la construcción de los potenciales *ab initio* para la interacción entre el Cf^{3+} y el agua (la interacción agua-agua viene descrita por el modelo MCDHO), se basa en las siguientes etapas¹⁹:

1. Establecimiento de la estructura del soluto. Tomamos como especie interaccionante en disolución $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$, donde n puede tomar valores entre 6 y 10, ambos incluidos.
2. Selección de las conformaciones entre el ión y las moléculas de agua de solvatación. Evaluación de la energía de interacción y construcción de las hipersuperficies de energía potencial correspondientes al sistema mediante cálculos *ab initio*.
3. Elección de la forma funcional del potencial (dependiente de las distancias interatómicas), ajuste sobre las energías de interacción previamente calculadas y comprobación de la bondad del potencial.

4.4.1 Modelo MCDHO para la molécula de agua

Se ha elegido en este estudio el modelo MCDHO (Mobile Charge Densities in Harmonic Oscillators) para describir tanto la interacción agua-agua¹⁵ como

la interacción ión hidratado-agua. Dicho modelo incluye flexibilidad intramolecular y polarizabilidad.

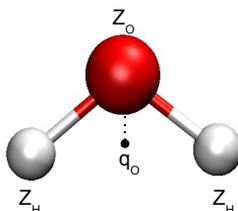


Figura 4.1: Representación esquemática del modelo MCDHO para la molécula de agua.

El modelo fue desarrollado para el agua, aunque también se ha extendido a otros iones (como por ejemplo, Br^- , Na^+ y K^+ , Li^+).²⁰⁻²³ Se basó en la proyección cuántica de las hipersuperficies de energía potencial correspondientes a monómeros, dímeros, trímeros y tetrámeros de agua. La molécula de agua está representada por tres cargas positivas localizadas en las posiciones nucleares en la geometría experimental del agua y una carga móvil negativa asociada al átomo de oxígeno mediante un oscilador armónico (ver Fig. 4.1), responsable de modelar la polarizabilidad de la molécula de agua en un entorno dado. La anisotropía se tiene en cuenta por medio de la interacción de la carga móvil con los núcleos de los átomos de hidrógeno, lo cual requiere el apantallamiento de la interacción coulombica con el fin de evitar la llamada *catástrofe de polarización*.^{24,25} Para ello se considera la carga móvil q_O como una densidad de carga esférica, ρ_O , que presenta un decaimiento exponencial,

$$\rho_O(r) = \frac{q_O}{\pi\lambda^3} e^{-2r/\lambda}, \quad \text{con} \quad q_O = 4\pi \int_0^\infty \rho(r)r^2 dr \quad (4.5)$$

en lugar de una simple carga móvil puntual, como era en el caso del modelo primitivo, MCHO (*Mobile Charge Harmonic Oscillator*), desarrollado por el grupo de Cuernavaca en 1990.²⁶

Con esta definición, aparecen dos parámetros más, la constante del oscilador armónico k y la constante de apantallamiento λ , para el ajuste de la polarizabilidad de una molécula individual. La posición de la carga móvil, correspondiente al cero de la ecuación de fuerza, se encuentra mediante un

proceso iterativo, autoconsistente, cuyo campo electrostático, E , y potencial correspondiente, ϕ , vienen dados por:

$$\mathbf{E}(r) = \frac{q_O}{r^2} \left\{ 1 - \left[2 \frac{r}{\lambda} \left(\frac{r}{\lambda} + 1 \right) \right] e^{-2r/\lambda} \right\} \hat{\mathbf{r}} \quad (4.6)$$

$$\phi(r) = \frac{q_O}{r} \left\{ 1 - \left(\frac{r}{\lambda} + 1 \right) e^{-2r/\lambda} \right\} \quad (4.7)$$

siendo $\hat{\mathbf{r}}$ un vector unitario.

El efecto de la flexibilidad intramolecular se incluye mediante la interacción electrostática entre las cargas de los núcleos, un potencial de Morse para los enlaces O–H, y un polinomio de cuarto grado para el ángulo HOH. Así, el modelo presenta una energía distinta de cero para la molécula aislada, dada por:

$$\begin{aligned} U_m = & \frac{1}{2} k r_O^2 + \frac{Z_H^2}{R_{1,2}} + \sum_{\beta=1}^2 \left\{ \frac{q_O Z_H}{r_\beta} \left[1 - \left(\frac{r_\beta}{\lambda} + 1 \right) e^{-2r_\beta/\lambda} \right] \right. \\ & \left. + \frac{Z_O Z_H}{R_\beta} + D \left[e^{-2\gamma(R_\beta - r_e)} - 2e^{-\gamma(R_\beta - r_e)} \right] \right\} \\ & + a_1(\theta - \theta_e) + a_2(\theta - \theta_e)^2 + a_3(\theta - \theta_e)^3 + a_4(\theta - \theta_e)^4 \end{aligned} \quad (4.8)$$

que depende de r_O (distancia de q_O al núcleo de oxígeno), $R_{1,2}$ (distancia entre los núcleos de hidrógeno), r_β (distancia de q_O al núcleo de hidrógeno β), R_β (distancia del núcleo de oxígeno al núcleo de hidrógeno β) y θ (ángulo HOH). Los valores de dichos parámetros están recogidos en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros del modelo MCDHO para reproducir una sola molécula de agua (valores dados en u.a.).

Z_O	2.6600000	D	0.5446880	a_2	0.0459260
Z_H	0.6200000	r_e	1.2044644	a_3	-0.0181990
q_O	-3.9000000	γ_e	1.1677636	a_4	-0.0094200
k	1.4800000	θ_e	1.8750000		
λ	1.9000000	a_1	0.0270180		

Existe una serie de términos necesarios para completar el modelo. Por un lado, para describir la interacción de la densidad de carga móvil de una

molécula de agua con los tres núcleos de otra, se requiere de una constante de apantallamiento λ' diferente a la usada para la interacción intramolecular y por otro lado, la interacción intermolecular entre cargas móviles de diferentes moléculas, se describe, en lugar de con la expresión de las densidades de carga, que no puede integrarse analíticamente, como en el modelo de capas empleado en la física del estado sólido²⁷, de modo que se comportan como puntos con un potencial electrostático más un potencial Lennard-Jones 12-6-1. Ello se puede hacer porque las cargas negativas no se aproximan demasiado y el efecto de apantallamiento se compensa por los términos Lennard-Jones. Por último, se necesitan unos términos 12-6 para las interacciones intermoleculares O-H y H-H, de modo que la energía total de N moléculas se puede calcular como:

$$\begin{aligned}
 U_{total} = & \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^{n-1} \left\{ \left(\frac{A}{r_{nm}} \right)^{12} - \left(\frac{B}{r_{nm}} \right)^6 + \frac{q_O^2}{r_{nm}} \right. \\
 & + \sum_{\beta \in m} \frac{q_O Z_\beta}{r_{n\beta}} \left[1 - \left(\frac{r_{n\beta}}{\lambda'} + 1 \right) e^{-2r_{n\beta}/\lambda'} \right] \\
 & \left. + \sum_{\alpha \in n} \sum_{\beta \in m} \left[\left(\frac{A_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{B_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right)^6 + \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right] \right\} + \sum_{n=1}^N U_n
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

donde r_{nm} es la distancia entre las cargas móviles de las moléculas n y m , $r_{n\beta}$ es la distancia entre la carga móvil de la molécula n y el núcleo β de la molécula m y $R_{\alpha\beta}$ es la distancia entre el núcleo α de la molécula n y el núcleo β de la molécula m . Los tres primeros términos en la ecuación (4.9) corresponden a la interacción intermolecular, y el último a la energía intramolecular calculada con la ecuación (4.8) para cada una de las N moléculas en la configuración determinada por las posiciones de los núcleos, donde las cargas móviles se toman de las posiciones de equilibrio en el campo de dicha configuración. Con lo cual, la correspondiente energía de interacción es obtenida de restar N veces la energía de equilibrio de referencia del monómero de agua, U_e :

$$\Delta U = U_{total} - NU_e \tag{4.10}$$

Expresión que tiene en cuenta el coste energético tanto de deformación como de polarización.²⁸ Los valores de los parámetros se recogen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Parámetros del modelo MCDHO correspondientes a la interacción intermolecular (valores dados en u.a.).

λ'	1.11010000	B_{OH}	1.19417049
A	3.20424295	A_{HH}	2.44212405
B	2.02767094	B_{HH}	0
A_{OH}	0		

4.4.2 Modelo de Ión Hidratado

Se ha desarrollado en nuestro grupo una metodología de obtención de potenciales de interacción efectivos de pares para iones metálicos en disolución acuosa, cuya idea fundamental consiste en considerar como sistema interaccionante con el disolvente el catión metálico más su primera capa de solvatación. El concepto de Ión Hidratado^{12,29,30} resulta particularmente adecuado para la descripción de iones altamente cargados en disolución acuosa, como ocurre con numerosos cationes en sus estados de oxidación más frecuentes, especialmente en aquellos casos en los que los tiempos de residencia de las moléculas de agua en la primera esfera son altos en comparación con los tiempos de simulación.

Al considerar el catión metálico junto con su primera esfera de hidratación como la entidad que interacciona en el seno de la disolución, se evitan problemas de transferencia de carga y de cambios de estado electrónico del sistema cuántico catión-agua cuando se varía significativamente la distancia al realizar la prospección de la superficie de energía potencial. Por otro lado, al haber moléculas de agua formando parte del soluto se introduce, de forma implícita, la parte más importante de los términos a más de dos cuerpos en la interacción catión-agua.

La idea fundamental que se ha introducido y que se aplicará en esta Tesis, basándonos en el modelo flexible del ión hidratado previamente desarrollado por nuestro grupo,^{31,32} es la de considerar distintos tipos de iones hidratados, $[Cf(H_2O)_n]^{3+}$ (siendo $n=6-10$) obteniendo una serie de superficies de energía potencial Cf^{3+} -agua que serán consideradas en el ajuste, junto con el empleo de un modelo de agua flexible y polarizable, tal y como es el MCDHO, para permitir que las moléculas de agua de la primera capa se puedan intercambiar con las del bulk. Estas mejoras incorporadas al modelo flexible del ión

hidratado^{31,32} dan lugar a un modelo de Ión Hidratado Intercambiable (cuyo acrónimo en inglés propuesto es *exchangeable-HIW model*).

El catión Cf^{3+} monoatómico, se describe como una carga positiva, $Z_{\text{Cf}} = 4$ y una densidad de carga negativa, ρ_{Cf} , con una carga total $q_{\text{Cf}} = -Z_{\text{Cf}} + 3$ (ver Figura 4.2). La energía intratómica se define como:

$$U_{\text{intra}} = \frac{1}{2} k_{\text{Cf}} \cdot r^2 \quad (4.11)$$

donde r es la distancia entre el núcleo y la densidad de carga móvil. En ausencia de un campo eléctrico exterior, la posición de equilibrio del oscilador coloca a la densidad de carga móvil sobre el núcleo, de tal modo que $U_{\text{intra}} = 0$.

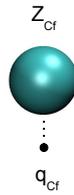


Figura 4.2: Representación esquemática del modelo MCDHO para el Cf^{3+} .

Por otro lado, han de tenerse en cuenta los siguientes términos intermoleculares:

- Interacción clásica entre las cargas móviles, q_{O} y q_{Cf} dada por un potencial descrito por dos exponenciales:

$$U_{\text{inter}}(q_{\text{O}}, q_{\text{Cf}}) = A_{\text{CfO}} \cdot e^{-\alpha_{\text{CfO}} \cdot r} + B_{\text{CfO}} \cdot e^{-\beta_{\text{CfO}} \cdot r} \quad (4.12)$$

donde r es la distancia entre las cargas móviles y A_{CfO} , α_{CfO} , B_{CfO} y β_{CfO} son parámetros ajustables.

- Interacción clásica entre el núcleo de Cf^{3+} , Z_{Cf} , y cada uno de los núcleos de la molécula de agua, Z_i ($i \equiv \text{O}, \text{H}$), descrita también por dos exponenciales:

$$U_{\text{inter}}(Z_i, Z_{\text{Cf}}) = C_{\text{Cfi}} \cdot e^{-\gamma_{\text{Cfi}} \cdot R_i} + D_{\text{Cfi}} \cdot e^{-\delta_{\text{Cfi}} \cdot R_i} \quad (4.13)$$

donde R_i es la distancia entre el núcleo de Cf^{3+} y cada i -ésimo núcleo de la molécula de agua y C_{Cfi} , γ_{Cfi} , D_{Cfi} y δ_{Cfi} son parámetros ajustables.

- Interacción electrostática entre q_{O} y Z_{Cf} :

$$U_{\text{inter}}(q_{\text{O}}, Z_{\text{Cf}}) = \frac{q_{\text{O}}Z_{\text{Cf}}}{r'} \left[1 - \left(\frac{r'}{\lambda'} + 1 \right) e^{-2r'/\lambda'} \right] \quad (4.14)$$

donde r' es la distancia entre el centro de ρ_{O} y el núcleo de Cf^{3+} y λ' es la constante de apantallamiento intermolecular descrita en el apartado 4.4.1.

- Interacción electrostática entre q_{Cf} y cada una de las cargas nucleares de la molécula de agua, Z_i ($i \equiv \text{O}, \text{H}$):

$$U_{\text{inter}}(Z_i, q_{\text{Cf}}) = \frac{Z_i q_{\text{Cf}}}{r_i} \left[1 - \left(\frac{r_i}{\lambda'_{\text{Cf}}} + 1 \right) e^{-2r_i/\lambda'_{\text{Cf}}} \right] \quad (4.15)$$

donde r_i es la distancia entre el centro de ρ_{Cf} y Z_i y λ'_{Cf} es la constante de apantallamiento intermolecular.

Así, la energía de interacción de un agregado con N moléculas de agua, vendrá dado por:

$$U = \sum_{S=1}^N \left(\sum_{i \in S} \sum_{j \in T} [U_{\text{inter}}(Z_i, Z_j) + U_{\text{inter}}(q_i, q_j) + U_{\text{inter}}(q_i, Z_j) + U_{\text{inter}}(q_j, Z_i)] + \sum_{i \in S} \frac{1}{2} k_i \cdot r_{ii}^2 \right) \quad (4.16)$$

donde S corre sobre las moléculas de agua y T sobre el Cf.

4.4.3 Prospección de las superficies de energía potencial Cf^{3+} -agua

La prospección cuántica de las superficies de energía Ión Hidratado-agua se llevó a cabo a nivel BP86^{33,34} y MP2^{35,36} haciendo uso del paquete Gaussian G03.³⁷ Para las moléculas de agua, se eligió la base aug-cc-pVDZ^{38,39} y para el Cf^{3+} se emplearon ECPs del grupo de Estútgart-Colonia (ECP87MWB⁴⁰) y sus correspondientes bases optimizadas asociadas de calidad QZ (ECP87MWB-AVQZ). Existen dos tipos de metodologías llevadas a cabo para el muestreo de la superficie y serán descritas a continuación.

Metodología A (no sistemática)

1. Se optimizaron los distintos iones hidratados considerados (hidrato con seis, siete, ocho y nueve moléculas de agua en primera capa), dichos hidratos más una, dos o tres moléculas de agua en segunda capa y, en el caso de los hidratos con seis, ocho y nueve moléculas de agua, se consideraron además con la segunda capa completa (con doce, dieciseis y dieciocho moléculas respectivamente). Una representación de las estructuras optimizadas puede verse en la Fig. 4.3.
2. Partiendo del hidrato optimizado con ocho moléculas de agua en primera esfera, se ha realizado un muestreo trasladando una de las moléculas de agua desde la posición de equilibrio, barriendo una distancia Cf-O comprendida entre 2.0 y 7.0Å (de 0.1 en 0.1Å), manteniendo fijas el resto de las moléculas de agua. Esto es posible debido a la simetría del hidrato ya que todas las moléculas son equivalentes por simetría. En el caso del hidrato optimizado con nueve moléculas de agua, existen seis moléculas equivalentes correspondientes a las regiones axiales y tres correspondientes al plano ecuatorial. El proceso es similar al del hidrato de ocho salvo en que se tienen que realizar dos barridos diferentes debido a la simetría del problema (ver Fig. 4.4).

Así, se barrieron unos 200 puntos por cada método (BP86 y MP2). Para cada uno de ellos se siguió un proceso iterativo consistente en ajustar un potencial, realizar una simulación estadística, extraer de ella varias estructuras representativas de la disolución, calcular su energía *ab initio* e introducirlas en un nuevo ajuste del potencial. Se repite este ciclo un cierto número de veces, hasta que no se produce modificación del ajuste y llegamos a un potencial convergido (o “estable”). Se obtuvieron así dos potenciales **Pot_{Aa}** y **Pot_{Ab}**, donde la **A** hace referencia a la metodología empleada y la **a** y la **b** al método de cálculo cuántico empleado para la obtención de la superficie (**a**≡BP86 y **b**≡MP2).

Metodología B (sistemática o canónica)

Debido al carácter iterativo de la metodología A que implica un procedimiento no sistemático, y teniendo en mente que este modelo de Ión Hidratado intercambiable pueda ser empleado con carácter general en el desarrollo de otros muchos cationes o aniones, se procedió al desarrollo de un método que pudiera sistematizar la generación de los potenciales, de forma que pudiera

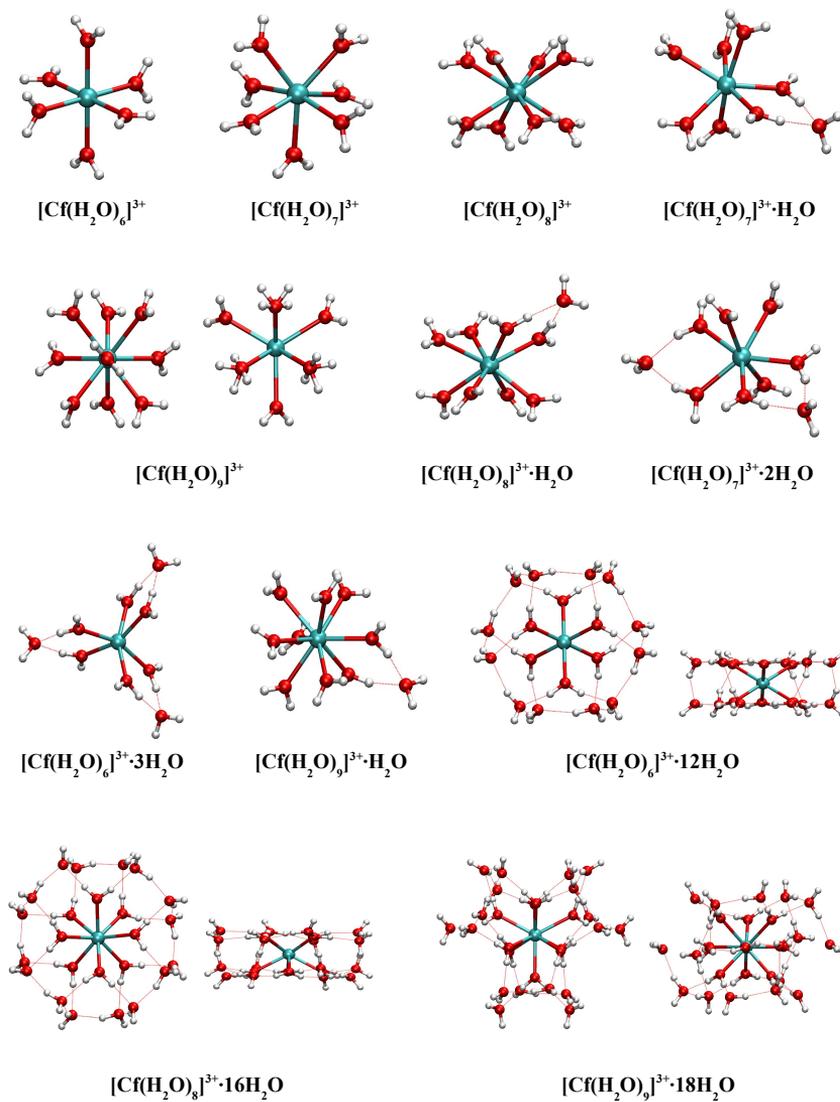


Figura 4.3: Representación de todos los agregados a tener en cuenta optimizados con su primera y segunda capa.

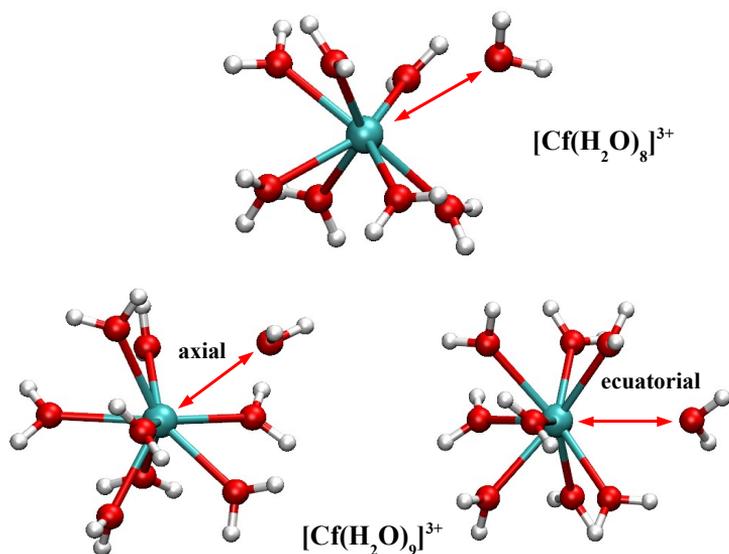


Figura 4.4: Representación del muestreo de los hidratos de ocho y nueve moviendo una molécula de agua desde su posición de equilibrio.

aplicarse al resto de los cationes de la serie de los actínidos, lo cual constituye uno de los objetivos de esta Tesis.

1. Se tomaron los puntos calculados según 1 y 2 de la Metodología A.
2. Se realizaron barridos similares a los del punto A2 para ambos hidratos pero considerando nueve orientaciones de la molécula de agua distribuidas uniformemente en una hiperesfera.⁴¹ Dichas orientaciones fueron determinadas mediante en empleo de cuaterniones, tal y como se detalla en el Apéndice A. En la Figura 4.5 está representado un ejemplo para el caso del ión con ocho moléculas de agua. Para el hidrato de nueve se tiene una representación análoga (para ambos tipos de moléculas de agua: axial y ecuatorial).
3. A partir de las estructuras optimizadas del catión con dos capas de hidratación, $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,

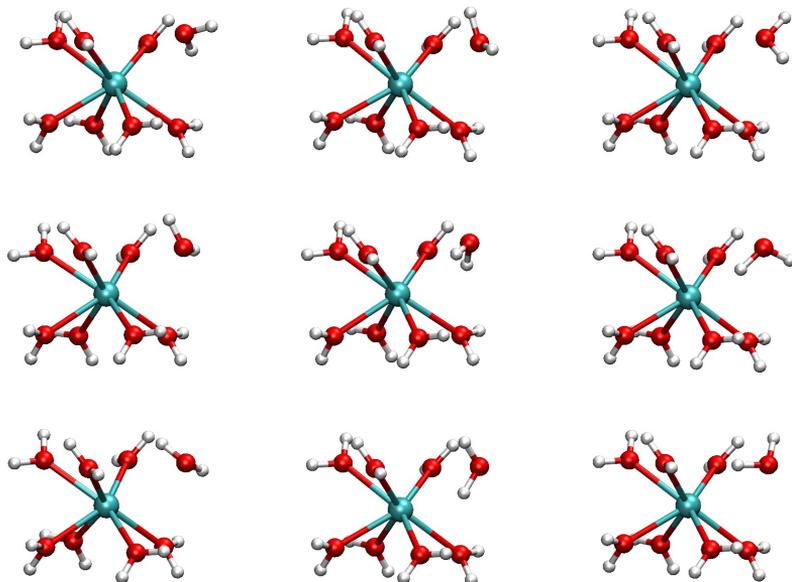


Figura 4.5: Representación esquemática de las 9 orientaciones de la molécula de agua consideradas para el hidrato de ocho.

se han construido estructuras del tipo $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (siendo $x=0, 2, 3, 4$), $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (donde $x=0, 1, 2$) y $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (con $x=0, 1$), que puedan ser representativas de la disolución (algunos ejemplos para el hidrato de seis, pueden verse en la Figura 4.6).

4. Se han considerado algunos puntos procedentes de las deformaciones de los agregados de ocho y de nueve moléculas de agua, siguiendo los modos normales de vibración. Algún ejemplo de ellos puede verse en la Figura 4.7.
5. Se han añadido además unos diez puntos construidos modificando todas las distancias Cf–O a la vez cada 0.01\AA con respecto a la posición de equilibrio tanto para el hidrato de ocho como para el de nueve. El motivo no es otro que el de darle algo más de peso a los mínimos correspondientes.

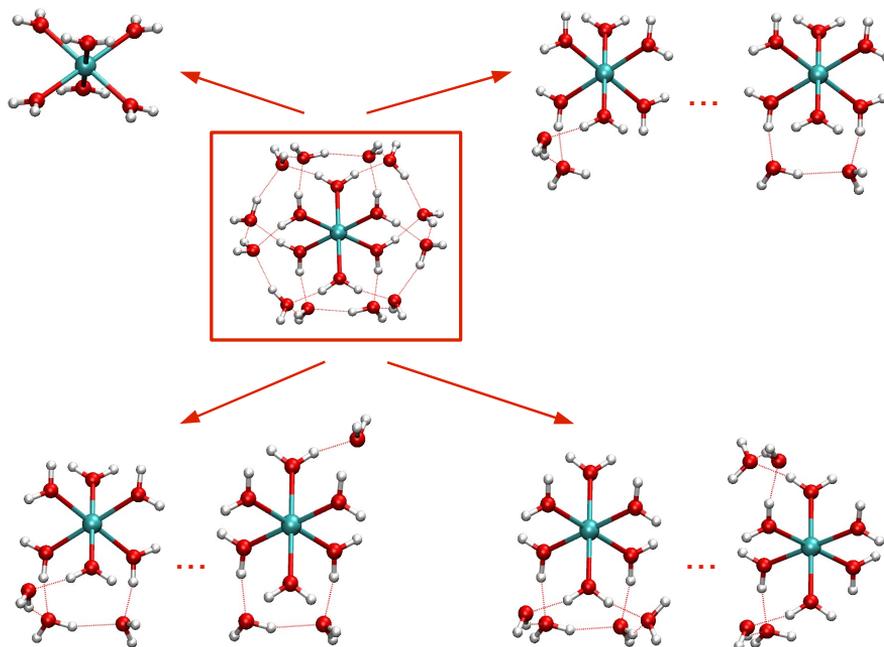


Figura 4.6: Representación esquemática de cómo se construyen los puntos desde la estructura optimizada del $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Las pautas contenidas en los 5 puntos del protocolo implican unos 1800 puntos por cada método (BP86 y MP2), de los cuales no todos se han tenido en cuenta en el ajuste debido a la no consideración de puntos con energías de interacción demasiado repulsivas. Se ajustó un potencial y se realizó una simulación estadística de la que se extrajeron 500 puntos: 250 estructuras correspondientes a hidratos con 8 moléculas de agua y 250 a hidratos con 9 moléculas de agua. Dichos puntos, introducidos por ser representativos del desorden que se produce en disolución, fueron calculados e introducidos en el ajuste final, para el que se consideraron unos 2100 puntos. Ello se hizo así para comprobar la convergencia de los potenciales ajustados y se vio que los parámetros no se modificaban significativamente. Se obtuvieron así los potenciales **Pot.Ba** y **Pot.Bb**, donde la **B** hace referencia a la metodología empleada y la **a** y la **b** al método de cálculo cuántico empleado para la obtención

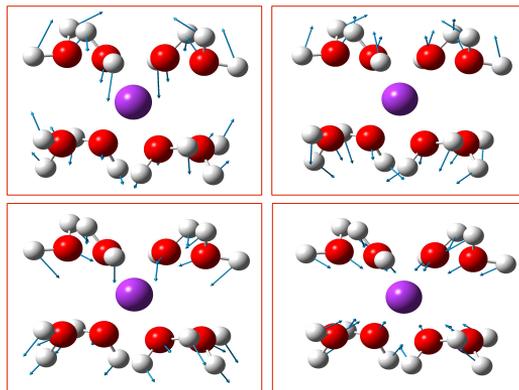


Figura 4.7: Representación esquemática de algunos de los puntos obtenidos siguiendo los modos normales de vibración de los agregados.

de la superficie.

