

**COMPORTAMENT D'UN POLIOXOMETAL·LAT
FUNCIONALITZAT EN SOLUCIÓ: ESTUDI TEÒRIC
DE DINÀMICA MOLECULAR I DFT SOBRE
L'EFFECTE DELS CONTRACIONS ORGÀNICS EN
LES PROPIETATS REDOX**

Albert Masip Sánchez
Treball de fi de grau

Dirigit per: Dr. Xavier López Fernández

Grau de Química

Juny 2019

Agraïments

Aquest treball ha sigut possible gràcies a moltes persones.

De totes, però, puc destacar-ne al meu tutor Dr. Xavi López, que des que vaig arribar fa un any al grup m'ha dedicat el seu esforç i la seva dedicació.

També agrair a l'Albert Solé tota l'atenció que m'ha donat i sense la qual aquest treball seria menys de la meitat del que és, considerant que diposita la tesi en només quatre mesos.

Al grup de Química Quàntica al complet, que m'han rebut farà ja un any dintre el grup com un membre més.

Sense les ensenyances i tuteles a l'ICIQ del Dr. Carles Bo i la Dra. Mireia Segado, les dinàmiques moleculars no haguessin sigut possibles, per això aquest estudi és per ells, també.

A tots els meus companys de curs, generació V inclosa, especialment per aquest últim curs que hem tingut.

Al Miki i l'Enric, que m'han suportat mentre les dinàmiques fallaven i sense els que fer aquest treball no hagués sigut gens divertit.

Para Laura Fuentes, más amiga que electroquímica, y que sin ella las conclusiones podrían haber sido otras.

I per últim, a Marina, que les ganes per arribar al final de l'estudi feien que seguís endavant.

Abstract

La formació d'H₂ per utilitzar-lo com a combustible renovable i biosostenible ha sigut objecte d'estudi durant els darrers anys. S'ha demostrat com els polioxometal·lats són una alternativa molt interessant per catalitzar aquesta reacció en medi àcid, i que la seva química redox està directament relacionada amb el seu poder catalític. L'estudi teòric basat en càlculs de dinàmica molecular que es presenta permet conèixer el comportament en un solvent orgànic d'un polioxometal·lat de tungstè tipus Wells-Dawson funcionalitzat en presència de diferents contraions orgànics en dimetilformamida. S'han trobat resultats computacionals que explicarien per què, segons el contraió present, el poder oxidant del polioxometal·lat pot variar, concretament que amb tetrametilamoni i tetraetilamoni el guany d'electrons és més favorable que en presència de tetrabutilamoni. En definitiva, la naturalesa dels diferents contraions determinen l'energia dels orbitals moleculars del polioxometal·lat i també la seva difusió en el medi, dos característiques que regeixen el poder oxidant d'aquest.

The formation of H₂ to use it as a renewable and biosustainable fuel has been the subject of study in recent years. It has been shown that polyoxometalates are a very interesting alternative to catalyse this reaction in acidic environment and that its redox chemistry is directly related to its catalytic power. The theoretical study based on molecular dynamics calculations is presented allows knowing the behaviour in an organic solvent of a functionalized Wells-Dawson type tungsten polyoxometalate in the presence of different organic counter ions in N,N-dimethylformamide. Computational results have been found that would explain why, according to the present counter ion, the oxidizing power of the polyoxometalate can vary, specifically that with tetramethylammonium and tetraethylammonium the electron gain is more favourable than in the presence of tetrabutylammonium. In short, the nature of the different counter ions determine the energy of the molecular orbitals of polyoxometalate and also their diffusion in the medium, two characteristics that govern the oxidizing power of this.

Índex

AGRAÏMENTS	I
ABSTRACT	II
ÍNDEX	III
1. OBJECTIUS	1
2. INTRODUCCIÓ	2
3. FONAMENT TEÒRIC	6
3.1 FONAMENTS DE LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSITAT	6
3.1.1 Aproximació de Kohn-Sham	7
3.1.2 Funcionals de correlació i bescanvi	7
3.2 INTRODUCCIÓ A LA DINÀMICA MOLECULAR	8
3.2.1 Camps de forces	10
3.2.2 Anàlisi de resultats	10
4. SISTEMA D'ESTUDI	11
4.1 HIPÒTESI CENTRAL	13
5. DETALLS COMPUTACIONALS	15
6. RESULTATS	17
6.1 GENERACIÓ D'UN CAMP DE FORCES HÀBIL PEL SISTEMA D'ESTUDI	17
6.1.1 Camp de forces del POM	17
6.1.2 Camp de forces de la resta del sistema	17
6.1.3 Càlcul de paràmetres	18
6.1.4 Verificació del POM-FF	19
6.2 PRODUCCIÓ DE TRAJECTÒRIES DE DINÀMICA MOLECULAR	20
6.2.1 Generació d'una caixa de solvent	20
6.2.2 Simulacions de dinàmica molecular	21
6.3 ANÀLISI DE LES TRAJECTÒRIES	24
6.3.1 Anàlisi de les dinàmiques	25
6.3.2 Càlculs puntuals DFT	30
7. CONCLUSIONS	33
8. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	35

1. Objectius

Amb aquest treball, els objectius que es volen assolir són:

- Desenvolupar un camp de forces útil per estudis de dinàmica molecular amb polioxometal·lats (POMs) de tipus Wells-Dawson.
- Realitzar simulacions de dinàmica molecular del polioxometal·lat tipus Wells-Dawson amb diferents contraions orgànics en el dissolvent N,N-dimetilformamida. Analitzar com està organitzada la matèria a nivell microscòpic: nombre i distància dels contactes POM-contraió, energies d'interacció i altres característiques de la solució.
- Estudiar l'efecte dels contraions en l'estructura electrònica del POM, concretament intentar trobar una correlació entre les energies d'alguns orbitals moleculars i el contraió present en solució a partir de les estructures generades pels càlculs de dinàmica molecular.
- Donar una explicació teòrica a les propietats redox trobades experimentalment pel POM, les quals són fonamentals per tal de catalitzar la formació de H_2 en medi àcid.
- Presentar els resultats al grup de recerca de la Dra. Proust.

2. Introducció

La química dels polioxometal·lats (POMs) neix amb el suec J. J. Berzelius l'any 1826, quan aquest descobreix que el molibdat d'amoni, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, en un excés d'àcid fosfòric, H_3PO_4 , forma un sòlid groguenc que precipita.¹ Sense saber-ho, acabava d'iniciar el que més endavant es convertiria en un dels camps d'estudi de més interès.

Un POM és un clúster aniónic format pels òxids de metalls de transició (bàsicament de la part esquerra del bloc d de la taula periòdica) en l'estat d'oxidació més alt. Els metalls que més sovint formen POMs són els del grup VI (Mo i W), tot i que els del grup V (V, Nb i Ta) també s'han obtingut en algunes arquitectures. És destacable que la majoria d'estructures es poden sintetitzar amb més d'un tipus de metall present a la mateixa molècula, les anomenades estructures *mixed-metal* o *mixed-addenda*. En aquests casos, la varietat d'elements que poden formar part del sistema (Ti, Zr, Cr, Hf, Fe, Ni, etc.) és molt més gran.

En estructures clàssiques com la tipus Keggin, Wells-Dawson o Preyssler (veure Figura 1), l'interior de la molècula presenta un heteroàtom, el qual pot ser, en principi, qualsevol element, però que fonamentalment sol ser amb Si, Ge, P, As, Al, i en menor mesura, Sb, Te, I o d'altres.²⁻⁴ Tots els POMs són fonamentalment agregacions de poliedres, en els quals el metall ocupa el centre i els oxígens els vèrtexs (Figura 1).

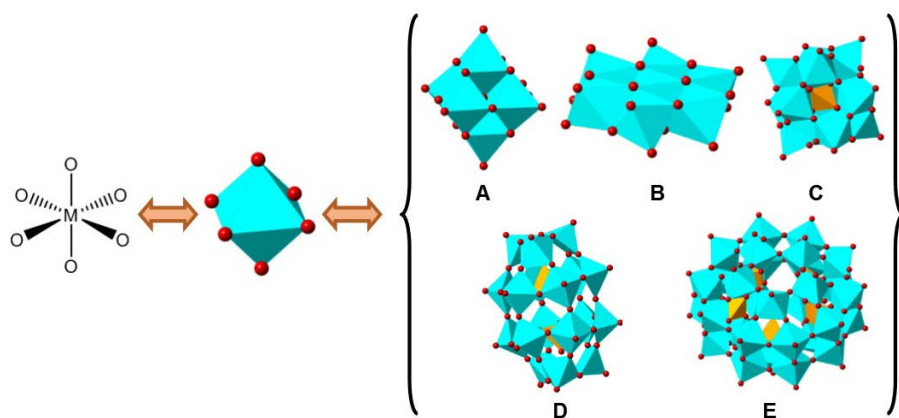


Figura 1. Estructura del poliedre fonamental MO_6 (esquerra). Estructura dels POMs més comuns (dreta): A) Lindqvist. B) Anderson. C) α -Keggin. D) Wells-Dawson. E) Preyssler.

Fins l'actualitat s'han pogut sintetitzar un gran nombre de POMs, amb major o menor nombre i varietat de metalls. A la Taula 1 es mostren els POMs més comuns i la seva composició.

Taula 1. Polioxometal·lats més comuns.

Nom	Fórmula	M	X
Lindqvist	$[M_6O_{19}]^{n-}$	Mo, W, Nb, Ta	--
Anderson	$[H_x\{XO_6\}M_7O_{18}]^{n-}$	Mo, W	I, Cr, Mo, W, etc.
Keggin	$[\{XO_4\}M_{12}O_{36}]^{n-}$	Mo, W	S, As, P, Ge, Si
Wells-Dawson	$[\{XO_4\}_2M_{18}O_{54}]^{n-}$	Mo, W	S, As, P, Ge, Si
Preyssler	$[\{XO_4\}_5M_{30}O_{90}]^{n-}$	W	S, As, P
Polioxovanadats	$[V_{10}O_{28}]^{6-*}$	V	--
	$[XV_{16}O_{38}]^{n-}$	$V^{IV}-V^V$	Cl, Br, I, CN^- , etc.
	$[XV_{18}O_{42}]^{n-}$	$V^{IV}-V^V$	Cl, Br, I, CN^- , etc.
	$[XV_{16}O_{38}]^{n-}$	$V^{IV}-V^V$	Cl, Br, I, CN^- , etc.

Tots els polioxometal·lats es formen en condicions àcides: les unitats bàsiques d'òxids monometal·lics dissolts s'agreguen per formar el clúster polièdric. Per aquest motiu, la seva estabilitat estructural, mida i arquitectura final està molt lligada al pH del medi.³ En medis aquosos, el POM es troba en un equilibri amb les diferents espècies oxometal·liques. En medi orgànic el POM s'estabilitza ja que el solvent no és capaç de trencar l'estructura polièdrica.

Pel que fa a les propietats àcid-base, els POMs solen ser compostos amb pK_a molt baixos, és a dir, són àcids molt forts malgrat ser aniónics. Per això també reben el nom d'heteropoliàcids. Sovint, els POMs són compostos més àcids que els àcids minerals^{5,6}.

En l'estructura polièdrica del POM s'hi poden distingir dos tipus fonamentals d'oxigen: el terminal i el pont (Figura 2). És aquest últim on que, en cas de tenir un medi prou àcid, es protonarà. Els heteropoliàcids s'utilitzen molt en catàlisi àcida, conseqüència de la capacitat d'actuar com a líquids iònics.

* El decavanadat és únic en aquesta família, ja que es compon íntegrament de V^V .

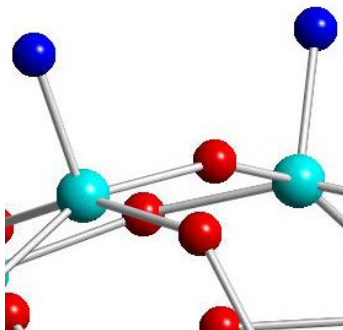


Figura 2. En blau, oxigen terminal. En vermell, oxigen pont.

Una altra propietat que destaca dels POMs és l'activitat redox. L'elevat estat d'oxidació dels metalls que els componen permet, en molts casos, que puguin actuar com agents oxidants d'altres espècies^{6,7}. El més notable és que la seva estructura no es veu afectada apreciablement encara que aquests guanyin un nombre considerable d'electrons. La química redox associada als POMs té un gran ventall d'aplicacions, tant com agent colorant (tenen colors molt forts al reduir-se) com en catàlisi redox. A més a més, els POMs heterometàl·lics poden reduir selectivament els seus centres en funció del pH del medi.

