Enric Petrus Pérez

Propietats electròniques i reactivitat dels compostos d'uranil

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit pel Dr. Carles Bo

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona
2017

ÍNDEX

Abstract 1

1. Introducció 1

2. Objectius 5

3. Fonaments 6

3.1 Model estereoatòmic del Prof. Serezhkin 6

4 Detalls computacionals 16

4.1 Càlculs realitzats amb ADF 2016 16

4.2 Càlculs realitzats amb Gaussian 2009 16

5 Resultats i discussió 17

5.1 Anàlisi de les geometries optimitzades del reactiu i del producte 17

5.2 Anàlisi de l'estructura electrònica del reactiu 18

5.3 Estat Excitat pel $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 20

5.4 Mecanisme 24

5.5 Especiació 29

5.5.1 Comparació del model experimental i del model computacional 29

5.5.2 Modelització dels valors E_L del model experimental 33

6. Conclusions 41

7. Bibliografia 42

Fe d'errates 44

Abstract

Uranium is a common an abundant element which not only has a key role in the production of electricity, but also has a very rich chemistry. For instance, Prof. Peter Burns and coworkers have introduced a new family of polyoxometalate (POM) named polyperoxouranates which are built from assembling uranyl polyhedra through peroxide or hydroxide ligands.
This project aims to elucidate the mechanism of a photochemical reaction between uranyl nitrate and pyridine to form hydrogen and uranyl peroxide. Furthermore, this reaction has great interest as the reactant is a nuclear waste which nowadays has no other utilities. On the other hand, this project also pursues to give insight to the speciation of the uranyl coordination compounds. In order to do so, an experimental model proposed by Prof. Serezhkin has been used. In addition, a new physical base to this empirical model has been developed by using a population method called Mayer.

1. Introducció

L'urani és un element químic comú en la naturalesa, en concret és el 51è element pel que fa en abundància a l'escorça terrestre. Així mateix, és l'element de nombre atòmic més elevat que es pot trobar de manera natural en quantitats significatives a la Terra. S'estima que la superfície terrestre conté 10^{17} kg d'urani mentre que els oceans en poden contenir 10^{13} kg.[1] En concret, en el sòl es troba principalment en forma d'uraninita (UO_2) amb una concentració d'entre 300 $\mu g \cdot kg^{-1}$ i 11,7 $mg \cdot kg^{-1}$. També es troba dissolt en el mar en forma d'anions[2] tris(carbonat)*trans*-dioxidouranat(VI), $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ i espècies neutres[3] com el $[Ca_2UO_2(CO_3)_3]$ en una concentració d'aproximadament $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ $mol \cdot L^{-1}$. Així doncs, es pot constatar que l'urani és un element químic molt abundant en la Terra.

Una de les principals aplicacions de l'urani és la producció d'energia elèctrica a partir de processos de fissió duts a terme en les centrals nuclears. Tot i que l'energia nuclear representa aproximadament un 11% de la producció d'electricitat mundial,[4] tal com es pot observar en la Figura 1.1, la dependència energètica de les fonts de combustible fòssils és molt més elevada. Si en un futur es volen substituir les fonts d'energia provinents de la combustió del carbó i del gas natural, és evident que les energies renovables no poden proveir aquesta quantitat d'electricitat (d'aproximadament un 66% de la producció elèctrica mundial). És per aquest motiu que l'energia nuclear té un paper molt important en aquest sector ja que és una font d'energia contínua a diferència de les energies renovables com són la solar o l'eòlica.

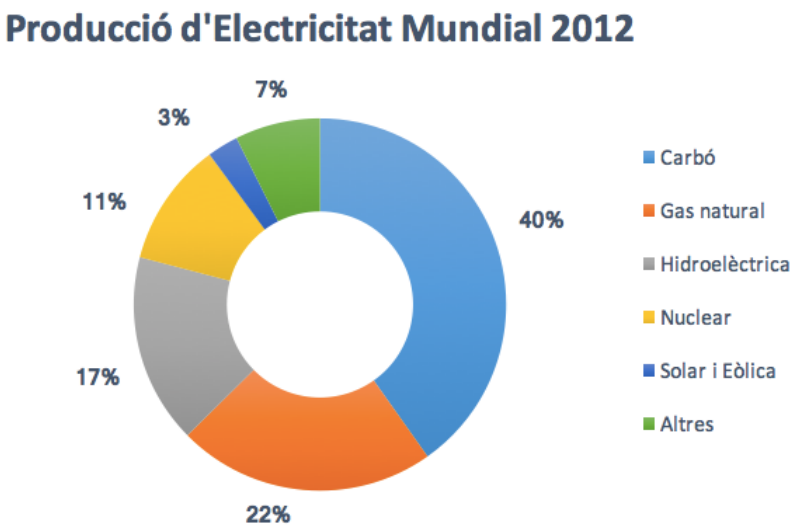


Figura 1.1: Producció d'Electricitat Mundial 2012. [4]