4.4.4 Ajuste

Dependiendo del nivel de cálculo al que hemos calculado las superficies de energía potencial y de la metodología empleada, tenemos un número total de puntos a ajustar distinto (Tabla 4.3).

Tabla 4.3: Número de puntos considerados en cada ajuste.

Pot_Aa	Pot_Ab	Pot_Ba	Pot_Bb
1431	2849	2167	2117

La energía de interacción se calcula como la energía de formación del hidrato, según la siguiente expresión:

$$\Delta E_{int} = E_{[Cf(H_2O)_n]^{3+}} - E_{Cf^{3+}} - nE_{H_2O} \quad (4.17)$$

Estas energías se ajustan a la forma funcional descrita por la ecuación 4.16.

Tabla 4.4: Conjunto de parámetros ajustados para los potenciales desarrollados.

	Pot_Aa	Pot_Ab	Pot_Ba	Pot_Bb
k_{Cf}	1.446307	1.778460	0.960727	1.021729
λ'_{Cf}	0.449376	0.541928	0.635312	0.424686
A_{CfO}	201.212272	201.357757	568.073911	357.433021
α_{CfO}	2.004314	1.756301	2.214706	1.918455
B_{CfO}	-0.115942	-12.958295	-0.138243	-17.268603
β_{CfO}	0.073989	1.241377	0.475451	1.318535
C_{CfO}	0	0	0	0
γ_{CfO}	0	0	0	0
D_{CfO}	0	0	0	0
δ_{CfO}	0	0	0	0
C_{CfH}	16.500610	2.499414	11.141950	-26.126520
γ_{CfH}	1.399181	3.106513	0.933736	2.364601
D_{CfH}	0.058127	0.000052	-13.336449	0.028808
δ_{CfH}	0.069503	0.038822	0.999286	0.370070

Todos los parámetros vienen dados en unidades atómicas.

En las Figuras 4.8 y 4.9 puede comprobarse la bondad de los potenciales ajustados, cuyos parámetros están recogidos en la Tabla 4.4.

Se ha calculado además la desviación estándar total para cada ajuste y la desviación estándar parcial dependiendo del valor de la energía: σ_1 y σ_2 corresponden a las desviaciones estándares calculadas para aquellos puntos cuya energía (en kcal/mol) se encuentra en los intervalos $E_{\min} \leq E \leq (E_{\min} + 60)$ y $(E_{\min} + 60) \leq E \leq E_{\max}$ respectivamente. Dichos valores se encuentran recogidos en la Tabla 4.5.

Si se analiza la Tabla 4.5, se observa que los valores de las desviaciones estándares totales son elevados. Ello es debido al peor ajuste de aquellos

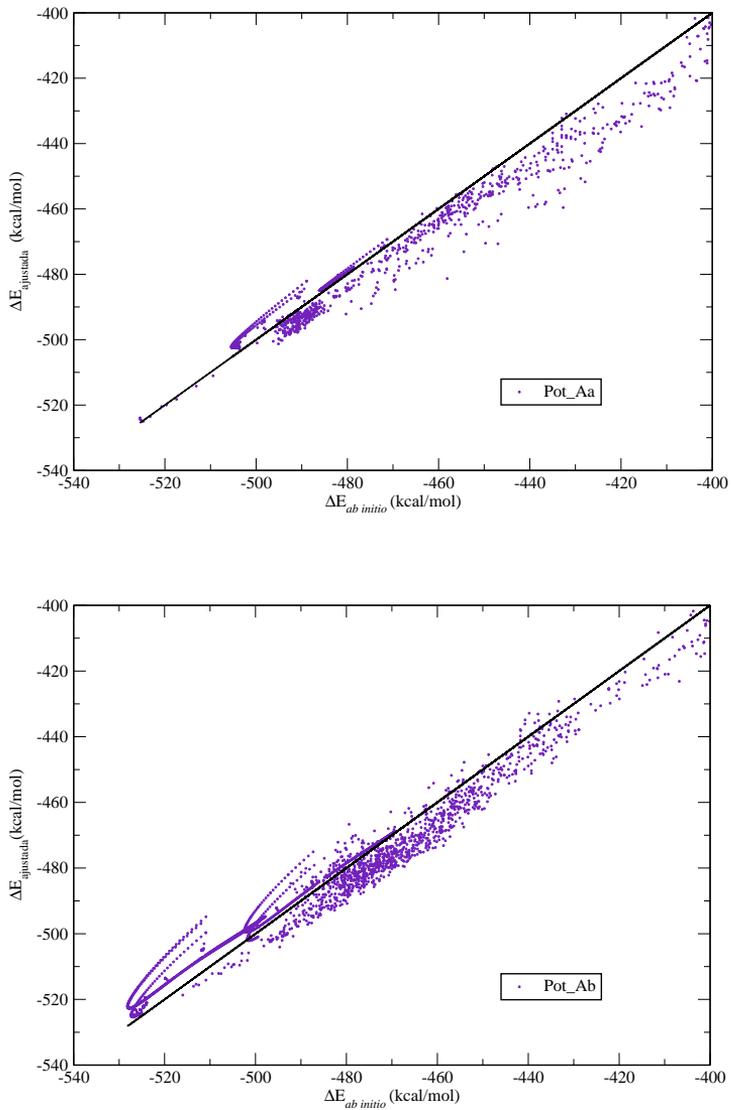


Figura 4.8: Representación de ΔE_{int} (*ab initio*) frente a ΔE_{int} (ajustada) para los ajustes realizados siguiendo la Metodología A.

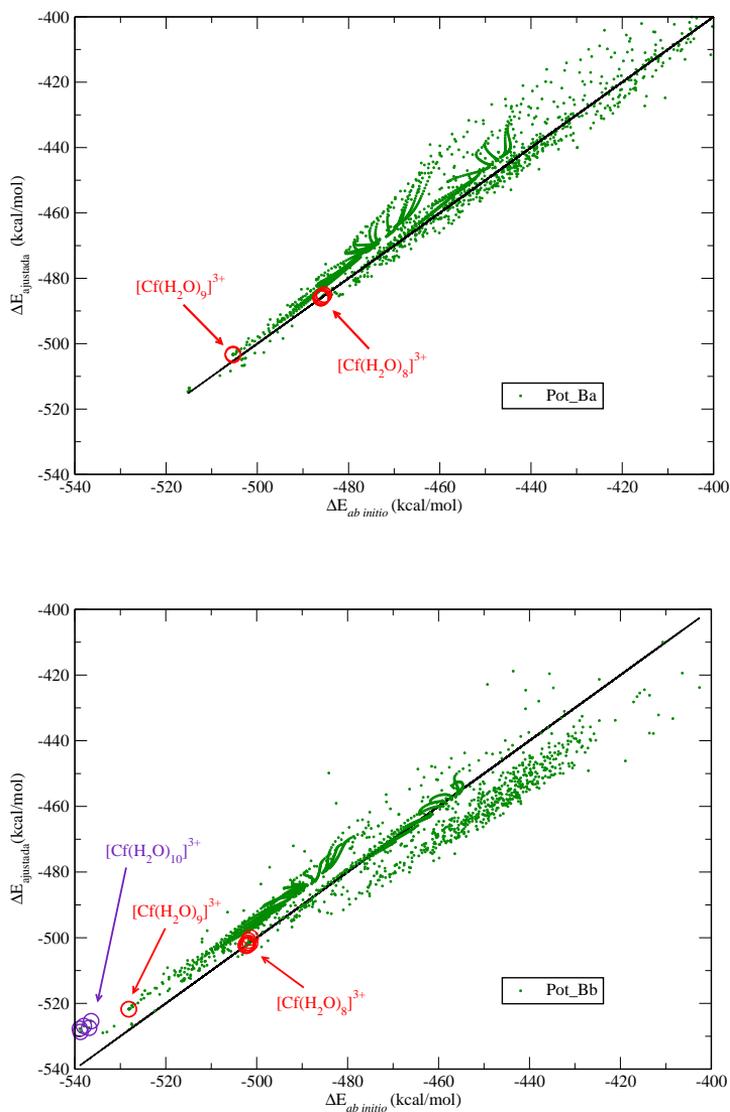


Figura 4.9: Representación de ΔE_{int} (*ab initio*) frente a ΔE_{int} (ajustada) para los ajustes realizados siguiendo la Metodología B.

4.5. Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones

Tabla 4.5: Desviación estándar total y parcial (en kcal/mol) para cada uno de los ajustes y número de puntos implicados en la obtención de cada una de ellas.

	Pot_Aa	Pot_Ab	Pot_Ba	Pot_Bb
n_{tot}	1431	2849	2167	2117
σ_{tot}	6.76	5.46	3.58	6.11
n_1	881	2089	1384	783
σ_1	2.79	4.89	2.75	3.41
n_2	550	760	1074	1043
σ_2	11.59	5.32	5.15	7.56

puntos con energías menos atractivas (σ_2). Dichos puntos son poco importantes durante la simulación, pero son necesarios para el ajuste y no pueden ser eliminados. Sin embargo, los valores de σ_1 (correspondientes a los puntos con menor energía), son muy inferiores. Ello sustenta el buen ajuste de los potenciales desarrollados.

4.5 Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones

La calidad del ajuste y la completitud de las configuraciones muestreadas pueden ser valoradas mediante el cálculo de mínimos locales en la hipersuperficie de energía potencial.¹⁶ Un buen potencial debe ser capaz de predecir todas las configuraciones importantes, con energías de interacción próximas a las dadas por los cálculos mecano-cuánticos, así como otras configuraciones no consideradas en el ajuste.

Se han realizado minimizaciones de los agregados con diferente número de moléculas de agua tanto en primera como en segunda capa. Partiendo de la geometría del mínimo cuántico (optimizado a nivel BP86 y MP2), se han optimizado las diferentes geometrías haciendo uso de los nuevos potenciales. Para las minimizaciones numéricas se ha utilizado el programa MCHANG⁴², desarrollado por el grupo de Cuernavaca.

Se han obtenido además las curvas de aproximación Cf-H₂O con los cuatro

potenciales ajustados y se han comparado con las correspondientes curvas cuánticas. Dichas curvas se obtuvieron acercando y alejando la molécula de agua desde la posición de equilibrio cada 0.01\AA , relajando la geometría del sistema pero manteniendo la orientación ión-dipolo. Esto es lo que se ha representado en la Figura 4.10, de la cual se desprende que los potenciales (salvo el Pot_Ab) exageran la interacción $\text{Cf}-\text{H}_2\text{O}$ tanto en distancia como en energía. En el caso del Pot_Ab, la distancia $\text{Cf}-\text{O}$ está sobreestimada y cabría esperar que en las simulaciones realizadas haciendo uso de este potencial, se obtuvieran distancias más largas. La enseñanza que parece desprenderse del análisis de las curvas es que para tener un buen acuerdo tanto en las distancias como en las energías de los agregados más grandes hay que seguir teniendo unas curvas $\text{Cf}-\text{H}_2\text{O}$ un poco "exageradas" ya que en el único caso en el que coinciden las curvas $\text{Cf}-\text{H}_2\text{O}$, se produce una sobreestimación de las distancias $\text{Cf}-\text{H}_2\text{O}$, como después se pondrá de manifiesto al analizar los resultados de las simulaciones (Capítulo 5).

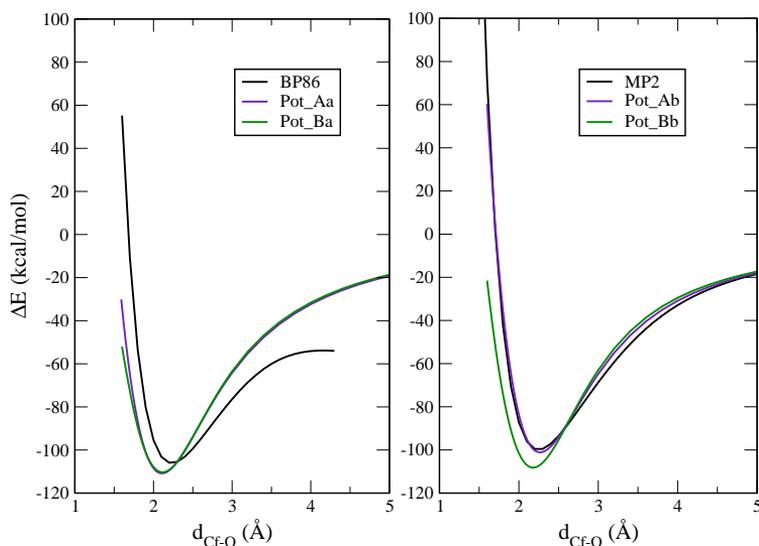


Figura 4.10: Representación de las curvas de interacción $\text{Cf}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$.

4.5. Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones

Se han comparado los resultados obtenidos para los distintos hidratos considerados, para lo cual se han tenido en cuenta los siguientes pasos:

- Optimización cuántica (nivel BP86 y MP2).
- Cálculo puntual de la energía haciendo uso de los potenciales de interacción ajustados, para las geometrías optimizadas cuánticamente.
- Optimización clásica empleando los nuevos potenciales de interacción desarrollados.
- Cálculo cuántico puntual para las geometrías optimizadas clásicamente.

Dichos resultados se discutirán a continuación, dividiendo su análisis en estructural y energético.

4.5.1 Análisis estructural

Se ha llevado a cabo el análisis de las distancias Cf–O_I y Cf–O_{II} para los mínimos obtenidos y se han comparado los resultados cuánticos y clásicos. Dichos valores están recogidos en las Tablas 4.6 y 4.7.

La comparación de las geometrías cuánticas y clásicas para los hidratos pequeños (con $n = 1, 2, 4$) es peor que para los hidratos con un mayor número de moléculas de agua en primera capa. Ello se explica debido a que son estructuras que no se han tenido en cuenta en el ajuste y no son representativas de la simulación. Aún así, los mínimos clásicos reproducen de manera razonablemente buena los mínimos cuánticos. A partir de los agregados que contienen seis moléculas de agua en su primera capa de hidratación, los resultados cuánticos y clásicos son similares. Salvo en el caso del $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ y el $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ para el potencial Pot.Aa, con el cual llegamos a otros mínimos algo más estables, $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Para el resto de los potenciales, en el caso de los hidratos de ocho y de nueve, la reproducibilidad tanto de energías como de distancias es muy buena y acorde con los resultados QM publicados recientemente para los acuoiones de la serie de los Actínidos (III), por Dolg y col.⁴³ (2.495 Å para el hidrato de 8 y 2.537 Å para el de 9).

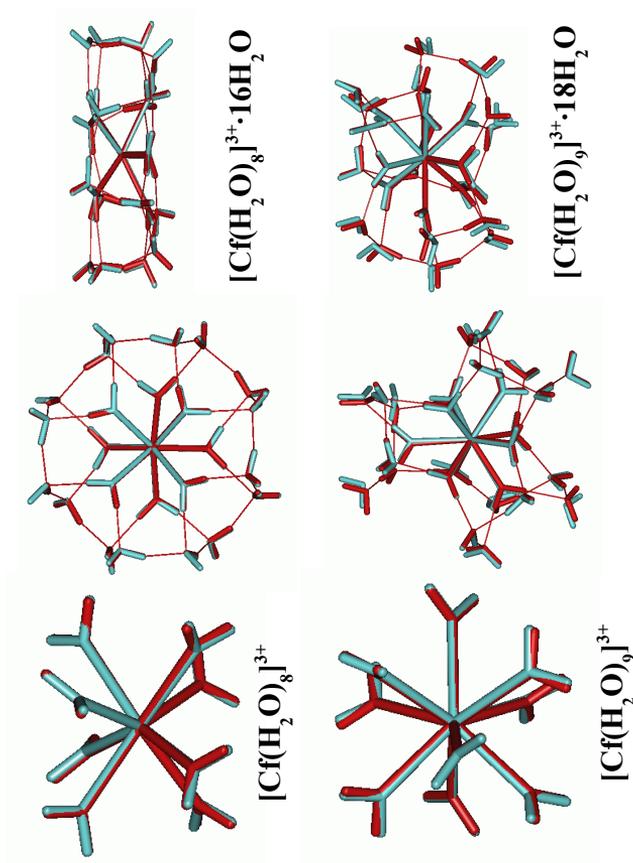


Figura 4.11: Comparación de las geometrías obtenidas a nivel MP2 (QM) y con el potencial Pot_Bb (MC).

4.5. Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones

Tabla 4.6: Geometrías de los hidratos optimizados cuánticamente a nivel BP86 y clásicamente haciendo uso de los nuevos potenciales.

	Distancia promedio (Å)									
	BP86		Pot_Aa				Pot_Ba			
	Cf-O _I	Cf-O _{II}	Cf-O _I	Cf-O _{II}	Cf-O _I	Cf-O _{II}	Cf-O _I	Cf-O _{II}	Cf-O _I	Cf-O _{II}
[Cf(H ₂ O)] ³⁺	2.232	-	2.109	-	2.115	-	2.115	-	-	-
[Cf(H ₂ O) ₂] ³⁺	2.270	-	2.199	-	2.195	-	2.195	-	-	-
[Cf(H ₂ O) ₄] ³⁺	2.345	-	2.316	-	2.354	-	2.354	-	-	-
[Cf(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.423	-	2.391	-	2.409	-	2.409	-	-	-
[Cf(H ₂ O) ₇] ³⁺	2.460	-	2.448	-	2.454	-	2.454	-	-	-
[Cf(H ₂ O) ₇] ³⁺ ·H ₂ O	2.453	4.219	2.444	4.221	2.451	4.210	2.451	4.210	2.451	4.210
[Cf(H ₂ O) ₈] ³⁺	2.494	-	2.495	-	2.495	-	2.495	-	-	-
[Cf(H ₂ O) ₆] ³⁺ ·3H ₂ O	2.400	4.164	2.376	4.159	2.396	4.161	2.396	4.161	2.396	4.161
[Cf(H ₂ O) ₇] ³⁺ ·2H ₂ O	2.447	4.268	2.440	4.292	2.446	4.290	2.446	4.290	2.446	4.290
[Cf(H ₂ O) ₈] ³⁺ ·H ₂ O	2.492	4.303	2.495	4.325	2.493	4.321	2.493	4.321	2.493	4.321
[Cf(H ₂ O) ₉] ³⁺	2.532	-	-*	-	2.508	-	2.508	-	-	-
	2.544	-	-	-	2.629	-	2.629	-	-	-
[Cf(H ₂ O) ₉] ³⁺ ·H ₂ O	2.535	4.378	-**	-	2.548	4.396	2.548	4.396	2.548	4.396
[Cf(H ₂ O) ₆] ³⁺ ·12H ₂ O	2.368	4.169	2.354	4.539	2.376	4.404	2.376	4.404	2.376	4.404
[Cf(H ₂ O) ₈] ³⁺ ·16H ₂ O	2.484	4.678	2.470	4.686	2.475	4.690	2.475	4.690	2.475	4.690
[Cf(H ₂ O) ₉] ³⁺ ·18H ₂ O	2.481	4.845	2.399	4.914	2.447	4.817	2.447	4.817	2.447	4.817
	2.606	-	2.926	-	2.711	-	2.711	-	-	-

* se llega a [Cf(H₂O)₈]³⁺·H₂O.

** se llega a [Cf(H₂O)₈]³⁺·2H₂O.

Tabla 4.7: Geometrías de los hidratos optimizados cuánticamente a nivel MP2 y clásicamente haciendo uso de los nuevos potenciales.

	Distancia promedio (Å)									
	MP2		Pot_Ab				Pot_Bb			
	Cf-O _I	Cf-O _{II}	Cf-O _I	Cf-O _I	Cf-O _{II}	Cf-O _I	Cf-O _I	Cf-O _I	Cf-O _I	Cf-O _{II}
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	2.247	-	2.268	-	2.181	-	-	2.237	-	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	2.282	-	2.320	-	2.377	-	-	2.419	-	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	2.350	-	2.399	-	2.454	-	-	2.451	4.223	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.415	-	2.447	-	2.485	-	-	2.485	-	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	2.448	-	2.480	4.220	2.485	-	-	2.485	-	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.442	4.229	2.480	4.220	2.485	-	-	2.485	-	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	2.477	-	2.516	-	2.408	4.163	2.408	2.408	4.164	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.394	4.167	2.433	4.163	2.477	4.294	2.448	2.448	4.297	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.436	4.277	2.477	4.294	2.475	4.333	2.484	2.484	4.333	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.475	4.310	2.515	4.333	2.507	-	2.507	2.507	-	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	2.507	-	2.539	-	2.536	2.597	2.567	2.567	-	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.513	4.388	2.557	4.421	2.513	4.424	2.526	2.526	4.424	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2.361	4.196	2.407	4.169	2.361	4.222	2.384	2.384	4.222	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2.456	4.654	2.500	4.683	2.456	4.693	2.475	2.475	4.693	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2.456	4.732	2.508	4.780	2.456	4.812	2.472	2.472	4.812	-
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2.557	2.598	2.598	2.598	2.557	2.594	2.594	2.594	2.594	-

4.5. Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones

Incluso cuando se consideran los hidratos con la segunda capa de solvatación, parcial o completa, la reproducibilidad de las distancias y orientaciones es notable, siendo especialmente evidente en los casos obtenidos haciendo uso de los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb. Un ejemplo de la buena concordancia entre los resultados obtenidos cuántica y clásicamente se muestra en la Figura 4.11.

4.5.2 Análisis energético

Por último, se ha realizado un análisis de la energía de interacción de cada uno de los hidratos considerados. Dichos valores están recogidos en las Tablas 4.8 a 4.13 (Apartado 4.8), en las que se ha comparado la energía de interacción de los mínimos cuánticos con la energía de interacción obtenida

- de un cálculo puntual de la geometría de los mínimos cuánticos, utilizando los potenciales desarrollados (Tablas 4.8 y 4.11).
- de una minimización numérica, utilizando los potenciales desarrollados (Tablas 4.9 y 4.12 y Figura 4.12).
- de un cálculo puntual cuántico de la geometría de los mínimos clásicos (Tablas 4.10 y 4.13).

Tanto en el primer caso como en el último, para los cuatro potenciales desarrollados, se observa una muy buena concordancia entre las energías cuánticas correspondientes a los dos niveles considerados y las energías obtenidas con los potenciales.

Por otro lado, en el segundo caso, para los cuatro potenciales desarrollados, no sólo se observa una buena estimación de las energías cuánticas sino que incluso se mantiene el orden de estabilidad para hidratos diferentes con el mismo número de moléculas de agua total. Por ejemplo en la serie de 9, 8+1, 7+2 y 6+3, se mantiene el orden de estabilidad relativa entre ellos dependiendo del nivel cuántico y el potencial considerado.

En la Figura 4.12 puede verse esta concordancia entre los resultados obtenidos, analizando la energía de interacción por molécula de agua. Se observa que hasta en los casos en los que existen un número elevado de moléculas de agua (en los que se considera la primera y la segunda capa de solvatación del catión), se reproducen bien las energías, lo que indica la buena descripción de las interacciones a muchos cuerpos que proveen los potenciales desarrollados.

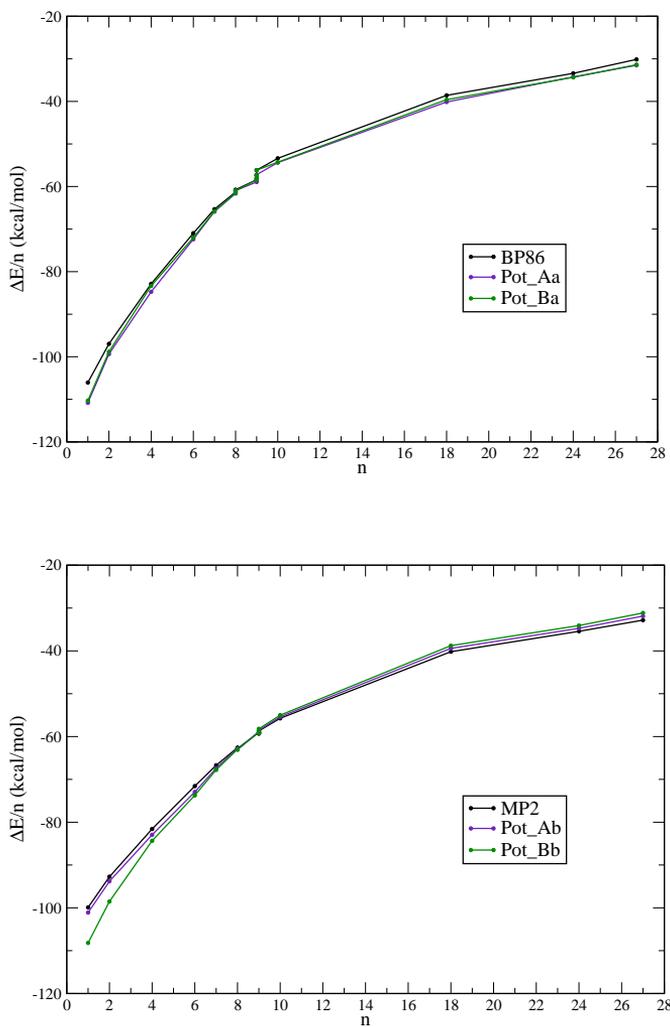


Figura 4.12: Representación de la energía de interacción de cada mínimo (Tablas 4.9 y 4.12) dividida por el número de moléculas de agua existentes en el agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua.

En general, para todos los casos se produce un buen acuerdo entre los resultados cuánticos y clásicos, que confirman el buen comportamiento de los potenciales desarrollados.

4.6 Conclusiones

Se ha extendido la metodología desarrollada por nuestro grupo de obtención de potenciales de interacción efectivos de pares para iones metálicos en disolución acuosa. Se ha considerado el ión hidratado como la especie interaccionante en disolución, incluyendo la flexibilidad y polarizabilidad del hidrato a través del modelo MCDHO. Se han desarrollado así una serie de potenciales flexibles y polarizables para describir la interacción Cf^{3+} -agua.

Se ha comprobado la bondad de los potenciales mediante la realización de minimizaciones numéricas clásicas de los iones hidratados con su primera y segunda esfera de solvatación y se han comparado con los resultados obtenidos a los dos niveles cuánticos considerados (DFT y MP2). Se han analizado las propiedades energéticas y estructurales de dichos hidratos y en general, se ha concluido que hay un buen acuerdo entre los resultados obtenidos mediante cálculos mecanocuánticos y aquellos resultantes de minimizaciones numéricas haciendo uso de los nuevos potenciales.

4.7 Bibliografía

1. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3^a ed.; Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds.; Springer, 2008.
2. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Wiley, 2006.
3. Silva, R. J.; Nitsche, H. *Radiochim. Acta* **1995**, 70-71, 377-396.
4. Lever, B.; Ed., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 729-974.
5. Marcus, Y. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1475-1498.
6. Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1157-1204.
7. Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; John Wiley: Chichester, 1997.
8. Revel, R.; Den Auwer, C.; Madic, C.; David, F.; Fourest, B.; Hubert, S.; Le Dui, J.-F.; Morss, R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4139-4141.

