



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Instituto de  
Investigación en  
Ciencias  
Básicas y  
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Coordinación de Programas Educativos

Posgrado en Ciencias

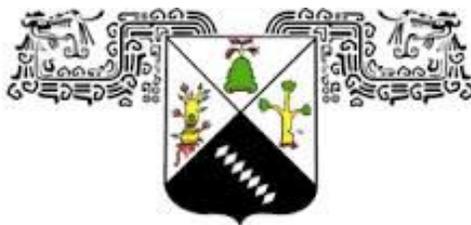


**DR. VICTOR BARBA LÓPEZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS**  
**PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada “Estudio teórico de la solvatación acuosa de  $\text{SmCl}_2$  a través del modelo de cúmulos a nivel de dinámica Molecular Born-Oppenheimer” que presenta la alumna Benita Turiján Clara (10009573) para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Humberto Saint-Martin Posada ICF-UNAM	Aprobada	
Dr. Ramón Hernández Lamoneda CIQ-UAEM	Aprobada	
Dr. Minhuy Hô CIQ-UAEM	Aprobada	
Dr. Iván Ortega Blake ICF-UNAM	Aprobada	
Dr. Alejandro Ramírez Solís CINC-UAEM	Aprobada	



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA SOLVATACIÓN ACUOSA  
DE  $\text{SmCl}_2$  A TRAVÉS DEL MODELO DE CÚMULOS A  
NIVEL DE DINÁMICA MOLECULAR  
BORN-OPPENHEIMER**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**BENITA TURIJÁN CLARA**

DIRECTOR DE TESIS

**Dr. ALEJANDRO RAMÍREZ SOLÍS**

Cuernavaca, Morelos.

Octubre, 2019



---

# Jurado

El jurado revisor de esta tesis está integrado por el siguiente grupo de investigadores:

- Dr. Humberto Saint-Martin Posada, ICF-UNAM
- Dr. Ramón Hernández Lamonedá, CIQ-UAEM
- Dr. Minhuy Hô, CIQ-UAEM
- Dr. Iván Ortega Blake, ICF-UNAM
- Dr. Alejandro Ramírez Solís, CInC-UAEM



---

# Resumen

La transferencia reductiva de electrones (TRE) a sustratos orgánicos es una herramienta muy importante para reducciones altamente quimio-selectivas y reacciones de acoplamiento reductivo. La adición de agua a Sm(II) ha demostrado tener un impacto significativo en la reducción de sustratos orgánicos; el reactivo más prometedor y por ende más utilizado es el diioduro de Samario ( $\text{SmI}_2$ ). Existen varios trabajos en los cuales se encuentra que el agua desempeña un papel clave en la promoción de tal reducción, dada por la alta afinidad del samario por el agua.

Se ha encontrado que tanto el  $\text{SmBr}_2$  y el  $\text{SmCl}_2$  funcionan más eficientemente que el  $\text{SmI}_2$  para la transferencia reductiva de electrones a sustratos orgánicos. Sin embargo estos dos agentes reductores han sido menos utilizados en reacciones TRE debido a dos causas: a) son notablemente menos solubles en agua que  $\text{SmI}_2$  y b) producen gas  $\text{H}_2$  abundantemente en tiempos de reacción típicos.

Se ha demostrado que la reducción de sustratos orgánicos por  $\text{SmI}_2$ -agua ocurren por reacciones de transferencia reductiva de electrones acopladas a una posterior transferencia de protones (PCET).

El trabajo presentado se centra en la descripción estructural del entorno de solvatación del agente  $\text{SmCl}_2$  en agua a través de un modelo molecular finito para crear un ambiente de microsolvatación acuosa. En particular nos interesa cuantificar el desplazamiento de los ligandos cloruro por el agua a temperatura ambiente.

Para abordar la solvatación acuosa de  $\text{SmCl}_2$  mediante el esquema de microsolvatación por cúmulos, se realizan simulaciones de Dinámica Molecular Born-Oppernheimer (BOMD) a nivel de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) del sistema modelo  $\text{SmCl}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$  a 300 K. Se analiza la evolución temporal de las distancias Sm-Cl y Sm-O, y del ángulo Cl-Sm-Cl. Se reportan las funciones de distribución radial Sm-Cl y Sm-O, lo que permite un análisis estructural detallado para compararlo con los correspondientes para  $\text{SmI}_2$  y  $\text{SmBr}_2$ . Así también presentamos el espectro EXAFS obtenido de los últimos 20 ps de la simulación BOMD, el cual se

compara cualitativamente con el de  $\text{SmI}_2$ -agua reportado previamente.

A diferencia de lo encontrado previamente para  $\text{SmBr}_2$  y  $\text{SmI}_2$  en agua, la simulación BOMD para  $\text{SmCl}_2$  en agua revela un sistema notablemente estable; a lo largo de la simulación encontramos una interacción muy fuerte entre los aniones cloruro con el dicatión  $\text{Sm}(\text{II})$ , lo cual impide la disociación de los enlaces  $\text{Sm-Cl}$ . Este hecho explica la menor solubilidad del  $\text{SmCl}_2$  respecto a  $\text{SmBr}_2$  y  $\text{SmI}_2$ .

Este trabajo revela un agente reductor no disociado microsolvatado, el cual presenta claramente dos esferas de solvatación al rededor del samario; la primera entre 2,4 y 3,3 Å y su integración conduce a un número de coordinación (CN) de 6,8 moléculas de agua. Este CN es menor que los correspondientes a  $\text{SmBr}_2$ -agua (7,5) y  $\text{SmI}_2$ -agua (8,4). Esta evolución monótona del CN para la serie  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{SmBr}_2$  y  $\text{SmI}_2$  puede ser explicada por dos propiedades fundamentales de los aniones halógenos en la serie Cl, Br, I: el radio iónico y la afinidad electrónica. De la misma manera el mayor poder reductor de  $\text{SmCl}_2$  respecto a  $\text{SmBr}_2$  y de éste respecto a  $\text{SmI}_2$  puede ser racionalizado en términos del debilitamiento de los enlaces O-H de las moléculas de agua directamente coordinadas con  $\text{Sm}(\text{II})$  a través del mecanismo de transferencia de electrones acoplada a protones. En efecto, la capacidad de transferir protones a sustratos aniónicos reducidos es mayor para las aguas directamente coordinadas al  $\text{Sm}(\text{II})$  en el caso  $\text{SmCl}_2$  que en los casos  $\text{SmBr}_2$  y  $\text{SmI}_2$  por un mayor debilitamiento de los enlaces O-H de las aguas coordinadas al  $\text{Sm}(\text{II})$  conforme el número atómico de halógeno disminuye.

---

# Agradecimientos

Primero que nada quiero agradecer al Dr. Alejandro Ramírez Solís, quien fungió como mi asesor a lo largo de este proyecto. Agradezco infinitamente sus palabras, su tiempo y su perseverancia hacia mi. Este proyecto es de usted y no habría sido posible sin su apoyo.

Quiero agradecer a CONACyT por la beca brindada a lo largo de esta maestría, así también quiero agradecer al IICBA y a su programa de posgrado, el cual me abrió las puertas y me permitió desarrollar este proyecto para obtener del grado. Al personal administrativo y docente de este instituto, el cual me permitió concluir de manera satisfactoria esta etapa, especialmete al Ing. Marco Huerta quien me ayudó en repetidas ocasiones, a Cristina y Vero quienes siempre resolvieron mis dudas. A mi comité tutorial, el Dr. Minnhuy y Dr. Ramón, les agradezco por preocuparse por mi como persona y no solo como estudiante y una disculpa por las molestias ocasionadas. A mi jurado revisor de tesis, gracias por tomarse el tiempo y la molestia de leer esta la tesis y aportar comentarios, sugerencias y correcciones.

Para mi la parte más importante de la vida fue, es y seguirá siendo mi familia y por ello quiero agradecerle a Victor Henández mi esposo, quien me sigue levantando y apoyando una y otra vez, eres la persona más especial que ha llegado a mi vida, espero compartir toda una eternidad contigo. A mi padre, quien aunque ya no esté, sigo recordando con mucha alegría e intentando hacer las cosas como él me aconsejaría; a mi madre, aunque estés lejos, nunca has dudado de mi ni de mis capacidades, siempre has procurado cuidarme, apoyarme y hablarme; a mis hermanos, que aunque tenemos diferencias, sabemos que siempre estaremos para el otro, para apoyarnos y hablar si es necesario. Todos ustedes son mi motor y el pilar más importante en mi vida. Por ello no alcanzan las palabras para decir cuan agradecida estoy con ustedes.

A mis amigos de la carrera, Eliezer, Jennyffer y Quetzali, sé que es cada vez más difícil vernos, pero espero seguir disfrutando de su amistad.

Durante este proyecto tuve varios tropiezos y sin duda una de las actividades que

más me motivó fue el tocho, por lo que quiero agradecer a esta nueva familia que encontré y me permitieron formar parte del equipo REX. Me siento tan orgullosa y afortunada de formar parte de esta bella familia, gracias a los coaches Iván y Gabo, pero sobre todo a Iván, gracias por estar con nosotras, apoyarnos, aconsejarnos y regañarnos, esto nos ha permitido crecer y ser mejores jugadoras y personas, gracias al equipo, Aris, Aylin, Itzel, Lili, Andy, Sari, Miryam, Liz, Gladys, Fanny, Dianita, Yara, Cass, Dulce, Lupita y Jonny. Muchas gracias, por incluirme y llenarme de muy buenos y felices momentos.

---

# Índice general

<b>Jurado</b>	<b>2</b>
<b>Resumen</b>	<b>4</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>7</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>11</b>
<b>2. Transferencia reductiva de electrones</b>	<b>15</b>
2.1. Reducción de Cetonas mediadas por $\text{SmI}_2$ . . . . .	17
<b>3. Fundamentos Teóricos</b>	<b>19</b>
3.1. El Método Hartree-Fock . . . . .	21
3.2. La Teoría de Funcionales de la Densidad . . . . .	23
3.2.1. Los Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	23
3.2.2. La Ecuación de Kohn-Sham . . . . .	24
3.3. Las Familias de Funcionales de intercambio y correlación . . . . .	26
3.3.1. La Aproximación de Densidad Local (LDA) . . . . .	26
3.3.2. La Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	27
3.3.3. La Aproximación Meta-GGA . . . . .	28
3.3.4. Los Funcionales de intercambio Híbridos . . . . .	28
3.4. La Dinámica Molecular . . . . .	29
3.4.1. Dinámica molecular <i>ab-initio</i> . . . . .	33
3.4.2. Dinámica Molecular Born-Oppenheimer . . . . .	36
<b>4. Métodos Computacionales</b>	<b>41</b>
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>43</b>

<b>6. Conclusiones</b>	<b>53</b>
<b>A. Glosario</b>	<b>57</b>
<b>B. Definiciones</b>	<b>59</b>

---

# Capítulo 1

## Introducción

Las reacciones de transferencia reductiva de electrones en síntesis orgánica son una clase muy importante de activación de sustratos para la producción de moléculas de alto valor agregado [1].

Este tipo de reacciones incluyen reducción de hidrocarburos lineales y ramificados a alcoholes, reducción de haluros orgánicos, aldehídos, cetonas, compuestos carbonilo  $\alpha$ -funcionalizados y nitroderivados [2].

Las propiedades de la TRE a compuestos orgánicos es uno de los métodos más versátiles para la activación de sustratos y reacciones de acoplamiento reductivo. Este tipo de reacciones se llevan a cabo a través de la formación de radicales, aniones radicales, aniones y dianiones, que pueden explorarse en procesos de formación de enlaces [3, 4]. Desde su introducción a la comunidad sintética en 1977 por Kagan *et al.* [5], el diioduro de samario se ha empleado desde entonces en el desarrollo de una amplia variedad de reacciones y se ha convertido en uno de los agentes reductores más importantes disponibles para la síntesis [1, 2].

El destacado lugar que ocupa el  $SmI_2$  en las reacciones de reducción de moléculas orgánicas surge de su versatilidad y de la facilidad con la que sus propiedades pueden manipularse mediante el uso de cosolventes y aditivos apropiados, como bases de Lewis (Hexametilfosfotriamida (HMPA), N, N'-dimetilpropilenourea (DMPU)), donadores de protones ( $MeOH$ ,  $t - BuOH$ ), aditivos metálicos ( $NiI_2$ ,  $FeCl_3$ ) y  $H_2O$  [2, 6].

Sólo recientemente se ha descubierto que el  $H_2O$  abre nuevas reacciones químicas que anteriormente se creían imposibles de lograr con el  $SmI_2$  como catalizador [7].

Hasta hace poco el modo de coordinación del  $SmI_2$  en el agua no estaba bien definido experimentalmente y numerosas propuestas han surgido en la literatura sobre el efecto del agua y han indicado que el papel del agua es único y doble. El efecto benéfico del  $H_2O$  como aditivo en las reacciones de TRE mediadas por  $SmI_2$  fue observado por primera vez por Kagan (publicación seminal, 1980) [8] y estudiado en 1993 por Curran [9].

Se ha descubierto recientemente que las propiedades reductivas de  $SmI_2$  en agua provienen del desplazamiento total de los ligandos yoduro por 8,5 moléculas de agua en la primera esfera de solvatación del samario [10]. Este descubrimiento lleva automáticamente a la pregunta: ¿Qué ocurre con la actividad reductiva si en lugar del  $SmI_2$  se utiliza el agente  $SmBr_2$  o  $SmCl_2$ ?

Una primera respuesta se ha obtenido a través de un estudio comparativo de las propiedades estructurales y de actividad reductiva del  $SmBr_2$  en agua [11]. Este estudio teórico-experimental demostró que los ligandos bromuro son desplazados en menor proporción por moléculas de agua que en el caso del yoduro en el agente  $SmI_2$ , encontrándose que la primera esfera de solvatación del samario contiene 7,5 moléculas de agua. Cabe resaltar que el agente  $SmBr_2$  posee mejores propiedades reductoras que el  $SmI_2$ .

Además, como se discutirá posteriormente, la TRE a sustratos orgánicos ocurre por un mecanismo de PCET, a partir de este hecho surge la importancia de la cercanía de las aguas al centro metálico, lo que permite un debilitamiento en los enlaces O-H (de las aguas más cercanas) para una posterior promoción.