Donada la importància de l'urani en el sector de la producció d'energia elèctrica, convé fer ressaltar que els mètodes d'extracció d'urani convencionals (fonts minerals), s'hauran esgotat en aproximadament un segle. Així doncs, el desenvolupament de noves tècniques d'obtenció d'urani tenen una gran importància ja que d'aquestes depèn el futur funcionament de les centrals nuclears.
Per tal de suplir la futura manca d'urani, la comunitat científica ha fixat l'atenció en l'obtenció d'urani a partir de les sals que es troben dissoltes en el mar. Particularment, una línia d'investigació es basa en dissenyar lligands que permetin extreure selectivament els cations uranil UO_2^{2+} i d'aquesta manera millorar els adsorbents actuals.[5]

El coneixement científic sobre el segon actínid més abundant en la Terra és extens [6–8] però actualment encara hi ha molts àmbits per investigar. Principalment, el tractament de residus nuclears i la neteja d'accidents nuclears són dos dels majors reptes científics pel que fa a la viabilitat de l'energia nuclear. A títol d'exemple, l'accident nuclear que va tenir lloc a Fukushima l'any 2011 encara és noticia avui, ja que l'índex de radioactivitat en la zona de l'accident encara és extremadament elevat.[9,10] Pel que fa als residus nuclears generats en les centrals, aquests poden ser emmagatzemats en dispositius especials coneguts com "cementeris nuclears" tot i que no són pas l'opció òptima.

Amb l'objectiu de millorar les vigents tècniques de processament de residus nuclears, nous compostos d'urani han estat sintetitzats en els darrers anys. Concretament, el Prof. Peter Burns juntament amb el seu equip de treball van introduir una nova família de polioxometalats anomenats "poliperoxounarats" o bé peròxids d'uranil[11] l'any 2005. L'assemblatge d'aquests poliedres d'urani resulta en una àmplia varietat de nano clústers designats com U_n (on *n* és el nombre de centres metàl·lics d'urani).

A dia d'avui, es coneixen clústers que contenen fins a 60 o més àtoms d'urani: U_{20}, U_{24}, U_{28}, U_{32}, U_{36}, U_{40}, U_{44}, U_{50}, i U_{60} . Aquests clústers estan constituïts per cations uranils que estan entre-enllaçats mitjançant ponts peròxid o hidroxi sota condicions bàsiques.

A continuació, en la Figura 1.2 es mostra una representació esquemàtica dels 2 tipus de ponts que es poden formar:

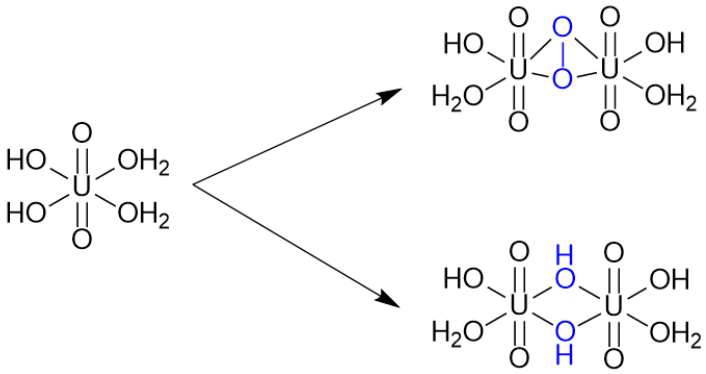


Figura 1.2: Representació esquemàtica de la formació de les principals unitats repetitives en els clústers d'urani (U_n). En color blau s'han marcat els dos tipus de ponts que es poden formar.