Durant els darrers anys, molts investigadors han presentat l'hidrogen com una alternativa renovable i ecosostenible al petroli i el carbó. Malgrat la idea és molt atractiva, l'hidrogen té associats una sèrie de problemes que posen en risc la seva aplicació real.⁸

Estudis recents^{9,10} proposen diversos polioxometal·lats com a possibles catalitzadors fotoquímics per l'obtenció d'hidrogen en medi àcid. Gràcies a les seves propietats estructurals i sobretot electròniques, els POMs són doncs objecte d'interès com a candidats a catalitzar la reacció de generació d'hidrogen, un procés d'elevada repercussió tecnològica i ecològica. A la Figura 3 es pot veure el cicle catalític proposat per Ioannidis i Papaconstantinou¹¹, on la radiació ($h\nu$) excita un electró del POM que, gràcies a un agent reductor de sacrifici, és capaç de reduir-se. Una forma *n*-reduïda del POM s'oxida en medi àcid per donar lloc al POM inicial i H_2 com a producte. Els POMs més estudiats fins el moment per dur a terme aquest cicle són els tipus Keggin i Wells-Dawson de tungstè o molibdè.⁹ No es pot descartar que d'altres també poguessin ser bons catalitzadors d'aquest procés.

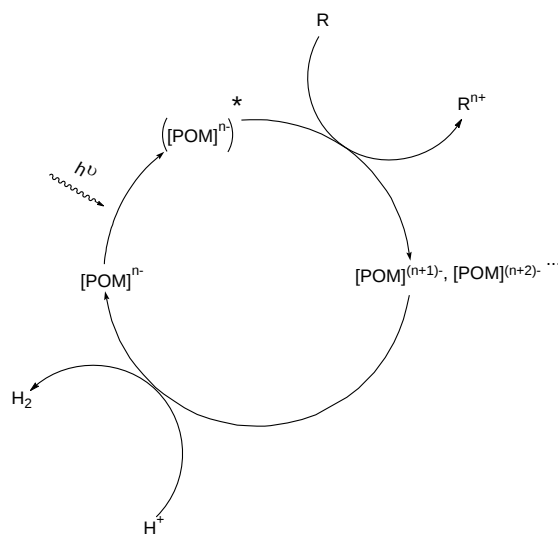


Figura 3. Cicle catalític de formació de H_2 .

Des de fa unes dècades, diversos grups de recerca en química teòrica i computacional han pres els POMs¹² com objecte d'estudi. A la Figura 4 es pot veure una tendència a l'alça en el nombre de publicacions relacionades amb el camp. Això és conseqüència de la creixent acceptació dels resultats teòrics per part de la comunitat experimental, que els ajuden a entendre millor la química dels POMs. Precisament per tots aquests motius, elaborar un estudi teòric sobre un POM pot ser avantatjós pel progrés en qualsevol àmbit científic on aquest jugui un paper important.

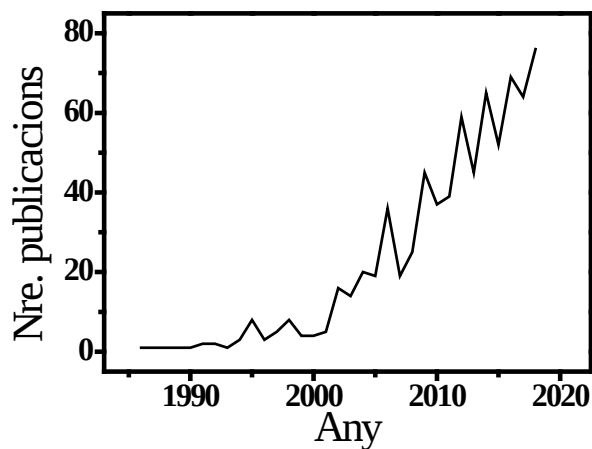


Figura 4. Evolució de les publicacions en estudis teòrics sobre POMs..

3. Fonament teòric

3.1 FONAMENTS DE LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSITAT

Els primers intents d'utilitzar la densitat electrònica (ρ), i no pas la funció d'ona (ψ), com a magnitud central en la resolució del problema de l'estructura electrònica molecular daten del 1927 amb el model de Thomas-Fermi, i posteriorment amb el model $X\alpha$ de Slater (1951). Les bases de la teoria del funcional de la densitat (DFT[†]) tal i com es coneix avui en dia, van ser proposades l'any 1964 per Hohenberg i Kohn.¹³ Van demostrar que qualsevol propietat d'un sistema es pot determinar a partir de la seva densitat electrònica. Aquesta teoria va suposar un gran canvi respecte els altres mètodes quàntics. Per definició, la funció d'ona és difícil d'interpretar, no és observable i depèn, com a mínim[‡], de $4N$ variables (3 espacials i el spin, essent N el nombre d'electrons). En canvi, la densitat electrònica, que és un observable, depèn només de les tres coordenades cartesianes¹⁴ i això la fa molt més fàcil d'interpretar. Així, mentre en mètodes quàntics clàssics (Hartree-Fock (HF) i mètodes *ab initio* derivats) la funció d'ona es relaciona amb una propietat a partir de l'operador Hamiltonià ($\hat{H}$), la densitat electrònica es pot relacionar amb la propietat observable mitjançant un funcional ($E[\rho]$).

Un funcional genera un número a partir d'una altra funció. El funcional energia en la DFT és el que es mostra a l'equació 1, el qual es pot desglossar en tres parts principals:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1)$$

T representa l'energia cinètica, V_{ne} la interacció nucli-electró i V_{ee} la interacció electró-electró. Aquesta última pot expressar-se com la suma entre la contribució coulòmbica ($J[\rho]$) i la contribució de bescanvi ($K[\rho]$). Actualment només es coneixen expressions per V_{ne} i J . Dels termes T i K únicament existeixen propostes que, malgrat donar resultats propers al real, no són exactes. Si es conegués la forma matemàtica exacta del funcional, l'energia i la densitat serien exactes. Per això, un dels grans reptes relacionats amb la DFT és trobar el millor funcional possible (idealment, l'exacte) que connecti la densitat electrònica amb la propietat observable.

[†] De l'anglès *Density Functional Theory*.

[‡] Sense considerar la posició dels nuclis (Aproximació de Born-Oppenheimer).

3.1.1 Aproximació de Kohn-Sham

Amb la intenció de trobar una implementació pràctica a la DFT, Kohn i Sham¹⁵ van proposar l'any 1965 que el terme cinètic es podia definir com a suma de dos termes, $T_S[\rho]$ i $T_C[\rho]$; el primer és per un sistema hipotètic d'electrons no-interaccionants, i el segon conté els efectes que manquen per a un sistema real d'electrons interaccionants. El fet d'incloure aquesta proposta a la DFT implica passar de 3 a 3N variables, ja que el terme T_S re-introdueix l'ús d'orbitals moleculars a la teoria, i per tant el concepte de funció d'ona.¹⁶

Així, el funcional de l'equació es pot expressar com es mostra a l'equació 2, on el terme E_{xc} és un funcional que engloba tots els efectes desconeguts de correlació i bescanvi, T_C i K .

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

Des de la implementació de les equacions de Kohn-Sham, s'han desenvolupat molts funcionals, que continuen amb la recerca d'aquest "funcional perfecte".

3.1.2 Funcionals de correlació i bescanvi

La importància de definir els termes de correlació i bescanvi ha portat a un munt de propostes de diferent naturalesa, des d'aproximacions que només contemplen la densitat com a variable, fins a mètodes híbrids que combinen ingredients de la DFT pura amb el bescanvi exacte del mètode HF. A la Taula 2 es mostren les diverses famílies de funcionals i quines variables contemplen.

Taula 2. Funcionals de la DFT.

Funcional	Variables	Efecte	Aplicacions
LDA ¹⁴ (<i>Local Density Approximation</i>)	ρ	Tracta E_{xc} del sistema com l'energia d'un gas d'electrons homogeni d'igual densitat.	Describeu raonablement bé el terme E_{xc} per metalls.
GGA ^{14,17,18} (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)	$\rho, \nabla\rho$	Describeu millor el terme E_x ja que inclou com varia la densitat.	Molt utilitzat; les geometries i les energies donen resultats raonables.
meta-GGA ^{16,19}	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$	Considerar $\nabla^2\rho$ no suposa una millora respecte els GGA.	No tant utilitzat ja que suposa un cost computacional major.
Híbrids ²⁰	$\rho, \nabla\rho, E_X^{HF}$	Describeu un percentatge del terme E_x com el mètode HF, que el descriu molt correctament.	Popularitat creixent ja que solen millorar els funcionals GGA a un cost assumible.

3.2 INTRODUCCIÓ A LA DINÀMICA MOLECULAR

A l'hora de fer front a un sistema químic, computacionalment hi ha dues vies segons les lleis físiques que s'apliquin: mètodes basats en les lleis de la Mecànica Quàntica i els basats en la Mecànica Clàssica. Fonamentalment, en els primers típicament es resol de forma aproximada l'equació de Schrödinger independent del temps per al sistema químic (els seus electrons), i dona informació bastant acurada però a un cost computacional mitjà-alt en relació a la mida del sistema (fins a centenars d'àtoms). A més, tracta els nuclis atòmics com un conjunt estàtic d'elements, amb la seva massa i càrrega. Els mètodes clàssics,²¹ en canvi, consideren els àtoms com un conjunt d'esferes (per tant, sense estructura interna) unides unes amb les altres mitjançant molles que segueixen les lleis de Newton. Això suposa un important abaratiment del cost de càlcul, que en conseqüència permet abordar sistemes de molt àtoms (milers), però els resultats que s'extreuen són més aproximats que els primers i no donen cap informació sobre l'estructura electrònica del sistema estudiat.

Malgrat que els mètodes clàssics són menys fidels a la realitat microscòpica, i per tant en aparença “pitjors” que els quàntics, tot depèn de quines propietats es vulguin analitzar. En moltes ocasions són molt més útils ja que el seu relatiu baix cost permet estudiar el comportament del sistema al llarg del temps, és a dir, moltes conformacions nuclears diferents (dinàmica molecular).

A la realitat, les molècules estan en constant moviment vibracional (en fase gasosa o líquida també translacional i rotacional) en el medi on es troben. Aquests moviments són molt rellevants en el comportament i propietats de la matèria a molts nivells. Considerar aquests moviments en l'equació de Schrödinger té un cost molt més elevat (tot i així existeixen mètodes dinàmics per anàlisis quàntics), pel que les aproximacions clàssiques són la millor solució per estudiar la dinàmica de les conformacions nuclears de sistemes molt grans. La Figura 5 mostra un esquema per la molècula de HF.

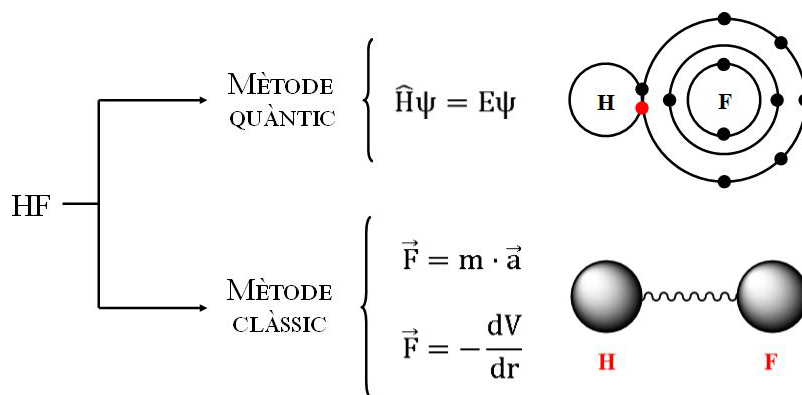


Figura 5. Comparació entre el mètode quàntic i el mètode clàssic per la molècula de HF.

Les simulacions moleculars comencen l'any 1957, quan els físics Alder i Wainwright²² van voler estudiar les col·lisions elàstiques entre esferes rígides. Des de llavors s'han anat desenvolupant algoritmes que reproduïxien molt acuradament els comportaments que s'observen a la realitat.

Una simulació de dinàmica molecular consisteix en calcular la posició que segueix cada un dels àtoms del sistema sota la influència de les forces que actuen entre ells. El conjunt de totes les posicions de tots els àtoms al llarg del temps s'anomena trajectòria, la qual es pot obtenir mitjançant el càlcul de l'energia potencial, les posicions i les velocitats a cada instant. Les energies es calculen segons un camp de forces i les lleis de Newton. En aquest context, s'anomena *snapshot* a una conformació dels àtoms a l'espai en un instant i *time step* al salt temporal entre dos *snapshots* consecutius.

L'energia potencial (E_{MM}) (equació 3) es pot expressar com la suma dels termes energètics enllaçants i no-enllaçants. L'energia enllaçant contempla les interaccions d'enllaç entre dos àtoms (*stretching*), d'angle (*bending*) i d'angle diedre (*torsion*). L'energia de no-enllaç inclou totes les interaccions a una distància mínima 1-4: la de van der Waals i l'electrostàtica. A més d'aquests dos termes, l'energia potencial també es veu afectada per la contribució de l'acoblament entre termes energètics enllaçants.

$$E_{MM} = (E_{STRETCH} + E_{BEND} + E_{TORS}) + (E_{VDW} + E_{ELEC}) + E_{CROSS} \quad (3)$$

La Figura 6 mostra esquemàticament les diferents contribucions a l'energia en una molècula poliatòmica.