Este trabajo se enfoca en entender las propiedades reductivas del agente  $SmCl_2$  y porqué este es mejor que  $SmI_2$ . Para ello se realiza un estudio del mecanismo dinámico del desplazamiento de los ligandos cloruro en el agente  $SmCl_2$  por moléculas de agua a temperatura finita utilizando modelado molecular a nivel de BOMD; esto nos ha permitido fijar los siguientes objetivos particulares:

- Realizar una comparación cuantitativa de las propiedades estructurales del sistema  $\text{SmCl}_2$ -agua con las previamente obtenidas con  $\text{SmBr}_2$ -agua y  $\text{SmI}_2$ -agua.
- Para lo anterior se obtendrán las funciones de distribución radial Sm-O, Sm-Cl y Sm-H.
- A través de la integración de las funciones de distribución radial, se obtendrán los números de coordinación de Sm-O, Sm-Cl y Sm-H como funciones de la distancia al centro metálico.
- Se obtendrá la evolución temporal de las distancias Sm-O y Sm-Cl.
- Se obtendrá el espectro de absorción de estructura fina de rayos-X (EXAFS) para ser comparado y discutido con el correspondiente obtenido para  $\text{SmI}_2$ -agua.



---

## Capítulo 2

# Transferencia reductiva de electrones

La transferencia reductiva de electrones a compuestos orgánicos es un método poderoso para la activación de sustratos a través de la formación de radicales y aniones que pueden explotarse en procesos de formación y ruptura de enlaces [3]. Desde su introducción a la comunidad sintética en 1997 [5], el diyoduro de samario (II) se ha convertido en uno de los agentes reductores más importantes disponibles para la síntesis. El efecto del H<sub>2</sub>O como aditivo en las reacciones de TRE mediadas por SmI<sub>2</sub> fue observado por Kagan en 1980 y estudiado en 1993 por Curran[9]. Sin embargo, solo recientemente, se ha utilizado el notable efecto de habilitación del H<sub>2</sub>O para “activar” las reducciones que antes se pensaba que eran imposibles de obtener con el catión Sm(II) [12]. Por ejemplo, a pesar de la aplicación generalizada de SmI<sub>2</sub> en la reducción de aldehído y cetona, se aceptó ampliamente que los derivados del ácido carboxílico no podían reducirse con este reactivo. El trabajo de Procter sobre la activación del reactivo con H<sub>2</sub>O ha llevado a la eliminación de este axioma aparente [13].

Se piensa que el H<sub>2</sub>O desempeña una serie de roles en la promoción de reducciones mediadas por SmI<sub>2</sub>: (i) Flowers *et al.* [14, 15] han demostrado que el H<sub>2</sub>O tiene una alta afinidad por SmI<sub>2</sub> y el solvente desplaza al yoduro de la esfera de coordinación interna, lo que aumenta el potencial de reducción de Sm (II) a través del debilitamiento de los enlaces O-H del agua, pero sin inhibir la unión del sustrato al centro metálico. Adicionalmente Flowers *et al.* [16] han demostrado que la adición de aminas aumenta aún más el potencial de reducción de SmI<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; (ii) H<sub>2</sub>O coordinado al Sm actúa como una fuente de protones. Por ejemplo, en 2009, Hoz *et al.* [17]

demonstraron que el H<sub>2</sub>O unido acelera la reducción de los  $\alpha$ -cianostilbenos al protonar de manera eficiente y, por lo tanto, atrapar, un anión radical de corta duración; (iii) Los estudios de Procter *et al.* [12, 18] sugieren que el H<sub>2</sub>O coordina y estabiliza los aniones radicales unidos al metal formados por transferencia de electrones, lo que promueve la reducción.

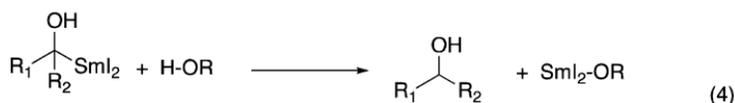
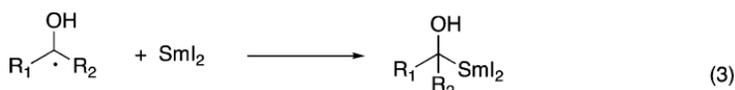
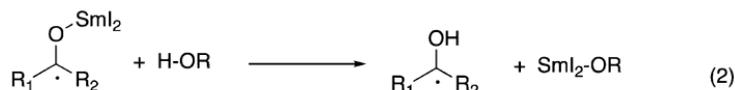
A pesar de los informes seminales anteriores, la coordinación de H<sub>2</sub>O con SmI<sub>2</sub>, el desplazamiento del ligando y el papel del aditivo en las reducciones mediadas por Sm (II) siguen siendo poco comprendidas a nivel molecular. A raíz de este problema Ramírez-Solís *et al.* [10] describen teóricamente las características de solvatación de esta importante molécula en un entorno acuoso utilizando dinámica molecular Born-Oppenheimer, dentro del esquema de microsolvatación explícita a través de modelos de cúmulos.

Estos estudios realizados por Ramírez-Solís *et al.* muestran una interacción de Sm-agua bastante fuerte, lo cual facilita la sustitución de los aniones de yodo por más de 8 moléculas de agua, las cuales están estrechamente coordinadas con el Sm(II) [10].

Aparte del SmI<sub>2</sub>, otros haluros de Sm(II), incluido el dibromuro de samario y el dicloruro de samario, han encontrado aplicaciones en síntesis. Mientras que la utilidad de SmCl<sub>2</sub> se reduce debido a la solubilidad limitada, SmBr<sub>2</sub> se ha utilizado para reacciones que incluyen acoplamientos reductivos, reducciones de hidrocarburos aromáticos y ciclizaciones [12].

Las capacidades reductoras del SmBr<sub>2</sub> demuestran cómo el cambio en el ligando de haluro produce diferencias mecánicas observables entre los sistemas SmBr<sub>2</sub>-agua y SmI<sub>2</sub>-agua que tienen implicaciones considerables en términos de reactividad entre los dos reactivos [11]. Los resultados experimentales son consistentes con los resultados computacionales y demuestran que la esfera de coordinación de Sm(II) en SmBr<sub>2</sub>-agua está saturada a concentraciones más bajas de agua. Además, el debilitamiento del enlace O-H inducido por la coordinación es mayor para el agua unida al SmBr<sub>2</sub>, que para el agua unida al SmI<sub>2</sub> (9 kcal/mol respecto al SmI<sub>2</sub>). Estos autores [11] demostraron (con un experimento de conductividad), que los iones bromuro permanecen unidos al centro metálico del samario hasta que se agregan aproximadamente 100 equivalentes de agua.

Así mismo Procter *et al.* [19] han usado SmBr<sub>2</sub> en combinación con H<sub>2</sub>O para realizar de manera eficiente las reacciones en cascada de ciclización que se producen a través de la reducción inicial de los carbonilos de tipo amida.



R = H, alkyl, aryl R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = alkyl

Figura 2.1: Reducción gradual de una cetona por  $\text{SmI}_2$  en agua, la cual contiene una fuente donadora de protones [14].

## 2.1. Reducción de Cetonas mediadas por $\text{SmI}_2$

La reducción de un grupo carbonilo por  $\text{SmI}_2$  es el paso inicial en un rango de reacciones de importancia sintética [13]. Los grupos carbonilos activados en una variedad de reacciones se reducen típicamente en ausencia de aditivos, pero los aldehídos de alquilo, las dialquil-cetonas y los sustratos relacionados requieren típicamente la inclusión de aditivos apropiados tales como bases de Lewis, sales inorgánicas o donadores de protones (agua y alcoholes, solo por mencionar algunos) para acelerar las reacciones [20].

Algunos estudios sobre cetonas activadas [14] sugieren que la reducción se realiza a través de un mecanismo tipo House cuando se introduce un alcohol en el sistema (ver Fig. 2.1). En este proceso, la transferencia de electrones de  $\text{SmI}_2$  a una cetona, produce un anión radical cetilo estabilizado por  $\text{Sm}^{III}$  (paso 1) en una etapa de seguimiento, luego la transferencia de protones del agua o un alcohol produce un intermedio de cetilo (paso 2). Una segunda transferencia de electrones desde  $\text{SmI}_2$  produce un intermedio de organosamaricio (paso 3), y la posterior transferencia de protones proporciona el producto carbinol (paso 4).

Para la determinación de la vitalidad de los intermedios de organosamaricio después de la transferencia inicial del protón a una cetona de  $\text{SmI}_2$ -agua, se propone que las especies de organosamaricio sean intermedias después de la reducción de un radical cetilo, el paso 3 de la Fig.2.1 [6].

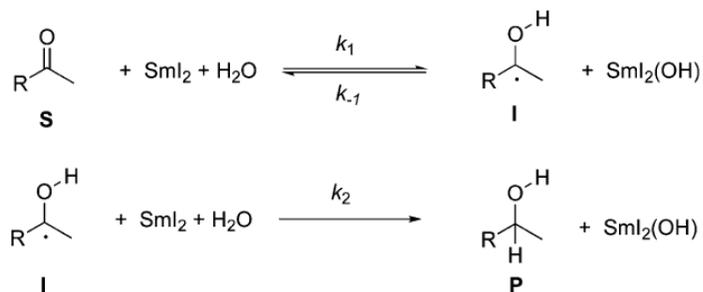


Figura 2.2: Reducción de cetonas a través de PCET de SmI<sub>2</sub>, [6].

Cuando se considera la reducción de un carbonilo por el SmI<sub>2</sub>-agua, es útil considerar los procesos elementales para cada paso (ver Fig. 2.2). Se ha mostrado que la transferencia de un electrón y un protón en cada paso sobre la base da la evidencia de que la reducción inicial se produce a través de la transferencia de electrones acoplada a protones [21, 22, 23]. Para la reducción de una cetona, el paso inicial consiste en la transferencia de un electrón de Sm (II) y un protón del agua para producir un cetilo intermedio (I). En el segundo paso, I se reduce por SmI<sub>2</sub>-agua, lo que proporciona el alcohol (P) [6].

---

# Capítulo 3

## Fundamentos Teóricos

Para estudiar el problema molecular a nivel cuántico se hace uso, en primera instancia, del método Hartree-Fock (HF) o del método basado en la versión Kohn-Sham de la Teoría de Funcionales de la Densidad (KS-DFT). A continuación se presenta una breve introducción a los conceptos fundamentales del método Hartree-Fock.

Consideremos un sistema de muchos átomos en ausencia de campos externos. En la construcción del hamiltoniano se incluyen todas las interacciones electrostáticas repulsivas de los electrones y núcleos y la interacción atractiva entre éstos. La energía cinética de los electrones y núcleos también es tomada en cuenta. La solución a la ecuación de Schrödinger del sistema describe el movimiento de los electrones y determina propiedades químicas y físicas.

Sólo nos concentraremos en describir la solución aproximada a la ecuación de Schrödinger no-relativista e independiente del tiempo

$$\hat{H}|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle \quad (3.1)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano del sistema formado por  $n$  electrones (e) y  $N$  núcleos (A).

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{e=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \sum_{A' > A} \hat{V}_{AA'} + \sum_{e' > e} \hat{V}_{ee'} - \sum_{A=1}^N \sum_{e=1}^n \hat{V}_{Ae} \quad (3.2)$$

El primer y segundo términos en la expresión anterior representan la energía cinética de los núcleos y electrones respectivamente, así mismo los términos siguientes descri-

ben la interacción de repulsión entre núcleos y entre electrones, el término restante corresponde a la atracción de Coulomb entre núcleos y electrones.

Si consideramos que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y que por lo tanto los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones, una buena aproximación es considerar que los electrones se mueven en el campo fijo de los núcleos. A esta aproximación se le conoce como aproximación Born-Oppenheimer (BO). Luego, se puede considerar la energía cinética de los núcleos como una pequeña perturbación y dividir el hamiltoniano de la ecuación 3.2 en un hamiltoniano electrónico más la perturbación. Para cada geometría nuclear la interacción electrostática núcleo-núcleo puede tomarse como una constante y ésta no afecta la autofunción del hamiltoniano electrónico, luego:

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + Cte + \hat{P}_{nuc} \quad (3.3)$$

donde

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{e=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \sum_{e \neq e'} \hat{V}_{ee'} - \sum_{A=1}^N \sum_{e=1}^n \hat{V}_{Ae}$$

$$Cte = \sum_{A \neq A'} \hat{V}_{AA'}$$

$$\hat{P}_{nuc} = - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2$$

El anterior hamiltoniano admite una solución en funciones separables: una para la parte electrónica y otra para los núcleos. El hamiltoniano electrónico depende implícitamente de las coordenadas de los núcleos, esto significa que la función de onda electrónica depende parametricamente de las coordenadas de la configuración nuclear, i. e.  $\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{r_e\}; \{R_A\})$ . Finalmente obtenemos la ecuación de autovalores del hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{elec}|\Phi_{elec}\rangle = E_{elec}|\Phi_{elec}\rangle \quad (3.4)$$

La solución a la ecuación anterior, sumando la repulsión electrónica de los núcleos en una configuración, nos permite saber los modos rotacionales y vibracionales de la molécula, cuya energía total es:

$$E_{vib-rot} = E_{elec} + Cte \quad (3.5)$$

En los sucesivos se llamará función de onda a la función de onda puramente electrónica a menos de que se indique lo contrario.

### 3.1. El Método Hartree-Fock

Con base a la descripción teórica anterior es necesario obtener  $\Phi_{elec}$  y  $E_{elec}$  ya que en estas se contiene toda la información relevante de la molécula. Se encuentra la información necesaria para calcular cualquier valor de expectación electrónico (momento dipolar, polarizabilidad, hiperpolarizabilidad, estado de espín, etc-) y la información del potencial de los núcleos, respectivamente.

Para la resolución de esta parte electrónica se utiliza generalmente el método Hartree-Fock. La base de este método es suponer que la función de onda de muchos cuerpos es un determinante de Slater de orbitales de una partícula. Esto garantiza el principio de exclusión de Pauli, en este sentido, la función de onda es:

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle \quad (3.6)$$

formado por productos antisimétricos de espín-orbitales  $\varphi_a$  cumple con estas propiedades. A partir del principio variacional, se establece que la función de onda más adecuada con esta forma funcional es la que proporciona la menor energía.

Es posible demostrar que minimizando la expresión de la energía  $E[\{\chi_a\}]$  para el determinante de Slater con respecto a los espín-orbitales, sujeto a la siguiente restricción de ortonormalidad

$$\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (3.7)$$

se obtiene una ecuación que define los mejores espín-orbitales para esta energía mínima  $E_0$ . La expresión  $\delta E_0 / \delta[\varphi_i]$  nos lleva a las ecuaciones integro-diferenciales de Hartree-Fock:

$$h(1)\varphi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left( \int dx_2 |\varphi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right) \varphi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left( \int dx_2 \varphi_b^*(2) \varphi_a(2) r_{12}^{-1} \right) \varphi_b(1) = \varepsilon_a \varphi_a(1) \quad (3.8)$$

donde el operador monoeléctrico

$$h(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \sum_A \hat{V}_{A1} \quad (3.9)$$

es la energía cinética y la energía potencial de atracción de los núcleos de un electrón cualquiera, representado por el 1. Es importante mencionar que esta ecuación no tiene solución analítica.