En una revisió[12] recent duta a terme pel Prof. Peter Burns i el Prof. Jie Qiu l'any 2013 es mostren una àmplia varietat d'exemples sobre l'extensa química dels actínids, i en concret de l'urani. Particularment, es presenta un estudi de la grandària dels clústers en funció del pH.

En concret, en la Figura 1.3 es pot observar que els clústers més petits d'urani, de 30 o menys unitats de cations uranil, es formen a partir d'un pH de 10,5. D'altra banda el clúster més gran (de 60 unitats de cations uranil) es forma a partir d'un pH de 9.

Així mateix, segons simulacions dutes a terme amb DFT (Density Functional Theory) s'ha comprovat que l'angle diedre del pont peròxid és d'aproximadament 140°,[13,14] fet que també condiciona la grandària dels clústers d'urani (ja que limitaria la curvatura d'aquest).

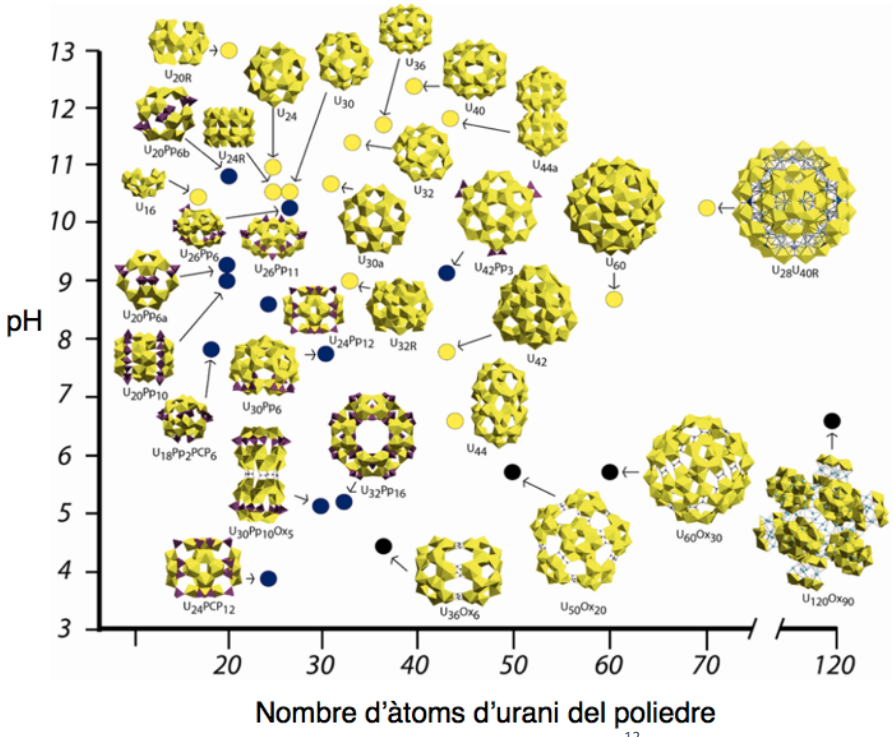


Figura 1.3: Poliedres d'urani, la grandària dels quals està regulada pel pH.[12] Les circumferències de color blau, negre i groc representen els clústers formats per: peròxids d'uranil amb lligands pirofosfats, peròxids d'uranil amb lligands oxalat i peròxids d'uranil sense cap lligand addicional, respectivament.

Tal com s'ha mostrat en els darrers paràgrafs, la nova química que s'ha descobert relacionada amb la formació de nano-càpsules de peròxid d'uranil és extensa. No obstant això, el procés de formació d'aquestes espècies encara roman incert. És per aquest motiu que una de les recents col·laboracions[14] del Prof. Carles Bo amb el Prof. Peter Burns entre altres l'any 2016, ha estat relacionada amb l'exploració de la formació de dímers de peròxid d'uranil en condicions bàsiques. Així mateix, la reacció de la qual tractarà el treball està basada en un article[15] del Prof. Peter Burns entre altres publicat l'any 2014. Concretament, aquest consisteix en una reacció fotoquímica de formació d'hidrogen i d'un dímer de peròxid d'uranil a partir d'un material de rebuig nuclear, el nitrat d'uranil di-hidratat. Així doncs, el fet d'obtenir hidrogen a partir d'un compost de rebuig és certament interessant. A títol d'exemple, el grup d'investigació del Prof. Tsantis van publicar un article[5] l'any 2016 on estudien el mateix tipus de reacció però amb l'objectiu de determinar quins lligands capten de manera més selectiva el catió uranil. Així mateix, la Prof. Thangavelu juntament amb el Prof. Cahill l'any 2015 van demostrar que la generació del peròxid d'uranil pont té lloc de forma *in situ* sota radiació solar.[16]