9. Skanthakumar, S.; Antonio, M. R.; Wilson, R. E.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3485–3491.
10. Lindqvist-Reis, P.; Apostolidis, C.; Rebizant, J.; Morgenstern, A.; Klenze, R.; Walter, O.; Fanghanel, T.; Haire, R. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 919–922.
11. Curtiss, L. A.; Halley, J. W.; Hautman, J.; Rahman, A. J. *Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2319–2327.
12. Pappalardo, R. R.; Martínez, J. M.; Sánchez Marcos, E. J. *Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11748–11754.
13. Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.
14. Bock, C. W.; Markham, G. D.; Katz, A. K.; Glusker, J. P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1538–1548.
15. Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.
16. Clementi, E. *Modern techniques in computational chemistry: MOTTECC-90*; ESCOM: Leiden, 1990.
17. Elrod, M. J.; Saykally, R. J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1975–1997.
18. Stone, A. J. *The Theory of Intermolecular Forces*; Oxford University Press: Oxford, 1996.
19. Pappalardo, R. R. Tesis Doctoral, Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla, 1992.
20. Ayala, R.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I.; Sánchez Marcos, E. J. *Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10512–10524.
21. Carrillo-Tripp, M.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I. J. *Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7062–7073.
22. Ayala, R.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. J. *Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9538–9548.
23. San-Román, M. L.; Carrillo-Tripp, M.; Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Ortega-Blake, I. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 177–189.

24. Buch, V.; Sandler, P.; Sadlej, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8641–8653.
25. Sadlej, J.; Buch, V.; K., K. J.; Buck, U. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4933–4947.
26. Saint-Martin, H.; Medina-Llanos, C.; Ortega-Blake, I. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6448–6452.
27. Dick, B. G.; Overhauser, A. W. *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 90–103.
28. Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269–6271.
29. Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4500–4504.
30. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E.; Refson, K.; Díaz-Moreno, S.; Muñoz-Páez, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3272–3282.
31. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1445–1455.
32. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Marcos, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3175–3184.
33. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
34. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
35. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
36. Alberts, I. L.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2107–2115.
37. Frisch, M. J. et al. *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
38. Dunning, T. H. J. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
39. Kendall, R. A.; Dunning, T. H. J.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
40. Moritz, A.; Cao, X.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 473–481.
41. Altschuler, E. L.; Pérez-Garrido, A. *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 016705(1)–016705(6).
42. MCHANG. Código disponible por petición a jorge@fis.unam.mx.
43. Wiebke, J.; Moritz, A.; Cao, X.; Dolg, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 459–465.

4.8 Información suplementaria

Los resultados energéticos obtenidos para los distintos hidratos considerados se recogen en las Tablas 4.8 a 4.13.

Tabla 4.8: Comparación de la energía de los mínimos BP86 y la energía obtenida mediante un cálculo puntual haciendo uso de los nuevos potenciales, para la geometría de los hidratos optimizados a nivel BP86.

	ΔE (kcal/mol)		
	Geometría BP86		
	Opt. BP86	c.p. Pot.Aa	c.p. Pot.Ba
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-106.06	-107.06	-107.45
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-193.94	-194.09	-194.59
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-331.47	-334.51	-330.52
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-425.79	-430.68	-429.89
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-457.33	-457.98	-458.42
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-490.36	-488.96	-488.80
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-486.01	-484.91	-486.05
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-525.63	-524.55	-521.56
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-522.76	-519.65	-518.57
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-516.02	-513.38	-513.84
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-505.36	-502.06	-503.41
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-533.75	-529.58	-530.42
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-694.55	-698.18	-696.03
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-801.82	-809.19	-813.21
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-813.72	-834.35	-835.12

Tabla 4.9: Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel BP86 y la energía de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.

	ΔE (kcal/mol)		
	Geom. BP86	Geom. Pot_Aa	Geom. Pot_Ba
	Opt. BP86	Opt. Pot_Aa	Opt. Pot_Ba
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-106.06	-110.82	-110.31
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-193.94	-198.74	-197.64
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-331.47	-338.96	-333.38
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-425.79	-434.36	-431.99
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-457.33	-461.26	-460.61
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-490.36	-493.10	-491.85
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-486.01	-487.67	-487.82
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-525.63	-530.42	-525.99
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-522.76	-524.44	-522.26
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-516.02	-517.15	-516.58
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-505.36	—*	-505.42
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-533.75	—**	-542.87
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-694.55	-722.47	-712.76
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-801.82	-822.27	-824.02
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-813.72	-850.95	-847.28

* se llega a $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$.** se llega a $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 4.10: Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel BP86 y la energía obtenida mediante un cálculo puntual a nivel BP86 de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.

	ΔE (kcal/mol)		
	Geom. BP86	Geom. Pot_Aa	Geom. Pot_Ba
	Opt. BP86	c.p. BP86	c.p. BP86
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-106.06	-101.87	-102.87
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-193.94	-189.58	-190.57
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-331.47	-328.64	-330.11
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-425.79	-422.15	-423.54
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-457.33	-454.22	-455.31
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-490.36	-486.81	-487.67
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-486.01	-483.59	-484.36
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-525.63	-520.87	-522.28
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-522.76	-518.97	-519.89
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-516.02	-512.91	-513.77
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-505.36	–	-503.48
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-533.75	–	-531.31
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-694.55	-683.72	-690.61
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-801.82	-792.56	-795.24
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-813.72	-804.41	-809.47

Tabla 4.11: Comparación de la energía de los mínimos MP2 y la energía obtenida mediante un cálculo puntual haciendo uso de los nuevos potenciales, para la geometría de los hidratos optimizados a nivel MP2.

	ΔE (kcal/mol)		
	Geometría MP2		
	Opt. MP2	c.p. Pot_Ab	c.p. Pot_Bb
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-99.89	-100.25	-106.52
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-185.49	-185.74	-194.87
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-326.30	-327.94	-334.40
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-429.43	-434.89	-440.18
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-467.05	-468.56	-472.03
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-500.66	-498.08	-500.77
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-502.38	-501.00	-502.38
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-531.36	-524.63	-526.93
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-533.85	-527.16	-528.94
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-532.95	-528.26	-528.71
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-528.14	-523.48	-521.76
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-557.49	-549.90	-547.35
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-723.32	-698.64	-688.60
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-850.32	-827.16	-813.04
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-886.14	-851.76	-834.07

Tabla 4.12: Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel MP2 y la energía de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.

	ΔE (kcal/mol)		
	Geom. MP2	Geom. Pot_Ab	Geom. Pot_Bb
	Opt. MP2	Opt. Pot_Ab	Opt. Pot_Bb
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-99.89	-101.09	-108.17
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-185.49	-187.59	-197.03
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-326.30	-331.79	-337.38
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-429.43	-437.64	-442.36
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-467.05	-471.81	-474.44
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-500.66	-502.22	-503.88
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-502.38	-504.14	-504.42
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-531.36	-529.47	-530.82
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-533.85	-531.89	-532.52
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-532.95	-532.25	-531.50
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-528.14	-526.83	-523.78
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-557.49	-554.07	-550.04
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-723.32	-709.45	-697.96
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-850.32	-833.46	-818.20
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-886.14	-860.48	-841.11

Tabla 4.13: Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel MP2 y la energía obtenida mediante un cálculo puntual a nivel BP86 de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.

	ΔE (kcal/mol)		
	Geom. MP2	Geom. Pot_Ab	Geom. Pot_Bb
	Opt. MP2	c.p. MP2	c.p. MP2
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-99.89	-99.12	-98.24
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-185.49	-183.71	-183.27
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-326.30	-323.28	-323.71
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-429.43	-427.03	-427.26
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-467.05	-464.12	-464.55
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-500.66	-496.98	-497.55
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-502.38	-499.55	-500.18
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-531.36	-527.60	-528.08
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-533.85	-530.00	-530.49
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-532.95	-529.44	-530.26
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-528.14	-525.08	-525.91
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-557.49	-553.23	-554.60
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-723.32	-714.89	-716.97
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-850.32	-845.52	-846.25
$[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-886.14	-880.32	-880.45

Estudio combinado teórico-experimental para la determinación de la estructura del Cf^{3+} en disolución acuosa

5.1 Introducción

La disponibilidad de fuentes de radiación sincrotrón y de neutrones ha proporcionado una mejor comprensión de la química de los actínidos.¹ Los estudios de sincrotrón están siendo fundamentales para caracterizar químicamente dichos elementos.

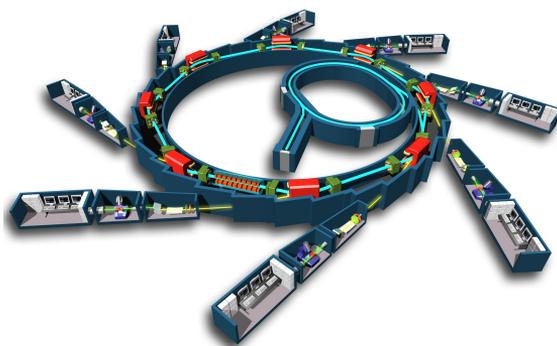


Figura 5.1: Esquema de un sincrotrón.

La mayoría de los estudios de actínidos, utilizando radiación sincrotrón, publicados hasta la fecha se han basado en la espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS). En este capítulo, nos centraremos en el caso particular de la hidratación del catión Cf^{3+} .

La espectroscopía de absorción de rayos-X es una de las técnicas espectroscópicas más apropiadas para la caracterización estructural y electrónica de este catión metálico en disolución. No obstante, la gran dificultad para el manejo y la escasa disponibilidad de californio, ha hecho que solo exista un conjunto de datos proporcionados por espectros EXAFS previos del acuoión trivalente, Cf^{3+} ,^{2,3} que no conducen a una estimación clara del número de coordinación de este catión en disolución acuosa.

Debido a la posición del Cf^{3+} en la serie actínida, determinar con precisión suficiente el número de coordinación y la distancia Cf-O , sin duda podría esclarecer la cuestión de la existencia de la contracción actínida para la serie de acuoiones de dichos elementos. Los datos cristalográficos similares disponibles para el Cf^{3+} con enlaces Cf-O son para monocristales de $\text{Cf}(\text{IO}_3)_3$ cuya estructura es la de un prisma trigonal triapicado significativamente distorsionado con un amplio rango de distancias Cf-O ,⁴ y para compuestos cristalinos del tipo $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, donde la geometría de $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ es de un prisma trigonal triapicado con distancias comprendidas entre 2.423 Å y 2.550 Å.^{5,6} Sería de gran utilidad si se pudiesen combinar medidas EXAFS de ese cristal con las medidas de la disolución del acuoión, pero esta información limitada no cumple con el nivel requerido de precisión para responder dicha cuestión sobre la base de un análisis convencional de los datos EXAFS.

En este capítulo se presenta una forma alternativa de estudiar este caso extremo, mediante el acoplamiento de los nuevos datos EXAFS obtenidos en una estación especialmente diseñada para trabajar con material radiactivo, la estación BM20, en el *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Grenoble (Francia), Fig. 5.2) con la primera simulación de Monte Carlo (MC) del Cf^{3+} en agua, para lo cual se desarrollaron los potenciales intermoleculares Cf-OH_2 descritos en el capítulo anterior.

5.2 Ajuste del espectro experimental EXAFS del Cf^{3+}

5.2.1 Preparación de la muestra

El material de partida fue una disolución de ^{249}Cf de diez años de antigüedad. Esta muestra fue suministrada por el *High Flux Isotope Reactor and Radioelement Development Centre* del *Oak Ridge National Laboratory* (TN, EEUU) al *Institut de Physique Nucleaire Orsay* (Univ. Paris-Sud, Francia), y posteriormente transferida al *Departamento de Procesos Radioquímicos del Comisionado para la Energía Atómica* en Marcoule (Bagnols sur Ceze, Francia) para su preparación para el experimento. La disolución turbia inicial se centrifugó y el sobrenadante se filtró a través de una columna rellena con un intercambiador de aniones (Bio-Rad AG-PP 1, 100-200 mallas). A continuación, las fracciones eluidas se evaporaron a sequedad y se recogieron en HCl diluido. Esta disolución se filtró a través de una columna rellena con un intercambiador de cationes (Bio-Rad AG-MP 50, 100-200 mallas). Todo el procedimiento se repitió dos veces. Las fracciones purificadas se reunieron, se evaporaron a sequedad y se disolvieron en HClO_4 0.1 M. El espectro de rayos gamma de una fracción de la muestra utilizada para las medidas EXAFS presentó los principales rayos γ del ^{249}Cf : 387.95, 333.44 y 252.88 keV. La muestra utilizada en el posterior experimento EXAFS tenía una concentración de 0.0022 M. Se colocó en una celda de doble capa de Teflón/acero inoxidable de 200 μL , por lo que la masa total de californio en la celda de medida fue de 0.11 mg.



Figura 5.2: Vista del ESRF.

5.2.2 Adquisición, procesado y análisis de los datos EXAFS

Se midió el espectro XAS de la disolución acuosa de Cf(III) en su umbral L_{III} (19907 eV)⁷ en la estación BM20 (Rossendorf Beamline) del *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Fig. 5.2) (6 GeV a 200 mA). Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en la celda blindada descrita previamente (Apartado 5.2.1). Se utilizó un monocromador de doble cristal de Si (111) refrigerado por agua. Los armónicos superiores fueron rechazados por dos espejos de colimación recubiertos de Pt. Dada la baja concentración de la muestra, la adquisición de datos se realizó en el modo de fluorescencia, para lo que se empleó un detector de Ge de estado sólido de 13 elementos. El calibrado de la energía del monocromador se llevó a cabo en el umbral K del Mo (20000 eV). Los datos se procesaron utilizando el código Athena.⁷ La señal de fondo se eliminó utilizando una función lineal pre-umbral. La absorción atómica se simuló con unas funciones *splines* cúbicas.

5.2.3 Ajuste del espectro EXAFS

La señal EXAFS extraída se ajustó sin ningún tipo de filtrado adicional utilizando el código ARTEMIS.⁷ Todos los ajustes se realizaron en el espacio R en un rango de 1 y 5 Å. Sólo se consideraron dos tipos de caminos de dispersión simple: Cf-O y $\text{Cf} \dots \text{H}$. El factor \mathcal{R} y el factor de calidad $\Delta\chi^2_{\nu}$ son proporcionados como indicativos de la calidad del ajuste en el espacio R . El ruido promedio del espectro, ε , se calculó con una transformada inversa de Fourier en modo $k^2\chi(k)$ por encima de 6 Å, con el código Cherokee⁸. En los ajustes sólo se consideraron, un factor de amplitud global (S_0^2) y una corrección del potencial interno (E_0) para todas las contribuciones. La longitud del camino $\text{Cf} \dots \text{H}$ se ligó geoméricamente con la longitud del camino Cf-O . Ello no afectó significativamente al ajuste. Fases, amplitudes y el recorrido libre medio del fotoelectrón se calcularon con el código FEFF⁹⁻¹¹ sobre la base de dos estructuras modelo obtenidas mediante cálculos químico-cuánticos (QM): el antiprisma cuadrado (SA, *Square Antiprism*) para el acuoión $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ y el prisma trigonal triapicado (TTP, *Trigonal Tricapped Prism*) para el acuoión $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (Figura 5.3).

Ambos estructuras obtenidas teóricamente se han utilizado para ajustar los datos EXAFS manteniendo dichas configuraciones congeladas. Debido a ello, no ha sido posible una estimación experimental del factor de amplitud global, S_0^2 y como consecuencia, los números de coordinación fueron fijados

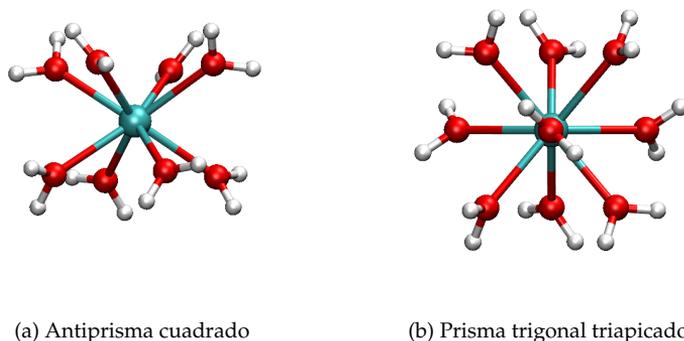


Figura 5.3: Estructuras QM optimizadas

durante el ajuste a los valores del modelo, es decir, 8 para la configuración del SA y $6+3 = 9$ para la configuración del TTP. Los parámetros obtenidos para el mejor ajuste con ambos modelos se encuentran recogidos en la Tabla 5.1 y los datos EXAFS experimentales y ajustados se muestran en la Figura 5.4. No existe una diferencia clara y visible entre las dos curvas ajustadas y ninguno de los parámetros ajustados de la Tabla 5.1 nos puede permitir rechazar una de las dos configuraciones. Por otra parte, los promedios ponderados de las distancias Cf–O son comparables: 8 átomos de oxígeno a 2.42 Å para el SA y 9 átomos de oxígeno a 2.41 Å para el TTP, teniendo en cuenta que una diferencia de una unidad en la coordinación 9 (11 %) no es significativa desde el punto de vista EXAFS y especialmente a falta de un valor de S_0^2 experimental.

El valor ajustado de S_0^2 es de 0.9, que es igual al que se obtuvo para el plutonio (III) en disolución acuosa medido en la misma estación¹² y similar al valor de S_0^2 empleado por Soderhlom y col.¹³ para el caso del Cm^{3+} (1.0). El modelo nonacoordinado uniforme conduce a resultados parecidos a los obtenidos para el modelo SA, mostrando una distancia Cf–O similar, pero con un factor de Debye-Waller, σ^2 , ligeramente más alto y un valor de S_0^2 algo menor que para el modelo del octahidrato. El valor de σ^2 para el modelo SA (0.0077 \AA^2) es mayor que los obtenidos para la configuración TTP y para los dos conjuntos de distancias Cf–O en el nonahidrato. Este resultado podría sugerir una distorsión significativa de la esfera de hidratación en la configuración

Tabla 5.1: Parámetros del ajuste del espectro EXAFS para el umbral L_{III} del Cf, utilizando como modelo el SA o el TTP.

Modelo	$R_{\text{Cf-O}}$ (Å)	σ^2 (Å ²)	S_0^2	E_0 (eV)	\mathcal{R}	ε	$\Delta\chi^2_{\nu}$
SA (NC=8)	2.42	0.0077	0.9	1.76	1.9	0.0033	0.2
TTP (NC=9)	2.38($\times 6$)	0.0068	0.9	1.76	1.9	0.0033	0.2
	2.47($\times 3$)	0.0039					

SA. Además, los factores de Debye-Waller para ambas capas del TTP son significativamente diferentes (0.0039 y 0.0068 Å²), siendo bastante más bajo para los tres átomos de oxígeno del plano del catión, lo cual indica que dichos oxígenos están menos desordenados que los seis del prisma. Para el caso del Cm^{3+} ,¹³ Skanthakumar y col. dan un valor de DW para el modelo SA similar (0.0071 Å²), mientras que para el caso del modelo TTP, los valores relativos de DW correspondientes a las dos distancias diferentes Cm–O están intercambiados con respecto al resultado del Cf^{3+} .^{1,13,14}

En dos trabajos recientes, se han relacionado las estructuras cristalina y acuosa de los acuoiones de lantanoides (III).^{15,16} En el caso del Sm^{3+} se presenta una distribución de los factores de DW similar a la obtenida para el Cf^{3+} , mientras que para otros cationes como La^{3+} y Dy^{3+} , dicha distribución se parece más a la obtenida para el Cm^{3+} . En este estudio, se intentó forzar la misma relación de los factores de DW en el modelo TTP y siempre condujo a ajustes peores. Contrario a lo que se observa para el Cm^{3+} y el La^{3+} en disolución acuosa, no puede deducirse directamente de los ajustes una distinción entre las configuraciones SA y TTP.

Una aproximación completamente independiente para el estudio de este sistema consiste en realizar simulaciones computacionales del Cf^{3+} en agua.

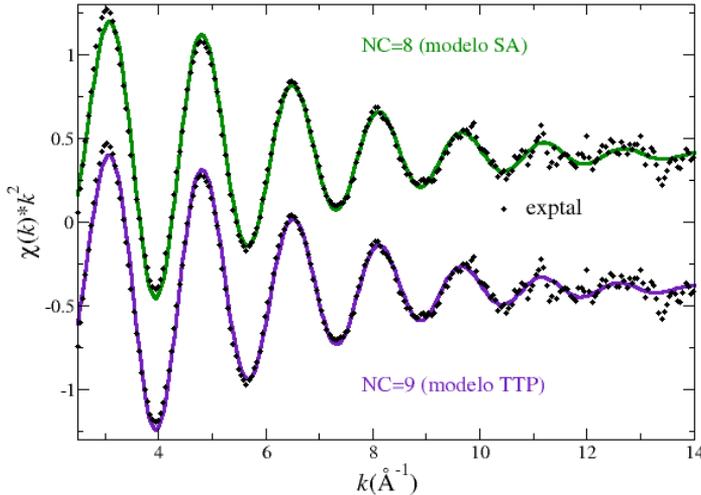


Figura 5.4: Espectro EXAFS experimental del Cf^{3+} y espectros ajustados usando como modelo el antiprisma cuadrado (SA, *Square Antiprism*) para el acuoión $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ y el prisma trigonal triapicado (TTP, *Trigonal Tricapped Prism*) para el acuoión $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

5.3 Simulaciones de Monte Carlo

Se han realizado simulaciones que emplean el algoritmo de Monte Carlo-Metropolis¹⁷ implementado en el programa MCHANG¹⁸, desarrollado por el grupo de Cuernavaca. Se ha elegido el colectivo canónico (NVT), utilizando condiciones periódicas de contorno¹⁹ y aplicando la técnica de suma de Ewald^{19,20} para calcular las interacciones electrostáticas.

El sistema considerado estaba compuesto por un Cf^{3+} y quinientas moléculas de agua. Se eligió una caja cúbica cuya longitud reprodujera la densidad del agua a 300K, que en este caso corresponde a 12.4302 Å. Se emplearon los nuevos potenciales desarrollados (Capítulo 4) para describir la interacción Cf-agua y el potencial MCDHO²¹ para describir la interacción agua-agua.

En cada simulación se emplearon del orden de 10^9 configuraciones para equilibrar el sistema, tras lo cual se procedía a la extracción de la información

necesaria a partir del análisis de un número de configuraciones adicionales.

Como se vió en el capítulo anterior se han desarrollado cuatro potenciales de interacción para el Cf^{3+} en disolución acuosa. A partir de ahora analizaremos los datos obtenidos dos a dos, dependiendo de la metodología empleada en el desarrollo de dichos potenciales.

5.3.1 Análisis de las funciones de distribución radial

La *función de distribución radial* (FDR) es una de las propiedades estructurales más importantes para caracterizar un sistema, particularmente para los líquidos²². Se han calculado las FDRs Cf–O y Cf–H, así como los números de integración para cada simulación y los resultados se discutirán a continuación.

Simulaciones utilizando los potenciales desarrollados siguiendo la metodología A

Se realizó una etapa de producción de unas 10^9 configuraciones por cada simulación. Se extrajo la FDR Cf–O y la Cf–H y ello está representado en la Figura 5.5. También se obtuvieron el número de coordinación y las distancias Cf–O y Cf–H correspondientes a los máximos de las FDR y todo ello se ha recogido en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Máximos Cf–O y Cf–H (Å) y números de coordinación extraídos de la Función de Distribución Radial (FDR) obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales Pot.Aa y Pot.Ab.

Potencial	Sistema	R_1	n_1	R_2	n_2
Pot_Aa	Cf–O	2.40	7.5	4.65	17.1
	Cf–H	3.12	15.0	5.28	48.7
Pot_Ab	Cf–O	2.53	8.8	4.71	18.9
	Cf–H	3.12	18.8	5.35	53.1

La simulación de MC en la que se ha utilizado el potencial Cf–OH₂ derivado de la superficie de energía potencial BP86 (Pot.Aa) conduce a un número de

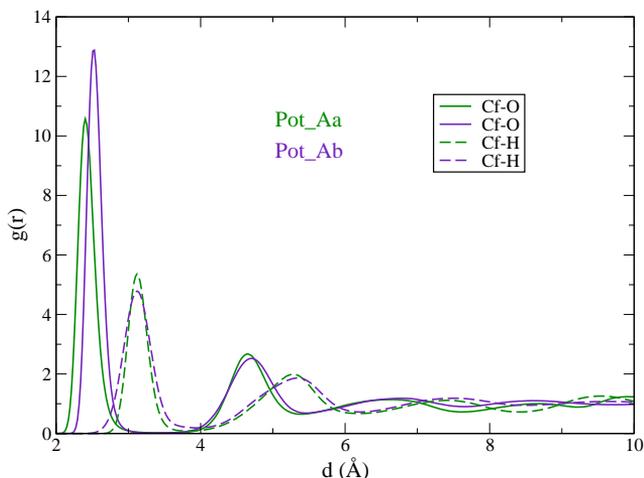


Figura 5.5: Función de distribución radial Cf–O y Cf–H obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales Pot_Aa y Pot_Ab.

coordinación para la primera capa de hidratación próximo a 8 (7.5), y el primer máximo de la FDR Cf–O aparece a 2.40 Å, mientras que la simulación de MC en la que se ha utilizado el potencial Cf–OH₂ derivado de la superficie de energía potencial MP2 (Pot_Ab) conduce a un número de coordinación para la primera capa de hidratación próximo a 9 (8.8), y el primer máximo de la FDR Cf–O aparece a 2.53 Å. La segunda esfera de coordinación está formada por 17 (simulación Pot_Aa) y 19 (simulación Pot_Ab) moléculas de agua centradas a 4.65 y 4.71 Å, respectivamente. La ausencia de otros datos experimentales distintos al espectro EXAFS, que pudieran compararse con los valores predichos a partir de la simulación estadística, impide la adopción de un criterio convincente para seleccionar claramente un potencial intermolecular con respecto al otro.

Simulaciones utilizando los potenciales desarrollados siguiendo la metodología B

En cada simulación se generaron unas 4×10^9 configuraciones en la etapa de producción. Las FDR Cf–O y la Cf–H se representan en la Figura 5.6. También se obtuvieron el número de coordinación y las distancias Cf–O y Cf–H

correspondientes a los máximos de las FDR y todo ello se ha recogido en la Tabla 5.3.

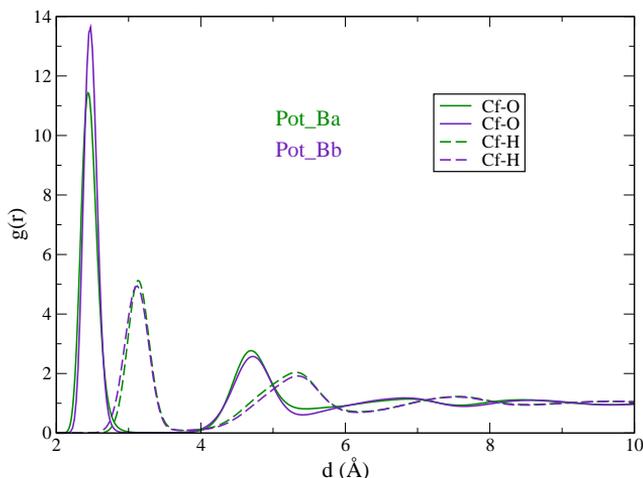


Figura 5.6: Función de distribución radial Cf-O y Cf-H obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb.