En la ecuación 3.8, aparecen dos términos integrales que representan la interacción entre pares de electrones; el primero de ellos es el término clásico de Coulomb y el segundo término es de intercambio que surge de la necesidad de introducir explícitamente al espín en la función. Es aquí donde se definen los operadores de Coulomb  $\hat{J}_b$  y de intercambio  $\hat{K}_b$ , los cuales están dados por:

$$\hat{J}_b(1)\varphi_a(1) = \varphi_a(1) \int dx_2 |\varphi_b(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \quad (3.10)$$

$$\hat{K}_b(1)\varphi_a(1) = \varphi_b(1) \int dx_2 \frac{\varphi_b^*(2)\varphi_a(2)}{r_{12}} \quad (3.11)$$

donde  $\varphi_a(1)$  es una función analítica, y las integrales son definidas para todo el espacio. El operador de Coulomb  $\hat{J}_b$  representa la energía repulsiva entre el electrón 1 ocupando el orbital  $\varphi_a$  y el electrón 2 ocupando el orbital  $\varphi_b$  separado por  $1/r_{12}$ ; el operador de intercambio proviene del requerimiento de que la función de onda sea antisimétrica con respecto al intercambio de electrones.

Utilizando estas definiciones para los operadores de Coulomb e intercambio, la ecuación de Hartree-Fock adquiere la forma de un problema de valores propios:

$$[h(1) + \sum_{b \neq a} \hat{J}_b(1) - \sum_{b \neq a} \hat{K}_b(1)]\varphi_a(1) = \varepsilon_a \varphi_a(1) \quad (3.12)$$

Definiendo el operador de Fock  $\hat{f}$  como la suma del operador Hamiltoniano mono-electrónico  $h(1)$  y el potencial Hartree-Fock  $v^{HF}(1) = \sum_b \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)$

$$\hat{f}(1) = h(1) + v^{HF}(1) \quad (3.13)$$

y es así como se obtiene la forma característica de valores propios de la ecuaciones Hartree-Fock para  $N$  espines orbitales ocupados

$$\hat{f}|\varphi_a\rangle = \varepsilon_a|\varphi_a\rangle \quad (3.14)$$

donde  $\varepsilon_a$  es la energía correspondiente al orbital  $a$ . Es demostrable que el conjunto de soluciones  $\varphi_a$  de la ecuación anterior es único y se conoce como el espín-orbital canónico (aquellos que diagonalizan al operador de Fock).

## 3.2. La Teoría de Funcionales de la Densidad

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) es un formalismo que pretende encontrar la solución exacta del estado fundamental al problema de muchos cuerpos. Es el método más usado para calcular propiedades de sistemas complejos como moléculas, sólidos y polímeros. La teoría no considera, en principio, la función de onda para caracterizar el sistema sino la densidad electrónica para hallar la energía y las demás propiedades del estado base.

Esta idea básica fue introducida por Hohenberg, Kohn y Sham en la década de 1960 [29, 30]; en los artículos originales se muestra cómo la energía del estado base del sistema cuántico puede ser determinada por medio de la minimización de la energía como un funcional de la densidad electrónica.

### 3.2.1. Los Teoremas de Hohenberg y Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn [30] demostraron dos teoremas importantes que extendieron de forma crucial la teoría de funcionales de la densidad originalmente desarrollada por Thomas y Fermi [31, 32]

- 1er Teorema: La densidad electrónica determina el potencial externo.

La validez de este teorema implica que la densidad electrónica determina de forma única al hamiltoniano. Esto se sigue de que el hamiltoniano se determina a partir del potencial externo, i.e. de la configuración nuclear y del número total de electrones.

- 2do Teorema: Para una densidad de prueba definida positiva  $\rho(r)$  tal que  $\int \rho(r)dr = N$ , entonces se tiene que la energía asociada a esa densidad de prueba es mayor o igual a la energía exacta no relativista:  $E[\rho_t] \geq E_0$ .

Los dos teoremas establecen el principio fundamental de la teoría de funcionales de la densidad (DFT):

$$\delta[E[\rho] - \mu(\int \rho(r)dr - N)] = 0 \quad (3.15)$$

La densidad y energía de estado base corresponden al mínimo de algún funcional  $E[\rho(r)]$ , sujeto a la restricción que la densidad se integra al correcto número de electrones. El multiplicador de Lagrange de esta restricción es el potencial químico electrónico  $\mu$ .

### 3.2.2. La Ecuación de Kohn-Sham

En 1965 Kohn y Sham se acercaron a la solución de la ecuación 3.15 con una ingeniosa estrategia. La densidad de estado base del sistema interactuante puede ser representado como la densidad del estado base del sistema no interactuante en algún potencial externo local. Del hamiltoniano podemos ver que este funcional de densidad posee tres términos; la energía cinética, la interacción electrón-núcleo y la interacción electrón-electrón. Podemos escribir el funcional de la energía como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee'}[\rho] \quad (3.16)$$

donde la interacción con el potencial externo viene dado por:

$$V_{ext}[\rho] = \int \hat{V}_{ext}\rho(r)dr \quad (3.17)$$

Sin embargo el problema fundamental de la DFT es que los funcionales de energía cinética e interacción electrón-electrón son desconocidos. Para encontrar estos funcionales Kohn y Sham propusieron un sistema ficticio de electrones no-interactuantes descritos por una función de onda de un determinante de Slater con N orbitales ocupados  $\{\phi_i\}$ , cabe mencionar que aunque los orbitales KS describen sistemas no interactuantes, su suma nos da la densidad exacta. De esta forma, la energía cinética esta dada:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (3.18)$$

donde la densidad es:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (3.19)$$

La interacción electrón-electrón es debida mayormente a la interacción clásica de Coulomb:

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.20)$$

Sin embargo, en la interacción electrón-electrón real existen también el término cuántico de intercambio proveniente del spin y los efectos de correlación electrónica que permiten que los electrones se eviten (cosa que el determinante de Slater impide imponiendo ocupaciones enteras en todos los orbitales que aparecen en él). Estas dos correcciones, añadidas al término de repulsión de Coulomb, producen un modelo de la interacción electrón-electrón. De esta manera el funcional de la energía puede ser reescrita como sigue:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.21)$$

donde  $T_s$  es la energía cinética del sistema ficticio no-interactuante,  $V_{ext}$  la interacción núcleo-electrón,  $V_H$  la interacción electrón-electrón del sistema ficticio, y  $E_{xc}$  la energía de intercambio y correlación.

Es muy importante hacer notar que, en realidad, el funcional de intercambio y correlación  $E_{xc}$  es la suma de dos errores: aquel que cometemos en la descripción de la energía cinética y el que aparece en la descripción de la interacción electrón-electrón en el sistema ficticio:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]) \quad (3.22)$$

Escribiendo el funcional explícitamente en términos de la densidad construida por los orbitales no-interactuantes y aplicando el teorema variacional, encontramos los orbitales que minimizan la energía como aquellos que cumplen la siguiente ecuación de autovalores:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r)\right]\phi_i(r) = E_i\phi_i(r) \quad (3.23)$$

en las cuales se introduce un potencial multiplicativo que se calcula como la derivada funcional de la energía de intercambio con respecto a la densidad:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.24)$$

El conjunto anterior de ecuaciones no-lineales se conocen como ecuaciones de Kohn-Sham y con ellas se describe el comportamiento de electrones no-interactuantes en un potencial local efectivo. A partir del funcional exacto y por lo tanto del potencial local exacto, los orbitales nos llevan a una densidad local exacta y, finalmente,

a la energía del estado base. Es importante destacar que de manera genérica las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la misma estructura que las ecuaciones definidas en la teoría de Hartree-Fock.

### 3.3. Las Familias de Funcionales de intercambio y correlación

La correspondencia entre la densidad de carga y la energía de sistemas no-interactuantes y de muchos cuerpos es exacta sólo si el funcional que se utiliza es exacto. En este sentido la teoría de funcionales de la densidad de Kohn-Sham es una metodología empírica ya que no se conoce el funcional exacto. Esto representa uno de los problemas más fundamentales en la DFT ya que no existe una vía sistemática para determinar dicho funcional. Sin embargo, se supone que el funcional es universal, esto significa que no depende del tipo de sistema bajo estudio. Para un sistema en particular es posible, en principio, resolver de forma exacta la ecuación de Schrödinger y determinar el funcional de energía con su potencial asociado. Esto por supuesto requiere un esfuerzo mayor que tener una solución directa para la energía.

#### 3.3.1. La Aproximación de Densidad Local (LDA)

En la década de 1920 Thomas y Fermi [31, 32] estudiaron el problema del gas de electrones homogéneo. En este caso, los orbitales del sistema son, por simetría, ondas planas. Si la interacción electrón-electrón es aproximada por el potencial de Hartree clásico, es decir, despreciando los efectos de intercambio y correlación, entonces el funcional de energía total puede ser fácilmente calculada. Bajo estas condiciones la dependencia de la energía cinética y de intercambio sobre la densidad del gas de electrones puede ser extraída y expresada en términos de funciones locales de la densidad. Con base en esto, para un sistema homogéneo es posible aproximar el funcional como una integral sobre funciones locales de la densidad de carga. Al utilizar las densidades de energía cinética y de intercambio de un gas de electrones homogéneo de partículas no-interactuantes se obtienen las expresiones para  $T[\rho]$  y  $E_x[\rho]$

$$T[\rho] = 2,87 \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad (3.25)$$

$$E_x[\rho] = 0,74 \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (3.26)$$

La energía de intercambio-correlación local por electrón puede ser aproximada como un funcional de la densidad de carga local ( $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ ) como

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (3.27)$$

Al elegir  $\epsilon_{xc}(\rho)$  como la densidad de energía de intercambio-correlación de un gas de electrones uniforme de densidad  $\rho$ , automáticamente obtenemos la aproximación de la densidad local (LDA), donde la  $\epsilon_{xc}(\rho)$  LDA es una función únicamente de los valores locales de la densidad.

$$\epsilon_{xc}(\rho) \approx \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (3.28)$$

### 3.3.2. La Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

La aproximación de densidad local puede considerarse como la aproximación de orden cero al desarrollo semi-clásico de la matriz densidad en términos de la densidad y sus derivadas. El siguiente término en la serie es la aproximación de expansión del gradiente (GEA) en la cual se incluye el término del gradiente a primer orden.

En la aproximación de gradiente generalizado (GGA) se utiliza una forma funcional que, a diferencia de la GEA, asegura la condición de normalización y que el hoyo de intercambio sea negativo definido. Esto nos lleva a un funcional de energía que depende de la densidad y su gradiente pero conserva las propiedades analíticas del hoyo de intercambio-correlación inherentes en la LDA. La forma típica para un funcional GGA es:

$$E_{xc}[\rho] \simeq \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (3.29)$$

Una ventaja importante entre la aproximación del gradiente generalizado y la aproximación de densidad local se observa en la descripción de energías de enlace de moléculas. Un gran número de funcionales dentro de la familia GGA han sido desarrollados.

### 3.3.3. La Aproximación Meta-GGA

Se han desarrollado funcionales que dependen explícitamente de la información no-local contenida en el Laplaciano de la densidad de espín o de la densidad de energía cinética local. Este tipo de formas funcionales son generalmente denominados como funcionales meta-GGA. La forma funcional típica es:

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho, \tau) dr \quad (3.30)$$

donde la densidad de energía cinética  $\tau$  es

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\varphi_i|^2 \quad (3.31)$$

### 3.3.4. Los Funcionales de intercambio Híbridos

Existe una conexión exacta entre el funcional de la densidad de un sistema de muchos cuerpos no-interactuantes y un sistema con interacción completa, la integración del trabajo realizado en la transformación gradual de la interacción electrón-electrón. Esta conexión adiabática permite escribir formalmente el funcional de intercambio y correlación exacto como

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \int_{\lambda=0}^1 d\lambda \frac{\lambda e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} A \quad (3.32)$$

donde

$$A = [\langle \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \rangle_{\lambda, \rho} - \rho(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}')] ]$$

donde el valor de expectación es la función de correlación densidad-densidad y se calcula a la densidad  $\rho(r)$  para un sistema descrito por un potencial efectivo.

$$V_{eff} = V_{ne} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\lambda e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.33)$$

Por lo tanto, la energía puede ser calculada si se conoce la variación de la función de correlación densidad-densidad cuya constante de acoplamiento es  $\lambda$ . La aproximación LDA se recupera reemplazando la función de correlación para el gas de electrones homogéneo en lugar de aquella por pares.

La aproximación de integración adiabática sugiere una forma diferente de los

funcionales de intercambio y correlación. Para  $\lambda = 0$  el sistema no interactuante corresponde a la propuesta HF, mientras que, los funcionales LDA y GGA son construidos para ser excelentes aproximaciones del gas de electrones homogéneo con interacción completa (un sistema con  $\lambda = 1$ ). Por lo anterior, es razonable aproximar la integral sobre la constante de acoplamiento como una suma pesada de los puntos finales,  $\lambda = 0$  y  $\lambda = 1$ :

$$E_{xc} \approx aE_{FOCK} + bE_{xc}^{GGA} \quad (3.34)$$

Los coeficientes son determinados tomando como referencia un sistema para el cual el resultado exacto se conoce previamente. A. D. Becke adoptó esta aproximación para la definición de un nuevo funcional con coeficientes determinados por un ajuste a partir de la observación de energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades protónicas y energías atómicas totales de un número de moléculas pequeñas. El funcional de energía resultante (con tres parámetros) estilo Becke está dado por la expresión.