A continuació es mostra la reacció que s'estudiarà en aquest treball (en les Figures 1.4 i 1.5 és mostren les geometries en 3D del reactiu i del producte respectivament) :

$$2\ UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O + 4\ Py + h\nu \rightarrow [UO_2(NO_3)(Py)_2]_2O_2 + 2\ HNO_3 + 2H_2O + H_2$$

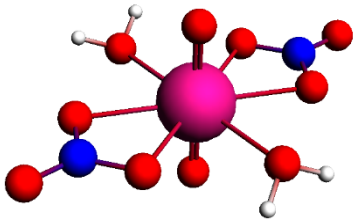


Figura 1.4: Estructura del $UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$

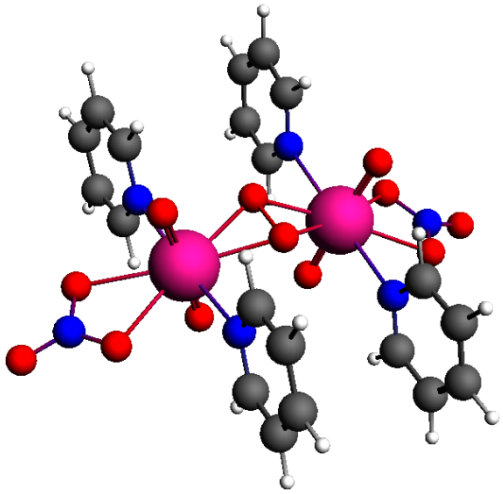


Figura 1.5: Estructura del $[UO_2(NO_3)(Py)_2]_2O_2$

Cal remarcar que la reacció en estudi no es tracta d'una oxidació completa de l'aigua ja que tot i que es forma hidrogen i un enllaç oxigen-oxigen (en forma de peròxid), no es forma oxigen molecular. Així doncs, la reacció no és catalítica sinó estequiomètrica ja que per tal d'obtenir oxigen i recuperar el "catalitzador" s'ha d'afegir àcid a fi de trencar el pont peròxid.

D'altra banda la reacció és fotoquímica i per tant cal llum a fi que la reacció tingui lloc. En el context de les oxidacions fotoquímiques de l'aigua hi ha diferents exemples, un d'ells es tracta en la utilització de complexos dinuclears de Co(III) – Piridilmetilamina.[17] Malgrat que la reacció en estudi no és una reacció catalítica, fet que representa un inconvenient pel que fa a la seva hipotètica aplicabilitat al sector industrial, es tracta d'una reacció molt rellevant en el camp de la química dels "poliperoxouranats". En concret, una millor comprensió d'aquesta reacció permetria descriure la formació d'aquests clústers de forma més acurada.

Atès que els compostos d'uranil presenten una elevada varietat de nombres de coordinació, es planteja el problema de l'especiació per tal de saber quants lligands té cada intermedi en cada moment. Per aquest motiu, s'ha fet ús del model empíric del Prof. Serezhkin que permet predir l'estabilitat dels compostos d'uranil en funció dels lligands de l'esfera de coordinació.[18–20]

Per últim cal remarcar que l'elecció del tema del treball està estretament relacionada amb les darreres contribucions en l'àmbit de la química dels polioxometalats realitzades pel grup d'investigació del Prof. Carles Bo.[13,14,21–23] Així doncs, l'experiència en el grup amb el qual he col·laborat m'ha motivat a explorar aquesta nova reactivitat dels peròxids d'uranil. És per aquest motiu que aquest treball pretén aportar un petit gra de sorra a l'extens coneixement científic sobre la química de l'urani.

2. Objectius

En aquest treball es plantegen els 2 objectius següents:

1. Realitzar un estudi preliminar del mecanisme de formació de peròxid d'uranil i hidrogen a partir de nitrat d'uranil di-hidratat. Així mateix, en aquest primer punt s'inclouen les següents tasques:

    - Dur a terme una anàlisi de les estructures del nitrat d'uranil di-hidratat i del peròxid d'uranil, així com una anàlisi de l'estructura electrònica del reactiu.
    - Realitzar un estudi dels estats excitats del nitrat d'uranil di-hidratat.
    - Determinar les energies dels reactius, productes i intermedis involucrats a fi de plantejar un perfil de reacció.