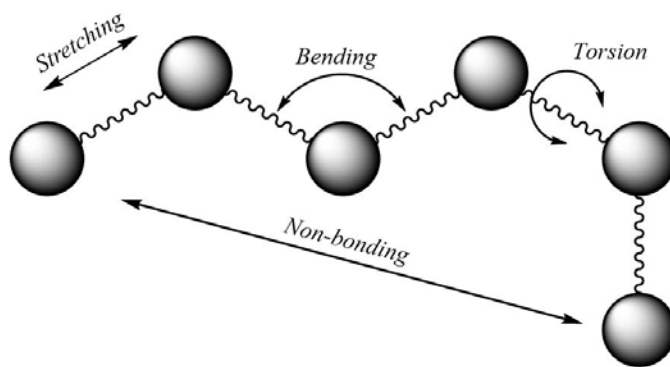


Figura 6. Influència dels termes energètics en una molècula.

3.2.1 Camps de forces

Un pilar fonamental de les dinàmiques moleculars és el camp de forces. Aquest defineix les característiques bàsiques dels àtoms i com interactuen entre ells. El camp de forces inclou els següents paràmetres: les constants d'enllaç (*stretching*, *bending* i *torsion*), distàncies i angles d'equilibri, termes de Lennard-Jones (per les interaccions no-enllaçants), massa i càrregues atòmiques.

Fins el moment s'han definit molts camps de forces segons a quin tipus de molècules van adreçats. El creixent nombre de paràmetres per àtoms diversos fa que cada cop més sistemes puguin ser estudiats acuradament amb aquest mètode. A continuació es mostren els més comuns (Taula 3).

Taula 3. Camps de força més comuns.

Camp de força	Tipus	Característiques
<i>Universal Force Field</i> ²³ (UFF)	Clàssic	Paràmetres per la majoria d'elements
<i>Groningen Molecular Simulation</i> ²⁴ (GROMOS)	Clàssic	Sistemes bioquímics i proteics
<i>Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics</i> ²⁵ (CHARMM)	Polaritzable	Sistemes bioquímics i proteics
<i>Assisted Model Building with Energy Refinement</i> ²⁶ (AMBER)	Polaritzable	Sistemes bioquímics i proteics

3.2.2 Anàlisi de resultats

D'una dinàmica molecular se'n poden extreure multitud de resultats: distància entre molècules, nombres de coordinació, fenòmens d'agregació intermoleculars, energies totals i les seves contribucions, disposicions atòmiques i moleculars, funcions de distribució espacial i moltes altres. En aquest treball es treballarà amb tres conceptes fonamentalment: l'energia, la funció de distribució radial (RDF) i la funció de distribució espacial (SDF).

Formalment, la RDF, que s'extreu d'un càlcul de dinàmica molecular, dona una mitjana temporal de l'abundància d'un àtom o residu A en funció de la distància a un punt (o molècula) de referència B. La integració de la RDF permet conèixer quin és el nombre de molècules A entre dos valors de r (normalment des del punt de referència fins a una certa distància r).

La SDF, per la seva banda, dona informació més detallada ja que permet conèixer la col·locació d'aquestes molècules al voltant de la referència. Així, a més de conèixer el nombre es pot saber la ubicació exacta, que permet extreure diverses conclusions (fortalesa de la interacció, regió de la interacció, etc.)

4. Sistema d'estudi

Un dels objectius del treball és continuar amb els estudis experimentals de Proust²⁷ *et al.* El seu grup va sintetitzar el polioxometal·lat tipus Wells-Dawson funcionalitzat amb grups cromòfors (D_{Si}[BOD]), mostrat a la Figura 7. Per a una millor comprensió dels fenòmens observats es va demanar al grup de recerca de Química Quàntica de la URV informació diversa a partir de tècniques computacionals.

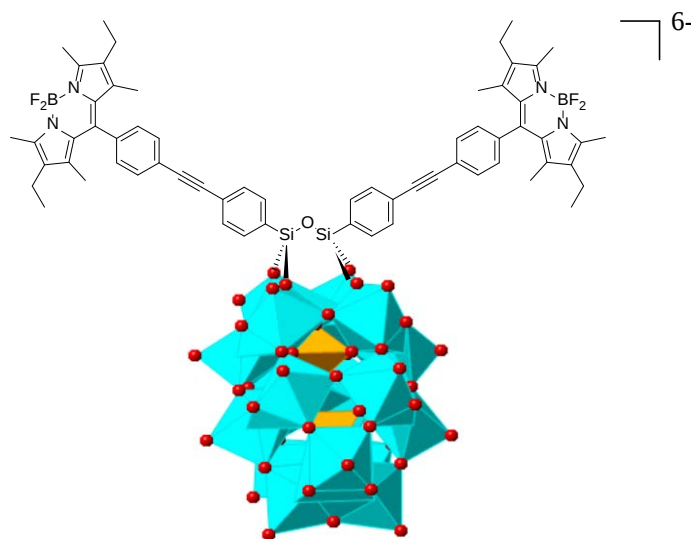


Figura 7. Polioxometal·lat Wells-Dawson acoblat a dos braços (bodipy) i silici.

S'ha comprovat^{10,28} com els braços d'aquest sistema són capaços de captar radiació, que excita un electró del grup orgànic bodipy i que, al decaure, pot migrar a la regió inorgànica (POM, en color blau a la figura). Amb això s'obté un sistema de càrregues separades que pot reduir-se fàcilment en presència d'algun agent reductor de sacrifici. En els mateixos estudis es creu que és l'espècie dues vegades reduïda la que és capaç de generar hidrogen. La Figura 8 mostra esquemàticament el cicle catalític proposat per a aquest procés.

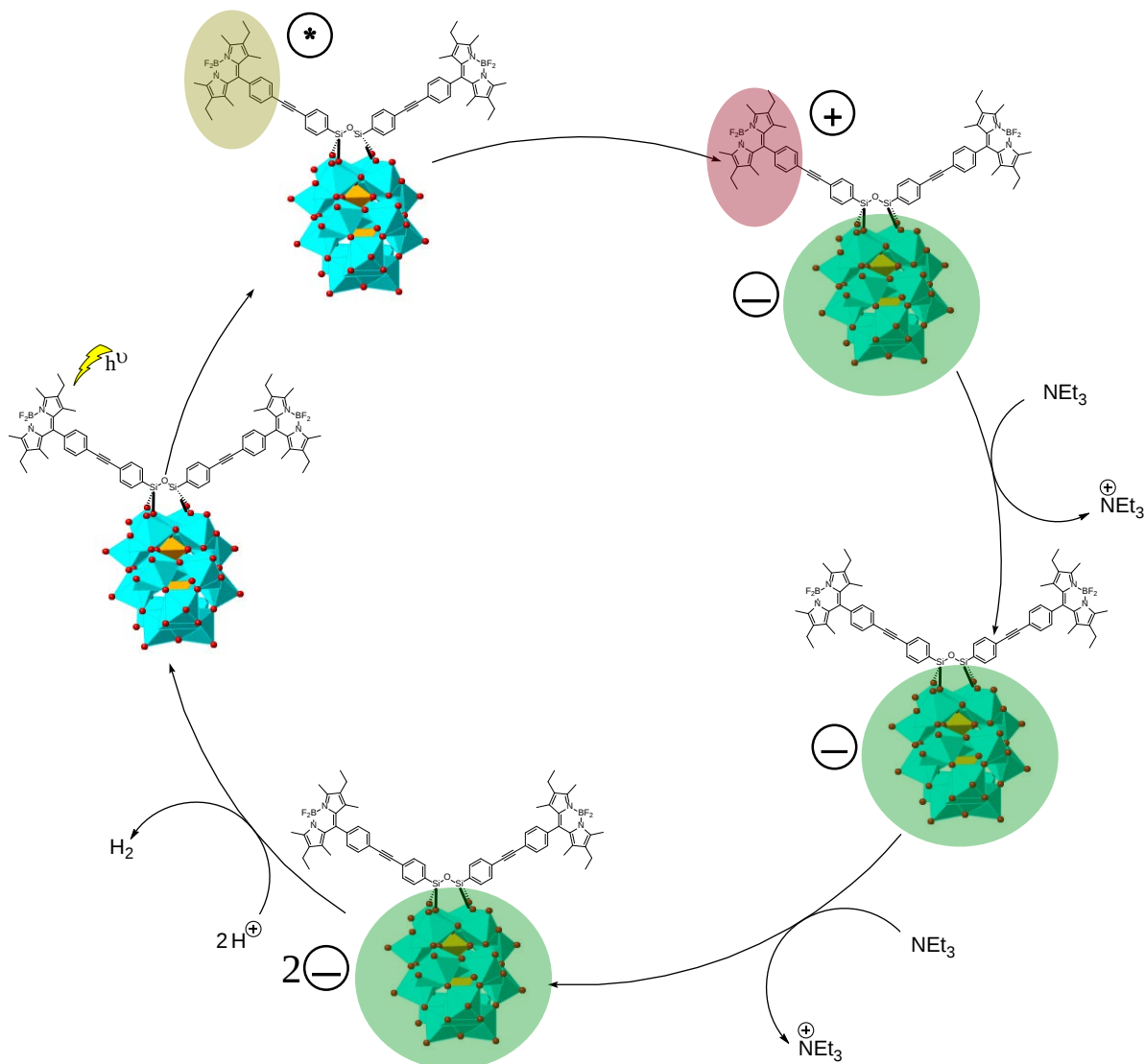


Figura 8. Cicle fotocatalític d'obtenció d' H_2 a partir de $D_{Si}[BOD]$.

Els experiments realitzats per Proust i el seu equip han estat sobre sistemes amb tres contraccacions orgànics: tetrametilamoni (TMA), tetraetilamoni (TEA) i tetrabutilamoni (TBA) (Figura 9); en tres solvents diferents: N,N-dimetilformamida (DMFA), diclorometà (DCM) i acetonitril (ACN).

En aquest treball però únicament s'estudien els sistemes POM-catió en DMFA.

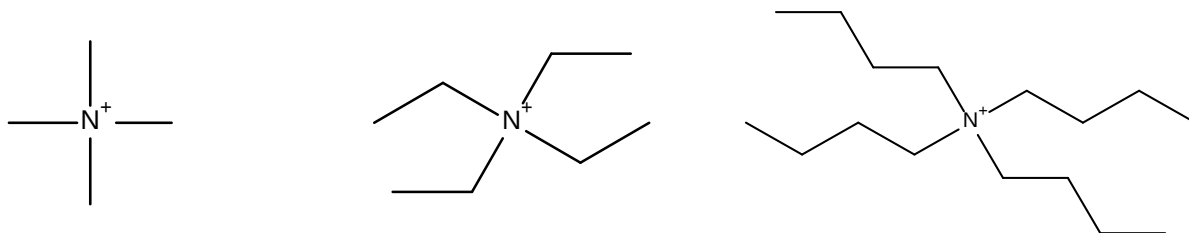


Figura 9. Contra-cations. D'esquerra a dreta: TMA, TEA i TBA.

4.1 HIPÒTESI CENTRAL

Per entendre la hipòtesi sobre la que es vertebrava l'estudi cal veure quin és el cicle que segueixen els electrons dintre els orbitals moleculars (Figura 10).

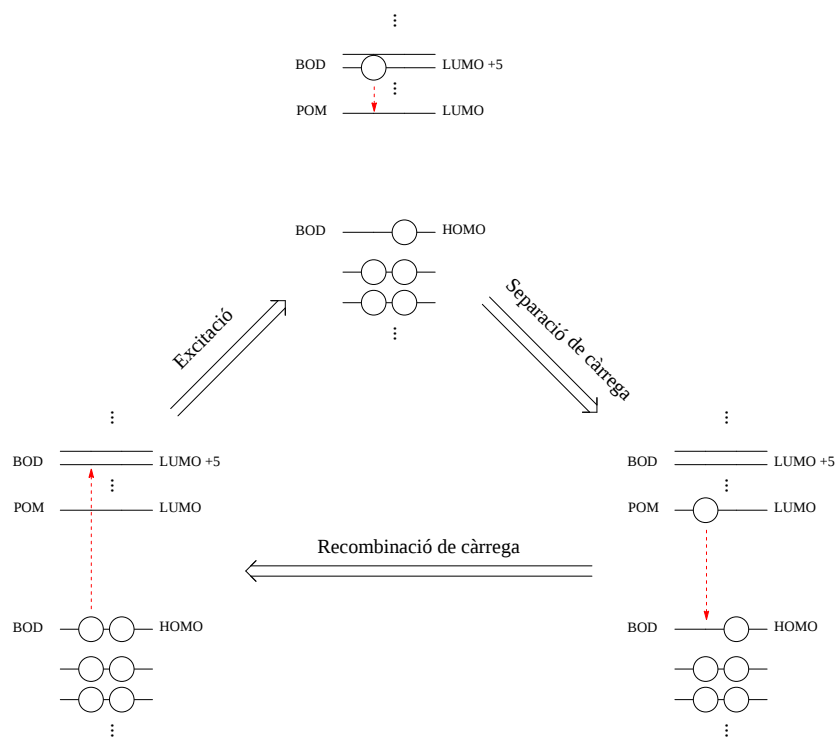


Figura 10. Cicle fotocatalític des del punt de vista dels orbitals moleculars. Per facilitar l'explicació, s'han obviat les parts de reducció del POM i de formació d' H_2 .