Tanto en la simulación de MC en la que se ha utilizado el potencial Cf-OH₂ derivado de la superficie de energía potencial BP86 (Pot_Ba) como en la que se ha usado el potencial Cf-OH₂ derivado de la superficie de energía potencial MP2 (Pot_Bb), se obtiene un número de coordinación próximo a 8 (8.1). Los máximos de la FDR correspondientes a los Pot_Ba y Pot_Bb se encuentran a 2.44 y 2.48 Å respectivamente. La segunda esfera de coordinación está formada por 20 (simulación Pot_Ba) y 16 (simulación Pot_Bb) moléculas de agua centradas a 4.69 y 4.71 Å, respectivamente.

En base a los resultados obtenidos de las cuatro simulaciones, se puede empezar a pensar que el número de coordinación del Cf^{3+} en disolución acuosa es 8, que la estructura preferente será la octacoordinada y podríamos descartar el Pot_Ab.

Tabla 5.3: Máximos Cf–O y Cf–H (Å) y números de coordinación extraídos de la Función de Distribución Radial (FDR) obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb.

Potencial	Sistema	R_1	n_1	R_2	n_2
Pot_Ba	Cf–O	2.44	8.1	4.69	20.2
	Cf–H	3.14	16.4	5.31	56.8
Pot_Bb	Cf–O	2.48	8.1	4.71	16.3
	Cf–H	3.12	19.6	5.34	56.9

5.4 Simulación del espectro EXAFS del Cf^{3+}

Un paso más allá en este estudio consiste en combinar los resultados teóricos y experimentales, ya que la cuestión inicial era qué simulación proporciona los resultados más parecidos a los experimentales; a partir de ello, cuál es el número de hidratación del Cf^{3+} y así disponer de la secuencia de datos estructurales de los acuoiones de los actínidos trivalentes para determinar la tendencia a lo largo de la serie. El cálculo de los espectros de absorción de rayos-X a partir de la información estructural proporcionada por simulaciones computacionales se ha mostrado como una poderosa herramienta para resolver problemas estructurales delicados como puede ser la determinación del número de coordinación²³ o de la segunda capa de hidratación.^{24–26}

Dividiremos el análisis igual que anteriormente dependiendo de la metodología empleada en el desarrollo de los potenciales.

Potenciales desarrollados siguiendo la metodología A

Se han seleccionado 500 configuraciones de cada simulación de MC para calcular individualmente el espectro EXAFS. Este número de configuraciones para realizar el promedio se comprobó que era suficiente para recoger toda la información proporcionada por la trayectoria estocástica, ya que espectros simulados con hasta 4000 configuraciones igualmente distribuidos a lo largo de la trayectoria, generaban un espectro promedio que superponía con el obtenido con 500 configuraciones. Tal como se ha hecho anteriormente en nuestro grupo,^{23,24} la función EXAFS se obtiene promediando los $\chi(k)$ individuales

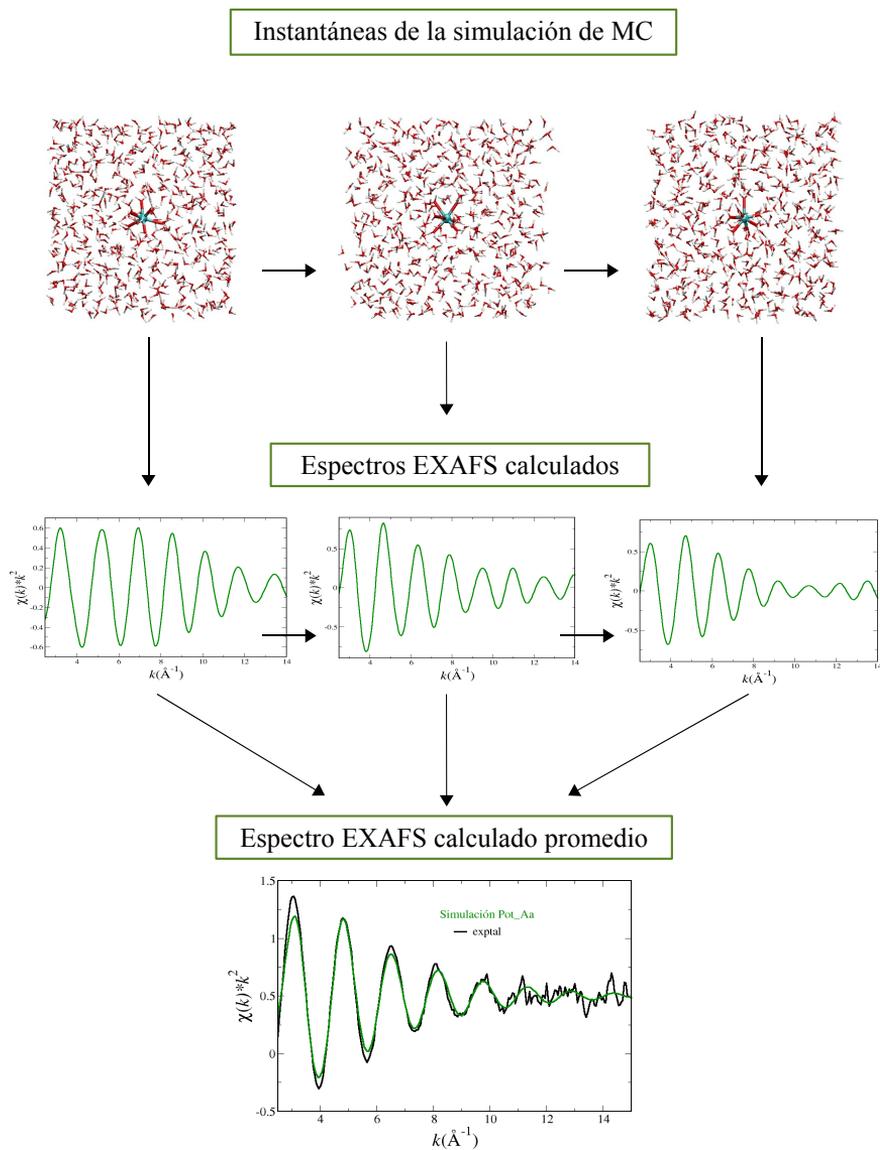


Figura 5.7: Esquema de cómo calcular el espectro EXAFS a partir de las instantáneas de la simulación de MC.

calculados para cada estructura tomada de la trayectoria de MC. Este procedimiento se diferencia del formalismo clásico de la ecuación EXAFS²⁷ (Ec. 2.76) en que los factores de Debye-Waller asociados a los diferentes caminos de dispersión son excluidos de la expresión empleada, siendo reemplazados por la suma y el promedio sobre las N_s estructuras:

$$\chi(k) = \frac{1}{N_s} \sum_s \sum_j \frac{N_j}{kR_{sj}^2} \cdot S_0^2 \cdot |f^{eff}(k, R)| \cdot e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \cdot \text{sen}[2kR_{sj} + \varphi_j(k)] \quad (5.1)$$

donde s incluye todas las N_s estructuras extraídas de la trayectoria estadística, y j recorre todos los caminos generados para cada estructura, restringido a un radio de corte ($R_{\text{Cf-O}} = 3.8$ o 6.2 \AA), que implica sólo la primera capa o las dos primeras capas de hidratación. En general, se incluyen 25 o 60 caminos cuando $R_{\text{Cf-O}}$ es 3.8 o 6.2 \AA , respectivamente. Los cálculos de los espectros XAS fueron llevados a cabo con el código FEFF (versión 8.4).⁹⁻¹¹ Se calcula el valor de μ y se aplica el test de Grubbs para un único valor atípico (Apéndice C). Los potenciales de dispersión y el nivel de Fermi se calcularon de forma auto-consistente con el funcional Hedin-Lundqvist. Se aplicó una corrección constante al nivel de Fermi (E_0) para cada espectro simulado de manera que se consiguiese el máximo solapamiento con la señal EXAFS experimental en el espacio k . De este modo para la simulación con el Pot_Aa la corrección fue de -7 eV, mientras que fue de +1 eV para la simulación con el Pot_Ab. Un esquema del procedimiento seguido se ilustra en la Figura 5.7.

El análisis de los dos radios de corte diferentes ($R_{\text{Cf-O}} = 3.8$ o 6.2 \AA), empleados para examinar el número de capas de hidratación que afecta a la señal EXAFS, se muestra en la Figura 5.8, donde se comparan los espectros obtenidos para ambos casos tomando las estructuras de la simulación realizada con el potencial Pot_Aa. Se observa que la segunda capa de hidratación tiene una influencia pequeña en el espectro final calculado, siendo ésta algo más acusada en la zona de bajo k , donde los caminos de dispersión simple de la segunda capa contribuyen. En los casos de cationes trivalentes más ligeros estudiados previamente por nuestro grupo, tales como Cr^{3+} ²⁴ o Ir^{3+} ,²⁶ la gran estabilidad del acuoión permite la formación de una segunda capa de hidratación robusta con largos tiempos de vida media que, por tanto, contribuye significativamente a la señal de retrodispersión y en consecuencia la diferencia entre los espectros simulados con una y dos capas de hidratación es más notable. En la estructura del Cf^{3+} , como ya se ha estudiado para otros cationes lantánidos²⁸⁻³⁰ y actínidos,³¹ el intercambio de moléculas de agua y la alta fluxionalidad de la

primera capa, se oponen a la formación de una segunda capa de solvatación lo suficientemente estable como para contribuir a la señal de retrodispersión de manera tan significativa. Es interesante resaltar además, que dentro del buen acuerdo general que se obtiene con el espectro experimental, aquél que incluye solo la primera capa de hidratación parece asemejarse más al experimental que el que contiene las dos capas de hidratación. Este punto se examinará más adelante una vez se haya analizado el conjunto de espectros simulados con los distintos potenciales.

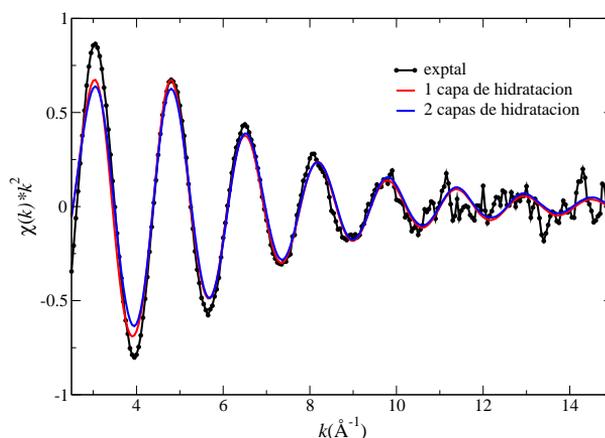


Figura 5.8: Comparación del espectro EXAFS experimental del Cf^{3+} con los espectros calculados obtenidos desde un conjunto de instantáneas de la simulación de MC empleando el potencial Pot_Aa aplicando dos radios de corte para incluir sólo la primera o las dos primeras capas de hidratación

Los espectros EXAFS promediados de todas las estructuras tomadas de las simulaciones obtenidas empleando los potenciales Pot_Aa y Pot_Ab (BP86 y MP2 respectivamente) junto con el espectro experimental, están representados en la Figura 5.9.

Es conveniente señalar al analizar la Figura 5.9 que el único parámetro de los espectros simulados que fue ajustado con respecto al valor experimental empleado fue E_0 , elegido de forma que la señal calculada estuviera en fase con los

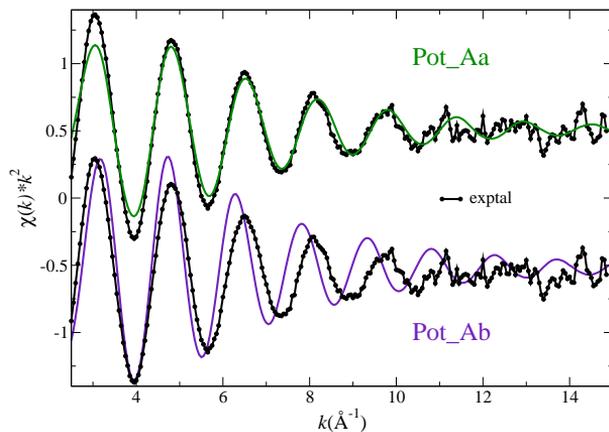


Figura 5.9: Comparación del espectro EXAFS experimental del Cf^{3+} con los espectros calculados obtenidos desde un conjunto de instantáneas de las simulaciones de MC empleando los potenciales Pot_Aa y Pot_Ab.

datos experimentales. El acuerdo entre el espectro simulado y el experimental es muy notable para el caso de la simulación con el Pot_Aa, para el cual tanto la intensidad de la señal como el comportamiento de la fase se mantienen hasta el punto en el que el espectro experimental se desdibuja debido a la alta relación señal/ruido, consecuencia de la baja concentración de la muestra que se pudo estudiar experimentalmente. Para el caso de la simulación con el Pot_Ab, el espectro calculado muestra una menor similitud con el experimental, tanto por el comportamiento progresivo fuera de fase debido a la mayor frecuencia de las oscilaciones EXAFS calculadas, como a la mayor intensidad de la señal hasta prácticamente 10\AA^{-1} . Teniendo en cuenta que el primer espectro calculado deriva de la simulación de MC con el Pot_Aa, para la cual $n \approx 7.5$ y $\langle R_{\text{Cf-O}} \rangle = 2.44 \text{\AA}$, mientras que el segundo espectro calculado proviene de la simulación de MC con el Pot_Ab, para la que $n \approx 8.8$ y $\langle R_{\text{Cf-O}} \rangle = 2.55 \text{\AA}$, podemos concluir que el acuoión Cf^{3+} es principalmente octacoordinado y su distancia media debe estar alrededor de 2.44\AA .

Se puede hacer un análisis adicional para profundizar en los factores que determinan la capacidad de la metodología descrita para reproducir el espectro

EXAFS experimental. Por un lado, se verá la influencia del nivel mecano-cuántico empleado, y por otro, el papel del muestreo estadístico. Se han calculado cuatro espectros EXAFS utilizando una sola estructura del acuoión Cf^{3+} , en lugar de un promedio sobre un amplio conjunto de estructuras generadas estadísticamente. Se han empleado las geometrías optimizadas $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ y $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ a nivel BP86 y MP2. Un esquema del procedimiento seguido se muestra en la Figura 5.10.

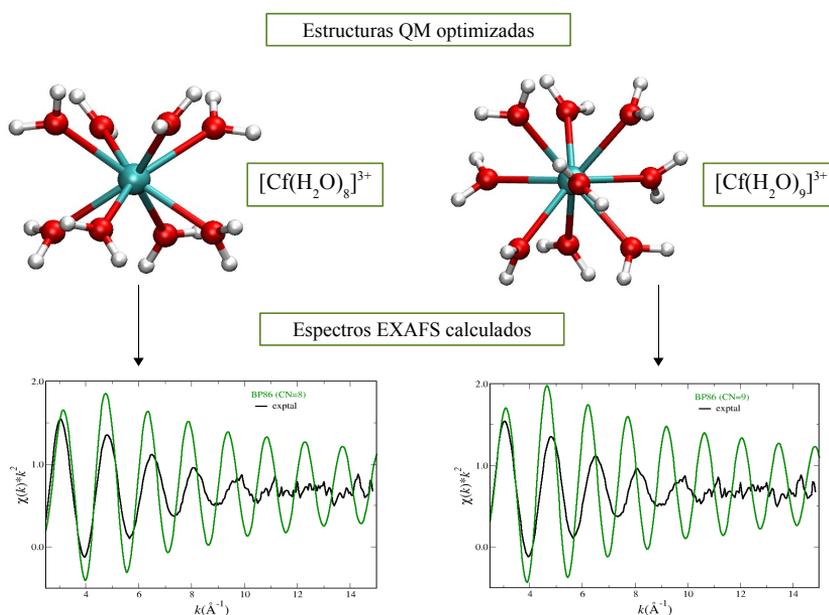


Figura 5.10: Esquema de cómo calcular el espectro EXAFS a partir de las estructuras QM optimizadas.

En la Figura 5.11 se representan los cuatro espectros junto con el experimental. La intensidad de los espectros simulados es mucho mayor que la del experimental, contrariamente a lo que se observa para los espectros calculados derivados del promedio del muestreo estadístico (ver Figura 5.9). Este resultado es consecuencia de la no inclusión del factor de DW para en el cálculo

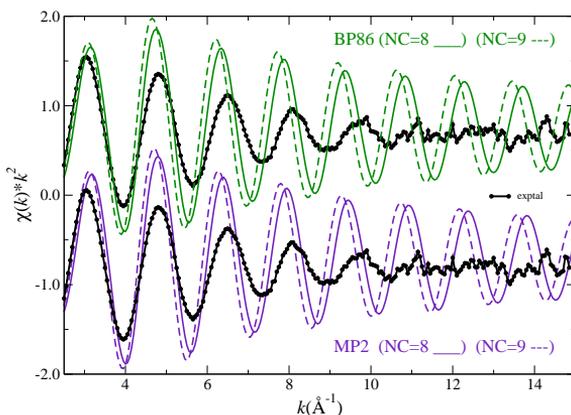


Figura 5.11: Comparación del espectro EXAFS experimental del Cf^{3+} con los espectros calculados obtenidos desde las estructuras QM optimizadas para los acuoiones $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ y $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ a nivel BP86 y MP2.

del espectro EXAFS para estas estructuras modelo. Sin embargo, el espectro calculado a partir de las simulaciones de MC muestra cómo las fluctuaciones del entorno cercano al Cf^{3+} suministrado por la media estadística, representan adecuadamente las distorsiones estructurales de los acuoiones. En otras palabras, el promedio estadístico a cargo de las simulaciones BP86 y MP2 incluye implícitamente los factores de DW, mientras que el uso de una única estructura, incluso si es la estructura QM optimizada, carece del desorden correspondiente a los factores DW. La segunda conclusión interesante derivada del análisis de la Figura 5.9 con respecto a la Figura 5.11 es que el número de coordinación es más importante que el nivel computacional en la determinación de la fase. Unido a este hecho estructural está el del valor relativo de la distancia Cf–O, que es menor para los hidratos octacoordinados ($R_{\text{Cf-O}} = 2.48 - 2.49 \text{ \AA}$) que para sus homólogos nonacoordinados ($R_{\text{Cf-O}} = 2.51 - 2.54 \text{ \AA}$). No hay una preferencia clara por un modelo QM determinado. Una tercera observación es que, incluso para la coordinación de ocho, se encuentra un cambio de fase de los espectros calculados, mientras que no se encuentra tal cambio en el espectro EXAFS promediado estadísticamente procedente de la simulación Aa. Esta mejora adicional indica que, más allá de la inclusión del desorden intrínseco, que es responsable de la intensidad correcta de la señal, el promedio de las

contribuciones de dispersión simple y múltiple al espectro EXAFS cambia sutilmente la fase de la señal como función del valor de k . Por tanto, este resultado nos lleva a la conclusión de que la dilucidación del número de hidratación basado en la consideración de diferentes modelos rígidos de acuoiones falla para aquéllos acuoiones altamente dinámicos.

Potenciales desarrollados siguiendo la metodología B

Se han seleccionado 500 configuraciones de cada simulación de MC para calcular individualmente el espectro EXAFS. El proceso a seguir será análogo al que se ha descrito anteriormente en el caso de las simulaciones llevadas a cabo con los potenciales desarrollados siguiendo la metodología A. Los espectros EXAFS promediados de todas las estructuras tomadas de las simulaciones obtenidas empleando los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb junto con el espectro experimental, están representados en la Figura 5.12.

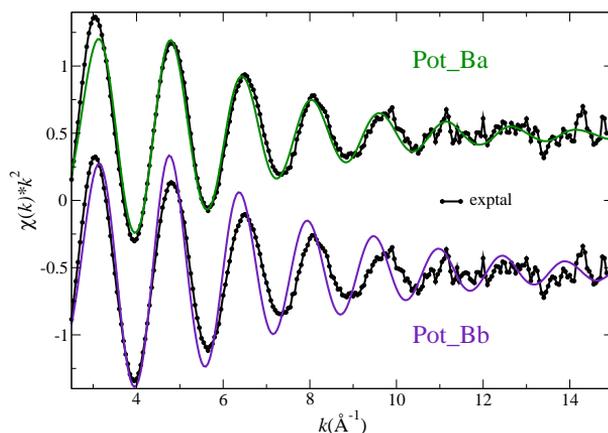


Figura 5.12: Comparación del espectro EXAFS experimental del Cf^{3+} con los espectros calculados obtenidos desde un conjunto de instantáneas de las simulaciones de MC empleando los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb.

Como ocurría en el caso de las simulaciones utilizando los potenciales de tipo A, el acuerdo experimental de Ba es mucho mejor que el de Bb, que de nuevo se ve afectado por una señal de mayor frecuencia e intensidad. El

análisis del espectro derivado de la simulación con el potencial Ba presenta una intensidad muy similar a la experimental, lo cual es reflejo en parte de un número de coordinación de 8.1, más alto que el obtenido con la simulación Aa, y también una fluxionalidad estructural y dinámica menor que en el caso del anterior potencial. Esto se puede cuantificar a través de la evaluación del factor de Debye-Waller correspondiente a la contribución mayoritaria Cf–O_I, que formalmente es el segundo cumulante correspondiente a su distancia $R_{\text{Cf-O}_I}$.

$$\sigma_{\text{Cf-O}_I}^2 = \langle (R_{\text{Cf-O}_I} - \bar{R}_{\text{Cf-O}_I})^2 \rangle \quad (5.2)$$

En el caso de la simulación Aa este valor es de 0.019 Å² mientras que en la Ba este valor es de 0.013 Å², más pequeño y por tanto indicativo de una ligeramente mayor rigidez estructural, lo que conlleva a una intensidad de la señal también más alta. En el caso de las simulaciones de tipo “b” (MP2), la mayor intensidad de la señal también se debe a unos valores del segundo cumulante mas bajos, 0.012 Å² para la simulación con Ab y 0.007 Å² para la Bb.

Es interesante señalar que en la simulación Ba se obtiene una distancia promedio Cf–O_I de 2.48 Å, 0.04 Å mayor que la obtenida en la simulación con el potencial Aa. Si se examinan detenidamente los ligeros desfases que se dan entre los espectros simulados y el experimental a partir de alrededor de 8–9 Å⁻¹, se puede advertir como la simulación Aa acota la señal experimental por la derecha, es decir, valores mas altos de k , o bien frecuencia de la oscilación EXAFS algo más pequeña que la experimental. Por el contrario, el espectro de la simulación Ba acota el espectro experimental por la izquierda, es decir, a valores de k más bajos o frecuencias ligeramente más altas. Por tanto, los valores de las distancias Cf–O_I de estas dos simulaciones de MC están acotandonos con bastante precisión el rango de valores experimentales que generan ésta señal, y que ha de estar entre 2.44–2.48 Å, con un número de hidratación promedio de 8.

5.5 Conclusiones

La primera simulación de MC del catión trivalente del californio, basada en un potencial intermolecular intercambiable ión hidratado-agua, ha demostrado la ampliación y mejora del modelo de ion hidratado.³²⁻³⁴ Del mismo modo, el espectro EXAFS en el umbral L_{III} del Cf de una disolución acuosa ácida de Cf(ClO₄)₃ 1 mM registrado bajo condiciones experimentales optimizadas, ha mejorado enormemente la relación señal/ruido del único espectro registrado

previamente.³ La comparación del espectro EXAFS experimental con los dos espectros calculados, obtenidos a partir de dos potenciales intermoleculares diferentes que predecían ocho (Pot_Aa) o nueve (Pot_Ab) moléculas de agua en la primera capa de coordinación, lleva a la conclusión de que es preferente el número más bajo de hidratación. Entonces, como el Cf^{3+} es el actínido más pesado para el cual hay información experimental, los resultados obtenidos apoyan la existencia de la contracción actínida. El empleo de los potenciales derivados de una segunda estrategia de construcción basada en un método más sistemático confirma los resultados iniciales, y permite acotar la distancia media $\text{Cf}-\text{O}_I$ en el intervalo 2.44–2.48 Å. El acuerdo particularmente notable en la intensidad de la señal EXAFS del espectro simulado derivado del Pot_Ba con el experimental también apuntan a una buena descripción de la fluctuación estructural y el desorden dinámico, que se puede cuantificar en un valor de Debye-Waller para el principal camino de dispersión simple $\text{Cf}-\text{O}$ de 0.013 Å².

El papel de la segunda capa de hidratación es importante en la definición de la estructura y en la dinámica del acuoión Cf^{3+} , pero la contribución de las moléculas de agua de segunda capa a la señal de retrodispersión EXAFS es mucho menos relevante que en el caso de acuoiones muy estables como los de los cationes trivalentes de cromo, rodio e iridio.

Por último, este estudio ofrece un ejemplo ilustrativo de las ventajas que pueden obtenerse de la combinación de datos experimentales de espectroscopía de absorción de rayos-X y de simulaciones estadísticas. Se ha puesto de manifiesto la utilidad del análisis simultáneo de los resultados, así como la importancia de la integridad del promedio estadístico estructural, cuando cada técnica independiente no fue capaz de resolver el dilema estructural. Creemos que este trabajo encamina este tipo de estudios hacia el empleo de una metodología combinada todavía poco explorada que puede resultar muy útil para muchos otros complejos problemas químicos donde el empleo convencional de las técnicas de resolución estructural son insuficientes.

5.6 Bibliografía

1. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3^a ed.; Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds.; Springer, 2008.
2. David, F.; Fourest, B.; Hubert, S.; Le Du, J. F.; Revel, R.; Den Auwer, C.;

- Madic, C.; Morss, L. R.; Ionova, G.; Mikhalko, V.; Vokhmin, V.; Nikonov, M.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M. *Aquo Ions of Some Trivalent Actinides: EXAFS data and Thermodynamic Consequences*; Speciation, Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Nuclear Energy Agency: Organisation for Economic Co-Operation and Development: Grenoble, 1998; pp 95–100.
3. Revel, R.; Auwer, C. D.; Madic, C.; David, F.; Fourest, B.; Hubert, S.; Dui, J. F. L.; Morss, L. R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4139–4141.
 4. Sykora, R. E.; Assefa, Z.; Haire, R. G.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 475–477.
 5. Apostolidis, C.; Schimmelpfenning, B.; Magnani, N.; Lindqvist-Reis, P.; Walter, O.; Sykora, R.; Morgenstern, A.; Colineau, E.; Caciuffo, R.; Klenze, R.; Haire, R. G.; Rebizant, J.; Bruchertseifer, F.; Fanghänel, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6343–6347.
 6. CCDC 765808. Datos cristalográficos solicitados a “The Cambridge Crystallographic Data Centre” via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
 7. Ravel, B.; Newville, M. J. *Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 537–541.
 8. Michalowicz, A. Código EXAFS disponible en <http://icmpe.cnrs.fr>.
 9. Ankudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7565–7576.
 10. Rehr, J. J.; Albers, R. C. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
 11. Ankudinov, A. L.; Nesvizhskii, A. I.; Rehr, J. J. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 115120(1)–115120(6).
 12. Schmeide, K.; Reich, T.; Sachs, S.; Bernhard, G. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 237–242.
 13. Skanthakumar, S.; Antonio, M. R.; Wilson, R. E.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3485–3491.
 14. Lindqvist-Reis, P.; Apostolidis, C.; Rebizant, J.; Morgenstern, A.; Klenze, R.; Walter, O.; Fanghänel, T.; Haire, R. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 919–922.