2. Plantejar una base física a partir de DFT pel model empíric del Prof. Serezhkin per tal de realitzar una especiació que faciliti l'elucidació del mecanisme.

3. Fonaments

En aquest apartat s'introduirà el model estereoatòmic que va desenvolupar el Prof. Serezhkin. [18–20,24] En particular, aquest model permet predir l'estabilitat de complexos de coordinació d'urani en funció del quins i quants lligands O-donadors formin l'esfera de coordinació.

A partir dels resultats que ofereix aquest model empíric es realitzaran una sèrie d'estudis (descrits en l'apartat 5.5) amb l'ajut de programari modern de Química Computacional (ADF 2016 i Gaussian 2009).

3.1 Model estereoatòmic del Prof. Serezhkin

El model experimental formulat pel Prof. Serezhkin[18–20,24] es basa en un model de la química cristal·logràfica clàssica. En aquest, els àtoms són considerats com esferes rígides, els radis dels quals depenen tant dels elements químics com del tipus d'enllaç que formen (és a dir, iònic, covalent, Van der Waals etc.).

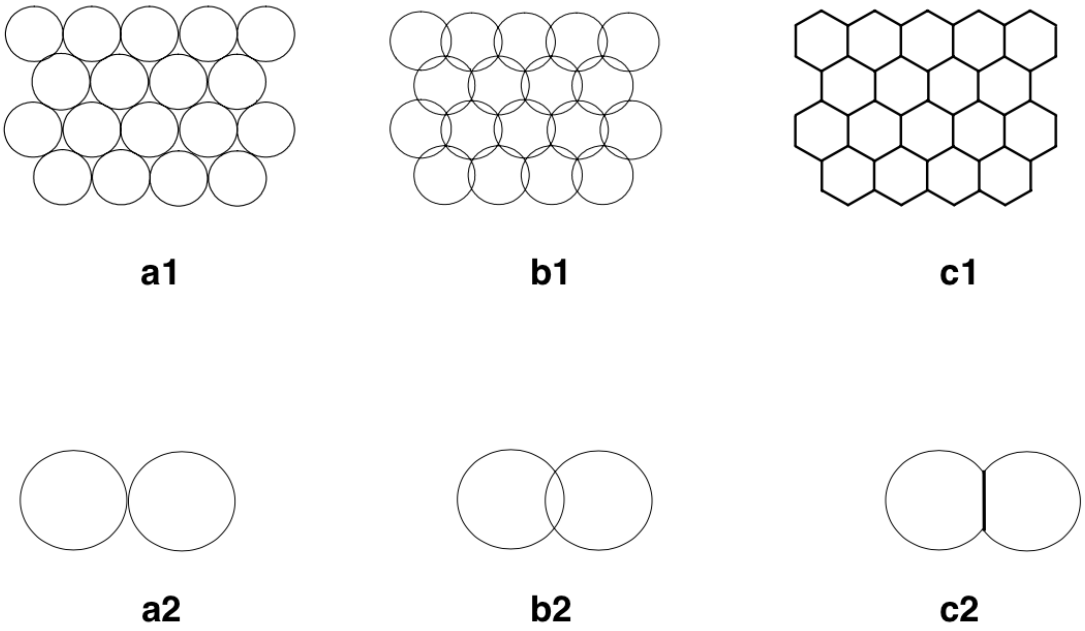


Figura 3.1.1: Superfícies cristal·lines 2D hexagonals – (a) Superfície formada per esferes rígides, (b) Superfície formada per esferes que es solapen, (c) Superfície formada per esferes que es deformen.[24]

A l'hora de considerar com estan distribuïts els àtoms, hi ha diferents propostes tal com es mostra en la Figura 3.1.1.

Si bé hi ha diferents maneres de tractar una superfície, el model cristal·logràfic emprat es basa en el cas (c) de la Figura 3.1.1. En concret, es fonamenta en l'ús de l'anomenat poliedre de Voronoi-Dirichlet (abreviat com VD).