Experimentalment (Taula 4), s'ha observat com el sistema POM-TMA té una major energia de separació de càrrega (en valor absolut) que el sistema POM-TBA. L'energia de recombinació de càrrega i les energies de reducció també segueixen aquesta tendència. Tot això indica que la reducció del POM quan el seu contratió és més petit és més favorable.

Els càlculs teòrics permetran validar aquesta hipòtesi, ja que es podran extreure conclusions tals com:

- El nombre de contraions que s'agreguen al POM. Probablement, com major sigui el nombre de parells iònics, major serà l'estabilització del sistema.
- La localització dels contraions al voltant del POM.
- La fortalesa de la interacció POM-contraió. Una interacció més forta afavorirà els processos de transferència electrònica al POM.

- L'energia dels orbitals moleculars HOMO i LUMO. Un cop coneguts els punts anteriors, els càlculs puntuals permetran conèixer quina és l'energia dels orbitals del sistema $\text{D}_{\text{Si}}[\text{BOD}]$.

La Taula 4 mostra les dades experimentals (no publicades) sobre el procés de reducció del $\text{D}_{\text{Si}}[\text{BOD}]$.

Taula 4. Potencial estàndard de reducció pel procés $\text{POM}/\text{POM} + 1\text{e}^-$.

Contraïó	Potencial estàndard (V)
TMA	-0.46
TEA	-0.50
TBA	-0.69

Un dels objectius del treball és donar resposta a la tendència observada experimentalment.

5. Detalls computacionals

Tots els càlculs han sigut possibles gràcies a programari específic tant pels càlculs de dinàmica molecular com els DFT. A la Taula 5 es mostra quins programes s’han utilitzat i quina ha sigut la seva funció.

Taula 5. Programari específic utilitzat

Programa	Funció
Gromacs	Realitzar les dinàmiques moleculars
VMD	Visualitzar les dinàmiques moleculars
TRAVIS	Analitzar les dinàmiques moleculars
Poly Type	Obtenir el camp de forces pel polioxometal·lat
ADF	Realitzar càlculs DFT dels diferents <i>snapshots</i> de les dinàmiques
Gaussian	Realitzar càlculs DFT puntuals per determinar propietats

A continuació s’explica amb més detall el nivell de càlcul del programari.

Les dinàmiques moleculars s’han dut a terme amb el paquet *GROMACS 5.1.2*.^{29–31} S’ha utilitzat el termòstat de Berendsen³² per equilibrar el sistema (etapa de minimització i primer NVT), i el termòstat de Nosé-Hoover³³ per les posteriors etapes. Com a baròstat s’ha utilitzat el Parrinello-Rahman³⁴, ja que per a un sistema on la pressió i el volum fluctuen tant, cal utilitzar un acoblament fort. L’algoritme de *cut-off* utilitzat ha sigut el de Verlet³⁵, que paral·lelitzava amb major eficiència i millors resultats.

Les simulacions s’han visualitzat amb *VMD 1.9.1*³⁶ i s’han analitzat amb *TRAVIS*³⁷.

El camp de forces que s’ha utilitzat pel POM ha sigut generat amb *Poly Type*³⁸, mentre que per les antenes ha sigut l’*AMBER99*.²⁶

Els càlculs DFT de les dinàmiques s’han realitzat amb el paquet *ADF 2017.103*.³⁹ Tots els càlculs puntuals s’han dut a terme amb el funcional GGA BP86, desenvolupat per Becke i Perdew. Els efectes relativístics dels electrons s’han inclòs amb l’Aproximació Regular d’Ordre Zero^{40–42} (ZORA). Els efectes del solvent en els càlculs DFT s’han tingut en compte mitjançant el *Conductor like Screening model*⁴³ (COSMO), que genera una cavitat en un material dielèctric que envolta i estabilitza la molècula en estudi, fet que suposa un ajust fonamental en sistemes en dissolució. S’han utilitzat bases de tipus Slater⁴⁴ triple- ζ amb polarització pels àtoms de Si, W i O, i bases de tipus Slater⁴⁴ doble- ζ pels àtoms del

bodipy i el fòsfor. Aquesta distinció es fonamenta en la idea de definir molt acuradament l'esquelet i la superfície del POM, que es veu més influenciada pels contraccions i que és més interessant per als processos de reducció, i intentar reduir la despesa computacional que suposen la resta dels àtoms.

Els càlculs per conèixer propietats puntuals (constants d'enllaç, càrregues, etc.) s'han realitzat amb el paquet *Gaussian 16* revisió A.03.⁴⁵ Els càlculs de càrregues i *scans* s'han dut a terme amb el funcional híbrid B3LYP^{46–48}, desenvolupat per Becke, Lee, Yang i Parr. Els efectes del solvent s'han inclòs mitjançant el model universal basat en la densitat electrònica del solut⁴⁹ (SMD), que dóna resultats semblants als que dóna COSMO en *ADF*. Per l'oxigen s'ha utilitzat una base doble- ζ amb funcions de polarització *d* de Dunning,⁵⁰ mentre que per la resta d'àtoms (W, Si, P, N, C, H, B i F) s'ha utilitzat la base doble- ζ pels electrons de valència amb pseudopotencial de Los Álamos National Laboratory.^{51–53} Aquesta distinció és conseqüència de la necessitat de definir correctament l'àtom amb major contribució a la càrrega, l'oxigen.

6. Resultats

Els resultats d'aquest estudi, que seran exposats a continuació, es poden classificar en els següents apartats:

- Generació i posada a punt d'un camp de forces que defineixi correctament el sistema d'estudi.
- Producció de trajectòries que simulin l'evolució temporal del sistema d'estudi mitjançant càlculs de dinàmica molecular.
- Anàlisi de les trajectòries i obtenció de propietats mitjanes.
- Càlculs DFT d'un conjunt de *snapshots* obtinguts a partir dels càlculs de dinàmica molecular.

6.1 GENERACIÓ D'UN CAMP DE FORCES HÀBIL PEL SISTEMA D'ESTUDI

A l'apartat 3.2.1 s'explicava què és un camp de forces i quina és la importància que té en un càlcul de dinàmica molecular. També es comentava que aquests estan molt preparats per simulacions de sistemes biològics (especialment proteïnes). Això provoca que no existeixi cap camp de forces hàbil per POMs.

Aquest camp de forces (abreujat com POM-FF) es pot dividir en dos grups: el POM i la resta del sistema (solvent, contraccions i bodipy).

6.1.1 Camp de forces del POM

Per desenvolupar la part del POM s'ha seguit el mateix procediment dissenyat per Bo, Poblet, López *et al.*,^{54,55} que considera aquest com una estructura fixa. Això es tradueix en establir com a constants d'enllaç valors molt elevats d'energia, que fan que els àtoms no puguin vibrar o rotar.

El programa *Poly Type*³⁸ desenvolupat per Bo ha permès obtenir aquesta part. Per a això s'han utilitzat els paràmetres no-enllaçants dels àtoms del POM (W, O, P i Si) extrets del camp de forces UFF²³, les càrregues CHelpG calculades amb *Gaussian 16* i l'estructura del POM optimitzada amb *ADF 2017*.

6.1.2 Camp de forces de la resta del sistema

Com a camp de forces del solvent s'ha utilitzat el desenvolupat per Coleman, van Maaren *et al.*⁵⁶

El camp de forces dels contraccions i del bodipy s'ha obtingut d'una forma semblant a la part del POM, però s'ha utilitzat el paquet AMBER99²⁶ com a camp de forces: paràmetres no-enllaçants extrets d'AMBER99, càrregues CHelpG i estructura optimitzada.

D'entre tots els camps de forces que existeixen, s'ha triat el paquet AMBER99 perquè és l'utilitzat per Wipff, Chaumont, Solé i Carbó,^{57–59} científics de referència en el camp de les dinàmiques moleculars en POMs.

6.1.3 Càlcul de paràmetres

Donat que AMBER99 (i els altres camps de forces) no estan adaptats per aquests sistemes, molts paràmetres falten per definir. No fer-ho suposaria donar llibertat a aquell enllaç o angle, i no definiria acuradament la realitat.

Per tal de completar el POM-FF s'han calculat les constants d'enllaç dels parells C_{sp}–C_{sp}[§], C_{sp}–C_{ar}^{**}, N–B, B–F i Si–C_{ar}, i l'angle O_{br}^{††}–Si–C_{ar}. A excepció dels dos últims paràmetres, tota la resta s'ha calculat mitjançant el procediment descrit per Rappé *et al.*²³ Tant la constant Si–C_{ar} com la O_{br}–Si–C_{ar} s'han determinat fent *scans* de l'enllaç i l'angle i determinant la seva energia. Aquesta distinció és conseqüència de la dificultat de determinar els altres paràmetres per mitjà dels *scans*.

El mètode de Rappé es basa en utilitzar valors tabulats per cada tipus d'àtom per determinar la distància d'equilibri interatòmica (equació 4) i la seva constant (equació 5).

$$r_{ij} = r_i + r_j - 0.1332(r_i + r_j) \cdot \ln(n) + \frac{r_i r_j (\sqrt{r_i} - \sqrt{r_j})^2}{\chi_i r_i + \chi_j r_j} \quad (4)$$

$$k_{ij} = 664.12 \frac{Z_i^* Z_j^*}{r_{ij}^3} \quad (5)$$

A la Taula 6 es poden veure els valors calculats de r_{ij} i k_{ij} .

[§] Carboni amb hibridació *sp*.

^{**} Carboni aromàtic.

^{††} Oxigen pont.

Taula 6. Distàncies interatòmiques i constants d'enllaç calculades.

Enllaç	r_{ij} (Å)	k_{ij} (kJ/mol · nm ²)
C _{sp} -C _{sp}	1.205	580026.4
C _{sp} -C _{ar}	1.438	341615.3
N-B	1.456	401689.4
B-F	1.550	227127.6

El mètode dels *scans* consisteix en calcular l'energia a diferents distàncies o angles i ajustant aquests valors a una paràbola. La base d'aquest mètode és que les equacions de E_{STRETCH} i E_{BEND} descriuen també una paràbola. La Figura 11 mostra l'ajust de les equacions de *stretching* i *bending*.

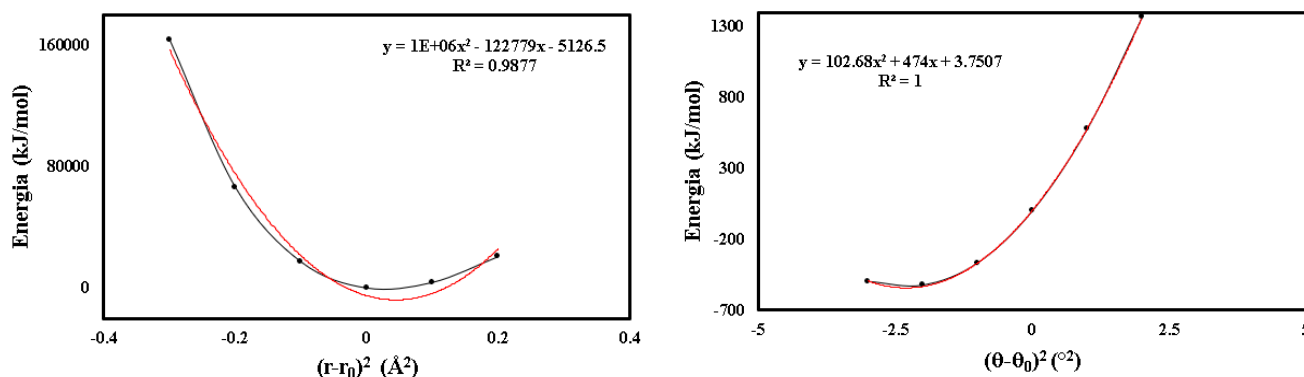


Figura 11. *Scan de stretching* de l'enllaç Si-C_{ar} (esquerra) i *scan de bending* de l'angle O_{br}-Si-C_{ar} (dreta).

Així, es resol que la constant de força de l'enllaç Si-C_{ar} és 129261.2 kJ/mol · nm² i la constant de força de l'angle O_{br}-Si-C_{ar} és 102.7 kJ/mol · grau².

6.1.4 Verificació del POM-FF

Dissenyar el POM-FF és un treball que requereix de molta atenció, ja que cal especificar cada connectivitat interatòmica (enllaç, angle i angle diedre) correctament. Actualment no es coneix altra manera que fer-ho manualment, àtom a àtom, i és fàcil equivocar-se durant aquesta tasca. Un error dintre el POM-FF pot esdevenir en un error en les trajectòries que invalidin els resultats obtinguts.

No obstant això, detectar un error un cop realitzada una simulació de dinàmica molecular és relativament senzill, ja que a l'analitzar una trajectòria es poden veure problemes de tipus físic (àtoms dispersos per la caixa de solvent [s'explica més endavant el concepte de "caixa de solvent"]) i de tipus químic (distàncies o angles interatòmics sense sentit químic).