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + 0,2(E_x^{FOCK} - E_x^{LDA}) + 0,72\Delta E_x^{B88} + 0,81\Delta E_c^{PW91} \quad (3.35)$$

donde  $\Delta E_x^{B88}$  y  $0,81\Delta E_c^{PW91}$  son correcciones GGA utilizadas extensamente a las energías LDA de intercambio y correlación respectivamente. Los funcionales híbridos de este tipo se aplican en una gran cantidad de problemas de química teórica, en esta tesis se hace uso de funcionales de intercambio y correlación de tipo híbrido, es decir, aquellos que contienen una fracción del intercambio exacto Hartree-Fock. En particular aplicaremos el funcional híbrido  $M06 - 2X$  que se ha utilizado de forma exitosa para describir problemas similares, mostrando buenos resultados. [10, 11, 24]

### 3.4. La Dinámica Molecular

La dinámica molecular es una técnica que permite realizar un experimento numérico utilizando un modelo que, hasta cierto punto, se aproxima a un sistema físico o químico real. Este enfoque tiene la ventaja de que muchos de estos experimentos se pueden configurar y llevar a cabo fácilmente en sucesión simplemente variando los parámetros de control. Además, las condiciones extremas, como la alta temperatura y la presión, se pueden crear de una manera directa (y considerablemente más

segura). El inconveniente obvio es que los resultados son tan buenos como el modelo numérico. Además, los resultados pueden tener un sesgo artificial si el cálculo de dinámica molecular no puede muestrear un número adecuado de microestados durante el tiempo que se realice la simulación.

Al considerar el movimiento de los núcleos en el límite clásico, las leyes de la mecánica clásica se aplican y los núcleos se consideran como partículas puntuales y los electrones como un campo de fuerza para el movimiento nuclear en la aproximación Born-Oppenheimer. Generalmente se supone que los electrones están en el estado fundamental y la energía es la solución en el estado fundamental de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, con todas las posiciones nucleares como parámetros. Sin embargo esta restricción al estado fundamental es aplicable únicamente en la dinámica molecular basada en potenciales clásicos; en el caso de la DM-*ab-initio* es posible estudiar la evolución dinámica del esqueleto nuclear utilizando energías cuánticas (dentro de la aproximación BO) para cualquier clase de estados excitados, ya sean estos neutros o iónicos. Para poder tratar sistemas grandes en períodos de tiempo razonables, se requiere una descripción simple de la superficie de energía potencial para permitir la simulación de movimiento en esa superficie. Sin embargo es claro que la calidad de la superficie de energía potencial que se utilice para la evolución de la dinámica molecular juega un papel fundamental en la confiabilidad de los resultados obtenidos para el análisis estadístico de la trayectoria. En el caso de la DM basada en potenciales clásicos, la primera tarea es diseñar campos de fuerza adecuados y suficientemente precisos a partir de los cuales se calculan las fuerzas en cada átomo. En el caso de los potenciales clásicos, el cálculo de la energía total y de su gradiente para cada configuración nuclear resulta sumamente eficiente; por esta razón las dinámicas moleculares clásicas se han utilizado de manera intensiva para el estudio de sistemas de interés biológico (proteínas, ADN, membranas, entre otras).

En nuestro caso, para el tema que abordamos en esta tesis no existen aún potenciales clásicos capaces de describir la interacción de moléculas de agua con el agente  $SmI_2$ , por lo tanto utilizaremos la BOMD basada en una descripción cuántica a nivel DFT. Es claro que la DFT tiene varias decenas de implementaciones posibles: los métodos basados en los funcionales de intercambio-correlación dentro de la aproximación local (LDA), aquellos basados en el potencial del gradiente generalizado de la densidad (GGA), aquellos basados en métodos meta-GGA (que incluyen también métodos a segundo orden). Finalmente, los métodos más refinados (y con-

siderablemente más caros computacionalmente) basados en funcionales XC-híbridos que incluyen un porcentaje de la densidad de energía exacto HF. En esta tesis utilizaremos un funcional híbrido perteneciente a esta familia, ya que ha demostrado producir resultados en excelente acuerdo con datos experimentales (en particular el espectro EXAFS) para los sistemas  $SmI_2 - H_2O$  y  $SmBr_2 - H_2O$ .

Dado a que estamos interesados en un sistema estrictamente molecular para simular la solvatación acuosa del  $SmCl_2$  utilizaremos condiciones de contorno no periódicas considerando una caja cúbica de 20Å de lado dentro del ensamble NVT.

Las simulaciones BOMD fueron realizadas con el código Geraldyn2.1 [34] acoplado a los módulos de estructura electrónica del programa Gaussian09 [35].

La integración de las ecuaciones de movimiento se efectuó a través del esquema velocity-Verlet de Geraldyn que se describe posteriormente.

### Ensamble NVT

Al ensamble canónico o NVT se le conoce como el ensamble a volumen, número de partículas y temperatura constantes. Es un sistema donde partículas contenidas en un volumen fijo se mantiene en contacto con sus alrededores de tal manera que pueden intercambiar calor pero no materia, es un sistema cerrado. La energía no es ahora una constante sino que fluctúa en torno a un valor medio. Para poder simular un ensamble NVT se han propuesto una gran cantidad de métodos. Una clase de métodos que ha tenido gran éxito desde su introducción son los llamados del espacio fase extendido, originalmente propuestos por Andersen [36]. En estos métodos las posiciones y momentos de las partículas están complementadas por variables adicionales en el espacio fase que controlan las fluctuaciones de ciertas cantidades de tal forma que sus promedios sean consistentes con el ensamble deseado. Por ejemplo, en el ensamble NVT, las variables adicionales son usadas para controlar las fluctuaciones en la energía cinética instantánea de tal manera que su promedio sea  $3Nk_B T/2$ . Dos de los métodos ampliamente usados para simular un ensamble NVT que se basan en el esquema de sistemas extendidos son: el Termostato de Nosé-Hoover (NH) y las cadenas de Termostatos de NH. Geraldyn utiliza este último método para mantener la temperatura constante (300 K).

### Cadenas de Termostatos de Nosé-Hoover:

La generalización del método NH fue propuesta por Martyna, Klein y Tuckerman (MTK) [37], quienes demostraron que los defectos del algoritmo de NH original se podían superar por una generalización en forma de cadenas de variables extendidas y solucionar el problema de ergodicidad del método original. La idea surge de considerar que las fluctuaciones de los momentos de las partículas son producidas por la interacción con el termostato. Además, aunque interesa primordialmente la evolución de las posiciones y momentos de las partículas reales del sistema, la condición de ergodicidad es necesaria para todas las partículas del sistema extendido, es decir, debe cubrirse también la porción del espacio fase correspondiente a las variables extendidas y estas también deben cumplir con la condición de ergodicidad porque las ecuaciones de evolución de las variables del sistema real están acopladas con las del sistema extendido. Esto sugiere plantear que el termostato de NH ahora está acoplado a un segundo termostato el cual, a su vez, se encuentra conectado a un tercero y así sucesivamente; de esta forma se genera una cadena de  $M$  termostatos, a lo que MTK llamaron una **Cadena de Termostatos de Nosé-Hoover** (NHC). De esta manera la cadena de termostatos NH permite recorrer una fracción mucho mayor del espacio fase a una temperatura dada.

La idea es entonces acoplar el termostato del sistema físico real a una cadena de termostatos e incorporar al hamiltoniano extendido a estos nuevos grados de libertad. Solo el primer termostato ya definido por NH interactúa con el sistema real y los demás están sencillamente acoplados entre ellos. El espacio fase que generan las NHC está formado por un conjunto adicional de variables extendidas que evolucionan tanto sus posiciones como los momentos mediante  $\eta_1, \dots, \eta_M, P_{\eta_1}, \dots, P_{\eta_1}$ . De la siguiente manera un punto en el espacio fase está complementado por dichas variables extendidas.

$$\Gamma(t) = (\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i, \{p_{\eta_k}\}, \{\eta_k\}) \quad (3.36)$$

Las ecuaciones de movimiento propuestas por MTK para simular un sistema en el ensamble canónico son:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3.37)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \quad (3.38)$$

$$\dot{\eta}_k = \frac{p_{\eta_k}}{Q_k} \quad k = 1, \dots, M \quad (3.39)$$

$$\dot{p}_{\eta_k} = G_k - \frac{p_{\eta_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\eta_k} \quad (3.40)$$

$$\dot{p}_{\eta_M} = G_M \quad (3.41)$$

donde las  $G$ 's son las fuerzas del baño para el primer termostato y los termostatos de la cadena están dados por

$$G_1 = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - dNk_B T; \quad G_k = \frac{p_{\eta_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T \quad (3.42)$$

Observe que la temperatura está controlada mediante estas fuerzas que a su vez influyen en las fluctuaciones solo en los momentos de los termostatos en la cadena. La función de los termostatos en la cadena es mantener la temperatura impuesta al sistema.

### 3.4.1. Dinámica molecular *ab-initio*

Al considerar los núcleos como partículas puntuales clásicas y a electrones como un campo de fuerza para el movimiento nuclear en la aproximación Born-Oppenheimer, se puede encontrar la energía y las fuerzas para una configuración nuclear dada mediante métodos químicos cuánticos. El movimiento nuclear puede entonces avanzar en pasos de tiempo discretos con alguno de los algoritmos de dinámica molecular estándar. Por razones de eficiencia, es obligatorio emplear el hecho de que las configuraciones nucleares en pasos sucesivos son muy similares y, por lo tanto, las soluciones para las ecuaciones electrónicas también son similares. Es necesario hacer énfasis en qué, la solución a la ec. de Schrödinger en una configuración nuclear dada, utiliza la información de la estructura electrónica (los OM o la matriz densidad) de la configuración nuclear previa.

En un artículo seminal, Car y Parrinello (1985) [38] describieron la solución simultánea de las ecuaciones nucleares del movimiento y la evolución de la función de onda en una descripción DFT (LDA). La densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  se escribe en términos de orbitales Kohn-Sham ortonormales ocupados de una sola partícula.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.43)$$

donde cada  $\psi_i(\mathbf{r})$  es una combinación lineal de funciones de base. Dado a que estos autores estaban interesados en estudiar sistemas en fase condensada (sólidos y líquidos), eligieron como funciones base un conjunto de ondas planas  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  compatibles con las condiciones de frontera periódicas. Así, cada orbital KS es un vector en el espacio recíproco. Un punto de la superficie de energía potencial de Born-Oppenheimer viene dado por el mínimo con respecto a los orbitales KS del funcional de la energía 3.16:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + U[n(\mathbf{r}); \mathbf{R}] \quad (3.44)$$

Aquí, el primer término es la energía cinética de los electrones y el segundo es la energía potencial dependiente de la densidad electrónica dada una configuración nuclear particular; esta energía potencial  $U$  contiene la interacción electrón-núcleo y electrón-electrón, consiste en interacciones electrónicas de Coulomb e intercambio y contribuciones de correlación. Los orbitales K-S  $\psi_i$  deben variarse para minimizar  $E$  mientras se preservan las condiciones de ortonormalidad.

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{i,j} \quad (3.45)$$

Las coordenadas nucleares son parámetros constantes en este procedimiento. Una vez que se ha obtenido el mínimo, las fuerzas sobre los núcleos siguen desde el gradiente de  $E$  con respecto a las coordenadas nucleares. Con estas fuerzas, la dinámica nuclear puede avanzar al siguiente paso de tiempo.

La innovación particular introducida por Car y Parrinello radica en el método que utilizan para resolver el problema de minimización. Se considera un sistema dinámico extendido, que consiste en los núcleos y las funciones de onda K-S. Las funciones de onda tienen una masa ficticia  $\mu$  y se construye un lagrangiano:

$$\mathcal{L} = \sum \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} |\dot{\psi}_i|^2 + \sum_A M_A \dot{\mathbf{R}}_A^2 - E(\psi, \mathbf{R}) \quad (3.46)$$

Este lagrangiano, junto con las restricciones 3.45, generan las siguientes ecuaciones de movimiento

$$\mu\ddot{\psi}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial E}{\partial \psi_i} + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k \quad (3.47)$$

$$M_A \ddot{\mathbf{R}}_A = -\nabla_{\mathbf{R}_A} E \quad (3.48)$$

donde A es el número de núcleos,  $M_A$  son las masas nucleares y  $R_A$  las coordenadas nucleares. Los  $\Lambda_{ik}$  son multiplicadores de Lagrange introducidos para satisfacer las restricciones 3.45. Las ecuaciones están integradas con un algoritmo de restricción adecuado.

Cuando las masas ficticias de las funciones de onda se eligen lo suficientemente pequeñas, la dinámica de la función de onda es mucho más rápida que la dinámica nuclear y los dos tipos de movimiento prácticamente no están acoplados. Si se reducen las velocidades y, en consecuencia, la energía cinética o la “temperatura” de las funciones de onda, las funciones de onda se moverán cerca de la superficie de energía mínima BO (en el límite de temperatura cero se alcanza el mínimo exacto).

En la práctica, la temperatura de los grados de libertad electrónica puede mantenerse lo suficientemente baja para que el sistema permanezca cerca de la superficie de energía BO, incluso cuando la temperatura de los núcleos es considerablemente más alta. Debido a que ambos sistemas están acoplados débilmente, el intercambio de calor entre ellos es muy débil. Ambos sistemas se pueden acoplar a termostatos separados para estabilizar sus temperaturas individuales. Existe un equilibrio entre la eficiencia computacional y la precisión: cuando la masa de la función de onda es pequeña, las funciones de onda y los núcleos se desacoplan efectivamente y el sistema puede permanecer con precisión en su superficie BO, pero los movimientos electrónicos se vuelven rápidos. Esto implica que se debe utilizar un paso de tiempo pequeño, lo que impide realizar simulaciones suficientemente largas para lograr la ergodicidad necesaria para los grados de libertad nucleares. Para masas más grandes, los movimientos de los grados de libertad electrónica y nuclear comenzarán a superponerse y la superficie B-O no se seguirá con precisión, pero es posible utilizar un paso de integración mayor. En cualquier caso, el método Car-Parrinello requiere mucho tiempo y se ha demostrado que produce resultados inconsistentes e incluso impredecibles aún variando de manera continua la masa ficticia electrónica [41]. Por esta razón y por la aparición de recursos de cómputo mucho más poderosos, en la última década el método de dinámica molecular Car-Parrinello ha sido reemplazado globalmente por el método de dinámica molecular Born-Oppenheimer (BOMD)

### 3.4.2. Dinámica Molecular Born-Oppenheimer

En dinámica molecular Born-Oppenheimer (BOMD) la energía potencial  $E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}]$  es la que minimiza en cada paso de MD con respecto a  $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$  bajo la restricción de ortonormalidad holonómica  $\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ij}$ . Esto lleva al siguiente lagrangiano:

$$\mathcal{L}_{BO}(\{\psi_i\}; \mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.49)$$

donde  $\Lambda$  es la matriz multiplicadora Hermitiana de Lagrange. Al resolver las ecuaciones de Euler-Lagrange correspondientes