En primer lloc, cal fer un incís i descriure com es construeix aquest poliedre per un àtom Y donat:

1. L'àtom Y és enllaçat als àtoms que l'envolten mitjançant segments.
2. En el punt mig d'aquests segments es construeixen plans perpendiculars formant d'aquesta manera un poliedre convex.

Per tant, cada àtom en l'estructura cristal·lina tindrà el seu propi poliedre de VD. Així mateix, com cada punt en l'espai pertany a com a mínim un poliedre de VD, l'estructura pot ser considerada com un únic poliedre de VD que ocupa un volum donat. Per tal de visualitzar aquest concepte es presenta a continuació la següent Figura 3.1.2:

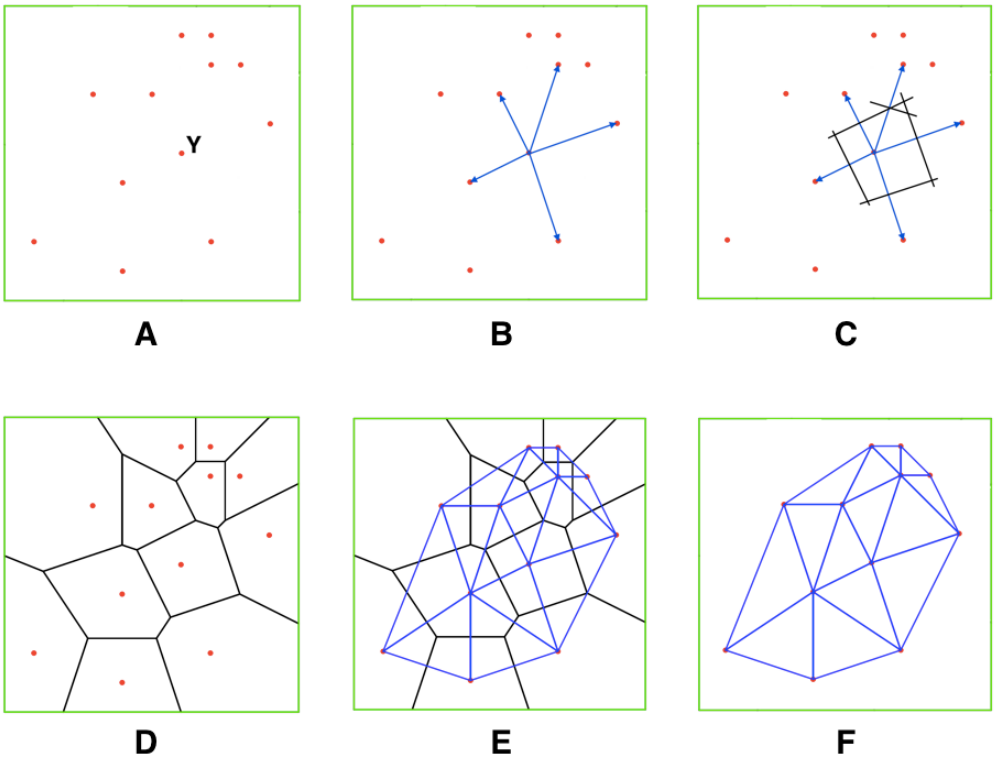


Figura 3.1.2: Procediment per construir un poliedre de VD – (A) Els punts vermells representen àtoms, en concret es fixa un àtom Y, (B) S'enllacen els punts mitjançant segments, (C) Es tracen línies negres perpendiculars als segments blaus, d'aquesta manera es construeix el primer poliedre, (D) Es repeteix el procediment descrit per 'C' per a tots els àtoms de l'espai, (E) S'uneixen tots els àtoms mitjançant segments (marcat en color blau), (E) Ja s'ha obtingut un únic poliedre que conté els poliedres corresponents a cada àtom.

Un cop s'ha mostrat el procediment per construir un poliedre de VD, es mostra en la Figura 3.1.3 un exemple concret on s'ha dut a terme un poliedre de VD per la molècula $UO_2(CO_3)_3$.