15. D'Angelo, P.; Panfilis, S. D.; Filipponi, A.; Persson, I. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3045–3055.
16. Persson, I.; D'Angelo, P.; Panfilis, S. D.; Sandström, M.; Eriksson, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3056–3066.
17. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087–1092.
18. MCHANG. Código disponible por petición a jorge@fis.unam.mx.
19. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids.*; Oxford University Press: New York, 1987.
20. Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1921**, *64*, 253–287.
21. Saint-Martin, H.; Hernandez-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.
22. Pappalardo, R. R. Tesis Doctoral, Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla, 1992.
23. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 012201(1)–012201(4).
24. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Sánchez Marcos, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10911–10920.
25. D'Angelo, P.; Roscioni, O. M.; Chillemi, G.; Longa, S. D.; Benfatto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1853–1858.
26. Carrera, F.; Torrico, F.; Richens, D. T.; Muñoz-Páez, A.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8223–8233.
27. Sayers, D. E.; Stern, E. A.; Lyttle, F. W. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1204–1207.
28. Helm, L.; Merbach, A. E. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1923 – 1960.
29. Duvail, M.; Vitorge, P.; Spezia, R. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104501(1)–104501(13).
30. Villa, A.; Hess, B.; Saint-Martin, H. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7270 – 7281.
31. Hagberg, D.; Bednarz, E.; Edelstein, N. M.; Gagliardi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14136 – 14137.

32. Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. J. *Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4500–4504.
33. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. J. *Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3175–3184.
34. Martínez, J. M.; Torrico, F.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. J. *Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15851–15855.

Extensión a otros Actínidos: Ac^{3+} , Pu^{3+} y Lr^{3+}

6.1 Introducción

El estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los actínidos^{1,2} en disolución es de gran interés. Existen diversos estudios que avalan la existencia de una contracción actínida,^{3,4} equivalente a la ya conocida contracción lantánida, consistente en una disminución del número de hidratación y de la distancia M–O a lo largo de la serie.

Hasta ahora, nuestro trabajo se había centrado en el Cf^{3+} como elemento clave para poder explicar si se producía dicha contracción, debido a su posición en la segunda mitad de la serie y por ser el último del que se tenían datos experimentales en disolución acuosa.^{5,6} Con este fin se desarrolló una metodología consistente en los siguientes pasos:

- Obtención de potenciales de interacción flexibles y polarizables de este catión en disolución acuosa (usando como modelo de agua, MCDHO⁷).
- Utilización de dichos potenciales en simulaciones de Monte Carlo.
- Simulación de espectros EXAFS (y en su caso, comparación con el espectro experimental).

En este capítulo aplicaremos dicha metodología a otros tres cationes de la serie, Ac^{3+} , Pu^{3+} y Lr^{3+} , seleccionados de forma que junto con el Cf^{3+} cubran el rango completo de la serie actínida. De este modo, se dispondrá de un conjunto de datos cuánticos y estadísticos sobre los acuiones con las mismas

aproximaciones, de forma que los resultados sean comparables. La información que hay sobre estos iones es desigual y en ciertos casos, es escasa. En el caso del Pu^{3+} , por un lado, tenemos el espectro EXAFS experimental medido en la misma estación que el del Cf^{3+} y por otro lado, existen numerosos estudios publicados tanto experimentales⁸⁻¹³ como teóricos¹⁴, a fin de comparar los resultados y poner a prueba la nueva metodología del ión hidratado intercambiable más allá del caso del Cf^{3+} . En el caso de Ac^{3+} y Lr^{3+} , aunque no podamos comparar con datos experimentales, sus resultados nos ayudarán a confirmar o no la existencia de la contracción actínida debido a su posición en la serie, primer y último miembro respectivamente.

Actinio

El actinio es el primer miembro de la serie de los actínidos, aunque no tiene electrones 5f en su forma metálica, gaseosa o iónica. Su posición en la tabla periódica es análoga a la de su homólogo, lantano, en la serie de los lantánidos. La inclusión del actinio como el primer miembro de la serie de los actínidos,¹⁵ es paralela a la previamente aceptada inclusión del lantano como el primer miembro de la serie de los lantánidos¹⁶.

La abundancia natural del actinio es muy baja ya que esencialmente depende de la abundancia de su predecesor en la serie de decaimiento radiactivo. Con carácter general, la concentración de Ac^{3+} en agua es del orden de 10^{-5} M.

La química del actinio sigue de cerca a la del lantano. No hay diferencias cualitativas entre ellos; las únicas diferencias cuantitativas son aquellas atribuibles a la diferencia de sus radios iónicos (1.12\AA para el Ac^{3+} y 1.032\AA para el La^{3+} hexacoordinado).¹⁷ Debido a esta similitud, el lantano es un sustituto ideal del actinio en el desarrollo de los procedimientos de preparación o de análisis.

Plutonio

El plutonio es uno de los pocos elementos que exhiben cuatro estados de oxidación comunes: Pu (III), Pu (IV), Pu (V) y Pu (VI). Por otra parte, los complejos de plutonio en disolución acuosa pueden cambiar su estado de oxidación por reacciones de desproporción o de reprotonación, o a través de reacciones

radiolíticas. Debido a que se pueden formar e interactuar muchas especies de plutonio en disolución, la química del plutonio en disolución acuosa puede ser muy compleja.

Los acuaciones de plutonio son las especies de plutonio de referencia en disolución acuosa, ya que sólo existen moléculas de agua ligadas al ión plutonio central. Existen otras especies formadas por diferentes ligandos al reemplazar una o más moléculas de agua de la esfera de coordinación del ión, en particular los iones hidratados del $\text{PuO}_2^{2+/+}$ que juegan un papel relevante en los procesos de extracción selectiva de este elemento radiactivo del combustible de desecho nuclear, como es el PUREX.¹ La comprensión de los acuaciones en detalle, puede proporcionar el punto de partida para entender otros complejos de plutonio.

En nuestro caso, nos centraremos en los acuaciones de plutonio con estado de oxidación III, cuya fórmula general es $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$. Toda la información EXAFS⁸⁻¹³ está en razonable concordancia con la investigación DFT relativista,¹⁴ mostrando que la primera capa de solvatación del Pu^{3+} contiene entre ocho y diez moléculas de H_2O , con longitudes de enlace Pu–O, de 2.51–2.55 Å (ver Tabla 6.1).

Tabla 6.1: Distancias Pu–O (Å) y números de hidratación publicados en la literatura.

Refs.	d_{PuO}	NC
8	2.51	10 ± 1
9	2.48	9
11	2.51	9.9
12	2.51	9.2
13	2.49	8–9

Laurencio

El laurencio es el último miembro de la serie de los actínidos, cuyo estado de oxidación más estable en disolución acuosa es 3+.¹⁸

Debido a la corta vida media y los bajos rendimientos de producción de Lr, en muchos casos la información química disponible se ha obtenido a partir de experimentos químicos realizados con unos miles de átomos o incluso con sólo un átomo. Estos experimentos han sido necesariamente bastante simples en principio, destinados principalmente a hacer estudios comparativos con elementos de propiedades químicas conocidas. Sin embargo, todas las pruebas experimentales y teóricas apoyan la predicción original de una serie de los actínidos¹⁹ en la que se produce el relleno de la capa electrónica 5f, análoga a la serie de los lantánidos resultantes del relleno de electrones de la capa 4f, y en la que el elemento 103 es el último miembro de esta serie.¹⁸

6.2 Ajuste de los potenciales

Se ha seguido la Metodología B explicada en el Capítulo 4 a la hora de obtener las diferentes superficies de energía para los tres actínidos considerados. Igual que en el caso del californio, dependiendo del nivel de cálculo al que hemos obtenido las superficies de energía potencial tenemos un número total distinto de puntos a ajustar. Dichas energías se han ajustado a la forma funcional descrita por la ecuación 4.16.

En las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3 puede comprobarse la bondad de los potenciales ajustados, cuyos parámetros están recogidos en la Tabla 6.2.

Se ha calculado además la desviación estándar total para cada ajuste y la desviación estándar parcial dependiendo del valor de la energía: σ_1 y σ_2 corresponden a las desviaciones estándares calculadas para aquellos puntos cuya energía (en kcal/mol) se encuentra en los intervalos $E_{min} \leq E \leq (E_{min} + 60)$ y $(E_{min} + 60) \leq E \leq E_{max}$ respectivamente. Dichos valores se encuentran recogidos en la Tabla 6.3.

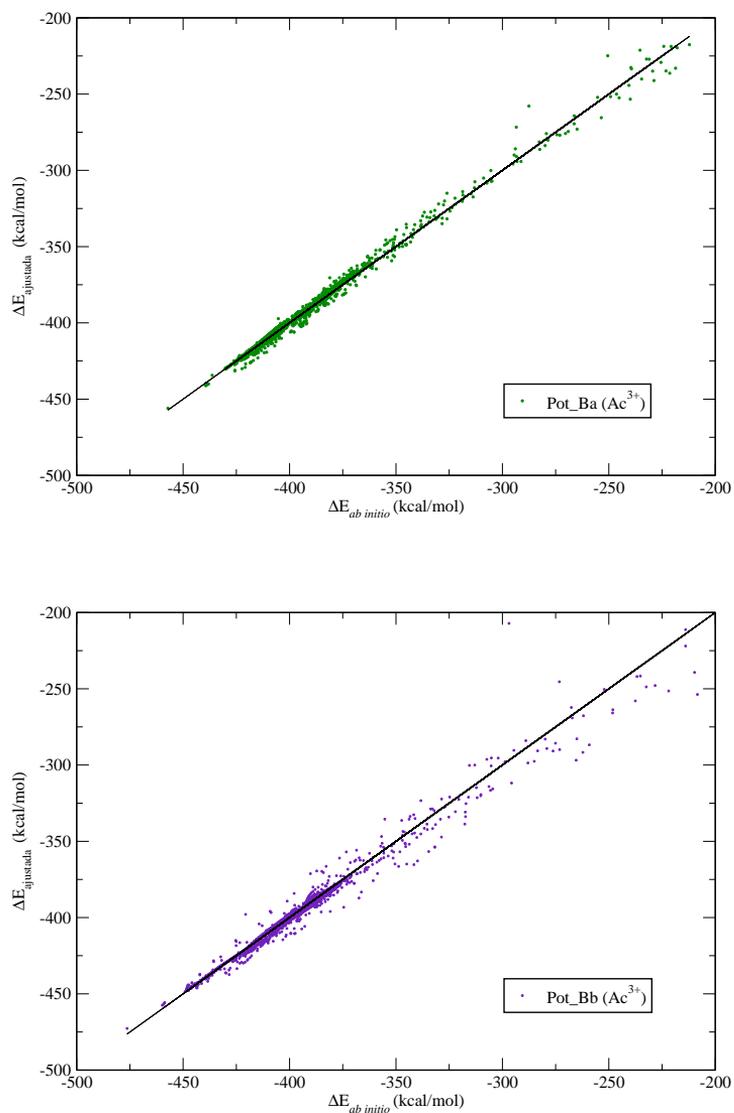


Figura 6.1: Representación de ΔE_{int} (*ab initio*) frente a ΔE_{int} (ajustada) para los ajustes realizados siguiendo la Metodología B para el Ac^{3+} .

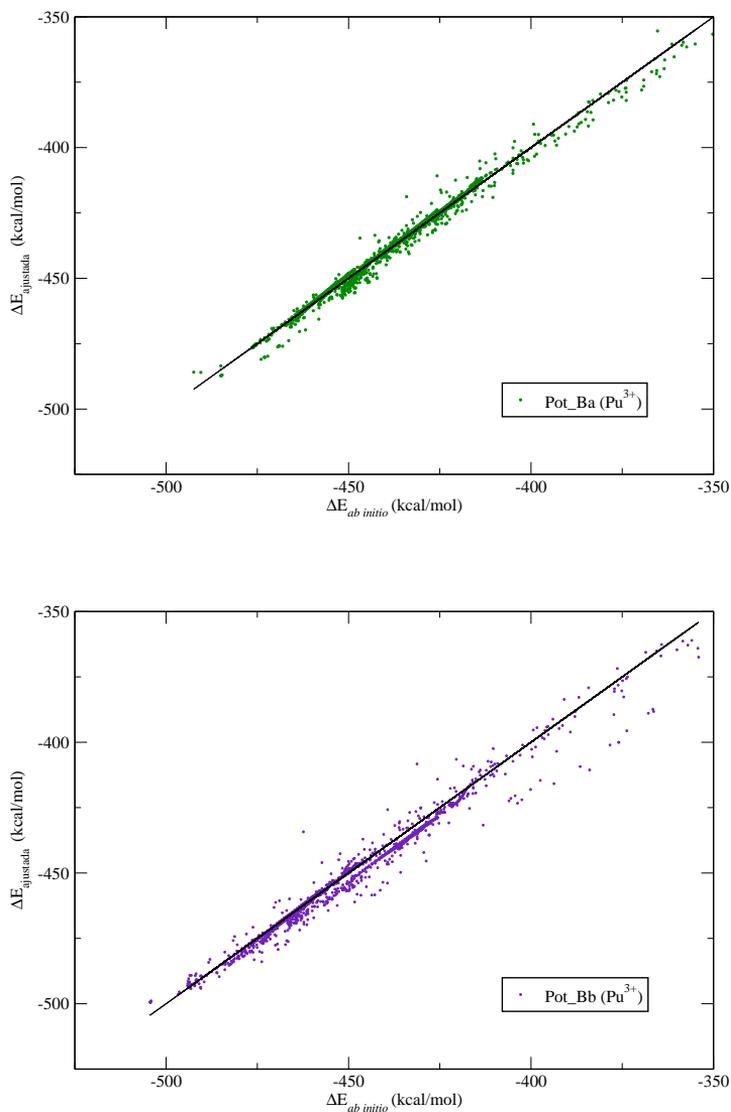


Figura 6.2: Representación de ΔE_{int} (*ab initio*) frente a ΔE_{int} (ajustada) para los ajustes realizados siguiendo la Metodología B para el Pu^{3+} .

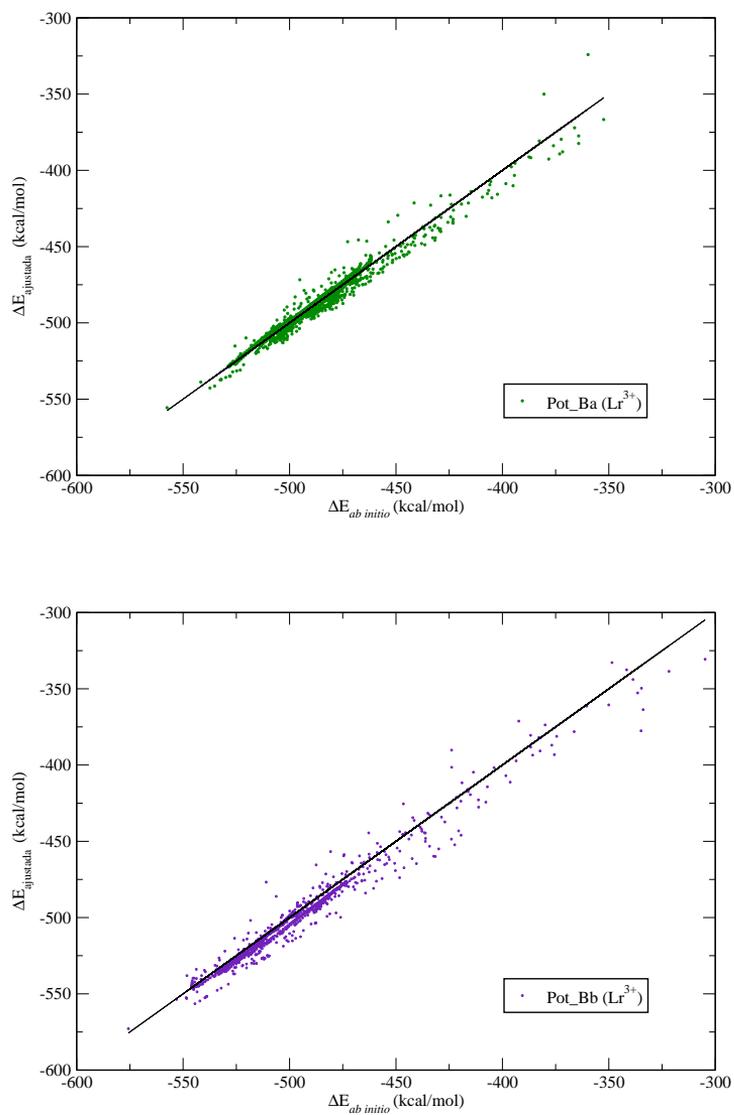


Figura 6.3: Representación de ΔE_{int} (*ab initio*) frente a ΔE_{int} (ajustada) para los ajustes realizados siguiendo la Metodología B para el Lr^{3+} .

Tabla 6.2: Conjunto de parámetros ajustados para los potenciales desarrollados.

	Ac^{3+}		Pu^{3+}		Lr^{3+}	
	Pot_Ba	Pot_Bb	Pot_Ba	Pot_Bb	Pot_Ba	Pot_Bb
k_M	1.712844	1.363377	1.020571	1.512011	0.993832	2.730025
λ'_M	0.292704	0.444108	0.550238	0.684903	0.602170	0.482229
A_{MO}	328.983209	221.126634	549.400722	118.469458	913.174845	46.137358
α_{MO}	1.951373	1.648674	2.137806	1.498449	2.376237	1.175785
B_{MO}	0.182997	-19.359719	0.069006	-23.529187	0.141519	-22.480247
β_{MO}	0.402498	1.240445	0.135777	1.206438	0.122806	1.034431
C_{MO}	0	0	0	0	0	0
γ_{MO}	0	0	0	0	0	0
D_{MO}	0	0	0	0	0	0
δ_{MO}	0	0	0	0	0	0
C_{MH}	12.181625	-56.249492	11.455659	17.731059	11.662449	33.255910
γ_{MH}	0.565244	4.201147	0.195744	2.761064	0.152273	2.742029
D_{MH}	-11.812755	0.001389	-11.478057	0.001092	-11.745474	0.001078
δ_{MH}	0.555489	0.368769	0.195236	0.985888	0.152050	1.406536

Todos los parámetros vienen dados en unidades atómicas.

Al analizar la Tabla 6.3, se observa que los valores de las desviaciones estándares totales son más bajos que en el caso del californio. Ello sustenta el buen ajuste de los potenciales desarrollados. Se comprueba, que se sigue la misma tendencia y σ_2 es algo más elevada que σ_{tot} debido al peor ajuste de aquellos puntos con energías menos atractivas. Dichos puntos son poco importantes durante la simulación, pero son necesarios para el ajuste y no pueden ser eliminados. Sin embargo, los valores de σ_1 (correspondientes a los puntos con menor energía), son muy inferiores.

6.3. Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones

Tabla 6.3: Desviación estándar total y parcial (en kcal/mol) para cada uno de los ajustes y número de puntos implicados en la obtención de cada una de ellas.

	Ac ³⁺		Pu ³⁺		Lr ³⁺	
	Pot_Ba	Pot_Bb	Pot_Ba	Pot_Bb	Pot_Ba	Pot_Bb
n_{tot}	1749	1720	1651	1690	1657	1744
σ_{tot}	2.02	4.16	1.78	3.08	2.91	4.44
n_1	808	758	1014	1144	789	730
σ_1	1.20	2.29	1.25	2.49	1.75	3.27
n_2	941	962	637	546	868	1014
σ_2	3.29	6.96	3.20	4.65	4.81	6.57

6.3 Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones

Igual que para el californio, se han realizado minimizaciones de los agregados con diferente número de moléculas de agua tanto en primera como en segunda capa. Partiendo de la geometría del mínimo cuántico (optimizado a nivel BP86 y MP2), se han optimizado las diferentes geometrías haciendo uso de los nuevos potenciales. Para las minimizaciones numéricas se ha utilizado el programa MCHANG²⁰, desarrollado por el grupo de Cuernavaca.

6.3.1 Análisis estructural

Se ha llevado a cabo el análisis de las distancias M–O_I y M–O_{II} para los mínimos obtenidos y se han comparado los resultados obtenidos cuántica y clásicamente. Dichos valores están recogidos en las Tablas 6.4, 6.5 y 6.6.

Para el Actinio, con ambos potenciales, conforme vamos aumentando el número de moléculas de agua de primera capa, aumenta el buen acuerdo de los resultados obtenidos, debido a que son dichas estructuras las que se han tenido en cuenta en el ajuste y son representativas de la simulación. Incluso cuando se consideran los hidratos con la segunda capa de solvatación, parcial o completa, la reproducibilidad de las distancias es muy buena.

Tabla 6.4: Geometrías de los hidratos optimizados cuánticamente y clásicamente haciendo uso de los nuevos potenciales.

	Distancia promedio (Å)											
	BP86		Pot.Ba		MP2		Pot.Bb					
	Ac-O _I	Ac-O _{II}	Ac-O _I	Ac-O _{II}	Ac-O _I	Ac-O _{II}	Ac-O _I	Ac-O _{II}	Ac-O _I	Ac-O _{II}	Ac-O _I	Ac-O _{II}
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	2.450	-	2.420	-	2.470	-	2.481	-	2.481	-	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	2.488	-	2.472	-	2.502	-	2.529	-	2.529	-	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	2.557	-	2.552	-	2.566	-	2.608	-	2.608	-	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.635	-	2.606	-	2.633	-	2.652	-	2.652	-	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	2.661	-	2.645	-	2.656	-	2.683	-	2.683	-	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.654	4.397	2.639	4.341	2.648	4.409	2.676	4.400	2.676	4.400	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	2.691	-	2.679	-	2.680	-	2.708	-	2.708	-	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.604	4.368	2.586	4.307	2.604	4.384	2.633	4.350	2.633	4.350	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.646	4.432	2.633	4.409	2.642	4.445	2.671	4.456	2.671	4.456	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.686	4.468	2.676	4.441	2.677	4.483	2.705	4.489	2.705	4.489	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	2.722	-	2.704	-	2.707	-	2.732	-	2.732	-	-	-
	2.724	-	2.751	-	2.711	-	2.755	-	2.755	-	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.719	4.523	2.718	4.537	2.705	4.531	2.736	4.560	2.736	4.560	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2.561	4.268	2.557	4.161	2.560	4.286	2.599	4.209	2.599	4.209	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2.668	4.786	2.650	4.742	2.651	4.806	2.681	4.801	2.681	4.801	-	-
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2.673	4.964	2.666	4.813	2.648	4.836	2.684	4.889	2.684	4.889	-	-
	2.754	-	2.718	-	2.713	-	2.753	-	2.753	-	-	-

6.3. Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones

Tabla 6.5: Geometrías de los hidratos optimizados cuánticamente y clásicamente haciendo uso de los nuevos potenciales.

	Distancia promedio (Å)											
	BP86			Pot_Ba			MP2			Pot_Bb		
	Pu-O _I	Pu-O _{II}	Pu-O _I	Pu-O _{II}	Pu-O _I	Pu-O _{II}	Pu-O _I	Pu-O _{II}	Pu-O _I	Pu-O _{II}	Pu-O _I	Pu-O _{II}
[Pu(H ₂ O)] ³⁺	2.309	-	2.237	-	2.331	-	2.303	-	2.303	-	-	-
[Pu(H ₂ O) ₂] ³⁺	2.348	-	2.292	-	2.365	-	2.365	-	2.365	-	-	-
[Pu(H ₂ O) ₄] ³⁺	2.421	-	2.438	-	2.432	-	2.462	-	2.462	-	-	-
[Pu(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.502	-	2.489	-	2.500	-	2.515	-	2.515	-	-	-
[Pu(H ₂ O) ₇] ³⁺	2.533	-	2.528	-	2.528	-	2.555	-	2.555	-	-	-
[Pu(H ₂ O) ₇] ³⁺ ·H ₂ O	2.526	4.283	2.524	4.258	2.521	4.293	2.548	4.265	2.548	4.265	-	-
[Pu(H ₂ O) ₈] ³⁺	2.565	-	2.562	-	2.554	-	2.588	-	2.588	-	-	-
[Pu(H ₂ O) ₆] ³⁺ ·3H ₂ O	2.476	4.237	2.474	4.215	2.476	4.252	2.498	4.214	2.498	4.214	-	-
[Pu(H ₂ O) ₇] ³⁺ ·2H ₂ O	2.519	4.324	2.520	4.331	2.514	4.337	2.544	4.339	2.544	4.339	-	-
[Pu(H ₂ O) ₈] ³⁺ ·H ₂ O	2.562	4.360	2.561	4.353	2.551	4.372	2.585	4.379	2.585	4.379	-	-
[Pu(H ₂ O) ₉] ³⁺	2.602	-	2.584	-	2.583	-	2.612	-	2.612	-	-	-
	2.607	-	2.655	-	2.600	-	2.660	-	2.660	-	-	-
[Pu(H ₂ O) ₉] ³⁺ ·H ₂ O	2.600	4.427	2.606	4.433	2.585	4.438	2.625	4.462	2.625	4.462	-	-
[Pu(H ₂ O) ₆] ³⁺ ·12H ₂ O	2.441	4.201	2.448	4.190	2.439	4.231	2.465	4.172	2.465	4.172	-	-
[Pu(H ₂ O) ₈] ³⁺ ·16H ₂ O	2.552	4.715	2.545	4.709	2.531	4.711	2.564	4.721	2.564	4.721	-	-
[Pu(H ₂ O) ₉] ³⁺ ·18H ₂ O	2.543	4.872	2.560	4.773	2.528	4.765	2.564	4.818	2.564	4.818	-	-
	2.677	-	2.619	-	2.613	-	2.665	-	2.665	-	-	-

Tabla 6.6: Geometrías de los hidratos optimizados cuánticamente y clásicamente haciendo uso de los nuevos potenciales.

	Distancia promedio (Å)											
	BP86		Pot_Ba		MP2		Pot_Bb					
	Lr-O _I	Lr-O _{II}	Lr-O _I	Lr-O _{II}	Lr-O _I	Lr-O _{II}	Lr-O _I	Lr-O _{II}				
$[Lr(H_2O)]^{3+}$	2.166	-	2.067	-	2.187	-	2.043	-				
$[Lr(H_2O)_2]^{3+}$	2.202	-	2.130	-	2.220	-	2.147	-				
$[Lr(H_2O)_4]^{3+}$	2.276	-	2.274	-	2.286	-	2.259	-				
$[Lr(H_2O)_6]^{3+}$	2.355	-	2.356	-	2.350	-	2.348	-				
$[Lr(H_2O)_7]^{3+}$	2.396	-	2.401	-	2.388	-	2.413	-				
$[Lr(H_2O)_7]^{3+} \cdot H_2O$	2.390	4.169	2.400	4.095	2.382	4.180	2.407	4.087				
$[Lr(H_2O)_8]^{3+}$	2.433	-	2.442	-	2.420	-	2.463	-				
$[Lr(H_2O)_6]^{3+} \cdot 3H_2O$	2.334	4.100	2.347	4.073	2.331	4.105	2.328	4.041				
$[Lr(H_2O)_7]^{3+} \cdot 2H_2O$	2.383	4.218	2.399	4.138	2.376	4.233	2.402	4.194				
$[Lr(H_2O)_8]^{3+} \cdot H_2O$	2.431	4.250	2.444	4.183	2.419	4.263	2.460	4.231				
$[Lr(H_2O)_9]^{3+}$	2.469	-	-*	-	2.448	-	-*	-				
	2.504				2.499							
$[Lr(H_2O)_9]^{3+} \cdot H_2O$	2.479	4.336	-**	-	2.462	4.351	-**	-				
$[Lr(H_2O)_6]^{3+} \cdot 12H_2O$	2.306	4.135	2.333	4.102	2.301	4.165	2.294	4.099				
$[Lr(H_2O)_8]^{3+} \cdot 16H_2O$	2.427	4.642	2.427	4.566	2.400	4.608	2.435	4.606				
$[Lr(H_2O)_9]^{3+} \cdot 18H_2O$	-***	-	-***	-	2.396	4.701	2.383	4.774				
					2.530		2.752	-				

* se llega a $[Lr(H_2O)_8]^{3+} \cdot H_2O$; ** se llega a $[Lr(H_2O)_8]^{3+} \cdot 2H_2O$; *** se llega a $[Lr(H_2O)_9]^{3+} \cdot 12H_2O \cdot 6H_2O$

6.3. Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones

Para el Plutonio, ocurre lo mismo y ambos potenciales reproducen los mínimos cuánticos.