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.50)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\langle \psi_i |}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \langle \psi_i |} \quad (3.51)$$

una obtiene las ecuaciones asociadas al movimiento nuclear:

$$\begin{aligned} M_I \ddot{\mathbf{R}}_I &= -\nabla_{\mathbf{R}_I} \left[ \min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] \Big|_{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}} \right] \\ &= -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - 2 \sum_i \frac{\partial \langle \psi_i |}{\partial \mathbf{R}_I} \left[ \frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} - \sum_j \lambda_{ij} | \psi_j \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$0 \leq -\frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} | \psi_j \rangle = -\hat{H}_e \langle \psi_i | + \sum_j \Lambda_{ij} | \psi_j \rangle \quad (3.53)$$

El primer término en el lado derecho de la ec.3.52 es la llamada fuerza de Hellmann-Feynman. El segundo término se conoce como las fuerzas de Pulay, o función de fuerza de onda  $F_{WF}$ , es una fuerza ficticia de restricción debida a la ortonormalidad holonómica,  $j$  explícitamente depende de  $\mathbf{R}$ . El término final se deriva del hecho de que, independientemente del conjunto de bases particular utilizado, siempre hay una dependencia implícita de las posiciones atómicas a través de los coeficientes  $c_{ij}(\mathbf{R})$  dentro de la combinación lineal común de orbitales atómicos  $\phi_j$ :

$$\psi_i(\mathbf{R}) = \sum_j c_{ij}(\mathbf{R}) \phi_j \quad (3.54)$$

El factor 2 en la ec. 3.52 se deriva de la suposición de que los orbitales KS son reales, una simplificación no esencial. Sin embargo, el término completo desaparece

siempre que  $\psi_i(\mathbf{R})$  sea una función propia del Hamiltoniano dentro del subespacio que abarca el conjunto de bases, no necesariamente completo. Sin embargo, como el determinante KS no es lineal, las funciones propias del Hamiltoniano KS  $\hat{H}_e$  solo se obtienen con una autoconsistencia exacta, por lo que, el último término de la ecuación 3.52 también se conoce como fuerza no-autoconsistente  $F_{NSC}$ . Desafortunadamente, en cualquier cálculo numérico dado que se usan bases atómicas finitas, la autoconsistencia *exacta* jamás se alcanza, lo que lleva a fuerzas no-autoconsistentes inmanentes. Es claro que resulta crucial realizar una evaluación adecuada tanto de las fuerzas de Pulay como de las fuerzas de no-autoconsistencia. El método computacional utilizado en esta tesis (el código Geraldyn) tiene programada la evaluación de las fuerzas de Pulay; en la práctica resulta imposible evaluar cuantitativamente las fuerzas de no-autoconsistencia ya que se requeriría realizar simulaciones idénticas (con la misma semilla de inicio para todas las simulaciones) variando de manera continua la calidad de la base atómica hasta llegar a una base cuasi-completa (determinada usando un criterio de convergencia del error RMS de todos los elementos de la matriz densidad para un sistema dado). Afortunadamente los errores de no-autoconsistencia son cuantitativamente mucho menores que las otras dos fuerzas y producen trayectorias BOMD que llevan a resultados estadísticamente confiables.

$$F = F_{KS} + F_{WF} + F_{NSC} \approx F_{KS} + F_{WF} \quad (3.55)$$

El error de la fuerza total sobre cada núcleo, a diferencias de las energías, depende solo linealmente del error en la densidad electrónica. Por eso es mucho más exacto calcular las fuerzas precisas que las energías totales [40].

### El algoritmo de Verlet:

Existen tres aspectos principales en un cálculo de dinámica molecular: 1) el modelo que describe las interacciones entre partículas; 2) el cálculo de energías y fuerzas del modelo; 3) el algoritmo utilizado para integrar las ecuaciones de movimiento.

A continuación se abordará el último aspecto. La forma más sencilla de obtener un esquema de integración numérica es utilizar una serie de Taylor. En este enfoque, la posición de una partícula en un momento  $t + \Delta t$  se expresa en términos de su posición, velocidad y aceleración en el tiempo  $t$  de acuerdo con:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (3.56)$$

donde todos los términos superiores a segundo orden en  $\Delta t$  son despreciados. Como  $\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{v}_i(t)$  y  $\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t)/m_i$  según la segunda ley de Newton la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (3.57)$$

Tenga en cuenta que la notación abreviada para la fuerza  $\mathbf{F}_i(t)$  se usa en lugar de la expresión completa  $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t))$ . Se puede obtener un esquema independiente de la velocidad escribiendo un desarrollo similar para  $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ :

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (3.58)$$

Sumando las últimas ecuaciones y reorganizando algunos términos se obtiene la siguiente expresión

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (3.59)$$

Esta última ecuación es una solución numérica conocida como el *algoritmo de Verlet* [42]. Dado un conjunto de posiciones iniciales  $\mathbf{r}_1(0), \dots, \mathbf{r}_N(0)$  y velocidades iniciales  $\mathbf{v}_1(0), \dots, \mathbf{v}_N(0)$ , la ecuación 3.57 puede usarse para obtener un conjunto de coordenadas  $\mathbf{r}_1(\Delta t), \dots, \mathbf{r}_N(\Delta t)$ , después de lo cual la ec. 3.59 puede usarse para generar una trayectoria para tiempos posteriores. Nótese que el algoritmo de Verlet solo genera posiciones. Si es necesario, las velocidades se pueden contruir en cualquier punto de la trayectoria a través de

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.60)$$

### El algoritmo velocity-Verlet

El algoritmo de Verlet no evoluciona explícitamente las velocidades, lo que es ineficiente, ya que, el espacio fase se compone de posiciones y velocidades (o momentos). Aquí se deriva una variante del integrador de Verlet, conocido como el algoritmo

“*velocity-Verlet*” [45], que evoluciona explícitamente posiciones y velocidades. Considere, nuevamente el desarrollo de las coordenadas hasta el segundo orden en  $\Delta t$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (3.61)$$

Curiosamente también se puede partir de  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  y  $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$ , calcular  $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$  y evolucionar hacia atrás en el tiempo hasta  $\mathbf{r}_i(t)$  de acuerdo con

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t + \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t + \Delta t) \quad (3.62)$$

Sustituyendo la ec. 3.61 para  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  en la ec. 3.62 y resolviendo para  $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$  produce

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)] \quad (3.63)$$

Por lo tanto, el algoritmo *velocity-Verlet* utiliza ambas ecuaciones (3.61 y 3.63) para evolucionar las posiciones y velocidades simultáneamente. Los algoritmos de Verlet y *velocity-Verlet* satisfacen una propiedad crucial para la estabilidad de soluciones numéricas, la cual es la reversibilidad en el tiempo, lo que significa que si tomamos como condiciones iniciales  $\mathbf{r}_1(t + \Delta t), \dots, \mathbf{r}_N(t + \Delta t), \mathbf{v}_1(t + \Delta t), \dots, \mathbf{v}_N(t + \Delta t)$  y retrocedemos en el tiempo usando un paso de tiempo  $-\Delta t$ , se llega al estado  $\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t)$ . La reversibilidad en el tiempo es una simetría fundamental de las ecuaciones de Hamilton que debe ser preservada para integraciones numéricas.



---

## Capítulo 4

# Métodos Computacionales

Para abordar la hidratación de  $\text{SmCl}_2$  mediante el esquema de microsolvatación por cúmulos, realizamos simulaciones de dinámica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) basada en la DFT del sistema modelo  $\text{SmCl}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$ . Las simulaciones de BOMD-DFT se llevaron a cabo con el código GERALDYN2.1 [34], que se ha acoplado a los módulos de estructura electrónica de GAUSSIAN09 [35]. Las simulaciones se realizaron con un paso de tiempo de 0,5 fs, se utilizó una cadena de cuatro termostatos Nosé-Hoover para controlar la temperatura a 300 K.[43, 44] La estructura electrónica y los cálculos del gradiente de energía se realizaron a nivel DFT a través del funcional híbrido de intercambio y correlación M06-2X,[46] en conjunto con la base 6-31G(d,p) para el oxígeno y el hidrógeno. Este funcional fue elegido porque, aunque no está explícitamente diseñado para tratar los efectos de dispersión, ha demostrado reproducir resultados en buen acuerdo con los datos experimentales para los sistemas donde tales efectos son importantes [10, 11, 24]. Los átomos de cloro [47] y samario se trataron con potenciales efectivos de carozo relativistas de Stuttgart-Köln (RECP), lo que deja únicamente 7 y 10 electrones de valencia explícitos, respectivamente, en combinación con sus conjuntos de bases de valencia optimizada. La simulación de BOMD tiene 50000 pasos para los 25 ps, cada paso requiere de 347 min de CPU lo que se traduce en 5,4 min reales por paso de dinámica. La trayectoria BOMD completa requirió de un total de 289166 horas de CPU en 64 procesadores. Los criterios de convergencia SCF para los cálculos KS son aquellos establecidos como default en Gaussian09 para  $RMSDP = 2,5 \times 10^{-9}$  y  $maxDP = 4,5 \times 10^{-8}$ . Estos valores producen, en promedio,  $\Delta E = -1 \times 10^{-12} u.a.$  en el último ciclo KS. De esta forma se asegura que la trayectoria sigue la superficie de energía potencial BO.

El espectro EXAFS se calculó como un promedio de los espectros producidos por una serie de configuraciones completamente descorrelacionadas del sistema obtenidas durante la simulación. De esta forma se incorpora el factor de desorden (factor de Debye-Waller) que se produce de forma natural en los experimentos (debido al muestreo del sistema durante la duración del pulso de rayos-X). Una vez que se logró la termalización se usaron 500 *snapshots*, cada una separadas por 100 configuraciones para obtener el espectro EXAFS teórico. Se aplicó un corte centrado alrededor de átomo de Sm a cada estructura para incluir moléculas de agua cuyos átomos de oxígeno se encuentran a una distancia de hasta 5Å (Ver apéndice EXAFS). Los cálculos EXAFS se realizaron por medio del programa FEFF (versión 9.03) con un factor de reducción de amplitud  $S_0^2 = 1$ . [49] Este espectro se obtuvo con un entorno de microsolvatación alrededor de Sm(II), al igual que los espectros encontrados para SmI<sub>2</sub> [10] y SmBr<sub>2</sub> [11].

---

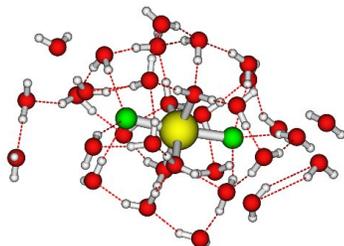
# Capítulo 5

## Resultados y discusión

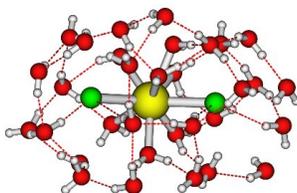
Los resultados que se muestran a continuación son una aportación para el entendimiento de las capacidades reductoras del dicloruro de samario, cuyo objetivo principal es el estudio del desplazamiento de los ligandos cloruro por el agua, dado que se ha encontrado que tanto el  $\text{SmBr}_2$  y el  $\text{SmCl}_2$  funcionan más eficientemente que el  $\text{SmI}_2$  para la transferencia reductiva de electrones a sustratos orgánicos [11, 12] y dado a que esta transferencia de electrones es dada a través de un mecanismo PCET [21, 22, 23]. Sin embargo estos dos agentes reductores han sido menos utilizados en reacciones TRE debido a dos causas: a) Son notablemente menos solubles en agua que el  $\text{SmI}_2$  y b) producen gas  $\text{H}_2$  abundantemente en tiempos de reacción típicos (de 4-6 hrs) [53].

La simulación BOMD comenzó a partir de una estructura de tipo bipirámide tetragonal (ver Fig. 5.1 (a)) y la distancia inicial de Sm-Cl se tomó a partir de la molécula de  $\text{SmCl}_2$  optimizada ( $R_e = 2,61 \text{ \AA}$ ). La Fig. 5.1 (b) muestra el patrón de microsolvatación típica para  $\text{SmCl}_2$ , nótese como los aniones cloruro se mantiene unidos al centro metálico.

La extracción de datos se inició después de un periodo de termalización de 5 ps, para realizar un análisis estadístico confiable. A partir de este tiempo de simulación, se nota una energía bastante estable (ver Fig. 5.2), la cual muestra muy pequeñas fluctuaciones de *ca.*  $0,1 \text{ kcal/mol}$ . Se obtuvieron las funciones de distribución radial (RDF) de Sm-Cl, Sm-O, Sm-H, el número de coordinación del agua y el espectro de estructura fina extendida por absorción de rayos-X (EXAFS) a partir de los últimos 20 ps de la trayectoria BOMD a 300 K.



(a)



(b)

Figura 5.1: La Figura (a), muestra la estructura inicial utilizada en el modelo  $\text{SmCl}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$ . Mientras que la Figura (b) muestra el patrón de microsolvatación final de nuestro modelo. Samario (amarillo), Cloro (verde) y Oxígeno (rojo)

La Fig. 5.3, muestra el espectro EXAFS para  $\text{SmCl}_2$ -agua en comparación con el previamente obtenido para  $\text{SmI}_2$ . Se puede señalar que el espectro para  $\text{SmI}_2$ , muestra un decaimiento más lento con número de onda grande y ambos presentan una frecuencia muy similar. Hacemos énfasis en que a partir de  $k = 6,0 \text{ \AA}^{-1}$  el decaimiento de la amplitud para el caso  $\text{SmCl}_2$  es más pronunciado que en el caso  $\text{SmI}_2$ ; esto puede ser explicado debido a que el entorno cercano del catión  $\text{Sm(II)}$  del sistema  $\text{SmCl}_2$  incluye a los dos iones cloruro a distancias mucho menores ( $3,0 \text{ \AA}$ ) que el caso de los yoduros en  $\text{SmI}_2$ .