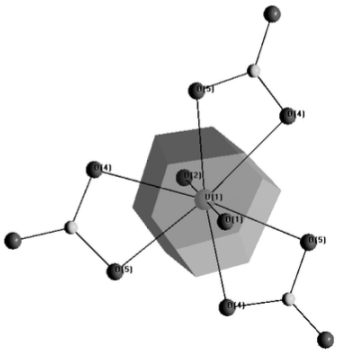


Figura 3.1.3: Poliedre de VD per a la molècula de $UO_2(CO_3)_3$. [24]

Un cop s'ha descrit en què consisteix i com es construeix el poliedre de VD es pot prosseguir amb l'explicació teòrica del model estereoatòmic. Per tal de relacionar un poliedre de VD (una figura estricament geomètrica) amb un sistema químic, el Prof. Serezhkin va associar a cada cara del poliedre un tipus d'interacció atòmica. Així doncs, suposant un cas general, la fórmula que descriu un poliedre de VD construït a partir d'un àtom A és: $\mathbf{AX_nZ_m}$. A continuació es detallen els significats de cada lletra:

- El terme **X** fa referència als àtoms que estan formant enllaços químics amb l'àtom A (aquest tipus d'interacció es descriu com A-X).
- El terme **Z** fa referència als àtoms que no estan formant enllaços químics amb l'àtom A (aquest tipus d'interacció es descriu com A/Z).
- El subíndex **n** fa referència al nombre de coordinació de l'àtom A.
- El subíndex **m** fa referència al nombre d'interaccions no enllaçants.

Cal remarcar que el nombre de cares del poliedre de VD (N_f) és igual a n + m.

Així doncs, un cop descrits els aspectes formals del model, tot seguit es descriuran quines dades experimentals ofereix aquest. Concretament, l'ús del poliedre de VD no només ens permet avaluar la distància entre els àtoms r(A-Y_i), sinó que també ens permet estudiar cinc paràmetres més:

- La superfície de la cara comuna (S_i) entre l'àtom A i Y del poliedre de VD.
- El volum de la bipiràmide.
- L'angle sòlid (Ω_i) corresponent a la cara comuna.
- El vector D_A: té com origen l'àtom A i acaba al centre del poliedre de VD. Aquest vector és proporcional al gradient del camp elèctric local[25] creat pels àtoms que envolten l'àtom A.
- El moment d'inèrcia G_3: descriu la desviació del poliedre de VD respecte una esfera ideal.

Abans de continuar és convenient explicar el significat físic de la variable referent a l'angle sòlid (Ω_i) ja que aquesta té un paper rellevant en el model. Per definició, l'angle sòlid (Ω_i) és l'angle espacial que abasta un objecte vist des d'un punt donat, que es correspon amb la zona de l'espai limitada per una superfície cònica. Dit d'una manera més simple, consisteix en delimitar una superfície. Projectar la superfície en qüestió en una esfera unitat (de radi 1). Finalment calcular l'àrea de la projecció resultant (veure Figura 3.1.4)

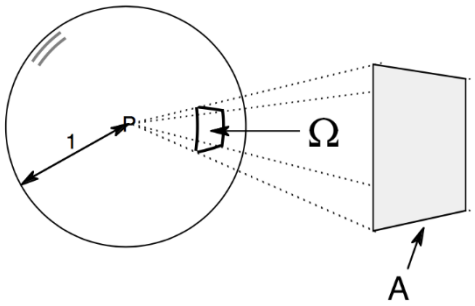


Figura 3.1.4: Representació del significat físic de l'angle sòlid (Ω_i)

Convé ressaltar que la suma de valors dels angles sòlids (Ω_i) per a totes les cares és igual a 4π. No obstant, els valors de Ω_i s'expressaran en tant per cents de 4π enlloc de steradians.

Tal com s'ha esmentat anteriorment, aquest model considera dos tipus d'interaccions atòmiques: A-X i A/Z. A fi de diferenciar aquestes interaccions, el model fa ús de l'anomenat mètode d'intersecció d'esferes (veure Figura 3.1.5).