Para el Laurencio la cosa es ligeramente diferente. En general, las estructuras cuánticas y clásicas coinciden, salvo los mínimos de $[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ y el $[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$, que con ambos potenciales se llega a las estructuras más estables de $[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Por otro lado, cuánticamente, a nivel BP86, la estructura de $[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ evoluciona a una más estable $[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (estando éstas seis moléculas de agua en tercera capa de solvatación), y ello se reproduce con el potencial Pot.Ba. Por tanto, se llega a un buen acuerdo general entre las estructuras cuánticas y clásicas, lo que avala el buen comportamiento de los potenciales desarrollados.

6.3.2 Análisis energético

Por último, se ha realizado un análisis de la energía de interacción de cada uno de los hidratos considerados. Dichos valores están recogidos en las Tablas 6.8 a 6.16 de la información suplementaria, y en ellas se ha comparado la energía de interacción de los mínimos cuánticos con la energía de interacción obtenida

- de un cálculo puntual de la geometría de los mínimos cuánticos, utilizando los potenciales desarrollados (Tablas 6.8, 6.11 y 6.14).
- de una minimización numérica, utilizando los potenciales desarrollados (Tablas 6.9, 6.12 y 6.15).
- de un cálculo puntual cuántico de la geometría de los mínimos clásicos (Tablas 6.10, 6.13 y 6.16).

En las Figuras 6.4, 6.5 y 6.6 hemos representado la energía de interacción de los mínimos cuánticos dividida por el número de moléculas de agua y la energía de interacción obtenida de una minimización numérica, utilizando los potenciales desarrollados dividida por el número de moléculas de agua, frente al número de moléculas de agua.

En el caso del actinio, la energía clásica obtenida con el Pot.Ba está ligeramente por encima de la energía cuántica BP86; mientras que la energía clásica obtenida con el Pot.Bb está ligeramente por debajo de la energía cuántica MP2.

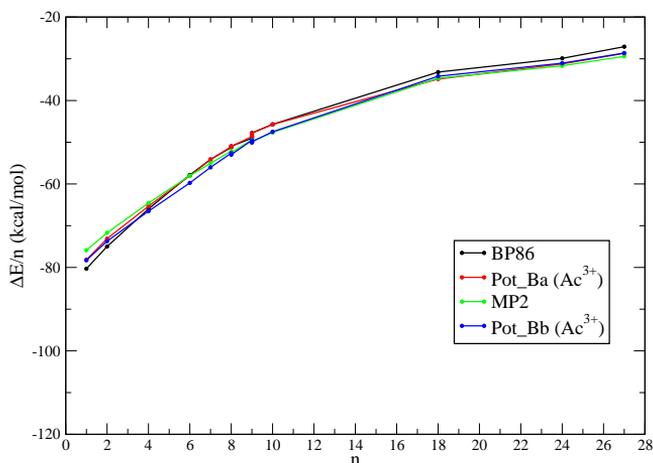


Figura 6.4: Representación de la energía de interacción de cada mínimo (Tabla 6.9) dividida por el número de moléculas de agua existentes en el agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua.

Sin embargo, en ambos casos se cumple que conforme aumentamos el número de moléculas de agua incluidas en el agregado, el acuerdo es mejor, siendo especialmente notable para el $[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ y el $[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. Incluso en los casos en los que se tienen diferentes agregados de igual número de moléculas de agua total (9, 8+1, 7+2 y 6+3 o 8 y 7+1), el orden de estabilidad de las especies, es reproducido por los potenciales.

En el caso del plutonio, ocurre algo similar a lo que ocurre con el actinio, la energía clásica obtenida con el Pot_Ba está ligeramente por encima de la energía cuántica BP86, mientras que la energía clásica obtenida con el Pot_Bb está ligeramente por debajo de la energía cuántica MP2. También en ambos casos se cumple que el acuerdo entre las energías cuánticas y clásicas es especialmente notable para los agregados de ocho y de nueve, en los que se cumple incluso el orden de estabilidad de las especies.

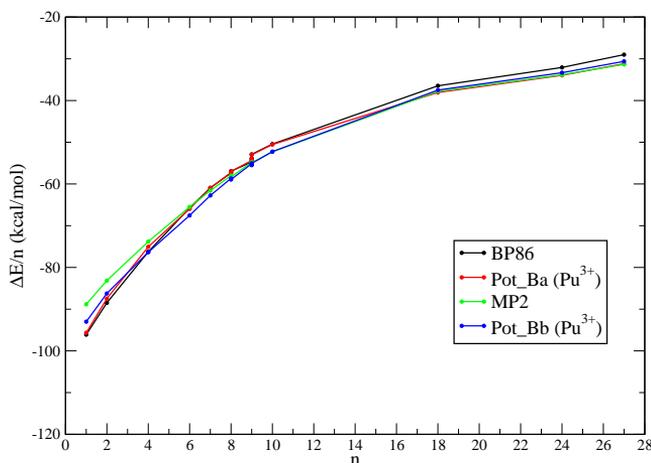


Figura 6.5: Representación de la energía de interacción de cada mínimo (Tabla 6.12) dividida por el número de moléculas de agua existentes en el agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua.

En el caso del laurencio, se predice el mismo comportamiento que para actinio y plutonio. La energía clásica obtenida con el Pot_Ba está ligeramente por encima de la energía cuántica BP86, mientras que la energía clásica obtenida con el Pot_Bb está ligeramente por debajo de la energía cuántica MP2. Sin embargo en este caso no se cumple tan bien la reproducibilidad del orden de estabilidad de las especies, aunque sigue cumpliéndose el buen acuerdo de los resultados cuánticos y clásicos.

6.4 Simulaciones de Monte Carlo

Se han calculado las FDRs M-O y M-H (siendo M = Ac, Pu, Lr), así como los números de integración para cada simulación y los resultados se discutirán a continuación.

Se realizó una etapa de producción de unas 4×10^9 configuraciones por cada simulación. Se extrajo la FDR M-O y la M-H, lo cual se representa en las

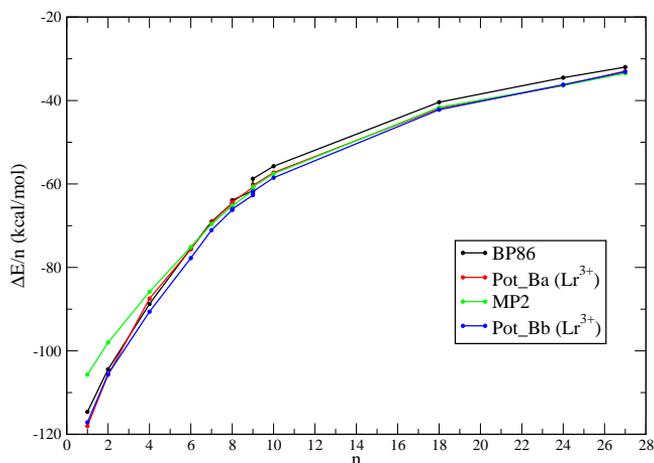


Figura 6.6: Representación de la energía de interacción de cada mínimo (Tabla 6.15) dividida por el número de moléculas de agua existentes en el agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua.

Figuras 6.7, 6.8 y 6.9. También se obtuvieron el número de coordinación y las distancias M–O y M–H correspondientes a los máximos de las FDR y todo ello se recoge en la Tabla 6.7.

Para el actinio, tanto en la simulación de MC en la que se ha utilizado el potencial Ac-OH_2 derivado de la superficie de energía potencial BP86 (Pot.Ba) como en la que se ha usado el potencial Ac-OH_2 derivado de la superficie de energía potencial MP2 (Pot.Bb), se obtiene un número de coordinación próximo a 9 (8.7 y 9.3 respectivamente). Los máximos de la FDR correspondientes a los Pot.Ba y Pot.Bb se encuentran a 2.65 y 2.72 Å respectivamente. La segunda esfera de coordinación está formada por 22 (simulación Pot.Ba) y 21 (simulación Pot.Bb) moléculas de agua centradas a 4.69 y 4.86 Å, respectivamente.

Para el plutonio, la simulación de MC en la que se ha utilizado el potencial Pu-OH_2 derivado de la superficie de energía potencial BP86 (Pot.Ba) conduce a un número de coordinación para la primera capa de hidratación próximo a 8 (8.2), y el primer máximo de la FDR Pu–O aparece a 2.52 Å, mientras que la

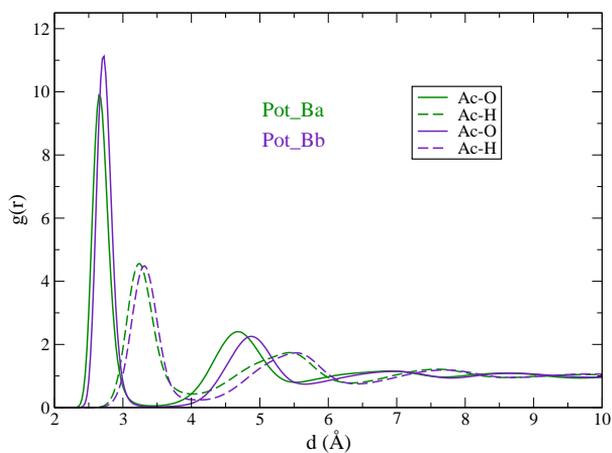


Figura 6.7: Función de distribución radial Ac-O y Ac-H obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales desarrollados.

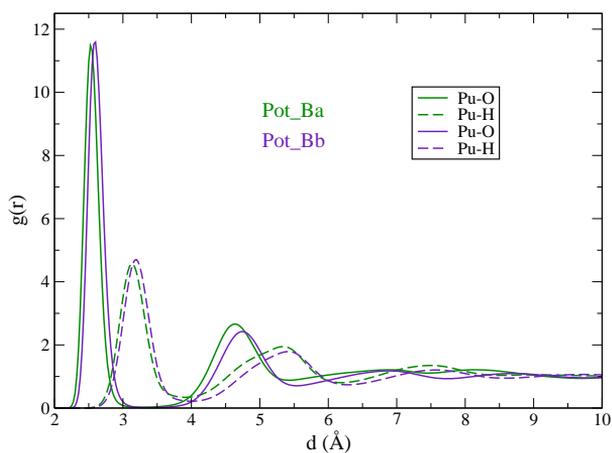


Figura 6.8: Función de distribución radial Pu-O y Pu-H obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales desarrollados.

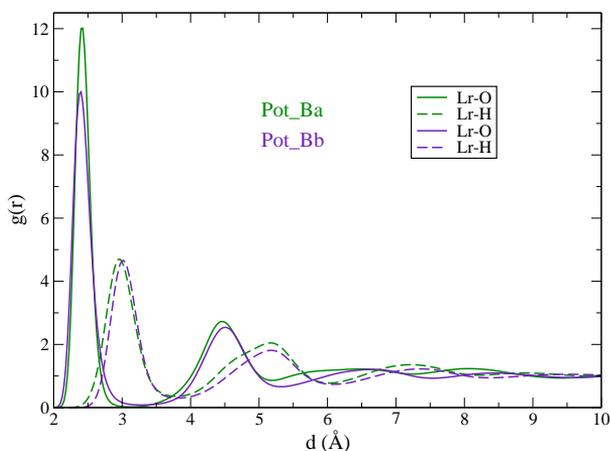


Figura 6.9: Función de distribución radial Lr–O y Lr–H obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales desarrollados.

simulación de MC en la que se ha utilizado el potencial Pu–OH₂ derivado de la superficie de energía potencial MP2 (Pot.Bb) conduce a un número de coordinación para la primera capa de hidratación de 9, y el primer máximo de la FDR Pu–O aparece a 2.60 Å. La segunda esfera de coordinación está formada por 21 (simulación Pot.Ba) y 20 (simulación Pot.Bb) moléculas de agua centradas a 4.64 y 4.74 Å, respectivamente. Tanto la información EXAFS^{8–13} como algún estudio DFT relativista¹⁴ previo, muestran que la primera capa de solvatación del Pu³⁺ contiene entre ocho y nueve moléculas de H₂O, con longitudes de enlace Pu–O, de 2.51–2.55 Å. Lo cual, haría decantarnos posiblemente por el potencial Pot.Ba. Posteriormente se recurrirá a la comparación y análisis de los espectros EXAFS experimentales y teóricos para profundizar en este dilema.

Finalmente, para el laurencio, tanto en la simulación de MC en la que se ha utilizado el potencial Lr–OH₂ derivado de la superficie de energía potencial BP86 (Pot.Ba) como en la que se ha usado el potencial Lr–OH₂ derivado de la superficie de energía potencial MP2 (Pot.Bb), se obtiene un número de coordinación próximo a 8 (8.0 y 8.1 respectivamente). Los máximos de la FDR correspondientes a los Pot.Ba y Pot.Bb se encuentran a 2.43 y 2.40 Å respectivamente. La segunda esfera de coordinación está formada por 19

Tabla 6.7: Distancias M–O y M–H (Å) y números de coordinación extraídas de la Función de Distribución Radial (FDR) obtenida en las simulaciones de MC usando los potenciales desarrollados.

Potencial	Sistema	R_1	n_1	R_2	n_2
Pot_Ba	Ac–O	2.65	8.7	4.69	21.7
	Ac–H	3.25	21.2	5.43	59.8
Pot_Bb	Ac–O	2.72	9.3	4.86	20.9
	Ac–H	3.32	20.3	5.51	57.8

Potencial	Sistema	R_1	n_1	R_2	n_2
Pot_Ba	Pu–O	2.52	8.2	4.64	21.4
	Pu–H	3.12	19.0	5.34	59.7
Pot_Bb	Pu–O	2.60	9.0	4.74	20.0
	Pu–H	3.20	19.6	5.41	55.4

Potencial	Sistema	R_1	n_1	R_2	n_2
Pot_Ba	Lr–O	2.43	8.0	4.46	19.3
	Lr–H	2.95	19.4	5.16	57.7
Pot_Bb	Lr–O	2.40	8.1	4.51	18.6
	Lr–H	3.02	18.0	5.16	51.3

moléculas de agua centradas a 4.46 (simulación Pot_Ba) y 4.51 (simulación Pot_Bb) Å.

6.5 Simulaciones de espectros EXAFS

Como en el caso del californio, se ha procedido a realizar la simulación de los espectros EXAFS en el umbral L_{III} de las disoluciones acuosas del Ac^{3+} y Pu^{3+} . Para el caso del Lr^{3+} , el cálculo de los espectros EXAFS no ha sido posible al no estar disponibles los datos básicos cuánticos de este elemento en el código FEFF.

Como se indicó en la introducción, la extremadamente baja concentración con la que pueden obtenerse las disoluciones de Ac^{3+} ha impedido disponer de los espectros de absorción de este catión actínido, no siendo así para el Pu^{3+} , para el que sí se dispone de ellos. En concreto, esta muestra fue medida por el Dr. den Auwer y su grupo en la estación BM20 del ESRF durante el mismo período de medidas en el que se realizó la del californio presentada en el capítulo anterior. La muestra era una disolución acuosa de perclorato de Pu(III) en medio ácido proporcionado por un exceso de ácido perclórico. La Figura 6.10 muestra la comparación del espectro experimental y los espectros simulados a partir de las trayectorias empleando los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb. Aunque el acuerdo no es tan bueno como en el caso del Californio, el Pot_Ba es el que muestra una mejor concordancia con el experimental, tanto en la intensidad como en la frecuencia. Esto sugiere una distancia promedio Pu-O ligeramente menor a 2.56 Å y un número de coordinación promedio del orden de 8.2. Este resultado indica que con referencia al Californio el valor de distancia es claramente mayor y el número de coordinación también es ligeramente mayor.

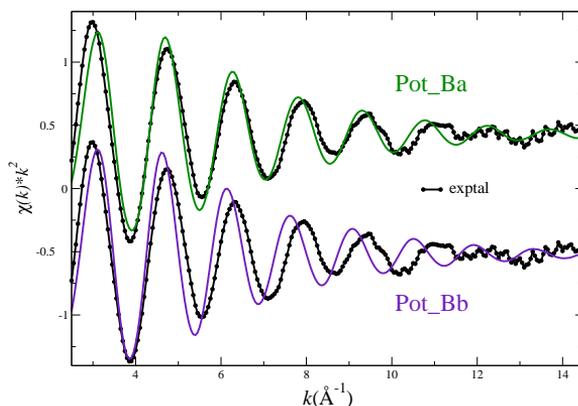


Figura 6.10: Espectros EXAFS en el umbral L_{III} del Pu, de una disolución acuosa de Pu^{3+} , experimental, y simulados a partir de las trayectorias obtenidas con los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb

Hay que tener en cuenta que en el caso de las simulaciones de plutonio en disolución acuosa, la simulación derivada de la superficie MP2 (Bb) predice un número de coordinación casi una unidad mayor, que el que deriva de la superficie BP86 (Ba). De ese modo, una posible forma de establecer el efecto que tiene un cambio de una unidad en el número de coordinación para una misma distancia puede conseguirse mediante la aplicación de un desplazamiento constante de las distancias de primera capa Pu–O de modo que solidariamente la estructura de hidratación ligada a cada una de estas moléculas se desplace con ella. De este modo, en la Figura 6.11 se muestra la comparación entre los cuatro espectros EXAFS producidos. Se ve claramente como éstos se agrupan por distancias, de forma que los que tienen la distancia promedio más larga (Pot_Bb y Pot_Ba-expandido) muestran una frecuencia mayor que los que tienen la distancia promedio más corta (Pot_Ba y Pot_Bb-contraído). Los cambios en la intensidad se aprecian a bajos valores de k , hasta 8 \AA^{-1} aproximadamente, y en todos los casos se observa una mayor intensidad del orden del 5% para los espectros de las simulaciones con mayor número de coordinación, es decir, las que tienen origen en el Pot_Bb.

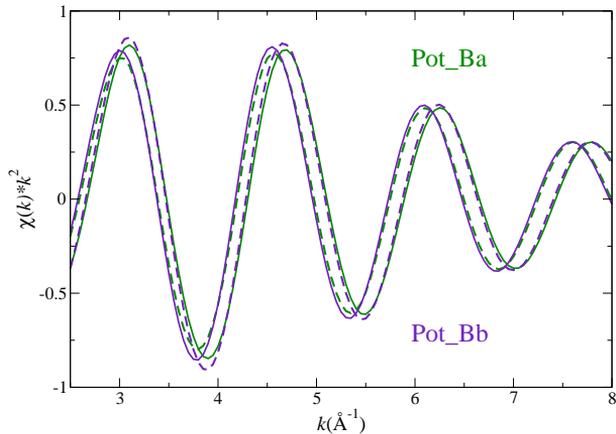


Figura 6.11: Espectros EXAFS en el umbral L_{III} del Pu simulados a partir de las trayectorias obtenidas con los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb y las corregidas en la distancia Pu–O_I: Pot_Ba con $\Delta R = +0.058 \text{ \AA}$, Pot_Bb con $\Delta R = -0.058 \text{ \AA}$.

Este ejercicio de modelización no puede tomarse con todo el carácter cuan-

titativo que sería deseable ya que un factor adicional también influye en el carácter diferencial: el desorden intrínseco de cada una de las simulaciones. Ya se ha visto en el análisis de espectros anteriores como la intensidad de la señal también se afectaba por unos factores de Debye-Waller distintos entre los que surgen de las simulaciones de tipo “a” (BP86) y tipo “b” (MP2). En cualquier caso, parece quedar claro la enorme dificultad de distinguir una unidad en el número de hidratación basándose exclusivamente en datos absolutos. Esta fue una de las razones principales por las que se consideró de gran interés analizar la cuestión de la contracción actínida de los acuoiones en términos relativos, trabajando al mismo nivel sobre diferentes cationes. Así en la Figura 6.12 se muestran los espectros EXAFS para los tres cationes actínidos ajustando los desplazamientos del nivel de Fermi para que los máximos de la primera oscilación de los tres espectros coincidan. Claramente se observa como la frecuencia mayor corresponde al Ac^{3+} , mientras que la de menor frecuencia corresponde al Cf^{3+} , es decir, la distancia An-O_I disminuye cuando avanzamos a lo largo de la serie.

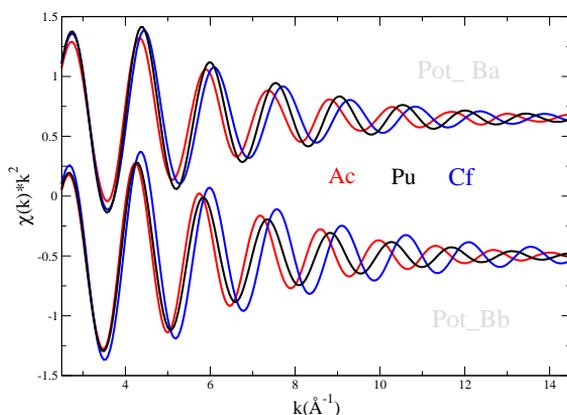


Figura 6.12: Espectros EXAFS del Ac^{3+} , Pu^{3+} y Cf^{3+} simulados a partir de las trayectorias obtenidas con los potenciales Pot_Ba y Pot_Bb.

En la Figura 6.13 se muestra la comparación entre los espectros experimentales de las disoluciones acuosas de Cf^{3+} y Pu^{3+} . Es conveniente señalar que estos espectros se registraron en la misma estación BM20 del ESRF utilizando

las mismas referencias, por lo que cabe esperar que las diferencias sean esencialmente debidas a los factores estructurales y espectroscópicos intrínsecos. De nuevo es evidente la mayor frecuencia del espectro del Pu^{3+} tal y como se observa en la Figura 6.12 de los espectros simulados, por lo que de acuerdo a los datos estructurales derivados de las simulaciones que los generan puede estimarse el cambio en la distancia de primera capa para los acuoiones en $\pm 0.06 \text{ \AA}$.

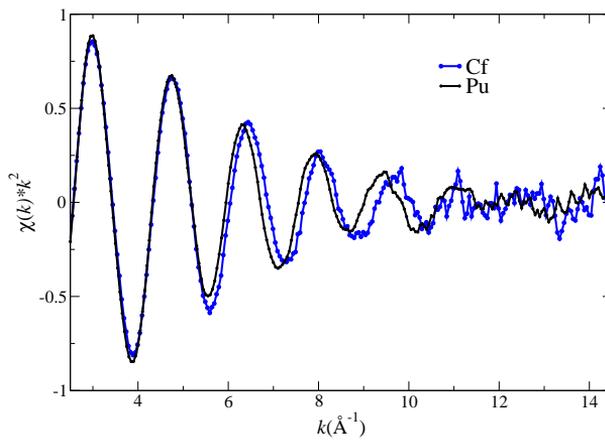


Figura 6.13: Espectros EXAFS experimental en el umbral L_{III} del Pu, de una disolución acuosa de Pu^{3+} y en el umbral L_{III} del Cf, de una disolución acuosa de Cf^{3+} .

6.6 Conclusiones

La aplicación sistemática del método de Ion Hidratado intercambiable (Pot.B*) a otros cationes trivalentes actínidos ha mostrado la robustez del procedimiento. Esto abre la puerta a la extensión del método sobre otros muchos cationes en disolución con esferas de coordinación lábiles, sin particulares dificultades.

La secuencia de los primeros máximos en la FDR An-O de las simulaciones realizadas utilizando bien el potencial generado a partir de las superficies BP86

(Pot.Ba) o MP2 (Pot.Bb) muestran un descenso en la distancia An-O_I:

	Ac	Pu	Cf	Lr
Pot_Ba	2.65 Å	2.52 Å	2.44 Å	2.43 Å
Pot_Bb	2.72 Å	2.60 Å	2.48 Å	2.40 Å

así como en el número de coordinación:

	Ac	Pu	Cf	Lr
Pot_Ba	8.7	8.2	8.1	8.1
Pot_Bb	9.3	9.0	8.1	8.0

En consecuencia los resultados teóricos en su conjunto confirman la contracción actínida a lo largo de la serie.

La simulación de los espectros EXAFS para el Pu^{3+} y su comparación con el espectro experimental apuntan, como en el caso del Cf^{3+} , a un mejor acuerdo del espectro simulado utilizando la trayectoria estocástica que emplea el Pot_Ba. Aún más, de la comparación teorica-experimental se apunta a que la distancia Pu-O correspondiente al máximo de la FDR o el valor promedio para la primera esfera de hidratación está ligeramente sobreestimado en 0.02–0.03 Å. El efecto del cambio en una unidad en el número de coordinación tiene un pequeño impacto sobre el espectro EXAFS que solo afecta a la región de bajo k , en 2.5–8.0 Å⁻¹. Este hecho hace muy difícil la distinción entre los números de coordinación 8 y 9 en la serie, exclusivamente sobre la base del análisis de los datos experimentales.

La comparación simultanea de los espectros EXAFS experimentales y simulados para Pu^{3+} y Cf^{3+} permite concluir que la distancia Pu-O_I es mayor que la Cf-O_I. Por otro lado la similitud en las intensidades de las señales teóricas y experimentales corroboran la bondad de la descripción de las fluctuaciones estructurales dadas en las simulaciones de MC y sus números de integración. Esto unido a la información teórica para Ac^{3+} y Lr^{3+} , sostienen el descenso del número de hidratación en la serie.

El conjunto de datos expuestos en este capítulo junto con los vistos en el anterior para el Cf^{3+} permiten confirmar la contracción en distancia y número de coordinación en la serie de los acuoiones de los actínidos trivalentes.

6.7 Bibliografía

1. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3^a ed.; Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds.; Springer, 2008.
2. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Wiley, 2006.
3. David, F. H.; Fourest, B. *New. J. Chem.* **1997**, *21*, 167–176.
4. Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7128–7133.
5. Revel, R.; Auwer, C. D.; Madic, C.; David, F.; Fourest, B.; Hubert, S.; Dui, J. F. L.; Morss, L. R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4139–4141.
6. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; Auwer, C. D.; Naour, C. L.; Guillaumont, D.; Simoni, E.; Pappalardo, R. R.; Marcos, E. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3811–3815.
7. Saint-Martin, H.; Hernandez-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.
8. Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Shuh, D. K.; Edelstein, N. M.; Reich, T. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4676–4683.
9. Ankudinov, A. L.; Conradson, S. D.; de Leon, J. M.; Rehr, J. J. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 7518–7525.
10. Conradson, S. D.; Al Mahamid, I.; Clark, D. L.; Hess, N. J.; Hudson, E. A.; Neu, M. P.; Palmer, P. D.; Runde, W. H.; Tait, C. D. *Polyhedron* **1998**, *17*, 599–602.
11. David, F.; Fourest, B.; Hubert, S.; Le Du, J. F.; Revel, R.; Den Auwer, C.; Madic, C.; Morss, L. R.; Ionova, G.; Mikhalko, V.; Vokhmin, V.; Nikonov, M.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M. *Aquo Ions of Some Trivalent Actinides: EXAFS data and Thermodynamic Consequences*; Speciation, Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Nuclear Energy Agency: Organisation for Economic Co-Operation and Development: Grenoble, 1998; pp 95–100.
12. Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Shuh, D. K.; Edelstein, N. M.; Craig, I. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 595–601.