Trás la simulación de BOMD a partir de la estructura inicial microsolvatada, se extrajeron los datos de la evolución temporal de las distancias Sm-Cl, la cual se muestra en la Fig. 5.4, nótese que los ligandos cloruro no se disocian del átomo de samario; son ligeramente desplazados y permanecen coordinados al metal a una distancia promedio de  $3,0 \text{ \AA}$ . Haciendo la comparación con los sistemas  $\text{SmI}_2$  [10] y  $\text{SmBr}_2$  [11] se puede notar una gran diferencia entre el comportamiento de los halógenos con respecto a su distancia promedio al centro  $\text{Sm(II)}$ . En el primer sistema se nota una fácil y rápida disociación de los iones yoduro; ambos son eyectados de la primera capa de solvatación en los primeros ps. Uno de ellos permanece atrapado entre la primera y la segunda capa de solvatación ( $3,6 \text{ \AA}$ ), mientras que el segun-

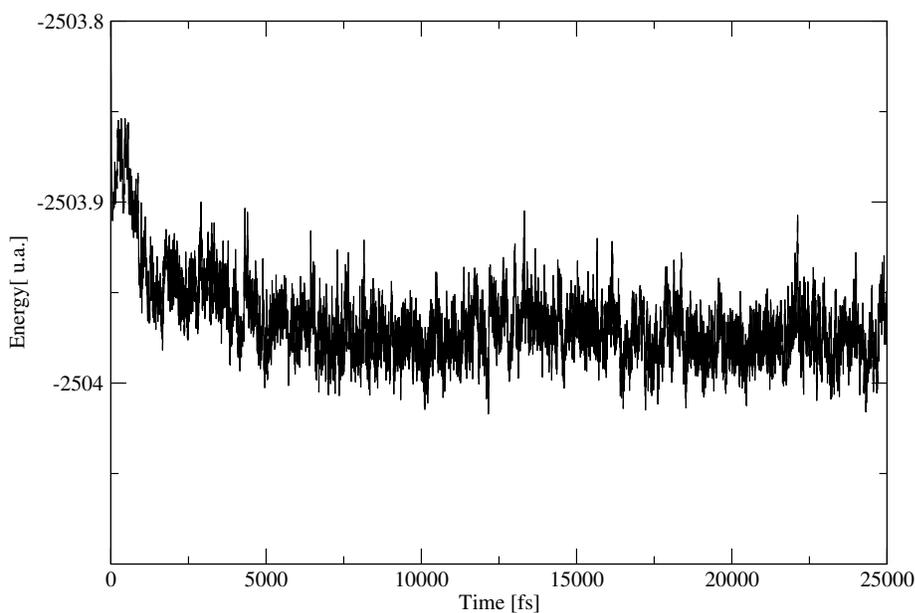


Figura 5.2: Evolución de la energía potencial total a 300K en el modelo  $\text{SmCl}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$

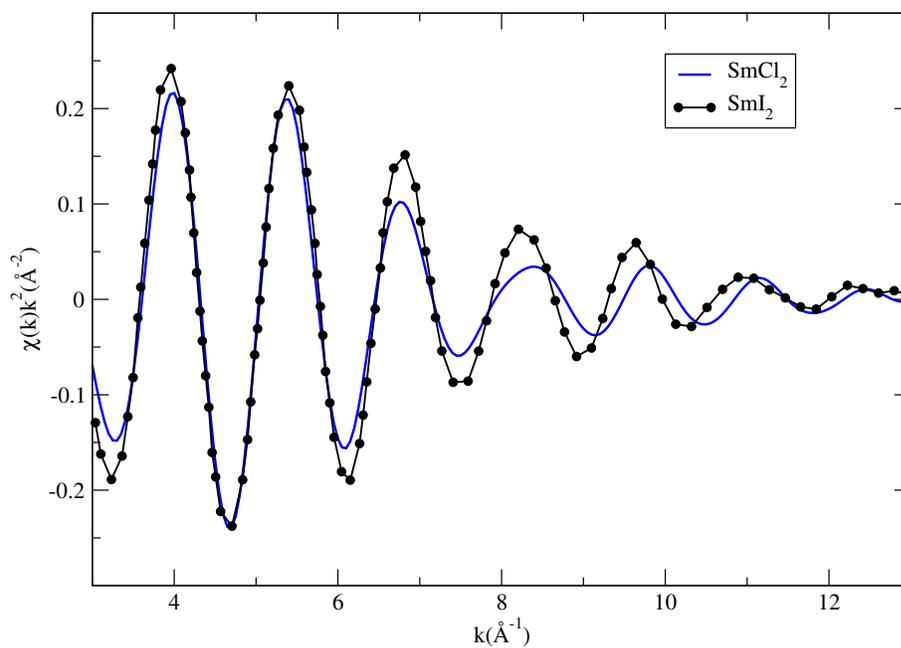


Figura 5.3: Espectro EXAFS del cúmulo  $\text{SmCl}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$  a 300K. La línea punteada corresponde al espectro del cúmulo  $\text{SmI}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$  [10].

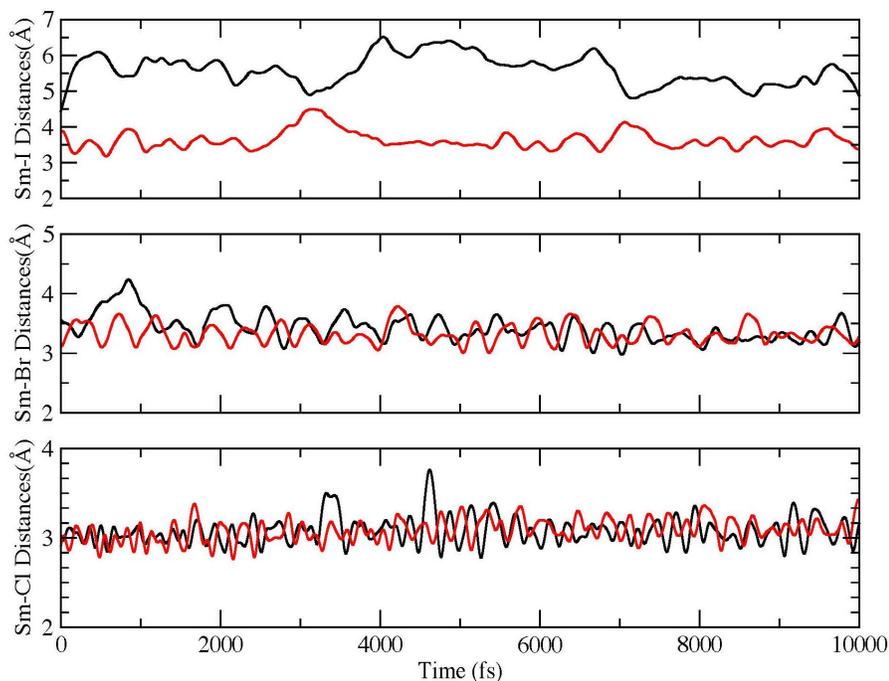


Figura 5.4: Evolución temporal de las distancias Sm-I (arriba), Sm-Br (en medio) y Sm-Cl (abajo), para el modelo  $\text{SmX}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$  a 300K. Para cada sistema se muestran las dos distancias Sm-X (rojo y negro). Observe las diferentes escalas y la frecuencia creciente de oscilación en la secuencia  $\text{SmX}_2$  ( $X = \text{I, Br, Cl}$ ).

do es incluso expulsado fuera de la segunda capa de solvatación ( 5,5 Å); por otro lado, los ligandos bromuro (para el sistema  $\text{SmBr}_2$ ) son desplazados en menor proporción y permanecen atrapados entre la primera y la segunda esfera de solvatación coordinados a una distancia de 3,3 Å del centro Sm(II).

La Fig. 5.5 muestra la evolución temporal de las distancias Sm-O. Aquí notamos otra importante diferencia respecto al sistema de  $\text{SmI}_2$  microsolvatado [10], donde se encontró que ocho moléculas de agua permanecen estrechamente unidas dentro de una esfera alrededor de Sm(II) a 3,3 Å y una novena molécula se coordina intermitentemente con el centro metálico, lo que produce un número de coordinación efectivo de 8,4. En el caso de  $\text{SmBr}_2$  microsolvatado [11], encontramos que solo siete moléculas de agua permanecen estrechamente unidas dentro de una esfera más pequeña alrededor de Sm(II) a 3,3 Å y una octava molécula está intermitentemente coordinada al centro metálico, lo que produce un número de coordinación de 7,4. Finalmente, para el caso  $\text{SmCl}_2$  se encuentra que solamente seis moléculas de agua permanecen estrechamente unidas dentro de una esfera alrededor del Sm(II) a 2,7

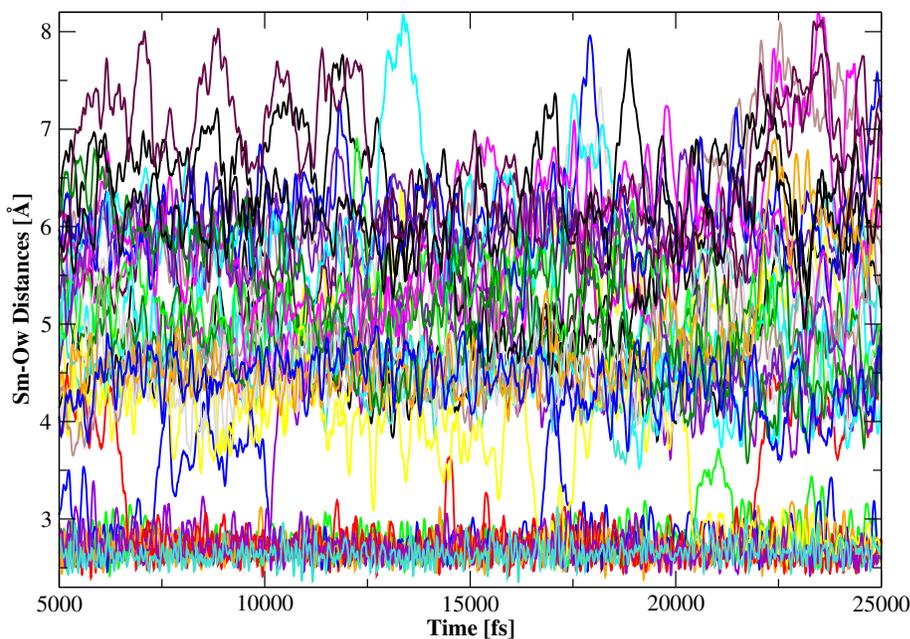


Figura 5.5: Evolución temporal de las distancias Sm-O a 300K en el modelo  $\text{SmCl}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$

Å y otras dos se coordinan intermitentemente al metal, lo que produce un número de coordinación de agua de 6,8. Es importante señalar que las moléculas de agua en la primera esfera de solvatación permanecen coordinadas al centro metálico durante los 25 ps de simulación. Esto es consistente con los 230 ps que se requieren para que haya intercambio de aguas entre la primera y segunda esferas de solvatación del Eu(II) [48].

La Fig. 5.6 muestra las Funciones de Distribución Radial (RDF) obtenidas para Sm-O, Sm-Cl y Sm-H. La Fig. 5.7 muestra los números de coordinación para: O, Cl e H. En el caso Sm-O encontramos una primer capa de solvatación, la cual se extiende de 2,4 a 3,3 Å y su integración (hasta el primer mínimo de la RDF(Sm-O) en 3,3 Å) conduce a un  $CN = 6,8$  moléculas de agua alrededor del centro Sm(II). Este CN es menor que el correspondiente al caso  $\text{SmBr}_2$  ( $CN = 7,5$ ) y el cual, a su vez, es menor que para el  $\text{SmI}_2$  ( $CN = 8,4$ ). La segunda esfera de solvatación es mucho más amplia, extendiéndose de 3,3 – 7,0 Å aproximadamente. Con solo 32 moléculas de agua en el presente modelo es difícil distinguir el límite entre la segunda y tercera capa de solvatación alrededor de Sm(II). Un ligero hombro alrededor de 5,9 Å, podría ser indicativo de la superposición de la segunda y la tercera capa de solvatación.

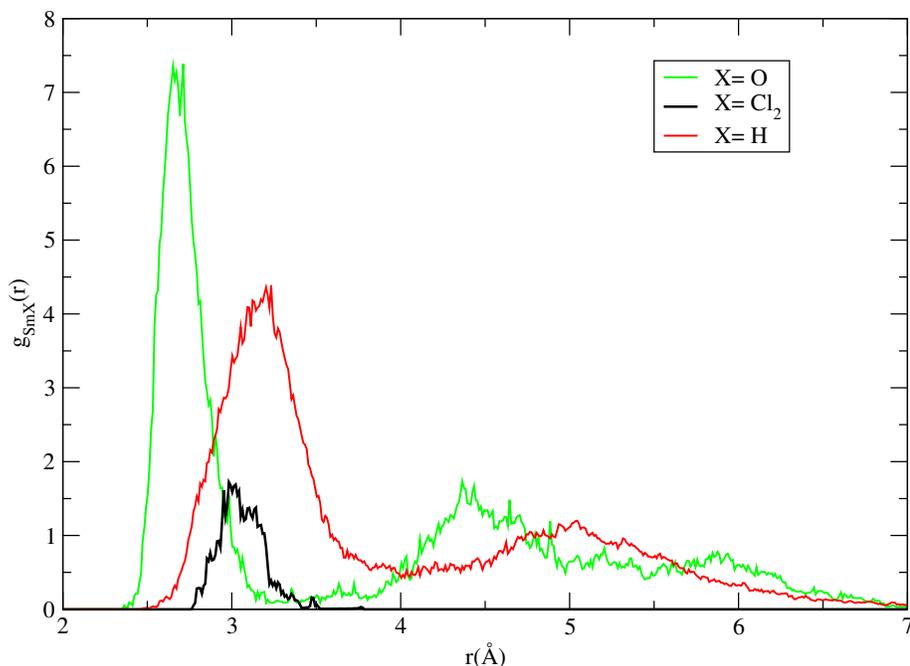


Figura 5.6: Función de distribución radial (FDR) de Sm-O, Sm-Cl y Sm-H, para  $\text{SmCl}_2$ .

Surgen tres cantidades de interés para la comparación de los sistemas  $\text{SmX}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$  microsolvatados a 300 K: Las distancias promedio Sm-O, Sm-X y el número de coordinación (CN) asociado a las moléculas de agua unidas a Sm(II). El Cuadro 5.1 resume estas cantidades para los sistemas  $\text{SmX}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$  microsolvatados a 300 K. Aquí X representa el halógeno en el sistema.

Parámetros	$\text{SmI}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$	$\text{SmBr}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$	$\text{SmCl}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$
$g_{\text{Sm-O}}$	3,3Å	3,0Å	2,7Å
$g_{\text{Sm-X}}$	3,5/5,7Å	3,3Å	3,0Å
CN	8,4	7,5	6,8

Cuadro 5.1: Resumen de parámetros estructurales importantes para los sistemas  $\text{SmX}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$

Podemos observar que el número de coordinación para cada sistema microsolvatado, está directamente relacionado con el número atómico de halógeno en cuestión; cada halógeno presenta dos propiedades fundamentales: el radio iónico y su afinidad electrónica.