La verificació del POM-FF ha anat lligada a la producció de trajectòries, ja que els errors en el camp de forces s'observaven en els primers *steps* de la dinàmica.

6.2 PRODUCCIÓ DE TRAJECTÒRIES DE DINÀMICA MOLECULAR

6.2.1 Generació d'una caixa de solvent

En dinàmica molecular es coneix com a “caixa de solvent” l'espai de dimensions conegudes que envolta el sistema d'estudi, que pertany a molècules de dissolvent i que es repeteix periòdicament en les tres dimensions espacials. El volum de la caixa depèn de la concentració i nombre de molècules de solvent que es vulguin calcular seguint l'equació 6). V és el volum de la caixa, n_i el nombre de molècules de l'espècie i , N_A el nombre d'Avogadro i C_i la concentració de i desitjada.

$$V(\text{en } \text{\AA}^3) = \sum \frac{n_i \cdot 10^{27}}{N_A \cdot C_i} \quad (6)$$

El sistema d'estudi s'ha construït amb les utilitats del paquet *GROMACS 5.1.2* i consta d'una molècula de POM col·locada al centre i dels sis contraccions necessaris per a preservar l'electroneutralitat del sistema, disposats a l'atzar (Figura 12). Així, es simula una caixa cúbica de 116.2 nm³ (4.9 nm cada costat) per cada parell: POM-TMA, POM-TEA i POM-TBA; a 300 K de temperatura.

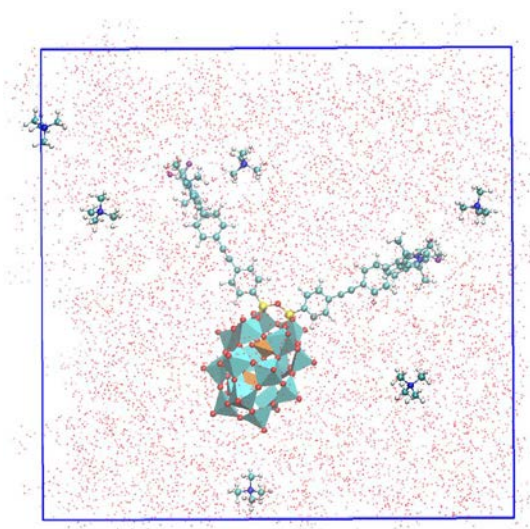


Figura 12. Perfil de la caixa de solvent del sistema POM-TMA. Els punts vermells representen els àtoms del dissolvent: DMFA. Aquesta caixa es replica en les tres coordenades xyz per simular acuradament l'espai en una solució real.

6.2.2 Simulacions de dinàmica molecular

S'ha realitzat el mateix procediment pels tres sistemes d'estudi. La Figura 13 mostra els passos que s'han seguit des que es genera la caixa fins l'etapa de producció de dades. Totes aquestes etapes serveixen per equilibrar les propietats de la caixa (energia, forces, volum, pressió i temperatura).

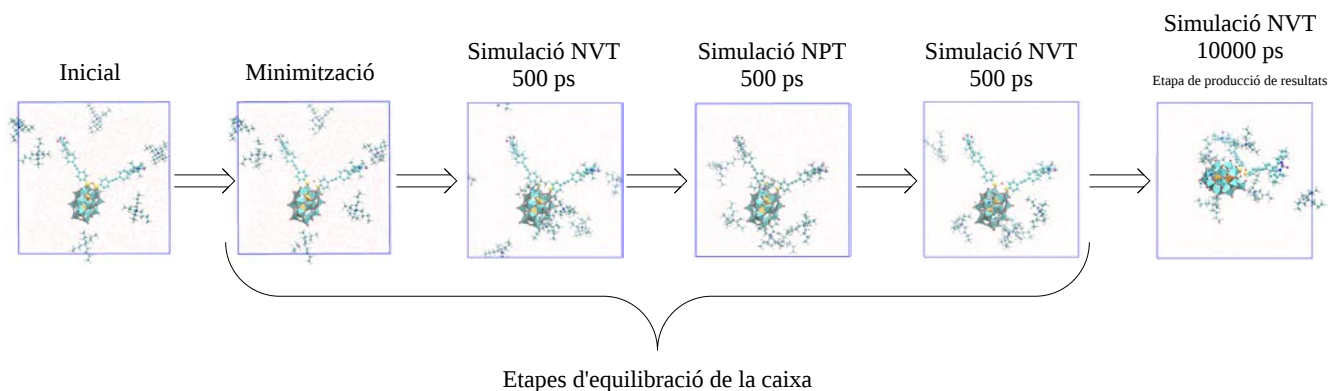


Figura 13. Esquema general sobre les etapes realitzades per una simulació de dinàmica molecular.

Minimització

Durant la generació de la caixa, les molècules de solut es col·loquen de manera aleatòria, i les de dissolvent ocupen l'espai restant en forma de petits cubs que es repliquen fins omplir tot el volum. El sistema inicial que en resulta és un sistema tensionat, amb molta energia, i el camp de forces que actuarà durant les dinàmiques podria provocar que les molècules col·lapsin per una sobretensió dels enllaços. Per aquest motiu la primera etapa de tota dinàmica és una minimització, que relaxa les forces i pre-optimitza la geometria de les molècules de la caixa.

Per comprovar que la minimització s'ha dut a terme satisfactòriament cal observar com l'energia (Figura 14) decau al llarg del temps.

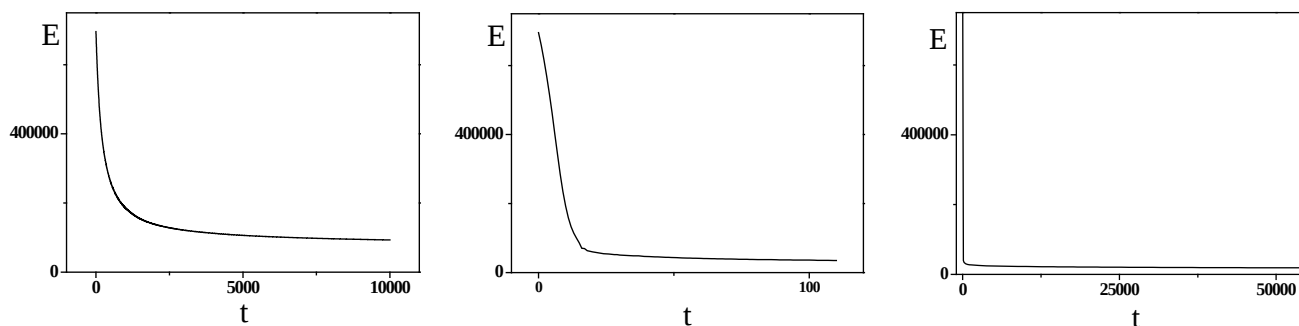


Figura 14. Evolució de l'energia (en kJ/mol) al llarg del temps (en ps). D'esquerra a dreta: POM-TMA, POM-TEA, POM-TBA.

Primera simulació NVT

Es calcula la trajectòria de 500 ps a volum i temperatura constants (NVT) amb el POM fixat. Això permet equilibrar la pressió del sistema.

Veient com evolucionen l'energia i la temperatura (Figura 15) es pot avaluar si el sistema és estable o no. És fàcil que, durant les simulacions NVT es generin bombolles de buit (s'explica més endavant en l'apartat corresponent). Això provoca que paràmetres com el volum, la densitat i l'energia siguin erronis.

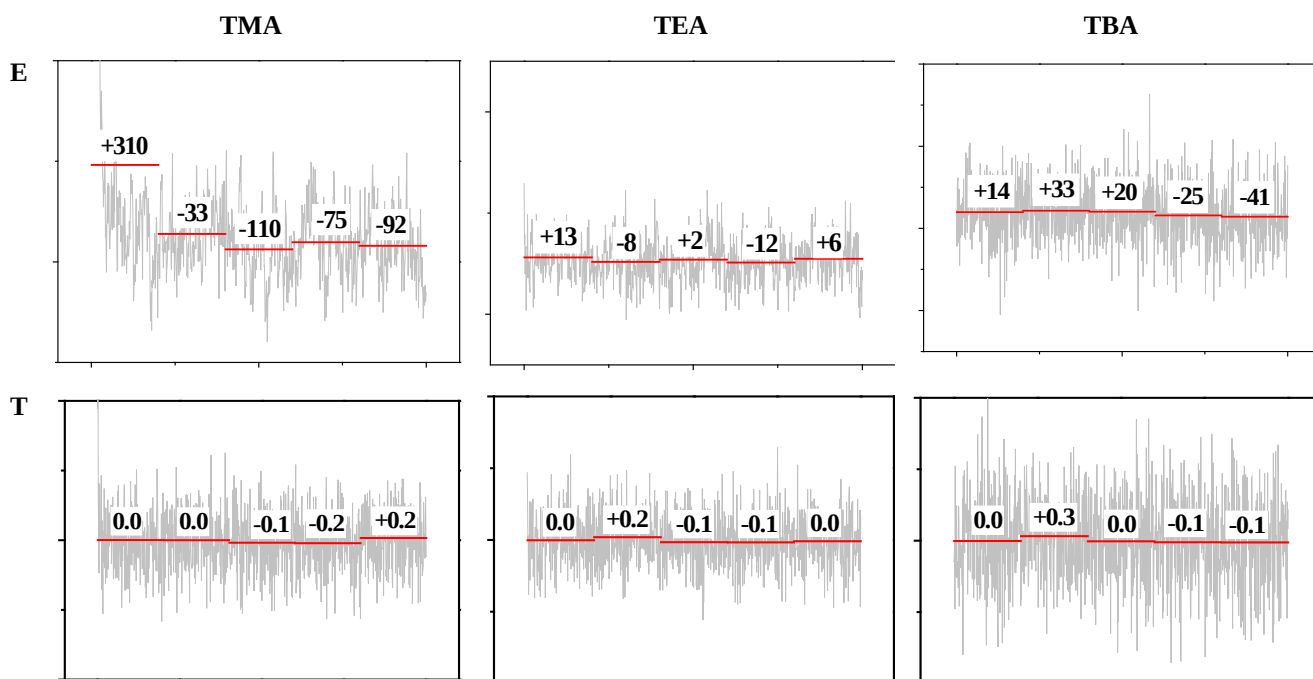


Figura 15. Evolució de l'energia (en kJ/mol) i la temperatura (en K) pels tres sistemes d'estudi al llarg de 500 ps de dinàmica. Les línies vermelles representen la mitjana de la propietat cada 100 ps, valorada sobre la línia. El valor sobre la línia és la diferència amb la mitjana total de la propietat. Es pot veure com el sistema es manté estable i constant durant la simulació NVT.

Simulació NPT

Seguidament a la primera simulació NVT es calcula la trajectòria de 500 ps a pressió i temperatura constants (NPT) amb el POM fixat. Això permet ajustar la mida de la caixa, així com la seva densitat.

Un paràmetre per avaluar si la simulació s'ha dut correctament és la densitat de la caixa. La diferència de densitat entre la caixa i el dissolvent no pot ser massa gran, ja que la majoria de molècules de la caixa són de dissolvent.

A la Taula 7 es pot veure el valor mig de la densitat per a cada cas (entre 979.6 i 1008.7 kg/m³), i es pot comprovar que és sempre un valor proper al del DMFA⁵⁶ pur (984.2 kg/m³).

Taula 7. Valor mig de la densitat de la caixa.

Sistema d'estudi	ρ_{caixa} (kg/m ³)
POM-TMA	979.6
POM-TEA	1001.6
POM-TBA	1008.7

Segona simulació NVT

Un cop s'ha ajustat la mida de la caixa, es torna a calcular la trajectòria de 500 ps a condicions de NVT amb el POM fix per estabilitzar la caixa. s'han pres com a condicions d'estabilitat les mateixes que en la primera simulació NVT: energia i temperatura (Figura 16).