13. Conradson, S. D.; Clark, D. L.; Neu, M. P.; Runde, W.; Tait, C. D. *Characterizing the plutonium aquo ions by XAFS spectroscopy*; Los Alamos Science, 2000; Vol. 2, pp 418–421.
14. Blaudeau, J. P.; Zygmunt, S. A.; Curtiss, L. A.; Reed, D. T.; Bursten, B. E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310, 347–354.
15. Seaborg, G. T. En *Handbook on the Chemistry and Physics of the Rare Earths*; Gschneidner, K. A., Eyring, L., Choppin, G. R., Lander, G., Eds.; 1994; Vol. 18, Capítulo 118 (Origin of the Actinide Concept), pp 1–27.
16. Moeller, T. *The Chemistry of the Lanthanides*; 1963.
17. Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751–767.
18. *The Transuranium Elements: Research Papers*; Seaborg, G. T., Katz, J. J., Manning, W. M., Eds.; Natl. Nucl. En. Ser. Div. IV, 14B, McGraw-Hill: Nueva York, 1949.
19. Seaborg, G. T. *Chem. Eng. News* **1945**, 23, 21903, (Conferencia impartida por G. T. Seaborg en “Chicago Section of American Chemical Society” el 16 de noviembre de 1945).
20. MCHANG. Código disponible por petición a jorge@fis.unam.mx.

6.8 Información suplementaria

Los resultados energéticos obtenidos para los distintos hidratos considerados para los tres cationes se recogen en las Tablas 6.8 a 6.16. Se ha comparado la energía de interacción correspondiente a:

- Una optimización cuántica (nivel BP86 y MP2).
- Un cálculo puntual de la energía haciendo uso de los potenciales de interacción ajustados, para las geometrías optimizadas cuánticamente.
- Una optimización clásica empleando los nuevos potenciales de interacción desarrollados.
- Un cálculo cuántico puntual para las geometrías optimizadas clásicamente.

Tabla 6.8: Comparación de la energía de los mínimos cuánticos y la energía obtenida mediante un cálculo puntual haciendo uso de los nuevos potenciales, para la geometría de los hidratos optimizados a nivel cuántico.

	ΔE (kcal/mol)				
	Geometría BP86		Geometría MP2		
	Opt. BP86	c.p. Pot. Ba	Opt. MP2	c.p. Pot. Bb	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-80.31	-77.89	-75.88	-77.72	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-149.98	-145.63	-143.43	-146.26	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-263.90	-260.66	-258.29	-263.50	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-347.06	-347.80	-348.17	-356.87	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-378.86	-378.50	-385.32	-390.18	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-409.90	-407.19	-417.01	-418.38	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-407.70	-407.65	-419.80	-422.10	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-441.38	-435.12	-444.88	-442.46	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-440.18	-435.84	-448.03	-446.68	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-436.33	-434.37	-449.10	-448.48	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-429.90	-430.10	-448.22	-447.15	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-457.13	-456.03	-476.31	-472.71	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-597.36	-616.51	-624.06	-605.61	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-717.40	-739.43	-760.05	-739.18	
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-731.71	-758.31	-794.02	-766.95	

Tabla 6.9: Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.

	ΔE (kcal/mol)					
	Geom. BP86	Geom. Pot. Ba		Geom. MP2		Geom. Pot. Bb
	Opt. BP86	Opt. Pot. Ba	Opt. MP2	Opt. Pot. Bb	Opt. MP2	Opt. Pot. Bb
$[Ac(H_2O)]^{3+}$	-80.31	-78.14	-75.88	-78.28	-75.88	-78.28
$[Ac(H_2O)_2]^{3+}$	-149.98	-146.22	-143.43	-147.43	-143.43	-147.43
$[Ac(H_2O)_4]^{3+}$	-263.90	-261.32	-258.29	-266.10	-258.29	-266.10
$[Ac(H_2O)_6]^{3+}$	-347.06	-348.33	-348.17	-358.45	-348.17	-358.45
$[Ac(H_2O)_7]^{3+}$	-378.86	-378.92	-385.32	-392.11	-385.32	-392.11
$[Ac(H_2O)_7]^{3+} \cdot H_2O$	-409.90	-408.50	-417.01	-420.96	-417.01	-420.96
$[Ac(H_2O)_8]^{3+}$	-407.70	-407.94	-419.80	-423.86	-419.80	-423.86
$[Ac(H_2O)_6]^{3+} \cdot 3H_2O$	-441.38	-437.74	-444.88	-445.86	-444.88	-445.86
$[Ac(H_2O)_7]^{3+} \cdot 2H_2O$	-440.18	-437.47	-448.03	-449.37	-448.03	-449.37
$[Ac(H_2O)_8]^{3+} \cdot H_2O$	-436.33	-435.70	-449.10	-450.85	-449.10	-450.85
$[Ac(H_2O)_9]^{3+}$	-429.90	-430.50	-448.22	-448.97	-448.22	-448.97
$[Ac(H_2O)_9]^{3+} \cdot H_2O$	-457.13	-457.40	-476.31	-474.92	-476.31	-474.92
$[Ac(H_2O)_6]^{3+} \cdot 12H_2O$	-597.36	-627.45	-624.06	-615.27	-624.06	-615.27
$[Ac(H_2O)_8]^{3+} \cdot 16H_2O$	-717.40	-749.46	-760.05	-745.36	-760.05	-745.36
$[Ac(H_2O)_9]^{3+} \cdot 18H_2O$	-731.71	-774.74	-794.02	-772.81	-794.02	-772.81

Tabla 6.10: Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía obtenida mediante un cálculo puntual a nivel cuántico de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.

	ΔE (kcal/mol)					
	Geom. BP86		Geom. Pot. Ba		Geom. MP2	
	Opt. BP86	c.p. BP86	c.p. BP86	Opt. MP2	Opt. MP2	Geom. Pot. Bb c.p. MP2
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-80.31	-80.07	-80.07	-75.88	-75.88	-75.32
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-149.98	-149.30	-149.30	-143.43	-143.43	-142.24
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-263.90	-264.30	-264.30	-258.29	-258.29	-256.81
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-347.06	-346.50	-346.50	-348.17	-348.17	-346.64
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-378.86	-378.19	-378.19	-385.32	-385.32	-383.49
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-409.90	-408.36	-408.36	-417.01	-417.01	-414.79
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-407.70	-406.93	-406.93	-419.80	-419.80	-418.17
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-441.38	-439.27	-439.27	-444.88	-444.88	-442.14
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-440.18	-438.41	-438.41	-448.03	-448.03	-445.82
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-436.33	-434.25	-434.25	-449.10	-449.10	-447.06
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-429.90	-428.30	-428.30	-448.22	-448.22	-446.57
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-457.13	-454.09	-454.09	-476.31	-476.31	-474.35
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-597.36	-587.91	-587.91	-624.06	-624.06	-615.61
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-717.40	-709.47	-709.47	-760.05	-760.05	-755.56
$[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-731.71	-727.50	-727.50	-794.02	-794.02	-792.94

Tabla 6.11: Comparación de la energía de los mínimos cuánticos y la energía obtenida mediante un cálculo puntual haciendo uso de los nuevos potenciales, para la geometría de los hidratos optimizados a nivel cuántico.

	ΔE (kcal/mol)			
	Geometría BP86		Geometría MP2	
	Opt. BP86	c.p. Pot.Ba	Opt. MP2	c.p. Pot.Bb
$[Pu(H_2O)]^{3+}$	-96.11	-94.72	-88.84	-92.25
$[Pu(H_2O)_2]^{3+}$	-176.95	-173.77	-166.30	-171.21
$[Pu(H_2O)_4]^{3+}$	-305.07	-299.06	-295.23	-302.78
$[Pu(H_2O)_6]^{3+}$	-394.39	-395.25	-392.98	-403.46
$[Pu(H_2O)_7]^{3+}$	-426.52	-426.20	-431.16	-436.96
$[Pu(H_2O)_7]^{3+} \cdot H_2O$	-458.88	-456.39	-464.06	-466.30
$[Pu(H_2O)_8]^{3+}$	-455.49	-455.68	-466.65	-469.21
$[Pu(H_2O)_6]^{3+} \cdot 3H_2O$	-492.43	-485.97	-493.12	-492.60
$[Pu(H_2O)_7]^{3+} \cdot 2H_2O$	-490.49	-486.06	-496.39	-495.49
$[Pu(H_2O)_8]^{3+} \cdot H_2O$	-485.02	-483.57	-496.72	-496.47
$[Pu(H_2O)_9]^{3+}$	-476.11	-476.48	-494.05	-493.03
$[Pu(H_2O)_9]^{3+} \cdot H_2O$	-504.28	-503.72	-522.92	-519.36
$[Pu(H_2O)_6]^{3+} \cdot 12H_2O$	-656.49	-676.40	-680.27	-665.54
$[Pu(H_2O)_8]^{3+} \cdot 16H_2O$	-769.60	-805.73	-811.98	-794.72
$[Pu(H_2O)_9]^{3+} \cdot 18H_2O$	-783.26	-829.86	-846.07	-820.75

Tabla 6.12: Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.

	ΔE (kcal/mol)					
	Geom. BP86	Geom. Pot_Ba	Geom. MP2	Geom. Pot_Bb	Geom. Pot_Bb	Geom. Pot_Bb
	Opt. BP86	Opt. Pot_Ba	Opt. MP2	Opt. Pot_Bb	Opt. Pot_Bb	Opt. Pot_Bb
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-96.11	-95.66	-88.84	-93.00	-93.00	-93.00
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-176.95	-174.94	-166.30	-172.48	-172.48	-172.48
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-305.07	-300.25	-295.23	-305.41	-305.41	-305.41
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-394.39	-395.70	-392.98	-405.29	-405.29	-405.29
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-426.52	-426.75	-431.16	-439.28	-439.28	-439.28
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-458.88	-457.94	-464.06	-469.35	-469.35	-469.35
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-455.49	-456.04	-466.65	-471.53	-471.53	-471.53
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-492.43	-489.37	-493.12	-496.32	-496.32	-496.32
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-490.49	-488.22	-496.39	-498.73	-498.73	-498.73
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-485.02	-485.19	-496.72	-499.42	-499.42	-499.42
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-476.11	-477.10	-494.05	-495.65	-495.65	-495.65
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-504.28	-505.58	-522.92	-522.51	-522.51	-522.51
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-656.49	-685.19	-680.27	-675.05	-675.05	-675.05
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-769.60	-814.90	-811.98	-800.06	-800.06	-800.06
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-783.26	-842.11	-846.07	-826.71	-826.71	-826.71

Tabla 6.13: Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía obtenida mediante un cálculo puntual a nivel cuántico de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.

	ΔE (kcal/mol)					
	Geom. BP86	Geom. Pot.Ba	Geom. MP2	Geom. Pot.Bb	Geom. MP2	Geom. Pot.Bb
	Opt. BP86	c.p. BP86	Opt. MP2	c.p. MP2	c.p. MP2	
$[Pu(H_2O)]^{3+}$	-96.11	-95.15	-88.84	-88.01	-88.01	
$[Pu(H_2O)_2]^{3+}$	-176.95	-175.51	-166.30	-165.00	-165.00	
$[Pu(H_2O)_4]^{3+}$	-305.07	-305.25	-295.23	-293.83	-293.83	
$[Pu(H_2O)_6]^{3+}$	-394.39	-393.81	-392.98	-391.14	-391.14	
$[Pu(H_2O)_7]^{3+}$	-426.52	-425.75	-431.16	-428.93	-428.93	
$[Pu(H_2O)_7]^{3+} \cdot H_2O$	-458.88	-457.26	-464.06	-461.17	-461.17	
$[Pu(H_2O)_8]^{3+}$	-455.49	-454.69	-466.65	-464.33	-464.33	
$[Pu(H_2O)_6]^{3+} \cdot 3H_2O$	-492.43	-490.16	-493.12	-490.00	-490.00	
$[Pu(H_2O)_7]^{3+} \cdot 2H_2O$	-490.49	-488.43	-496.39	-493.50	-493.50	
$[Pu(H_2O)_8]^{3+} \cdot H_2O$	-485.02	-482.79	-496.72	-493.95	-493.95	
$[Pu(H_2O)_9]^{3+}$	-476.11	-474.42	-494.05	-491.63	-491.63	
$[Pu(H_2O)_9]^{3+} \cdot H_2O$	-504.28	-500.73	-522.92	-519.91	-519.91	
$[Pu(H_2O)_6]^{3+} \cdot 12H_2O$	-656.49	-649.82	-680.27	-672.30	-672.30	
$[Pu(H_2O)_8]^{3+} \cdot 16H_2O$	-769.60	-763.02	-811.98	-807.62	-807.62	
$[Pu(H_2O)_9]^{3+} \cdot 18H_2O$	-783.26	-779.20	-846.07	-844.46	-844.46	

Tabla 6.14: Comparación de la energía de los mínimos cuánticos y la energía obtenida mediante un cálculo puntual haciendo uso de los nuevos potenciales, para la geometría de los hidratos optimizados a nivel cuántico.

	ΔE (kcal/mol)			
	Geometría BP86		Geometría MP2	
	Opt. BP86	c.p. Pot_Ba	Opt. MP2	c.p. Pot_Bb
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-114.62	-116.05	-105.69	-113.35
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-208.83	-209.13	-195.97	-206.84
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-355.01	-347.36	-343.30	-359.38
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-452.61	-453.58	-450.64	-464.45
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-483.19	-483.11	-487.37	-494.57
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-516.88	-512.82	-521.52	-525.83
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-511.23	-511.73	-522.15	-524.86
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-554.44	-542.92	-554.27	-560.18
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-550.03	-541.33	-555.30	-556.37
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-541.69	-538.91	-553.05	-553.66
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-528.67	-528.84	-545.97	-545.13
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-557.54	-555.72	-575.70	-572.83
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-727.37	-742.10	-749.69	-750.61
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-828.73	-858.67	-872.53	-863.24
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-***	-***	-903.65	-887.22

*** se llega a $[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabla 6.15: Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.

	ΔE (kcal/mol)					
	Geom. BP86	Geom. Pot. Ba	Geom. MP2	Geom. Pot. Bb	Geom. Pot. Bb	Geom. Pot. Bb
	Opt. BP86	Opt. Pot. Ba	Opt. MP2	Opt. Pot. Bb	Opt. Pot. Bb	Opt. Pot. Bb
$[Lr(H_2O)]^{3+}$	-114.62	-118.05	-105.69	-117.14	-117.14	-117.14
$[Lr(H_2O)_2]^{3+}$	-208.83	-211.43	-195.97	-211.17	-211.17	-211.17
$[Lr(H_2O)_4]^{3+}$	-355.01	-349.93	-343.30	-362.45	-362.45	-362.45
$[Lr(H_2O)_6]^{3+}$	-452.61	-453.86	-450.64	-466.56	-466.56	-466.56
$[Lr(H_2O)_7]^{3+}$	-483.19	-484.63	-487.37	-497.39	-497.39	-497.39
$[Lr(H_2O)_7]^{3+} \cdot H_2O$	-516.88	-516.54	-521.52	-529.63	-529.63	-529.63
$[Lr(H_2O)_8]^{3+}$	-511.23	-514.97	-522.15	-528.11	-528.11	-528.11
$[Lr(H_2O)_6]^{3+} \cdot 3H_2O$	-554.44	-547.17	-554.27	-564.17	-564.17	-564.17
$[Lr(H_2O)_7]^{3+} \cdot 2H_2O$	-550.03	-547.77	-555.30	-560.62	-560.62	-560.62
$[Lr(H_2O)_8]^{3+} \cdot H_2O$	-541.69	-545.33	-553.05	-557.88	-557.88	-557.88
$[Lr(H_2O)_9]^{3+}$	-528.67	-*	-545.97	-*	-*	-*
$[Lr(H_2O)_9]^{3+} \cdot H_2O$	-557.54	-**	-575.70	-**	-**	-**
$[Lr(H_2O)_6]^{3+} \cdot 12H_2O$	-727.37	-754.60	-749.69	-759.84	-759.84	-759.84
$[Lr(H_2O)_8]^{3+} \cdot 16H_2O$	-828.73	-873.42	-872.53	-869.05	-869.05	-869.05
$[Lr(H_2O)_9]^{3+} \cdot 18H_2O$	-***	-***	-903.65	-894.10	-894.10	-894.10

* se llega a $[Lr(H_2O)_8]^{3+} \cdot H_2O$, ** se llega a $[Lr(H_2O)_8]^{3+} \cdot 2H_2O$, *** se llega a $[Lr(H_2O)_9]^{3+} \cdot 12H_2O \cdot 6H_2O$

Tabla 6.16: Comparación de la energía de los hidratos optimizados a nivel cuántico y la energía obtenida mediante un cálculo puntual a nivel cuántico de los hidratos minimizados con los potenciales desarrollados.

	ΔE (kcal/mol)					
	Geom. BP86	Geom. Pot. Ba	Geom. MP2	Geom. Pot. Bb		
	Opt. BP86	c.p. BP86	Opt. MP2	c.p. MP2		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	-114.62	-112.64	-105.69	-100.70		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	-208.83	-206.02	-195.97	-191.10		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	-355.01	-349.13	-343.30	-341.38		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-452.61	-452.07	-450.64	-448.49		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-483.19	-478.53	-487.37	-484.33		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-516.88	-507.90	-521.52	-517.44		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	-511.23	-498.18	-522.15	-518.81		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-554.44	-549.93	-554.27	-550.72		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-550.03	-536.51	-555.30	-550.98		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-541.69	-526.05	-553.05	-548.77		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	-528.67	-522.18	-545.97	-544.96		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-557.54	-552.33	-575.70	-573.83		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-727.37	-715.51	-749.69	-741.61		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	-828.73	-810.64	-872.53	-867.73		
$[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-***	-***	-903.65	-897.16		

*** se llega a $[\text{Lr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

The main conclusions of this thesis may be collected in the following points:

7.1 Microsolvation of Mg^{2+} and Al^{3+}

When an aqua ion composed of a hexahydrated metal cation plus a certain number of additional water molecules distributed within different hydration shells is considered, the energetic enhancement of a T_h versus a S_6 structure, and vice-versa, is intrinsic to the arrangement of water molecules within the second shell and is a function of the degree of hydration, i.e. the number of hydration shells surrounding the metal cation determines the preferred arrangement. There are two contributions taking part: metal cation-water and water-water interactions, the water-water contribution becoming determinant when there are two or more hydration shells included to describe the system. In a structure containing two hydration shells, the key point for the appearance of the S_6 arrangement is joined to the ability of second-shell water molecules to combine their coordination with water molecules in the first shell and water-water interactions within the second shell. This can be achieved if the octahedral disposition of the hexahydrated aqua ion is distorted leading to the S_6 arrangement. When a third hydration shell is added, the water molecules in the second shell form new hydrogen bonds with water molecules in the third shell, and the second-shell network is partially lost. Then the T_h distribution is recovered as the preferred arrangement.

The use of a molecular description of the solvent in the third solvation shell is mandatory in order to recover the T_h arrangement of water molecules, given that a continuum representation of the solvent is not sufficient to provide the

solvent-solvent interactions that reverse the relative stabilities between the S_6 and T_h arrangements including only two hydration shells. Furthermore, the present results show that the use of only two hydration shells are useful to characterize gas-phase microsolvated clusters, but does not warrant a proper description of metal aqua ions in solution.

7.2 Development of flexible polarizable potentials for Cf^{3+} in aqueous solution

The methodology developed by our group to obtain effective pair interaction potential for metal ions in aqueous solution has been extended. The hydrated ion was considered as the interacting specie in solution, including flexibility and polarizability through MCDHO model. Some flexible and polarizable potential have been developed to describe the interaction Cf^{3+} -water.

It has been shown the kindness of potentials by performing numerical minimizations for the hydrated ions with its first and second solvation sphere and they are compared with results from the two quantum levels considered (DFT and MP2). We analyzed energy and structural properties of the aqua-ions and we generally have concluded that there is a good agreement between the results obtained by quantum mechanical calculations and those resulting from numerical minimizations using the new potentials.

7.3 Combined experimental-theoretical study of Cf^{3+} cation

The first MC simulation of the trivalent cation of californium, based on an exchangeable hydrated ion–water intermolecular potential, has been shown to extend and improve the hydrated ion model.^{1–3} Likewise, the Cf L_{III} EXAFS spectrum of an acidic 1 mM $Cf(ClO_4)_3$ aqueous solution recorded under optimized experimental conditions has greatly improved the signal/noise ratio of the only previously recorded spectrum.⁴ The comparison of the experimental EXAFS spectrum with the two computed ones, obtained from two different intermolecular potentials that predict eight (Pot_Aa) or nine (Pot_Ab) water molecules in the first coordination shell, leads to the conclusion that the lowest hydration number is preferred. Then, as Cf^{3+} is the heaviest actinide aqua ion for which there is experimental information, the actinide contraction is supported by the present study. The use of potential derived from a second methodology based on a more systematic method confirms the initial results,

and allows to define the average distance Cf–O_I in the range 2.44–2.48 Å. The agreement is particularly noticeable for the signal intensity between the simulated EXAFS spectrum derived from Pot_Ba and the experimental spectrum. There is also a good description of the structural fluctuation and dynamic disorder, which can be quantified for a Debye-Waller value of 0.013 Å².

The role of the second hydration shell is important in defining the structure and dynamics of the CfIII aqua ion, but the contribution of second-shell water molecules to the EXAFS signal as backscatters is less relevant than in the case of very stable aqua-ions like trivalent cations of chromium, rhodium and iridium.

Finally, this work gives an illustrative example of the benefits which can be achieved from the combination of experimental X-ray absorption spectroscopy and computer simulations. The usefulness of the simultaneous analysis of the results as well as the importance of the structural statistical average has been clearly demonstrated herein. Each technique independently was not adequate. We believe that this study traces out a still poorly explored combined methodology which may be extremely useful for many other complexes and chemical problems. A systematic theoretical and experimental examination of the other known actinide cations on the same basis should be undertaken to confirm the findings presented herein.

7.4 Extension to other Actinides

The application of the Exchangeable Hydrated Ion method (Pot_B*) to other trivalent actinide cations has shown the robustness of the procedure. This opens the door to the extension of the method on many other cations in solution with labile coordination spheres, without particular difficulties.

The sequence of the first peak in the An-O RDF from simulations performed using the potentials generated from the BP86 surfaces (Pot_Ba) and MP2 (Pot_Bb) show a decrease in An-O distance r :

	Ac	Pu	Cf	Lr
Pot_Ba	2.65 Å	2.52 Å	2.44 Å	2.43 Å
Pot_Bb	2.72 Å	2.60 Å	2.48 Å	2.40 Å

as well as in the coordination number:

	Ac	Pu	Cf	Lr
Pot_Ba	8.7	8.2	8.1	8.1
Pot_Bb	9.3	9.0	8.1	8.0

Consequently, the theoretical results confirm the overall actinide contraction over the series.

The comparison of the experimental EXAFS spectrum for Pu^{3+} with the two computed ones obtained from two different intermolecular potentials, shows a best agreement between the experimental and simulated spectra using the Pot_Ba. The effect of one unit change in the coordination number has a small impact on the EXAFS spectrum that only affects the region of low k , at 2.5–8.0 Å^{-1} . This makes very difficult to distinguish between 8 and 9 coordination numbers in the series, only based on experimental data.

The simultaneous comparison of the experimental EXAFS spectra simulated for Pu^{3+} and Cf^{3+} may us to conclude that the distance Pu-O_I is greater than the Cf-O_I . On the other hand, the similarity of the signals intensities corroborate a theoretical and experimental good description. This, coupled with the theoretical information for Ac^{3+} and Lr^{3+} , support the decrease of the hydration number in the serie.

The results exhibit in the last two sections together determine the contraction on the distance and coordination number along the serie of trivalent actinides aqua-ions.

7.5 Bibliography

1. Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. J. *Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4500–4504.
2. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. J. *Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3175–3184.
3. Martínez, J. M.; Torrico, F.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. J. *Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15851–15855.
4. Revel, R.; Auwer, C. D.; Madic, C.; David, F.; Fourest, B.; Hubert, S.; Dui, J. F. L.; Morss, L. R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4139–4141.

Capítulo A

Cuaterniones

Una forma de representar un conjunto de rotaciones es haciendo uso de cuaterniones.¹ Los cuaterniones son números complejos en el espacio de cuatro dimensiones y se expresan de la siguiente forma:

$$\mathbf{q} = a + b\mathbf{i} + c\mathbf{j} + d\mathbf{k} \quad (\text{A.1})$$

siendo a, b, c y d números reales unívocamente determinados por cada cuaternión y $1, \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ cuatro vectores unitarios. Dichos vectores cumplen la ley fundamental:

$$\mathbf{i}^2 = \mathbf{j}^2 = \mathbf{k}^2 = \mathbf{ijk} = -1 \quad (\text{A.2})$$

De la ecuación anterior pueden derivarse el resto de las reglas de multiplicación:

$$\begin{aligned} \mathbf{ij} &= \mathbf{k} = -\mathbf{ji} \\ \mathbf{jk} &= \mathbf{i} = -\mathbf{kj} \\ \mathbf{ki} &= \mathbf{j} = -\mathbf{ik} \end{aligned}$$

Estas reglas determinan el producto de cuaterniones. Nótese que la multiplicación no es conmutativa. Los cuaterniones forman un anillo con división (o cuerpo asimétrico): estructura algebraica similar a un cuerpo pero no conmutativo en la multiplicación.

Existe una notación más compacta según la cual un cuaternión, $\mathbf{q} = a + b\mathbf{i} + c\mathbf{j} + d\mathbf{k}$, es representado como la combinación de un escalar a y un vector $\mathbf{v} = [b, c, d]$: $\mathbf{q} = [a, \mathbf{v}]$. Ahora la suma de dos cuaterniones $\mathbf{q}_1 = [a_1, \mathbf{v}_1]$ y $\mathbf{q}_2 = [a_2, \mathbf{v}_2]$ viene dada por

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = [a_1 + a_2, \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2] \quad (\text{A.3})$$

y la multiplicación por

$$\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 = [a_1 a_2 - \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2, a_1 \mathbf{v}_2 + a_2 \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_1 \times \mathbf{v}_2] \quad (\text{A.4})$$

El producto escalar de dos cuaterniones es definido como

$$\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{q}_2 = a_1 a_2 + \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \quad (\text{A.5})$$

de lo que deriva la definición de medida o valor absoluto de un cuaternión

$$\|\mathbf{q}\| = \sqrt{a^2 + \|\mathbf{v}\|^2} \quad (\text{A.6})$$

Teniendo en cuenta que el conjugado de un cuaternión viene dado por

$$\mathbf{q}^* = a - b\mathbf{i} - c\mathbf{j} - d\mathbf{k} = [a, -\mathbf{v}], \quad (\text{A.7})$$

Por lo tanto, el producto de un cuaternión por su conjugado, es real:

$$\mathbf{q} \mathbf{q}^* = \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} = \|\mathbf{q}\|^2, \quad (\text{A.8})$$

de donde se deduce que la inversa de un cuaternión, distinto de cero, es:

$$\mathbf{q}^{-1} = \frac{\mathbf{q}^*}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}} = \frac{\mathbf{q}^*}{\|\mathbf{q}\|^2} \quad (\text{A.9})$$

En el caso de cuaterniones unitarios, donde $\|\mathbf{q}\| = 1$, la inversa es precisamente el conjugado. Todas las rotaciones corresponden a cuaterniones unitarios.

En esta tesis se ha hecho uso de 9 cuaterniones para describir nueve orientaciones de la molécula de agua distribuidas uniformemente en una hipersfera.² Dichos cuaterniones (ver Tabla A.1) se transforman en las coordenadas de las moléculas de agua haciendo uso del programa `rotagua.f`.