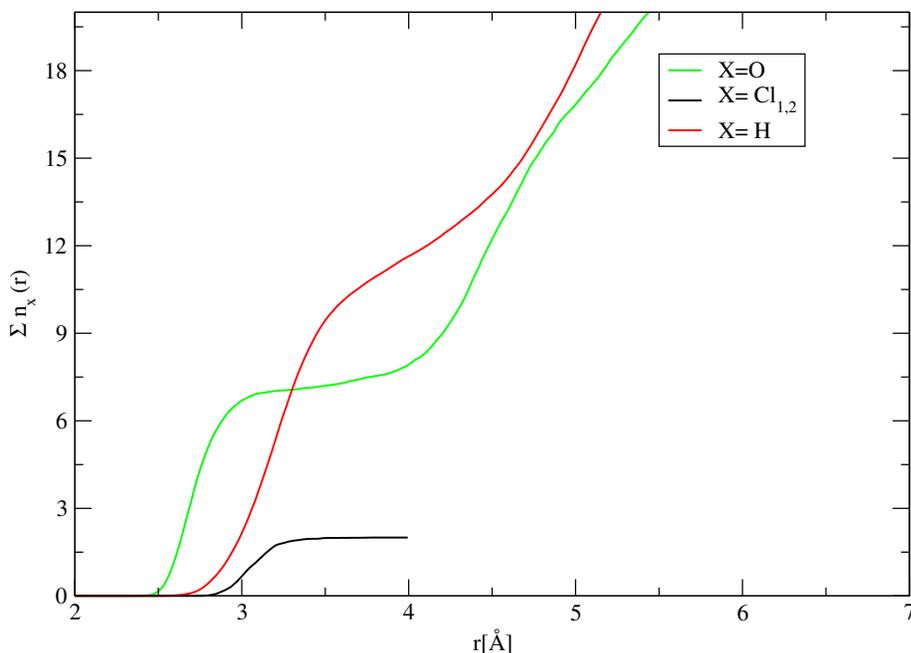


Figura 5.7: Número de coordinación en función de la distancia, desde el centro Sm(II) a 300K.

El radio iónico es más grande para el yodo (2,16 Å) en comparación con el del bromo (1,95 Å) y el del cloro (1,81 Å); el mayor radio iónico del yodo produce una distancia Sm-I de equilibrio mayor que las distancias Sm-Br y Sm-Cl en la molécula aislada  $\text{SmX}_2$ . Recordemos también que existe una jerarquía creciente de la afinidad electrónica en la serie I, Br, Cl (ver Cuadro 5.2); resulta claro que la menor afinidad electrónica del yodo respecto al bromo y al cloro lleva a establecer enlaces Sm-I más débiles que los enlaces Sm-Br y Sm-Cl en la molécula aislada  $\text{SmX}_2$ .

AE (kJ/mol)	
Cloro	349.0
Bromo	324.7
Yodo	295.2

Cuadro 5.2: Afinidad electrónica (AE) de los halógenos

Cuando estas moléculas  $\text{SmX}_2$  son rodeadas por un ambiente de microsolvatación acuosa es natural que el halógeno menos ligado al catión Sm(II) se aleje más del centro metálico cuando los efectos de temperatura son tomados en cuenta. Además el mayor radio iónico del yodo se conjuga con la menor energía de interacción entre los

iones  $\text{Sm(II)-I}^-$  permitiendo el acercamiento de más moléculas de agua en el entorno inmediato del catión  $\text{Sm(II)}$ . De esta forma se explica la evolución monótona del CN y de las distancias promedio de los halógenos al centro metálico como función del número atómico.

Por otro lado es conocido que el agua tiene una alta afinidad por el catión  $\text{Sm(II)}$ ; para  $\text{SmCl}_2$ , este hecho aunado con un CN bajo (relativo a  $\text{SmI}_2$  y  $\text{SmBr}_2$ ), permite una unión más estrecha entre el  $\text{Sm(II)}$  y las moléculas de agua directamente coordinadas con el metal. En efecto, la energía de enlace por molécula del dicatión  $\text{Sm(II)}$  con 8 ó 9 moléculas de agua en el caso  $\text{SmI}_2$  es más baja que la correspondiente al  $\text{Sm(II)}$  coordinado con 6 moléculas de agua en el caso  $\text{SmCl}_2$  a través de los pares libres de los oxígenos directamente coordinados con el metal (Ver [Fig.5.1 \(b\)](#)). Naturalmente esto produce un mayor debilitamiento de los enlaces O-H de las moléculas de agua que están directamente coordinadas con  $\text{Sm(II)}$  en el caso  $\text{SmCl}_2$  respecto a  $\text{SmBr}_2$  y  $\text{SmI}_2$ . La menor energía de enlace O-H de las aguas coordinadas a  $\text{Sm(II)}$  en el caso  $\text{SmCl}_2$  explica la mayor facilidad para transferir un protón de éstas a algún sustrato aniónico previamente reducido (ver [Fig. 2.2](#)). Por lo tanto, este debilitamiento del enlace O-H conduce a la reducción del sustrato a través de un mecanismo PCET de manera más eficiente cuando el agente reductor es  $\text{SmCl}_2$  en vez de  $\text{SmBr}_2$  o  $\text{SmI}_2$ . Este análisis provee la explicación a nivel molecular por la cual el sistema  $\text{SmCl}_2$  es un agente reductor más poderoso que  $\text{SmBr}_2$  y éste, a su vez, es más poderoso que  $\text{SmI}_2$ .

Por último la [Fig. 5.8](#) muestra la evolución temporal del ángulo entre el dicatión samario y los ligandos cloruro (a) y su respectivo histograma (b). Para el caso  $\text{SmI}_2$ , uno de los yoduros está completamente desplazado y forma parte de la segunda capa de solvatación, perdiendo así toda la correlación angular con el otro anión yoduro. Para el sistema  $\text{SmCl}_2$ , las distancias promedio de los ligandos cloruro son ligeramente más largas que las distancias de equilibrio para la molécula aislada (2,61 Å). En el caso  $\text{SmCl}_2$ , ambos aniones cloruro permanecen dentro de la primer capa de solvatación. La [Fig. 5.8](#) muestra que el ángulo Cl-Sm-Cl oscila entre  $120^\circ$  y  $165^\circ$  con un promedio de  $142^\circ$ . Aunque las oscilaciones son de  $\pm 20^\circ$ , el valor promedio es cercano al ángulo optimizado para la molécula  $\text{SmCl}_2$  aislada ( $140^\circ$ ). Este comportamiento es consistente con la descripción de una molécula  $\text{SmCl}_2$  microsolvatada y no con la de iones  $\text{Sm(II)}$  y  $\text{Cl}^-$  microsolvatados. Este resultado provee la explicación a nivel

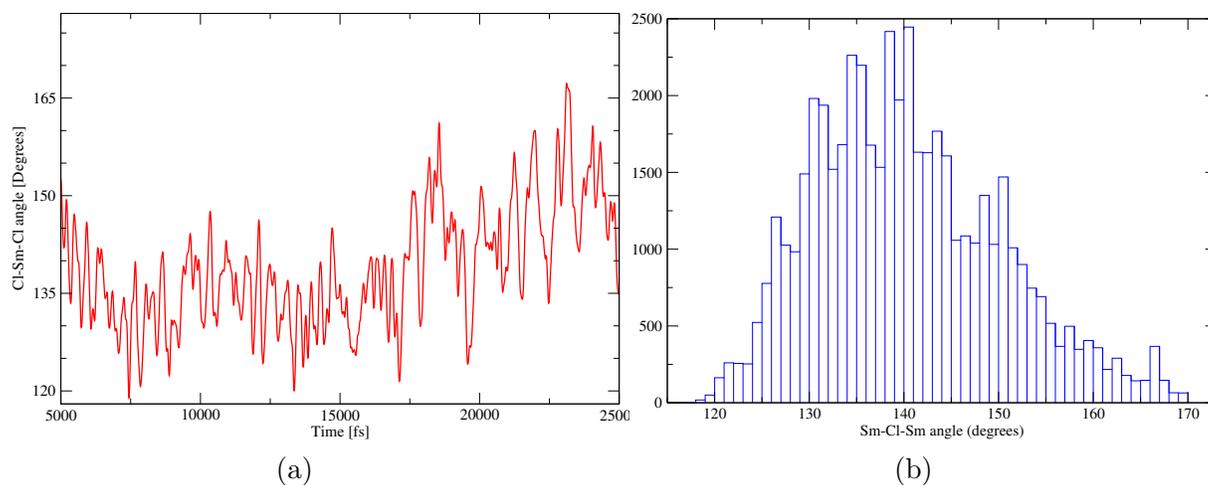


Figura 5.8: La Figura (a), muestra la evolución temporal del ángulo Cl-Sm-Cl a 300K en el modelo  $\text{SmCl}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$  Mientras que la Figura (b) muestra el histograma obtenido del ángulo Cl-Sm-Cl a partir de la evolución temporal del mismo ángulo.

molecular de la baja solubilidad de  $\text{SmCl}_2$  en agua.



---

# Capítulo 6

## Conclusiones

En este trabajo nos centramos en la descripción a nivel molecular del ambiente de microsolvatación acuosa del agente reductor  $\text{SmCl}_2$ -agua. Es conocido que  $\text{SmCl}_2$ -agua es un agente reductor más poderoso que  $\text{SmI}_2$ -agua pero es menos utilizado que este último porque es menos soluble en agua y produce  $\text{H}_2$  de forma abundante en condiciones usuales de reacción. También se sabe que la TRE con estos agentes se llevan a cabo por reacciones de transferencia de electrones a sustratos orgánicos acoplada a transferencia de protones.

Los resultados obtenidos en este trabajo ponen al descubierto que el cambio del halógeno tiene un gran efecto en el desplazamiento de los ligandos respecto al centro metálico. Hasta la fecha solo existen datos teóricos para describir a nivel molecular el patrón de solvatación alrededor del catión  $\text{Sm(II)}$  para los sistemas  $\text{SmI}_2$  y  $\text{SmBr}_2$ . Por tal motivo aquí se han estudiado las propiedades estructurales del sistema modelo microsolvatado  $\text{SmCl}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{32}$ , considerando los efectos entrópicos a temperatura finita que son cruciales en estos catalizadores en fase líquida. Hemos estudiado el sistema  $\text{SmCl}_2$  utilizando dinámica molecular Born-Oppenheimer a través del esquema de microsolvatación, utilizando un modelo de cúmulos que incluye 32 moléculas de agua alrededor del soluto neutro  $\text{SmCl}_2$  a 300 K.

La simulación BOMD partió desde la configuración de equilibrio de  $\text{SmCl}_2$  aislada y rodeada por 32 moléculas de agua ubicadas alrededor del soluto. Después de un periodo de termalización de 5 ps se encontró que durante toda la simulación no ocurre la disociación de los ligandos cloruro. Estos resultados revelan un hecho importante: La interacción atractiva entre los aniones cloruro y el catión  $\text{Sm(II)}$  central, es mucho más fuerte que la de los aniones yoduro para el reactivo  $\text{SmI}_2$ , en el cual se encuentra

una rápida disociación Sm-I en los primeros 100 fs de simulación.

Los principales resultados de este trabajo se pueden resumir de la siguiente manera.

- El sistema  $\text{SmCl}_2$  es estable durante toda la simulación y se muestra una interacción muy fuerte entre Sm(II) y las moléculas de agua que se coordinan con el metal.
- No se detectó la disociación de los aniones cloruro; la distancia promedio Sm-Cl (3,0 Å) en medio acuoso es ligeramente mayor que la de la molécula  $\text{SmCl}_2$  aislada (2,61 Å).
- Un total de 6 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  permanecen fuertemente coordinadas al Sm(II) y un par más se mantienen oscilando entre la primer y segunda capa de solvatación.
- Las moléculas de agua en la primer esfera de solvatación permanecen fuertemente coordinadas al centro metálico durante los 25 ps de simulación. Esto es consistente con el tiempo de residencia del agua en la primera esfera de solvatación del Eu(II) [48].
- La función de distribución radial Sm-O revela una primer esfera de solvatación bien definida y bastante rígida, la cual se extiende de 2,4 a 3,3 Å, y una segunda esfera más difusa ubicada entre 3,3 y 7 Å. Se encontró un hombro alrededor de 5,9 Å, el cual podría ser indicativo de la superposición de la segunda y tercera esferas de solvatación.
- El número de coordinación del agua extraído de la integración de la función de distribución radial para Sm(II) hasta  $R(\text{Sm-O}) = 3,3 \text{ \AA}$  es 6,8, mientras que los valores obtenidos para  $\text{SmI}_2$  ( $CN = 8,4$ ) y  $\text{SmBr}_2$  ( $CN = 7,5$ ) son mayores.
- Se obtuvo un espectro EXAFS teórico a partir de 500 configuraciones descorrelacionadas de microsolvatación del cúmulo  $\text{Sm(II)-(H}_2\text{O)}_{32}$  a 300 K. Éste se comparó con el espectro de  $\text{SmI}_2$  previamente obtenido y se encontró un decaimiento más rápido para números de onda grande. Esto es consistente con la presencia de los dos aniones cloruro a distancias más cortas (3,0Å), que para  $\text{SmI}_2$  (3,6 y 5,5Å)

- Dado que hay un menor número de aguas coordinadas (solamente 6) con Sm(II) en este caso y que éstas se encuentran más ligadas al centro metálico que en el caso SmI<sub>2</sub>-agua, el debilitamiento de los enlaces O-H de las aguas coordinadas es mayor en este caso, lo que explica el mayor poder reductor de SmCl<sub>2</sub> respecto de SmBr<sub>2</sub> y SmI<sub>2</sub>, a través de reacciones PCET.
- El ángulo promedio entre Cl-Sm-Cl es de 142°, el cual es bastante cercano al ángulo optimizado para la molécula aislada (140°). Este comportamiento es consistente con la descripción de una molécula microsolvatada y no con la de iones (Sm(II) y Cl<sup>-</sup>) microsolvatados, lo que explica a nivel molecular la baja solubilidad de SmCl<sub>2</sub> en agua.

Esta comparación nos permite concluir que los presentes resultados de microsolvatación usando el modelo de cúmulos (SmCl<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>32</sub>) son consistentes con lo observado experimentalmente.[53] El análisis cuantitativo (estadístico) de la simulación BOMD a 300 K muestra evidencia clara del porqué el sistema SmCl<sub>2</sub> es un reductor más poderoso que SmBr<sub>2</sub>-agua y éste que el SmI<sub>2</sub>-agua.