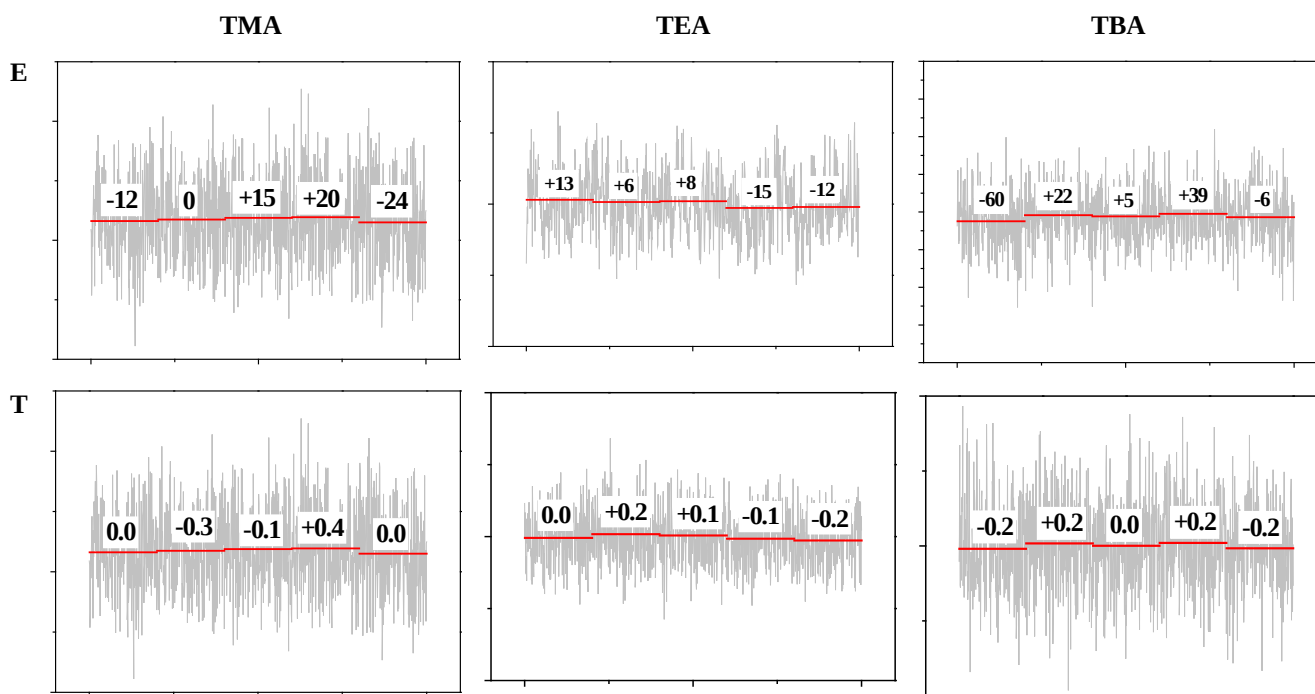


Figura 16. Evolució de l'energia (en kJ/mol) i la temperatura (en K) pels tres sistemes d'estudi al llarg de 500 ps de dinàmica. Les línies vermelles representen la mitjana de la propietat cada 100 ps, valorada sobre la línia. El valor sobre la línia és la diferència amb la mitjana total de la propietat. Es pot veure com el sistema es manté estable i constant durant la simulació NVT.

Bombolles de buit

Com s'explica a l'etapa de Minimització, les molècules de dissolvent ocupen l'espai lliure en forma de petits cubs que es repliquen per tota la caixa separats per una distància mínima. Quan s'aplica el camp de forces a la caixa, les molècules es disposen seguint la seva trajectòria. Aquesta distància mínima entre

cubs s'omple per molècules de solvent, que interaccionen les unes amb les altres, i fa que el volum real de la caixa es redueixi. Aquest fet provoca l'aparició de bombolles de buit (Figura 17).

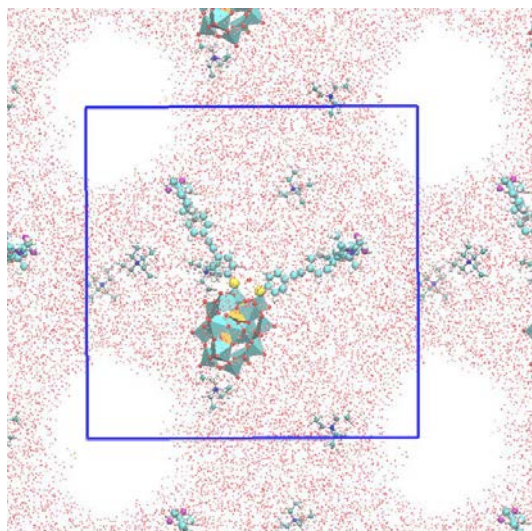


Figura 17. Síntoma clàssic d'una bombolla de buit. Fora de la caixa es poden veure les rèpliques en les direccions yz.

Per solucionar aquest problema només cal re-omplir la caixa de solvent i re-calcular la simulació. Això comporta allargar més temps la dinàmica, ja que cal realitzar un càlcul NPT previ al NVT (Figura 18).

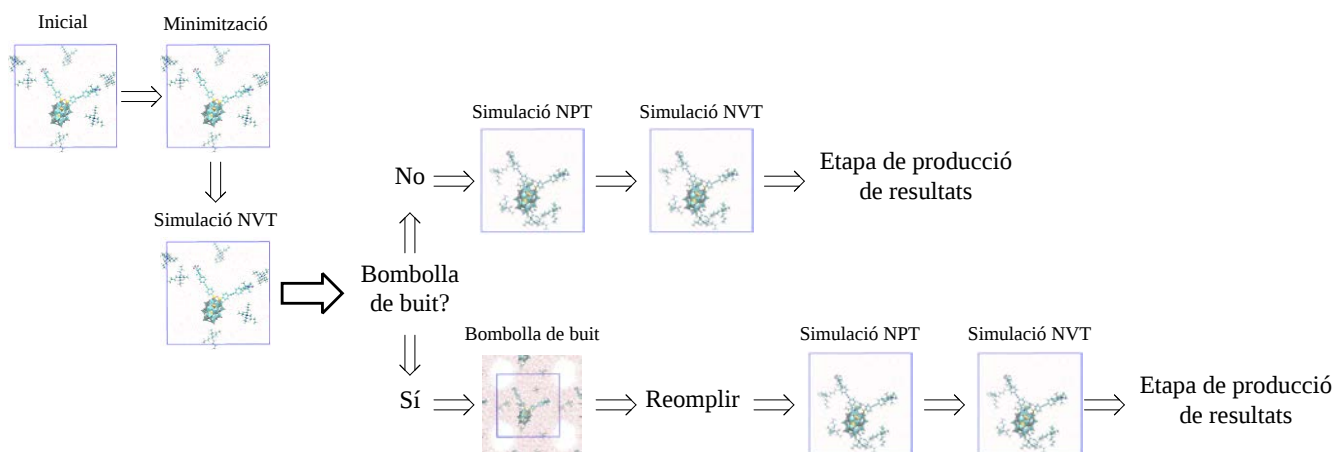


Figura 18. Esquema general sobre les etapes realitzades per una simulació de dinàmica molecular amb una bombolla de buit.

6.3 ANÀLISI DE LES TRAJECTÒRIES

Fins ara totes les simulacions de dinàmica molecular han servit per equilibrar el sistema d'estudi. Un cop la tercera etapa ha finalitzat amb èxit, ja es pot començar l'etapa de producció de resultats.

El sistema producte de la segona simulació NVT s'utilitza com inici de la dinàmica de 10 ns a condicions de NVT. No es pot oblidar que l'objectiu de la dinàmica molecular sempre és emular el comportament real amb el menor cost computacional. Un sistema real es pot definir com un col·lectiu canònic: un conjunt de macroestats que comparteixen el mateix estat termodinàmic de nombre de partícules, volum i temperatura. És per això que les condicions de NVT per l'etapa de producció són les més “realistes” des d'aquest enfoc.

L'anàlisi de les trajectòries es classifica en dos apartats: l'anàlisi de les dinàmiques i els càlculs DFT d'alguns *snapshots* d'aquestes. En ambdós casos s'ha analitzat l'últim nanosegon de trajectòria. Això genera resultats que deriven de la mitjana d'entre 1000 i 2000 *snapshots* diferents. La tria d'aquest últim nanosegon és perquè es considera que s'ha arribat ja a l'equilibri termodinàmic.

6.3.1 Anàlisi de les dinàmiques

Funcions de distribució radial (RDF) i espacial (SDF)

Tal i com s'explica a l'apartat 3.2.2 sobre l'anàlisi de resultats, la integració de la RDF permet conèixer quantitativament quin és el nombre de contraccions a una distància propera al POM. Les gràfiques de la RDF es construeixen a l'estudiar les diferents distàncies que pren el contraïó al voltant del POM al llarg d'1 ns.

A la Figura 19 es pot veure la gràfica de la RDF per cada sistema.

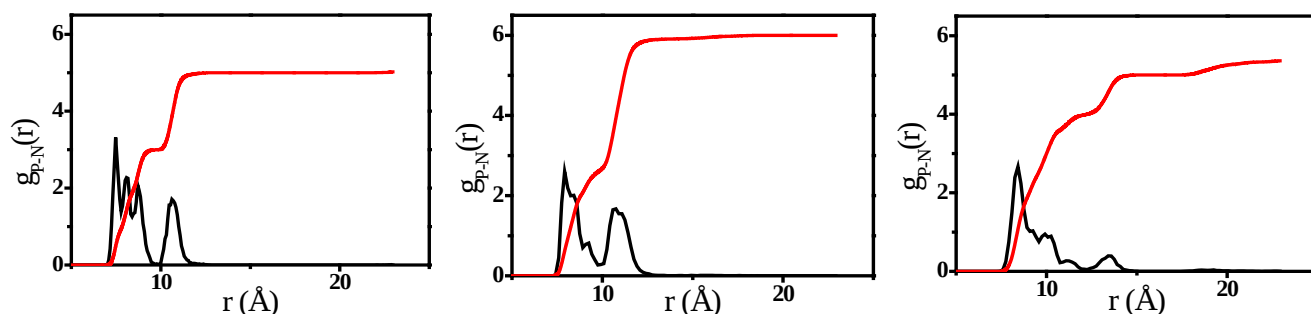


Figura 19. RDFs entre el fòsfor de l'hemisferi superior i el nitrogen del contraïó pels tres sistemes d'estudi: TMA, TEA i TBA, d'esquerra a dreta. La corba vermella representa el valor de la integració de la funció, $N(r)$, que quan integra un pic dóna el nombre mig de contraïons a la distància de referència r . Quan $N(r)$ és constant, la densitat de contraïó és nul·la.

D'aquesta manera, es pot extreure la coordinació mitjana que té cada POM en funció del contracció. La Taula 8 mostra el nombre de contraïons mig per cada sistema.

Taula 8. Nombre de coordinació mig per cada sistema d'estudi.

Sistema d'estudi	N
POM-TMA	5.00
POM-TEA	5.90
POM-TBA	3.99

S'observa que el TBA és el contraió menys agregat al POM. Aquest comportament és l'esperat, ja que és el més voluminós de la sèrie, i els efectes estèrics poden desafavorir una major interacció amb el POM.

Pel que fa als valors de N dels sistemes amb TMA i TEA, si bé no s'espera que el TEA coordini un major nombre de molècules, la fortalesa d'aquesta interacció (energia d'interacció i distància al POM) és menor que en el cas del TMA. Aquest fet es pot comprovar estudiant la funció de distribució espacial i l'energia d'interacció.

Si la RDF serveix per a determinar quantitativament el nombre de parells iònics POM-contraió, la SDF permet conèixer quina és la seva posició i la seva densitat al voltant de l'estructura polièdrica. Aquests resultats es poden adjuntar als obtinguts amb la RDF per completar l'estudi posicional del sistema. A la Figura 20 es poden veure representades conjuntament les RDF i SDF, així com informació sobre els pics observats.