Tabla A.1: Cuaterniones.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
1	0.2748908020053159	0.4418452687372133	-0.6373428633725977	0.5683325434773483
2	0.6512476123170190	0.1298263302536035	0.3934380490149390	0.6357894093263766
3	0.4566154211254762	0.0003417289058572	0.6720671143702399	-0.5829477113719703
4	0.8949681509170366	0.2358230180577598	-0.2963871279620667	-0.2357417726595511
5	0.1249730739333245	-0.3892618730725457	-0.8940727485701763	-0.1830050415367826
6	0.1363900471238035	0.9800009446402392	0.1024366290822046	-0.1024823915220588
7	0.0431947144937753	-0.5403003279668286	-0.2874290712988277	0.7896798726136006
8	0.6632724027266312	-0.7463226002050862	0.0535266658079989	-0.0143941742326276
9	0.0388332922196569	0.2848014213178553	-0.2994108832135502	-0.9097984660593762

Fichero C16:

0.2748908020053159 0.4418452687372133 -0.6373428633725977 0.5683325434773483
0.6512476123170190 0.1298263302536035 0.3934380490149390 0.6357894093263766
0.4566154211254762 0.0003417289058572 0.6720671143702399 -0.5829477113719703
0.8949681509170366 0.2358230180577598 -0.2963871279620667 -0.2357417726595511
0.1249730739333245 -0.3892618730725457 -0.8940727485701763 -0.1830050415367826
0.1363900471238035 0.9800009446402392 0.1024366290822046 -0.1024823915220588
0.0431947144937753 -0.5403003279668286 -0.2874290712988277 0.7896798726136006
0.6632724027266312 -0.7463226002050862 0.0535266658079989 -0.0143941742326276
0.0388332922196569 0.2848014213178553 -0.2994108832135502 -0.9097984660593762

A. CUATERNIONES

```
PROGRAM ROTAGUA
```

```
COMMON / BLOCK1 / RX , RY , RZ  
COMMON / BLOCK2 / QW , QX , QY , QZ  
COMMON / BLOCK3 / RSX, RSY, RSZ  
COMMON / BLOCK4 / DX , DY , DZ
```

```
INTEGER      N  
PARAMETER ( N = 9 )  
INTEGER      NA  
PARAMETER ( NA = 3 )  
INTEGER I,A  
CHARACTER*1 SYMBOL(NA)
```

```
REAL         RX (N), RY (N), RZ (N)  
REAL         QW (N), QX (N), QY (N), QZ (N)  
REAL         RSX(N,NA), RSY(N,NA), RSZ(N,NA)  
REAL         DX(NA), DY(NA), DZ(NA)  
REAL         MODD,MODRS
```

```
DATA SYMBOL /'O','H','H'/
```

C Lectura de los cuaterniones

```
OPEN(10,FILE='C16',STATUS='OLD')  
DO I=1,N  
  READ (10,*) QW(I),QX(I),QY(I),QZ(I)  
ENDDO  
CLOSE(10)
```

C Coordenadas de la molecula de agua. OHH

```
DX(1)= 0.000000  
DY(1)= 0.000000  
DZ(1)= 0.064759  
DX(2)= 0.000000  
DY(2)= 0.752736  
DZ(2)= -0.518072  
DX(3)= 0.000000  
DY(3)= -0.752736  
DZ(3)= -0.518072
```

C Coordenadas de los centros de masa. Siempre 0.,0.,0.

```
DO I=1,N
  RX(I)= 0.0
  RY(I)= 0.0
  RZ(I)= 0.0
ENDDO
```

CALL MOLATM

C Escritura de las moleculas rotadas

```
DO I=1,N
  WRITE(8,*) NA
  WRITE(8,*)
  DO A=1,NA
    WRITE(8,*) SYMBOL(A),RSX(I,A), RSY(I,A), RSZ(I,A)
  ENDDO
ENDDO
END
```

SUBROUTINE MOLATM

C Adaptada de la subrutina encontrada en el programa F.5 de

C Computer Simulation of Liquids

C M.P. Allen, D.J. Tildesley, Oxford Science Publications, 1989

```
COMMON / BLOCK1 / RX , RY , RZ
COMMON / BLOCK2 / QW , QX , QY , QZ
COMMON / BLOCK3 / RSX, RSY, RSZ
COMMON / BLOCK4 / DX , DY , DZ
```

```
C *****
C ** CONVERSION OF MOLECULAR COORDINATES TO ATOM OR SITE POSITIONS **
C **
C ** PRINCIPAL VARIABLES:
C **
C ** INTEGER N                NUMBER OF MOLECULES
C ** INTEGER NA              NUMBER OF ATOMS PER MOL
C ** REAL    RSX(N,NA),RSY(N,NA),RSZ(N,NA) ATOM POSITIONS
C ** REAL    DX(NA),DY(NA),DZ(NA)        ATOM POSITIONS IN MOLEC **
```

A. CUATERNIONES

```

C    ** REAL    AXX,AXY,AXZ ETC.                ROTATION MATRIX    **
C    ** THE VARIABLES DX,DY,DZ ARE ACTUALLY THE POSITION VECTORS OF    **
C    ** EACH ATOM IN THE MOLECULE RELATIVE TO THE CENTRE OF MASS IN    **
C    ** THE UNROTATED, BODY-FIXED, AXIS SYSTEM.                        **
C    **                                                    **
C    ** USAGE:                                                    **
C    **                                                    **
C    ** THE TRANSPOSE OF THE ROTATION MATRIX IS USED TO OBTAIN THE    **
C    ** POSITIONS OF EACH ATOM FROM THE CENTRE-OF-MASS POSITION AND    **
C    ** THE BODY-FIXED ATOM POSITION VECTORS (KNOWN FROM THE START).    **
C    ** THESE MAY THEN BE FED INTO THE FORCE ROUTINE.                **
C    ** FOR THIS EXAMPLE WE TAKE (NONLINEAR) TRIATOMIC MOLECULES.    **
C    *****

      INTEGER    N
      PARAMETER ( N = 9 )
      INTEGER    NA
      PARAMETER ( NA = 3 )

      REAL       RX (N), RY (N), RZ (N)
      REAL       QW (N), QX (N), QY (N), QZ (N)
      REAL       RSX(N,NA), RSY(N,NA), RSZ(N,NA)
      REAL       DX(NA), DY(NA), DZ(NA)

      INTEGER    I, A
      REAL       AXX, AXY, AXZ, AYW, AYZ, AZX, AZY, AZZ

C    *****

C    ** LOOP OVER ALL MOLECULES **

      DO 200 I = 1, N

C    ** CALCULATE ROTATION MATRIX ELEMENTS **

      AXX = QW(I) ** 2 + QX(I) ** 2 - QY(I) ** 2 - QZ(I) ** 2
      AXY = 2.0 * ( QX(I) * QY(I) + QW(I) * QZ(I) )
      AXZ = 2.0 * ( QX(I) * QZ(I) - QW(I) * QY(I) )
      AYW = 2.0 * ( QX(I) * QY(I) - QW(I) * QZ(I) )

```

```

      AYY = QW(I) ** 2 - QX(I) ** 2 + QY(I) ** 2 - QZ(I) ** 2
      AYZ = 2.0 * ( QY(I) * QZ(I) + QW(I) * QX(I) )
      AZX = 2.0 * ( QX(I) * QZ(I) + QW(I) * QY(I) )
      AZY = 2.0 * ( QY(I) * QZ(I) - QW(I) * QX(I) )
      AZZ = QW(I) ** 2 - QX(I) ** 2 - QY(I) ** 2 + QZ(I) ** 2

C      ** LOOP OVER ALL SITES IN MOLECULE **

      DO 199 A = 1, NA

          RSX(I,A) = RX(I) + AXX * DX(A) + AYX * DY(A) + AZX * DZ(A)
          RSY(I,A) = RY(I) + AXY * DX(A) + AYY * DY(A) + AZY * DZ(A)
          RSZ(I,A) = RZ(I) + AXZ * DX(A) + AYZ * DY(A) + AZZ * DZ(A)

199      CONTINUE

200      CONTINUE

      RETURN
      END
```

A.1 Bibliografía

1. Winkler, S. Tesis Doctoral, Institute of Robotics and System Dynamics at the Research Center Oberpfaffenhofen of the German Aerospace Research Establishment, 1996.
2. Altschuler, E. L.; Pérez-Garrido, A. *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 016705(1)–016705(6).

Ficheros de entrada de FEFF

Fichero de entrada de FEFF para generar el espectro EXAFS del Cf^{3+} en disolución acuosa, incluyendo sólo la primera capa de hidratación (se consideran tanto los átomos de oxígeno como los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua)

```

TITLE Cf structure snapshot serie MP2 R_cut=3.8 A

HOLE 4 1.0 Cf L-III edge ( keV), s0^2=1.0

POTENTIALS
* ipot z label l
  0 98 Cf 3 3
  1 8 O 3 3
  2 1 H 2 2

* mphase, mpath, mfeff, mchi
CONTROL 1 0 0 0 0 0
PRINT 0 0 0 3

TDLDA 1
SCF 4.0 0

EXCHANGE 0 -5.0 0.
CRITERIA 4.0 2.5
RPATH 6.0
NLEG 4

```

B. FICHEROS DE ENTRADA DE FEFF

S02 1.00

ATOMS

0.0000000	0.0000000	0.0000000	0	Cf	0.0000000
-0.5908100	-2.0204200	-1.2596700	1	O	2.4531453
-1.5452200	-2.3170000	-1.0835900	2	H	2.9883710
-0.0476800	-2.8791700	-1.0676600	2	H	3.0711221
-0.2919200	2.0432500	-1.3423900	1	O	2.4621330
0.2472100	2.9251300	-1.2580300	2	H	3.1937655
-1.1984300	2.3674200	-1.1750800	2	H	2.9020208
1.4036700	-1.9576300	0.7386400	1	O	2.5195622
1.4049900	-2.9689500	1.0486700	2	H	3.4479515
2.3904600	-1.6482600	0.8902600	2	H	3.0370418
2.1487800	1.3321200	-0.0874600	1	O	2.5297131
3.0953300	1.5346500	-0.3010100	2	H	3.4679714
1.9045100	2.0571600	0.5380600	2	H	2.8545708
-1.0345600	1.7851600	1.5150400	1	O	2.5597767
-0.9692600	2.7810500	1.2094000	2	H	3.1837639
-1.7602500	1.7489200	2.1521700	2	H	3.2846669
-1.6497400	-1.3803100	1.4363400	1	O	2.5864977
-1.6735900	-1.0456900	2.3616100	2	H	3.0775921
-1.7317000	-2.3543600	1.6242200	2	H	3.3436337
1.2406200	-0.1624500	-2.2829600	1	O	2.6033506
2.1780600	-0.3858100	-2.0579100	2	H	3.0212230
1.0287500	-0.9093100	-2.8291800	2	H	3.1447465
-2.5332300	0.4093000	-0.5673700	1	O	2.6280581
-3.0334800	-0.2057200	-0.0445900	2	H	3.0407746
-3.1127400	0.8858800	-1.2180000	2	H	3.4579557
1.5170900	0.2460600	2.7132600	1	O	3.1183148
1.1390600	1.0922800	3.0159200	2	H	3.4038664
2.4641600	0.5382700	2.5949100	2	H	3.6187535

END

Fichero de entrada de FEFF para generar el espectro EXAFS del Cf³⁺ en disolución acuosa, incluyendo sólo la primera capa de hidratación (se consideran sólo los átomos de oxígeno de las moléculas de agua)

```
TITLE Cf structure snapshot serie MP2 R_cut=3.8 A

HOLE 4 1.0 Cf L-III edge ( keV), s0^2=1.0

POTENTIALS
* ipot z label l
  0 98 Cf 3 3
  1 8 0 3 3

* mphase, mpath, mfeff, mchi
CONTROL 0 1 1 1 1 1
PRINT 0 0 0 3

TDLDA 1
SCF 4.0 0

EXCHANGE 0 -5.0 0.
CRITERIA 4.0 2.5
RPATH 6.0
S02 1.00
ATOMS
0.0000000 0.0000000 0.0000000 0 Cf 0.0000000
-0.5908100 -2.0204200 -1.2596700 1 0 2.4531453
-0.2919200 2.0432500 -1.3423900 1 0 2.4621330
1.4036700 -1.9576300 0.7386400 1 0 2.5195622
2.1487800 1.3321200 -0.0874600 1 0 2.5297131
-1.0345600 1.7851600 1.5150400 1 0 2.5597767
-1.6497400 -1.3803100 1.4363400 1 0 2.5864977
1.2406200 -0.1624500 -2.2829600 1 0 2.6033506
-2.5332300 0.4093000 -0.5673700 1 0 2.6280581
1.5170900 0.2460600 2.7132600 1 0 3.1183148

END
```

El segundo parámetro de la línea EXCHANGE corresponde con el cambio en

B. FICHEROS DE ENTRADA DE FEFF

el nivel de Fermi aplicado en cada caso.

Fichero de entrada de FEFF para generar el espectro EXAFS del Cf³⁺ en disolución acuosa, incluyendo las dos primeras capas de hidratación (se consideran tanto los átomos de oxígeno como los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua)

TITLE Cf structure snapshot BP86 serie 1 R_cut=6.3 A

HOLE 4 1.0 Cf L-III edge (keV), s0^2=1.0

POTENTIALS

```
* ipot z label l
      0 98 Cf 3 3
      1 8 0 3 3
      2 1 H 2 2
```

```
*          mphase, mpath, mfeff, mchi
CONTROL    1      0      0      0      0      0
PRINT      0      0      0      3
```

TDLDA 1

SCF 5.0 0

EXCHANGE 0 -5.0 0.

CRITERIA 4.0 2.5

RPATH 6.0

NLEG 4

S02 1.00

ATOMS

```
0.0000000 0.0000000 0.0000000 0 Cf 0.0000000
-0.4078600 -1.2917900 -1.9822500 1 O 2.4009136
-0.1461300 -1.4487000 -2.9625200 2 H 3.3010014
-1.0985100 -2.1183400 -1.8923200 2 H 3.0454825
1.1336900 1.9805600 0.7557200 1 O 2.4039517
1.0979400 2.5987500 1.4918400 2 H 3.1913258
1.7059700 2.5221200 0.1009900 2 H 3.0465754
```

-0.3868200	0.2776800	2.3699400	1	O	2.4173025
-1.1458500	0.2155000	2.9849900	2	H	3.2046182
0.2564400	0.6657000	3.0703700	2	H	3.1521564
1.2200500	-1.9524200	0.8062000	1	O	2.4393492
1.6381100	-2.0615300	1.7109300	2	H	3.1401579
1.9275100	-2.3446000	0.2095300	2	H	3.0424245
2.1271400	-0.0357900	-1.2468700	1	O	2.4659056
2.0700900	0.1765700	-2.1872800	2	H	3.0167273
3.0255500	0.1841400	-1.0303300	2	H	3.2014747
-0.5128700	1.5804700	-1.8679200	1	O	2.5000092
-0.3989600	1.3256800	-2.7654700	2	H	3.0926398
-0.4835100	2.6424200	-1.9473600	2	H	3.3178873
-2.2430600	-1.1703700	0.2547400	1	O	2.5428285
-3.1094100	-0.8299500	0.0172900	2	H	3.2183142
-2.3854000	-1.8661100	0.8784000	2	H	3.1534245
-2.4207100	2.1548200	0.3729500	1	O	3.2622351
-2.8795000	2.1740000	1.2199500	2	H	3.8086841
-3.0443200	2.3915000	-0.2822300	2	H	3.8815989
2.6151600	3.0145000	-1.4417800	1	O	4.2432301
3.6101800	3.0137800	-1.2498600	2	H	4.8660476
2.5289800	2.5378300	-2.2856800	2	H	4.2497828
-1.6260600	-3.5495200	-1.9006400	1	O	4.3423030
-2.6026100	-3.6594200	-1.8033900	2	H	4.8391269
-1.1609800	-4.0610600	-1.1327000	2	H	4.3729958
4.3512100	-0.0084500	0.3133300	1	O	4.3624850
4.0917100	0.8781600	0.7427500	2	H	4.2502863
4.9178800	-0.3858600	1.0529200	2	H	5.0441126
2.2117800	0.9204900	-3.6994200	1	O	4.4073780
1.4887700	1.4765800	-4.2239500	2	H	4.7157691
3.0007000	1.1056000	-4.1941500	2	H	5.2742247
2.0138000	-1.3271300	3.7933400	1	O	4.4951188
1.8994200	-0.9867500	4.6910900	2	H	5.1563356
2.6490900	-0.6589600	3.4517400	2	H	4.4007289
-4.4300400	-0.3048800	-0.7979000	1	O	4.5116350
-5.3308500	-0.4884600	-0.6521100	2	H	5.3927546
-4.4597100	0.6776200	-1.0829500	2	H	4.6390692
2.8663800	-3.5086800	-0.3950300	1	O	4.5478587
3.4696000	-4.2055200	-0.0058000	2	H	5.4520231
2.7631500	-3.8330500	-1.3413900	2	H	4.9118833

B. FICHEROS DE ENTRADA DE FEFF

-1.0052500	4.1451700	-2.1379900	1	O	4.7711595
-0.6376300	4.7155100	-2.8609200	2	H	5.5522491
-0.9492300	4.7154500	-1.3268900	2	H	4.9897037
-2.1483800	0.1536000	4.3110900	1	O	4.8191936
-2.0526300	0.7363700	5.0971100	2	H	5.5440113
-3.0380500	-0.2563400	4.4669000	2	H	5.4082024
0.8716200	1.9099800	4.3727200	1	O	4.8506108
1.8756500	1.8095400	4.3034400	2	H	5.0311126
0.6977800	2.8653200	4.4981900	2	H	5.3787237
-0.0491500	-1.6977800	-4.5715600	1	O	4.8768877
0.7045100	-1.3547400	-5.1513200	2	H	5.3728719
-0.7438900	-1.4493200	-5.2427200	2	H	5.4899921
-1.4062300	4.9118000	0.6142700	1	O	5.1459294
-2.4006200	4.9401700	0.5723200	2	H	5.5223008
-1.3662100	3.9598600	0.8008300	2	H	4.2647801
0.0427600	2.2990500	-4.6167000	1	O	5.1576524
-0.0519200	3.2768900	-4.7905900	2	H	5.8043481
-0.7909500	1.9068000	-4.9210300	2	H	5.3364805
-1.0129900	-2.6371500	4.3397200	1	O	5.1782119
-2.0028000	-2.5874600	4.1925300	2	H	5.3182201
-0.6405800	-1.7731600	4.1873700	2	H	4.5922224
3.3949600	1.1388600	3.7791900	1	O	5.2062494
3.9224000	1.2545000	4.5427100	2	H	6.1314930
3.7953100	1.5676500	3.0100900	2	H	5.0914189
1.7413800	4.4064700	2.2055100	1	O	5.2262469
1.0586800	4.5768500	2.8531600	2	H	5.4962607
2.5716900	4.6899100	2.7692900	2	H	6.0231065
4.3270800	2.6717200	1.3491100	1	O	5.2613503
4.3367600	3.4712900	1.8980900	2	H	5.8702715
5.1563200	2.7465900	0.8278100	2	H	5.9005645
-3.6060000	-1.5295300	-3.5741600	1	O	5.3025765
-3.1243100	-0.6659900	-3.6788200	2	H	4.8722246
-3.2448700	-2.0440700	-4.3697400	2	H	5.8139514
-2.6189100	1.0914900	-4.5784400	1	O	5.3862931
-2.7732800	1.9655500	-4.1657700	2	H	5.3766261
-3.0151600	1.1446700	-5.5007900	2	H	6.3765312
-0.1782100	-5.4124000	0.0117000	1	O	5.4153457
0.3770500	-6.0212900	-0.5279200	2	H	6.0561373
0.4559600	-5.1033300	0.7019600	2	H	5.1715205

2.3467500	-3.9461600	3.0463800	1	O	5.5099769
3.0766200	-4.3928800	3.4900700	2	H	6.3987166
2.1206800	-3.1969100	3.6723200	2	H	5.3106922
-3.5935500	-3.5236600	2.5498700	1	O	5.6419516
-3.6677200	-4.0792800	1.7401400	2	H	5.7550658
-4.0520800	-2.6686200	2.3780800	2	H	5.4033461
-5.0092500	2.1906600	-1.3950100	1	O	5.6424844
-5.4752600	2.7189500	-0.6875700	2	H	6.1517407
-4.6293300	2.9249900	-1.9105300	2	H	5.7996886
5.5058900	-0.6295000	-2.0305300	1	O	5.9020460
6.3195000	-0.1794300	-2.3408000	2	H	6.7414850
5.4092500	-0.3383300	-1.0841500	2	H	5.5271904
-0.3734600	-5.1218400	2.9251600	1	O	5.9100997
0.5395700	-4.9094700	3.1580200	2	H	5.8623478
-0.8351200	-4.3200300	3.2090800	2	H	5.4459415
-4.5937900	-3.3447800	-1.6379600	1	O	5.9138289
-4.8259400	-3.6748700	-2.5540800	2	H	6.5816177
-4.5632000	-2.3868800	-1.8975700	2	H	5.4882385
-5.3962700	-1.2957400	2.0976400	1	O	5.9328548
-6.1271200	-1.3442600	1.3910100	2	H	6.4252271
-4.9725700	-0.4549400	1.8332200	2	H	5.3192216
4.0744700	-1.8445800	-3.9451600	1	O	5.9638971
3.3878500	-1.2915900	-4.3444600	2	H	5.6586275
4.2875200	-1.2948800	-3.1556000	2	H	5.4788095
1.6902900	5.7848100	-0.2050800	1	O	6.0301878
1.6819500	5.1568500	-0.9860300	2	H	5.5131037
1.6227000	5.2562300	0.6748700	2	H	5.5422521
-4.6448200	3.3417500	2.0581200	1	O	6.0809131
-5.4583500	3.2543000	1.5018500	2	H	6.5299010
-4.9175200	2.9468000	2.9083100	2	H	6.4283668
5.0867200	2.7435500	-2.2250900	1	O	6.1929648
5.8410300	2.5922000	-1.6390100	2	H	6.5972332
5.3282400	2.2869500	-3.0842700	2	H	6.5675721

END

B. FICHEROS DE ENTRADA DE FEFF

Fichero de entrada de FEFF para generar el espectro EXAFS del Cf³⁺ en disolución acuosa, incluyendo las dos primeras capas de hidratación (se consideran sólo los átomos de oxígeno de las moléculas de agua)

TITLE Cf structure snapshot serie MP2 R_cut=6.3 A

HOLE 4 1.0 Cf L-III edge (keV), s0^2=1.0

POTENTIALS

```
* ipot z label l
      0 98 Cf 3 3
      1 8 0 3 3
```

```
*          mphase, mpath, mfeff, mchi
CONTROL    0      1      1      1      1      1
PRINT      0      0      0      3
```

TDLDA 1

SCF 5.0 0

EXCHANGE 0 -5.0 0.

CRITERIA 4.0 2.5

RPATH 6.0

NLEG 4

S02 1.00

ATOMS

```
0.0000000 0.0000000 0.0000000 0 Cf 0.0000000
-0.4078600 -1.2917900 -1.9822500 1 0 2.4009136
1.1336900 1.9805600 0.7557200 1 0 2.4039517
-0.3868200 0.2776800 2.3699400 1 0 2.4173025
1.2200500 -1.9524200 0.8062000 1 0 2.4393492
2.1271400 -0.0357900 -1.2468700 1 0 2.4659056
-0.5128700 1.5804700 -1.8679200 1 0 2.5000092
-2.2430600 -1.1703700 0.2547400 1 0 2.5428285
-2.4207100 2.1548200 0.3729500 1 0 3.2622351
2.6151600 3.0145000 -1.4417800 1 0 4.2432301
-1.6260600 -3.5495200 -1.9006400 1 0 4.3423030
4.3512100 -0.0084500 0.3133300 1 0 4.3624850
```

2.2117800	0.9204900	-3.6994200	1	0	4.4073780
2.0138000	-1.3271300	3.7933400	1	0	4.4951188
-4.4300400	-0.3048800	-0.7979000	1	0	4.5116350
2.8663800	-3.5086800	-0.3950300	1	0	4.5478587
-1.0052500	4.1451700	-2.1379900	1	0	4.7711595
-2.1483800	0.1536000	4.3110900	1	0	4.8191936
0.8716200	1.9099800	4.3727200	1	0	4.8506108
-0.0491500	-1.6977800	-4.5715600	1	0	4.8768877
-1.4062300	4.9118000	0.6142700	1	0	5.1459294
0.0427600	2.2990500	-4.6167000	1	0	5.1576524
-1.0129900	-2.6371500	4.3397200	1	0	5.1782119
3.3949600	1.1388600	3.7791900	1	0	5.2062494
1.7413800	4.4064700	2.2055100	1	0	5.2262469
4.3270800	2.6717200	1.3491100	1	0	5.2613503
-3.6060000	-1.5295300	-3.5741600	1	0	5.3025765
-2.6189100	1.0914900	-4.5784400	1	0	5.3862931
-0.1782100	-5.4124000	0.0117000	1	0	5.4153457
2.3467500	-3.9461600	3.0463800	1	0	5.5099769
-3.5935500	-3.5236600	2.5498700	1	0	5.6419516
-5.0092500	2.1906600	-1.3950100	1	0	5.6424844
5.5058900	-0.6295000	-2.0305300	1	0	5.9020460
-0.3734600	-5.1218400	2.9251600	1	0	5.9100997
-4.5937900	-3.3447800	-1.6379600	1	0	5.9138289
-5.3962700	-1.2957400	2.0976400	1	0	5.9328548
4.0744700	-1.8445800	-3.9451600	1	0	5.9638971
1.6902900	5.7848100	-0.2050800	1	0	6.0301878
-4.6448200	3.3417500	2.0581200	1	0	6.0809131
5.0867200	2.7435500	-2.2250900	1	0	6.1929648

END

Test de Grubbs

El test de Grubbs¹⁻³ se utiliza para detectar un único valor atípico en un conjunto de datos invariante que sigue una distribución aproximadamente normal. Se define en base a las siguientes hipótesis:

- H_0 : No hay ningún valor atípico en el conjunto de datos.
- H_a : Hay un valor atípico en el conjunto de datos.

El test de Grubbs estadístico se define como:

$$G = \frac{\max|Y_i - \bar{Y}|}{s} \quad (\text{C.1})$$

donde \bar{Y} corresponde al valor medio y s a la desviación estándar del conjunto de datos.

Se selecciona el riesgo, α , que se quiere tomar para un falso rechazo. Se anula la hipótesis de que no haya valor atípico en el conjunto de datos si

$$G > \frac{N-1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t_{(\alpha/N, N-2)}^2}{N-2 + t_{(\alpha/N, N-2)}^2}} \quad (\text{C.2})$$

donde $t_{(\alpha/N, N-2)}^2$ denota el valor crítico de la distribución t con $(N-2)$ grados de libertad y un valor de riesgo de α/N . Se compara el valor calculado con el valor tabulado, y si es mayor, se puede rechazar ese dato.

A continuación se muestra el programa empleado con dicho objetivo:

C. TEST DE GRUBBS

```
BEGIN{j=0
x=0.
xx=0.
}
{
  dat[j]=$1
  j++
  x+=$1
  xx+=$1**2
}
END{N=j
print N
media=x/N
std=sqrt(xx/N - (x/N)**2)
printf "mu_new medio: %10.5f stddev: %10.5f",media,std
printf "\n"
n=asort(dat,datsorted)
greatest=abs(datsorted[1]-media)
sospechoso=datsorted[1]
temp=abs(datsorted[N]-media)
if (greatest< temp) {greatest=temp
sospechoso=datsorted[N]}
G=greatest/std
if (G>grubbs(N,95)) {
  printf "WARNING: %10.5f %10.5f\n",media,sospechoso
}
}

function grubbs(N,confident){
if (confident==95){
return (3.6996*N+145.9-186.7/N)/(N+59.5+58.5/N)}
else{
return (4.1068*N+273.6-328.5/N)/(N+88.7+185/N)}
}

function abs(x){
return x>0?x:-x
}
```

C.1 Bibliografía

1. Grubbs, F. *Annals of Mathematical Statistics* **1950**, *21*, 27–58.
2. Grubbs, F. *Technometrics* **1969**, *11*, 1–21.
3. Stefansky, W. *Technometrics* **1972**, *14*, 469–479.