---

# Apéndice A

## Glosario

- **BOMD** Dinámica Molecular Born-Oppenheimer (“Born-Oppenheimer Molecular Dynamics”)
- **CN** Número de Coordinación (“Coordination Number”)
- **DFT** Teoría de Funcionales de la Densidad (“Density Funcional Theory”)
- **DMPU** N, N'-dimetilpropilenoúrea ( $C_6H_{12}N_2O$ )
- **EXAFS** Estructura Fina Extendida por Absorción de Rayos-X (“Extended X-ray Absorption Fine Structure”)
- **FeCl<sub>3</sub>** Cloruro de Hierro (III)
- **HF** Hartree-Fock
- **HMPA** Hexametilfosfotriamida ( $C_6H_{18}N_3OP$ )
- **KS-DFT** Kohn-Sham-DFT
- **LDA** Aproximación de Densidad Local (“Local Density Aproximation”)
- **MeOH** Metanol ( $CH_3OH$ )
- **MKT** Conjunto de ecuaciones propuestas por Martyna, Klein y Tuckerman para el ensamble NVT.
- **NH** Algoritmo de Nosé-Hoover
- **NHC** Algoritmo de Cadenas de Nosé-Hoover (“Nosé-Hoover Chain”)

- **NiI<sub>2</sub>** Yoduro de Niquel(II)
- **NVT** Ensamble canónico (Número de partículas, Volumen y Temperatura constantes)
- **PCET** Transferencia de Electrones acoplada a Protones (“Proton-couple electron transfer”)
- **RDF** Función de Distribución Radial (“Radial Distribution Function”)
- **RECPs** Potenciales centrales efectivos relativistas (“relativistic effective core potentials”)
- **SCF** Método de campos autoconsistentes (“Self-consistent field method”)
- **TRE** Transferencia Reductiva de Electrones
- **t-BuOH** Terbutanol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)

---

# Apéndice B

## Definiciones

### EXAFS:

El EXAFS es un efecto de interferencia del estado final, que implica la dispersión del fotoelectrón saliente de los átomos vecinos. Desde un punto de vista cualitativo, la probabilidad de que un fotón de rayos-X sea absorbido por un electrón central depende de los estados inicial y final del electrón. Es la interferencia entre las ondas salientes y entrantes lo que da lugar a la variación sinusoidal  $\mu$  vs  $E$  conocido como EXAFS. La modulación de la tasa de absorción en el EXAFS, normalizada a las absorciones de fondo ( $\mu_0$ ) viene dada por:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (\text{B.1})$$

Para relacionar  $\chi(E)$  con los parámetros estructurales, es necesario convertir la energía  $E$  en el vector de onda fotoeléctrico  $k$ , a través de  $k = \sqrt{2m/\hbar^2(E - E_0)}$ . Esta transformación de  $\chi(E)$  en el espacio  $E$  da lugar a  $\chi(k)$  en el espacio  $k$ , donde

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \frac{\sin(2kr_j + \phi_{i,j}(k))}{kr_j^2} \quad (\text{B.2})$$

Aquí  $F_j(k)$  es la amplitud de retrodispersión de cada uno de los  $N_j$  átomos vecinos del tipo  $j$ -ésimo, con un factor de Debye-Waller  $\sigma_j$ .  $\phi_{i,j}(k)$  es el cambio de fase total experimentado por el fotoelectrón. El término  $e^{-2r_j/\lambda_j}$  se debe a pérdidas inelásticas en el proceso de dispersión (debido a los átomos vecinos y al medio entre ellos), siendo  $\lambda$  el camino libre medio del electrón.  $S_i(k)$  es el factor de reducción de la amplitud, debido al efecto de muchos cuerpos.

El factor Debye-Waller ( $\sigma$ ) desempeña un papel importante en la espectroscopía

EXAFS. Contiene información estructural y química importante que, de otro modo, es difícil de obtener, sin embargo, es una ventaja adicional en la determinación EXAFS de la distancia interatómica. En general, el factor  $\sigma$  tiene dos componentes  $\sigma_{stat}$  y  $\sigma_{vib}$  debido al desorden estático y las vibraciones térmicas, respectivamente. La espectroscopía EXAFS se refiere a la medición del coeficiente de absorción ( $\mu$ ) de rayos-X, en función de la energía ( $E$ ) del fotón por encima del umbral de un borde de absorción. Esta técnica analiza las variaciones en los bordes de absorción de los diferentes elementos. Es una técnica con selectividad elemental y es local.

La frecuencia de cada onda EXAFS depende de la distancia entre el átomo absorbente y el átomo vecino, ya que la onda fotoelectrónica debe viajar desde el absorbedor al dispersador y viceversa.

Experimentalmente, la señal de absorción se mide en transmisión analizando la relación entre la intensidad incidente y la transmitida mientras van cambiando las energías de las radiaciones que inciden sobre las muestras provenientes de un anillo sincrotrón.

### **RDF:**

La RDF  $g(\mathbf{r})$ , en un sistema de partículas, describe la variación de la densidad como función de la distancia media desde una partícula de referencia, i.e. es una medida de probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $\mathbf{r}$  desde una partícula de referencia dada (sea  $S_m$  para nuestro sistema).

La RDF se determina usualmente calculando la distancia entre todos los pares de partículas y colocando los datos en un histograma. Entonces, el histograma se normaliza con respecto a un gas ideal completamente descorrelacionado. En tres dimensiones, esta normalización es la densidad numérica del sistema, multiplicanda por el volumen del cascarón esférico, i.e.

$$g(\mathbf{r})_I = 4\pi r^2 \rho dr \quad (\text{B.3})$$

donde  $\rho$  es la densidad numérica. Dada una función de energía potencial,  $g(r)$  puede calcularse. La RDF es de particular importancia, ya que las cantidades termodinámicas macroscópicas pueden determinarse usualmente a través de  $g(r)$ . En una RDF las posiciones de los picos se relacionan con la distancia entre el absorbente y los átomos vecinos, mientras que los tamaños de los picos se relacionan con los números y tipos de los átomos vecinos.

---

# Bibliografía

- [1] Molander, G. A.; Harris, C. R. Sequencing Reactions with Samarium(II) iodide. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 307-338.
- [2] Molander, G. A. Reductions with Samarium(II) Iodide. Organic Reactions. *John Wiley & Sons, Inc.* **1994**, Vol. 46, Cap. 3, 213-271.
- [3] Chatgililoglu, C.; Studer, A. Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials (Organic Synthesis Using Samarium Diiodide); *Wiley-Blackwell: Chichester, U.K.* **2012**, 2, 849-900.
- [4] Zhao, X.; Perrin, L.; Procter, D.; Maron, L. The role of H<sub>2</sub>O in the electron transfer-activation of substrates using SmI<sub>2</sub>: insights from DFT. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 3706-3710.
- [5] Namy, J. L.; Girard, P.; Kagan, H. B. A New Preparation of Some Divalent Lanthanide Iodides and their usefulness in Organic Synthesis. *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 5-7.
- [6] Chciuk, T.; Anderson, W. Jr.; Flowers, R. A. II. Reversibility of ketone reduction by SmI<sub>2</sub>- Water and formation of organosamarium intermediates. *Organometallics* **2017**, 36, 4579-4583.
- [7] Nicolaou, K. C.; Ellery, S. P.; Chen, J. S. Samarium Diiodide Mediated Reactions in Total Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7140-7165.
- [8] Girard, P.; Namy, J. L.; Kagan, H. B. Divalent Lanthanide Derivatives in Organic Synthesis. 1. Mild Preparation of Samarium Iodide and Ytterbium Iodide and Their Use as Reducing or Coupling Agents. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2693-2698.

- [9] Hasegawa, E.; Curran, D. P. Additive and Solvent Effects on SmI<sub>2</sub> Reduccion: The effects of water and DMPU. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5008-5010.
- [10] Ramírez-Solís, A.; Amaro-Estrada, J. I.; Hernández-Cobos, J.; Maron, L. H. B. Aqueous solvation of SmI<sub>2</sub>: A Born-Oppenheimer Molecular Dynamics Density Funcional Theory Cluster Approach. *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121 (11), 2293-2297.
- [11] Ramírez-Solís, A.; Bartulovich, C.; Chciuk, T.; Hernández-Cobos, J.; Saint-Martin, H.; Maron, L.; Anderson, W. Jr.; Li, A.; Flowers, R. A. II. Experimental and theoretical studies on the implications of Halide-Dependent aqueous solvation of Sm(II). *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 48, 16731-16739.
- [12] Szostak, M.; Spain, M.; Procter, D. J. Determination of the Effective Redox Potentials of SmI<sub>2</sub>, SmBr<sub>2</sub>, SmCl<sub>2</sub>, and their Complexes with Water by Reduction of Aromatic Hydrocarbons. Reduction of Anthracene and Stilbene by Samarium(II) IodideWater Complex. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2522-2537
- [13] Just-Baringo, X.; Procter, D. Sm(II)-Mediated electron transfer to carboxylic acid derivatives: development of complexity-generating cascades. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 1263-1275
- [14] Chopade, P.; Prasad, E.; Flowers, R. A., II The role of proton donors in SmI<sub>2</sub>-mediated ketone reduction: New mechanistic insights. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 44-45.
- [15] Prasad, E.; Flowers, R. A. II Mechanistic impact of water addition to SmI<sub>2</sub>: Consequences in the ground and Transition state *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 18093-18099.
- [16] Dahlén, A.; Hilmersson, G.; Knettle, B. W.; Flowers, R. A. II. Rapid SmI<sub>2</sub>-Mediated Reductions of Alkyl Halides and Electrochemical Properties of SmI<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Amine. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 12, 4870-4875
- [17] Yacovan, A.; Hoz, S. Reactions of SmI<sub>2</sub> with Olefins: Mechanism and complexation effect on chemoselectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 261-262.
- [18] Szostak, M.; Spain, M.; Parmar, D.; Procter, D. J. Selective reductive transformations using samarium diiodide-water. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 330-346

- [19] Huang, H. M.; Procter, D. J. Dearomatizing Radical Cyclizations and Cyclization Cascades Triggered by Electron-Transfer Reduction of Amide-Type Carbonyls. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16611667.
- [20] Procter, D. J.; Flowers, R. A. II; Skrydstrup, T. Organic Synthesis using Samarium Diiodide: A Practical Guide. *RSC Publishing: Cambridge, U.K.*, **2010**
- [21] Chciuk, T. V.; Flowers, R. A. II. Proton-couple electron transfer in the reduction of arenes by SmI<sub>2</sub>-water complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 11526-11531.
- [22] Chciuk, T. V.; Anderson, W. Jr.; Flowers, R. A. II. Proton-couple electron transfer in the reduction of carbonyls by Samarium Diiodide-water complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8738-8741.
- [23] Chciuk, T. V.; Anderson, W. Jr.; Flowers, R. A. II. Interplay between substrate and proton donor coordination in reductions of carbonyls by SmI<sub>2</sub>-water through proton-coupled electron-transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 15342-15352.
- [24] Ramírez-Solís, A.; Amaro-Estrada, J. I.; Hernández-Cobos, J.; Maron, L. Aqueous Solvation of SmI<sub>3</sub>: A Born-Oppenheimer Molecular Dynamics Density Functional Theory Cluster Approach. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 28432850.
- [25] Levin, Ira N. Quantum chemistry. *Pearson Education S. A.* **2001**, Fifth Edition, 467-602
- [26] Jensen, Frank. Introduction to computational chemistry. *John Wiley & Sons Ltd*, **2007**, Second Edition, 232-267
- [27] Cramer, Christopher J. Essentials of computational chemistry. Theories and Models. *John Wiley & Sons Ltd*, **2004**, Second Edition, 165-304
- [28] Burke, Kieron; et.al. The ABC of DFT. **2004**
- [29] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133-A1139.
- [30] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864-B871.
- [31] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542.

- [32] Fermi, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcunepriorietà dellátome. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1927**, 6, 602-607.
- [33] Kühne, T. D. *Ab-Initio* Molecular dynamics. *Institute of Physical Chemistry and Center for Computational Sciences, Johannes Gutenberg University Mainz*. **2013**
- [34] Raynaud, C.; Maron, L.; Daudey, J. P.; Jolibois, F. Reconsidering Car-Parrinello Molecular Dynamics Using Direct Propagation of Molecular Orbitals Developed upon Gaussian Type Atomic Orbitals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4226-4232.
- [35] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT*, **2009**
- [36] Andersen, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 2384.
- [37] Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. Nosé-Hoover chains. The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2635-2643.
- [38] Car, R.; Parrinello, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471-2474.
- [39] Herman, J. C. Berendsen. Simulating the physical world. Hierarchical modeling from quantum mechanics to fluid dynamics. *Cambredge University Press*, **2007**, First Edition, 139-248

- [40] Tuckerman, Mark E. Statistical Mechanics. Theory and Molecular Simulation. *Oxford University Press*, **2010**, First Edition, 74-134
- [41] Raynaud, C.; Maron, L.; Jolibois, F.; Daudey, J-P.; Esteves, P. M.; Ramírez-Solís A. Ab initio molecular dynamics: Plane waves vs. local basis. The role of energy cutoff on the convergence of molecular properties. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 414, 161-165.
- [42] Verlet, L. Computer Experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* **1967**, 159, 98.
- [43] Nosé, S. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 511.
- [44] Hoover, W. G. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-space Distributions. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1985**, 31, 1695.
- [45] Andersen, W. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. A computer-simulation method for the calculation of equilibrium-constants for the formation of physical clusters of molecules. Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 637
- [46] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Non-covalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 120, 215241.
- [47] Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuß, H., Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13-17. *Mol. Phys* **1993**, 80, 1431-1441
- [48] Caravan, P.; Tóth, E.; Rockenbauer, A.; Merbach, A. E. Nuclear and Electronic Relaxation of  $Eu_{2+}(aq)$ : An Extremely Labile Aqua Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 104031049
- [49] Rehr, J.; Kas, J.; Prange, M.; Sorini, A.; Takimoto, Y.; Vila, F. Ab initio Theory and Calculations of X-ray Spectra. *C. R. Phys.* **2009**, 10, 548
- [50] Teo, B. K. EXAFS: basic principles and data analysis. *Springer-Verlag*, **1986**, vol.9, 21-79

- 
- [51] Muñoz-Páez, A.; Sánchez, M. Molecular structure of solvates and coordination complexes in solution as determined with EXAFS and XANES. *Elsevier Ltd.*, **2013**, 133-141
- [52] Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez-Marcos. Molecular-Dynamics-Based Investigation of Scattering Path Contributions to the EXAFS Spectrum: The Cr 3+ Aqueous Solution Case. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2001**, 64, 012201
- [53] Ramírez-Solís, A.; Bartulovich, C.; Anderson, W. Jr.; Saint-Martin, H; León-Pimentel, C.; Flowers, R. A. II. Experimental and theoretical studies on the aqueous solvation and reactivity of SmCl<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* **2019**, en prensa.