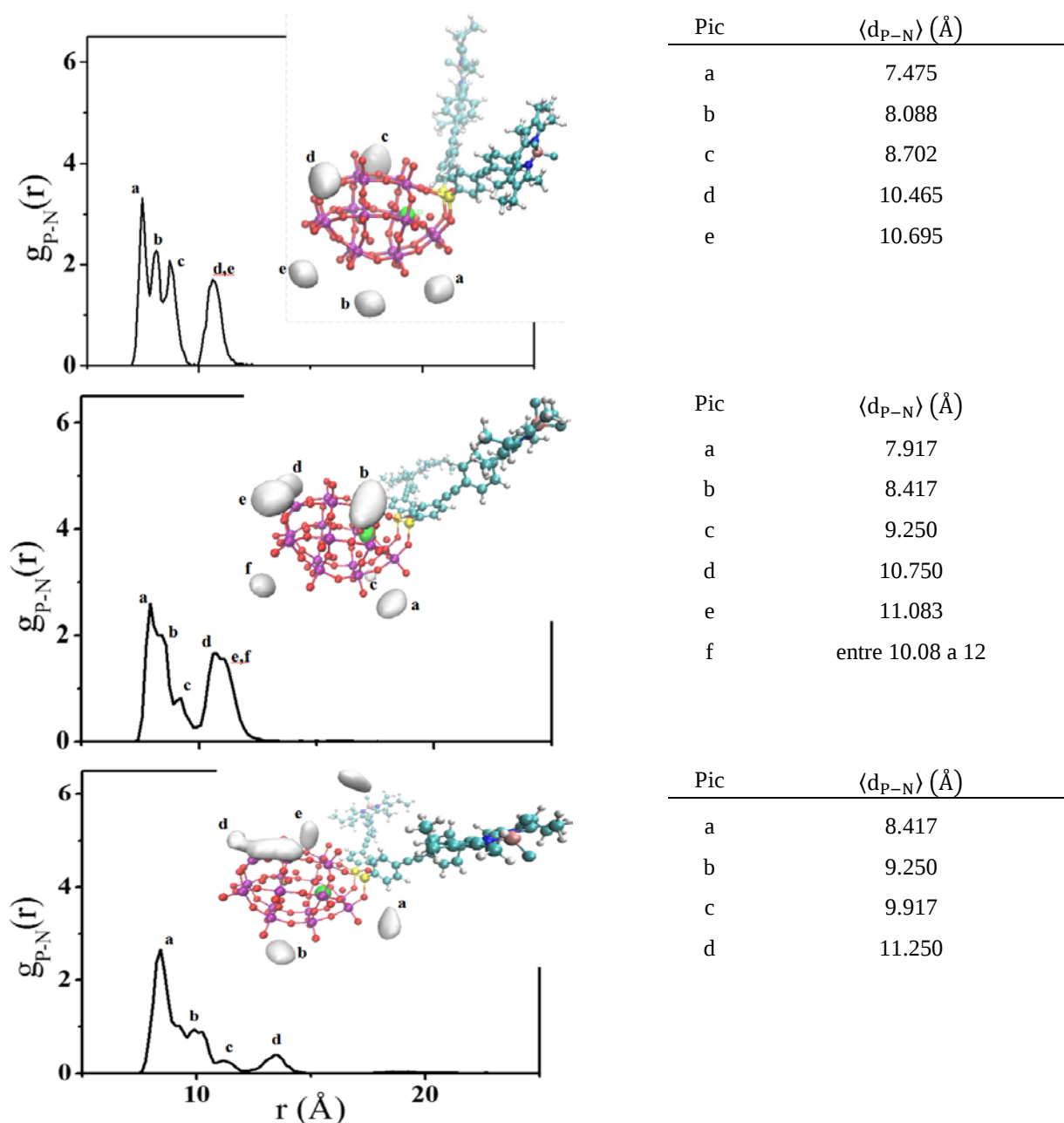


Figura 20. SDFs dels tres sistemes d'estudi: TMA, TEA i TBA (de dalt a baix). S'ha afegit la RDF per cada un per tal de poder assignar els pics. La superfície blanca representa la tendència dels contraions a estar en aquella zona. Els valors de $\langle d_{P-N} \rangle$ representen la distància mitjana entre el fòsfor (verd) i el nitrogen de cada contracatió. Les superfícies no senyalades són contraions llunyans i fora de l'esfera de coordinació del POM.

Els resultats extrets de la RDF es confirmen amb la SDF: els contraions interaccionen amb major o menor intensitat amb el fragment inorgànic del POM, i no ho fan amb les antenes orgàniques.

Pel que fa a la distància dels cations al POM, la tendència és l'esperada: el TMA es col·loca a distàncies menors perquè és més petit que la resta. El cas del TEA és l'intermedi, i no hi ha una diferència

de mida massa exagerada amb el TMA. Probablement per aquest motiu doni resultats experimentals força semblants amb aquest.

Energia d'interacció POM-contraió

En contra de l'esperat, a l'analitzar les RDFs i les SDFs es veu com el TEA té una major tendència a formar parells iònics que el TMA. L'anàlisi de l'energia d'interacció entre el POM i els cations podria donar llum sobre el tema.

La primera hipòtesi assenyala que el TMA estabilitza millor l'elevada càrrega negativa del POM ja que interacciona més fortament amb aquest. L'estudi d'aquesta interacció també pot ser útil per explicar les propietats redox dels sistemes: una major interacció estabilitza els orbitals del POM, i fa que sigui més senzill reduir-lo.

La Taula 9 mostra la interacció global entre el POM i els contraions. Aquesta és suma d'una contribució coulòmbica (electrostàtica) i una contribució de van der Waals.

Taula 9. Energies d'interacció POM-contraió (en kJ/mol) pels tres sistemes d'estudi.

Energia	TMA	TEA	TBA
Coulòmbica	-490 ± 25	-460 ± 30	-280 ± 22
Van der Waals	-80 ± 10	-140 ± 11	-150 ± 13
Total	-570 ± 30	-600 ± 30	-430 ± 30

En concordança amb als resultats extrets de les RDFs i les SDFs, la interacció POM-catió més forta es dona en el sistema POM-TEA (uns -600 kJ/mol). Segons la Taula 9, això és degut a un balanç entre càrrega i mida que afavoreix tant la interacció coulòmbica com la de van der Waals, explicant per què aquest contraió, malgrat ser més voluminós que el TMA, tendeix a envoltar el POM de forma més efectiva. La interacció coulòmbica és major pel TMA que pel TEA i el TBA ja que pel contraió més petit la càrrega està més concentrada. No obstant això, s'observa que les interaccions de tipus van der Waals són majors quan el contraió és més gran.

Aquest fenomen permet explicar qualitativament la tendència observada en les dades experimentals (Taula 4). Els càlculs puntuals DFT permetran clarificar-la quantitativament.

Procés de difusió

Quan s'estudia un procés electròdic, un altre factor rellevant és la difusió (transport de matèria) dels electrolits des de la solució fins a la interfase degut a un gradient de concentració. Aquesta es quantifica amb el coeficient de difusió (D), tal que un coeficient elevat indicarà que aquest moviment és ràpid. Els càlculs de dinàmica molecular permeten quantificar D a partir de la trajectòria experimentada (distància recorreguda) per una molècula al llarg d'un lapse de temps determinat.

S'ha determinat el coeficient de difusió de la molècula $D_{Si}[BOD]$ per cada sistema. A la Taula 10 es poden veure els coeficients de difusió calculats a partir de les dinàmiques moleculars.

Taula 10. Coeficients de difusió (en cm^2/s) per cada sistema d'estudi.

Sistema d'estudi	$D (\cdot 10^{-5})$
POM-TMA	0.0880
POM-TEA	0.0397
POM-TBA	0.0165

Tal i com indicaven els resultats experimentals, el sistema amb TMA té una major tendència a traslladar-se a l'elèctrode que els altres dos degut a la menor mida del sistema respecte els altres dos.

Estudi químic de les interaccions del sistema

El fenomen de formació de parells iònics depèn de molts factors. Així com la interacció POM-catió és clarament atractiva i molt energètica, existeixen d'altres que poden jugar un paper contrari. Una interacció molt elevada entre els contraions i el solvent faria que aquell parell POM-catió no es produís, o no es produís tal i com ho fa.

L'estudi d'aquestes altres interaccions (contraió-contraió, contraió-dissolvent i POM-dissolvent) pot explicar el perquè dels nombres de coordinació i els RDFs, o inclús per què la interacció POM-catió segueix una tendència concreta. Conèixer-les i estudiar-les pot donar una idea sobre la naturalesa química de cada sistema en global.

A la Taula 11 es poden veure les energies d'interacció contraió-contraió. La tendència que segueix és l'esperada: el TMA, al ser més petit, concentra més la densitat de càrrega i fa que la interacció dominant sigui la de naturalesa coulòmbica i repulsiva. L'efecte de la tipus van der Waals atrau més les molècules de TEA que de TMA fent que l'energia total sigui molt menys repulsiva. Quant al TBA, la distància entre els centres moleculars és molt gran com i la repulsió coulòmbica esdevé molt feble.

L'efecte estabilitzant de les forces de van der Waals fa que, en global, els cations TBA de mitjana sentin una lleugera atracció mútua.

Taula 11. Energia d'interacció (en kJ/mol) pel parell contraió-contraió.

Energia	TMA	TEA	TBA
Coulòmbica	50 ± 18	40 ± 11	3 ± 2
Van der Waals	-10 ± 4	-30 ± 8	-10 ± 7
Total	40 ± 14	10 ± 6	-8 ± 5

El fet que l'energia entre TMA sigui fortament repulsiva podria ser el motiu pel qual la sisena molècula no es coordina al POM, malgrat tenir espai per fer-ho. El mateix paràmetre explica també perquè el TEA ho fa en major nombre, i el TBA, tot i els impediments estèrics, en coordina 4.

Per donar suport a aquest fet s'ha estudiat com varia la distància del sisè TMA amb el POM al llarg de la dinàmica. A la Figura 21 es pot veure com el nitrogen (àtom central) d'aquest catió es coordina breument amb el POM (interval central de la trajectòria) per després allunyar-se.

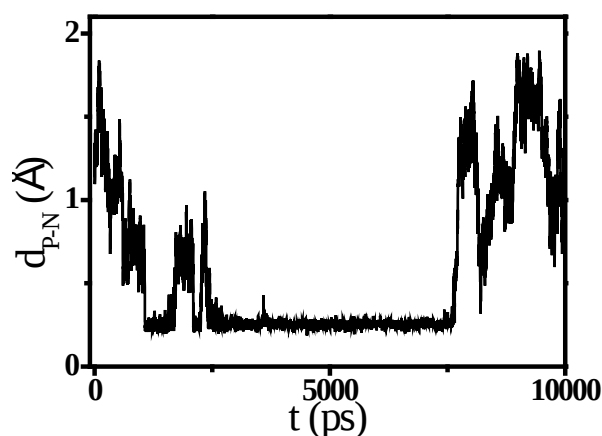


Figura 21. Evolució de la distància P-N entre el D_{Si}[BOD] i el TMA estudiat. La coordinació d'aquest contraió al POM coincideix amb l'apropament d'un altre contraió. Quan aquest altre es coordina al POM el repel·leix.

6.3.2 Càlculs puntuals DFT

S'han triat tres *snapshots* per cada sistema d'estudi. El criteri de selecció s'ha basat en la seva energia en l'últim nanosegon de la dinàmica. Malgrat que tres *snapshots* no siguin molt representatius del sistema, els càlculs DFT són relativament costosos i no s'han pogut calcular més en el temps disponible.

Amb anterioritat a aquest treball, es va fer un estudi fotofísic (no publicat) sobre aquest mateix sistema amb la intenció de conèixer més detalls de la seva estructura electrònica. Això ha permès, entre d'altres coses, determinar quins són els orbitals implicats en el procés redox (Figura 22).

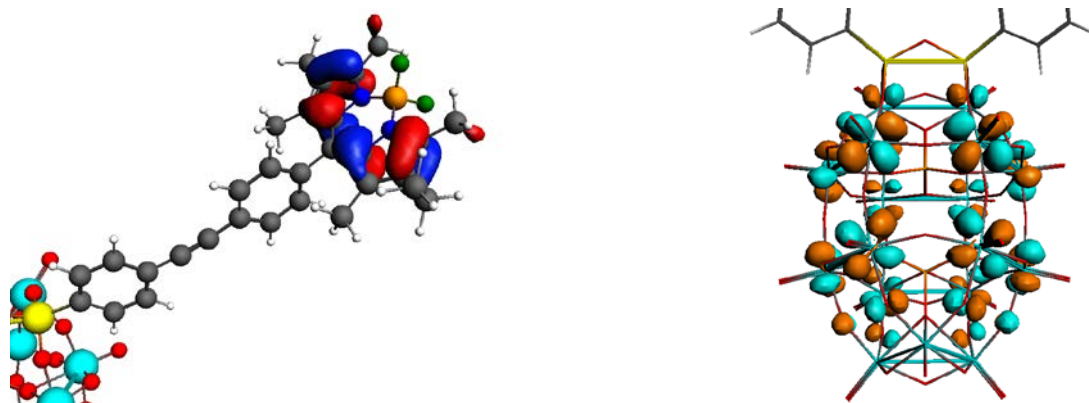


Figura 22. Esquerra: orbital molecular ocupat, l'electró del qual s'excita. Aquest pertany als orbitals π conjugats de la zona superior de l'antena. Dreta: orbital molecular virtual on decau l'electró al desexcitar-se. Aquest pertany als orbitals d dels W.

Amb els càlculs puntuals DFT es vol determinar i comparar l'energia de l'orbital del POM que rebrà l'electró al reduir-se. Aquesta energia no dóna un resultat quantitatiu sobre quin és el potencial de reducció del POM, però permet obtenir una visió sobre la tendència d'aquest a fer-ho.

Experimentalment s'observa que el potencial de reducció del POM amb TMA és 40 mV més favorable que la reducció amb TEA, i 230 mV més que amb TBA. A partir d'aquesta tendència volem donar una explicació racional a partir dels resultats del present treball. A la Taula 12 es mostren la mitjana de les energies dels orbitals d'interès (per abreviar: HOMO per l'ocupat més alt en energia i LUMO pel virtual més baix en energia) pels tres sistemes d'estudi.

Taula 12. Energia mitjana (en eV) dels orbitals HOMO i LUMO pels tres sistemes d'estudi. L'energia dels orbitals ocupats és molt semblant en els tres; això concorda amb l'observació que l'efecte dels contraions es focalitza sobre l'estructura inorgànica.

	TMA	TEA	TBA
HOMO	-6.0 ± 0.1	-5.85 ± 0.02	-5.80 ± 0.03
LUMO	-4.94 ± 0.05	-4.96 ± 0.08	-4.21 ± 0.07

Quan aquests sistemes es redueixen, l'orbital més estable és on es col·loca l'electró. Observant la tendència de les energies orbitals es pot confirmar la hipòtesi central, que afirma que el contraccatió més

gran és el que menys afavoreix la reducció del POM ja que el coordina de forma menys efectiva. Per aquest motiu, l'energia del LUMO del parell amb TBA és major que la dels altres parells.

Per raonar per què experimentalment es produeix abans la reducció del POM-TMA que la del POM-TEA cal considerar el coeficient de difusió d'ambdós sistemes. Com en tota reacció química, encara que estigui afavorida termodinàmicament, el comportament cinètic juga un paper també rellevant. Per aquest motiu, malgrat més molècules de TEA coordinin el POM, i per tant estabilitzin més el seu LUMO, la reacció amb TMA podria estar cinèticament més afavorida pel seu major coeficient de difusió. Val a dir que les diferències són menors.

7. Conclusions

La tendència experimental sobre el potencial de reducció del sistema, on es veu que pel sistema POM-TMA és lleugerament menor que pel POM-TEA, i que aquests dos són molt diferents al POM-TBA, es pot explicar amb aquest estudi. La hipòtesi que s'ha plantejat, que suposa que l'esforç electroquímic de reducció del $D_{Si}[BOD]$ és proporcional a la mida del contraió es recolza en els resultats obtinguts. Mitjançant les dinàmiques moleculars s'ha observat que els contraions més petits (TMA i TEA) estableixen més el POM per formació de parell iònics, i aquest fet provoca una estabilització en els orbitals desocupats del polioxometal·lat que n'afavoreixen la reducció.

Quan la coordinació POM-contraió és semblant en nombre i energia d'interacció, se suggereix que és l'efecte de difusió el que acaba discernint sobre quin sistema es reduirà a potencials menys negatius. Els resultats suggereixen que el sistema POM-TMA, amb un coeficient de difusió calculat major, es redueix a potencials lleugerament menys negatius que el POM-TEA.

Si bé la idea inicial pels càlculs puntuals DFT era utilitzar un nombre més gran, i per tant una mostra més significativa de *snapshots* per extreure energies de reducció basades en l'energia del sistema, els càlculs realitzats també apunten cap a la validesa de la hipòtesi central. Malgrat tot, per completar l'estudi caldria determinar-la amb més exactitud.

Pel que fa a les dinàmiques, el camp de forces generat, POM-FF, ha funcionat correctament (des d'un punt de vista qualitatiu). Els resultats de les dinàmiques concorden amb les prediccions, i no s'han produït anomalies ni desestabilitzacions durant les simulacions.

Com a treball pel futur caldrà realitzar més càlculs DFT amb major precisió per explicar quantitativament els valors experimentals, així com repetir aquest procediment pels sistemes en altres dissolvents (DCM i ACN).

Conclusions in English

The experimental tendency on the reduction potential of the system, where it is seen that by the POM-TMA system is slightly smaller than the POM-TEA, and that these two are very different from the POM-TBA, can be explained with this study. The hypothesis that has been raised, which assumes that the electrochemical force reduction of the $D_{Si}[BOD]$ is proportional to the size of the counter ion is based on the results obtained. Through molecular dynamics, it has been observed that the smaller counter ions (TMA and TEA) stabilize the POM more by formation of ionic pairs, and this fact causes a stabilization in the unoccupied orbitals of the polyoxometalate that favor the reduction.

When the POM-counter ion coordination is similar in number and interaction energy, it is suggested that it is the diffusion effect that ends up discerning what system will be reduced to less negative potentials. The results suggest that the POM-TMA system, with a higher calculated diffusion coefficient, is reduced to slightly less negative potentials than the POM-TEA.

Although the initial idea for DFT calculations was to use a larger number, and therefore a more significant number of snapshots to extract reduction energies based on the energy of the system, the calculations also point to the validity of the central hypothesis. However, to complete the study, it would have to be determined more accurately.

As for the dynamics, the generated force field, POM-FF, has worked correctly (from a qualitative point of view). The results of the dynamics agree with the predictions, and there have been no anomalies or destabilizations during the simulations.

As work for the future, more DFT calculations will have to be done with greater precision to quantitatively explain the experimental values, as well as to repeat this procedure for the systems in other solvents (DCM and ACN).

8. Referències bibliogràfiques

- (1) Berzelius, J. J. Beitrag Zur Näheren Kenntniss Des Molybdäns. *Annalen Der Phys. Jahrgano* **1826**, 370–391.
- (2) Long, D. L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49 (10), 1736–1758.
- (3) Kozhevnikov, I. *Catalysis by Polyoxometalates*, 1st ed.; John Wiley & Sons, Ed.; Chichester, West Sussex, England, 2002.
- (4) Gouzerh, P.; Che, M. From Scheele and Berzelius to Müller: Polyoxometalates (POMs) Revisited and the “Missing Link” between the Bottom up and Top down Approaches. *Actual. Chim.* **2006**, 298, 9–22.
- (5) Kozhevnikov, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 171–198.
- (6) Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Müller, A.; Pope, M. *Polyoxometalate Molecular Science*, 1st ed.; Borrás-Almenar, J. J., Coronado, E., Müller, A., Pope, M., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Tenerife, Espanya, 2001.
- (7) Wang, M. Y.; Ma, R.; He, L. N. Polyoxometalate-Based Ionic Liquids-Promoted CO₂ Conversion. *Sci. China Chem.* **2016**, 59 (5), 507–516.
- (8) Ren, Y.; Zhong, Z. D.; Zhang, Z. W. Challenges in Hydrogen Fuel Cell Vehicles Commercialization. *Adv. Mater. Res.* **2014**, 1006–1007, 1199–1202.
- (9) Esswein, A. J.; Nocera, D. G. Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (10), 4022–4047.
- (10) Matt, B.; Fize, J.; Moussa, J.; Amouri, H.; Pereira, A.; Artero, V.; Izzet, G.; Proust, A. Charge Photo-Accumulation and Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light at an Iridium(III)-Photosensitized Polyoxotungstate. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (6), 1504–1508.
- (11) Ioannidis, A.; Papaconstantinou, E. Photocatalytic Generation of Hydrogen by 1:12 Heteropolytungstates with Concomitant Oxidation of Organic Compounds. *Inorg. Chem.* **1985**,

24 (3), 439–441.

- (12) López, X.; Carbó, J. J.; Bo, C.; Poblet, J. M. Structure, Properties and Reactivity of Polyoxometalates: A Theoretical Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (22), 7537–7571.
- (13) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864–B871.
- (14) Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models.*; West Sussex, England, 2002.
- (15) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), A1133–A1138.
- (16) Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, England SE, 2006.
- (17) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Koblar, A. J.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, Molecules, Solids and Surfaces: Applications of the GGA for Exchange Correlation. *Phys. Rev. B* **1992**, 46 (11), 6671–6687.
- (18) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Perdew, Burke, Ernzerhof - 1997 - Generalized Gradient Approximation Made Simple(2). **1996**, No. 3, 3865–3868.
- (19) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. IV. A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104 (3), 1040–1046.
- (20) Andrés Bort, J.; Beltrán, J. *Química teórica y computacional*; Publicacions de la Universitat Jaume I: Castelló SE, 2000.
- (21) Leach, A. R. *Molecular modelling : principles and applications*, 2nd ed.; Prentice Hall: Harlow SE, 2001.
- (22) Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27 (5), 1208–1209.
- (23) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (25), 10024–10035.
- (24) Oostenbrink, C.; Villa, A.; Mark, A. E.; Van Gunsteren, W. F. A Biomolecular Force Field

Based on the Free Enthalpy of Hydration and Solvation: The GROMOS Force-Field Parameter Sets 53A5 and 53A6. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25 (13), 1656–1676.

- (25) Vanommeslaeghe, K.; Hatcher, E.; Acharya, C.; Kundu, S.; Zhong, S.; Shim, J.; Darian, E.; Guvench, O.; Lopes, P.; Vorobyov, I.; et al. CHARMM General Force Field: A Force Field for Drug-like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Fields. *J. Comput. Chem.* **2010**, 31 (4), 671–690.
- (26) Wang, J.; Cieplak, P.; Kollman, P. A. How Well Does a Restrained Electrostatic Potential (RESP) Model Perform in Calculating Conformational Energies of Organic and Biological Molecules? *J. Comput. Chem.* **2000**, 21 (12), 1049–1074.
- (27) Black, F. A.; Jacquart, A.; Toupalas, G.; Alves, S.; Proust, A.; Clark, I. P.; Gibson, E. A.; Izzet, G. Rapid Photoinduced Charge Injection into Covalent Polyoxometalate-Bodipy Conjugates. *Chem. Sci.* **2018**, 9 (25), 5578–5584.
- (28) January, R.; Pascual-borràs, M.; Izzet, G.; Proust, A.; Rodríguez-fortea, A. *Computational Insight into Photochemical H₂ Evolution by an Iridium (III) -Photosensitized Polyoxotungstate*; 2013.
- (29) Berendsen, H. J. C.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. GROMACS: A Message-Passing Parallel Molecular Dynamics Implementation. *Comput. Phys. Commun.* **1995**, 91 (1), 43–56.
- (30) Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C. GROMACS: Fast, Flexible, and Free. *J. Comput. Chem.* **2005**, 26 (16), 1701–1718.
- (31) Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4 (3), 435–447.
- (32) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81 (8), 3684–3690.
- (33) Evans, D. J.; Holian, B. L. The Nose–Hoover Thermostat. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83 (8), 4069–4074.
- (34) Martoňák, R.; Laio, A.; Parrinello, M. Predicting Crystal Structures: The Parrinello-Rahman Method Revisited. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90 (7), 75503.

- (35) Páll, S.; Hess, B. A Flexible Algorithm for Calculating Pair Interactions on SIMD Architectures. *Comput. Phys. Commun.* **2013**, *184* (12), 2641–2650.
- (36) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14* (1), 33–38.
- (37) Brehm, M.; Kirchner, B. TRAVIS - A Free Analyzer and Visualizer for Monte Carlo and Molecular Dynamics Trajectories. *J. Chem. Inf. Model.* **2011**, *51* (8), 2007–2023.
- (38) Bo, C. Poly Type. ICIQ 2019.
- (39) Baerends, E. J.; Ziegler, T.; Atkins, A. J.; Autschbach, J.; Bashford, D.; Baseggio, O.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; Boerritger, P. M.; et al. ADF2017, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <https://www.scm.com>.
- (40) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E.-J. Geometry Optimizations in the Zero Order Regular Approximation for Relativistic Effects. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (18), 8943–8953.
- (41) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic Total Energy Using Regular Approximations. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101* (11), 9783–9792.
- (42) Lenthe, E. van; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic Regular Two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (6), 4597–4610.
- (43) Pye, C. C.; Ziegler, T. An Implementation of the Conductor-like Screening Model of Solvation within the Amsterdam Density Functional Package. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101* (6), 396–408.
- (44) Van Lenthe, E.; Baerends, E. J. Optimized Slater-Type Basis Sets for the Elements 1–118. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24* (9), 1142–1156.
- (45) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratch, D. J. Gaussian 16, Revision A.03. Gaussian, Inc.: Wallingford CT 2016.
- (46) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (47) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.

- (48) Miehllich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157 (3), 200–206.
- (49) Marenich, A. V; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113 (18), 6378–6396.
- (50) Dunning Jr., T. H.; Hay, P. J. *Modern Theoretical Chemistry*; III Schaefer, H. F., Ed.; Plenum, New York, 1977.
- (51) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82 (1), 299–310.
- (52) Wadt, W. R.; Hay, P. J. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82 (1), 284–298.
- (53) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82 (1), 270–283.
- (54) Miro, P.; Poblet, J. M.; Bo, C.; A, J. B. Keggin Polyoxoanions in Aqueous Solution : Ion Pairing and Its Effect on Dynamic. **2008**, 8591–8599.
- (55) López, X.; Nieto-Draghi, C.; Bo, C.; Avalos, J. B.; Poblet, J. M. Polyoxometalates in Solution: Molecular Dynamics Simulations on the α -PW12O40³⁻ Keggin Anion in Aqueous Media. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109 (6), 1216–1222.
- (56) Caleman, C.; van Maaren, P. J.; Hong, M.; Hub, J. S.; Costa, L. T.; van der Spoel, D. Force Field Benchmark of Organic Liquids: Density, Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8 (1), 61–74.
- (57) Chaumont, A.; Wipff, G. Polyoxometalate Keggin Anions at Aqueous Interfaces with Organic Solvents, Ionic Liquids, and Graphite: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (42), 18233–18243.
- (58) Chaumont, A.; Wipff, G. Do Keggin Anions Repulse Each Other in Solution? The Effect of

Solvent, Counterions and Ion Representation Investigated by Free Energy (PMF) Simulations. *Comptes Rendus Chim.* **2012**, *15* (2–3), 107–117.

- (59) Nikoloudakis, E.; Karikis, K.; Laurans, M.; Kokotidou, C.; Solé-Daura, A.; Carbó, J. J.; Charisiadis, A.; Charalambidis, G.; Izzet, G.; Mitraki, A.; et al. Self-Assembly Study of Nanometric Spheres from Polyoxometalate-Phenylalanine Hybrids, an Experimental and Theoretical Approach. *Dalt. Trans.* **2018**, 47 (18), 6304–6313.