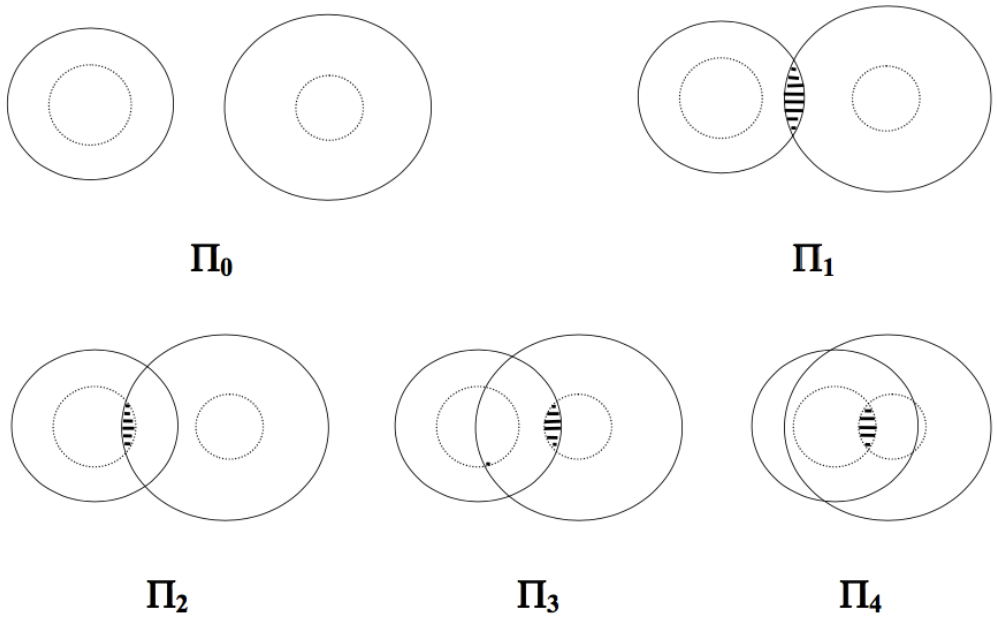


Figura 3.1.5: Representació esquemàtica dels 5 possibles casos d'intersecció entre les biesferes. El subíndex Π_n fa referència a la suma d'interseccions.[24]

Aquest mètode es basa en primer lloc en assignar 2 esferes centrades en cada àtom amb dos radis R_{SD} i r_s corresponentment (veure Figura 3.1.6).

- Radi R_{SD} representa l'àtom enllaçat.
- L'esfera de radi A(r_s) representa l'àtom no enllaçat.

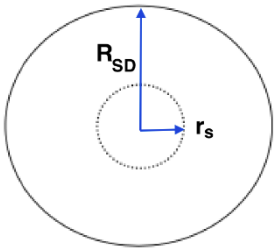


Figura 3.1.6: Definició de R_{SD} i r_s

Així doncs, segons el mètode d'intersecció d'esferes, dos àtoms estan enllaçats quan dos (Π_2), tres (Π_3) o quatre (Π_4) de les esferes es tallen tal com es mostra en la Figura 3.1.5. D'altra banda, la intersecció de les esferes de radi A(r_s) (Π_1) o l'absència de d'intersecció (Π_0) es consideren com enllaços de Van der Waal.

Abans de continuar s'ha trobat convenient fer un breu resum dels punts claus que s'han tractat fins ara:

1. El model cristal·logràfic està basat en l'ús dels Poliedres de VD.
2. Els poliedres de VD venen definits per la fórmula AX_nZ_m.
3. Per tal de definir X i Z es fa ús del mètode d'intersecció d'esferes.

Un cop descrita la base teòrica del model estereoatòmic, cal detallar quina relació hi ha entre els resultats cristal·logràfics que ofereix el model del Prof. Serezhkin i l'estabilitat química dels compostos de coordinació d'urani. Per tal de resoldre aquesta qüestió, el Prof. Serezhkin va prendre el model de comptatge de 18 electrons com a model per predir l'estabilitat química. A fi de relacionar el model cristal·logràfic amb el model de comptatge de 18 electrons, el Prof. Serezhkin va fer ús d'un dels paràmetres esmentats anteriorment: l'angle sòlid (Ω). A continuació, en la Figura 3.1.7 es mostra una representació esquemàtica d'aquesta relació, tot i que l'explicació d'aquesta es durà a terme al final d'aquest apartat.



Figura 3.1.7: Relació esquemàtica entre ambdós models i la variable que els uneix (Ω).

En primer lloc es descriurà com s'obtenen els valors dels angles sòlids. A partir d'una extensa base de dades cristal·logràfica i mitjançant l'ús del programa TOPOS, el Prof. Serezhkin i el seu grup de treball van obtenir valors experimentals dels angles sòlids (Ω). Concretament, en la Figura 3.1.8 es pot observar una distribució de les cares del poliedre de VD front valors d'angle sòlid (Ω).

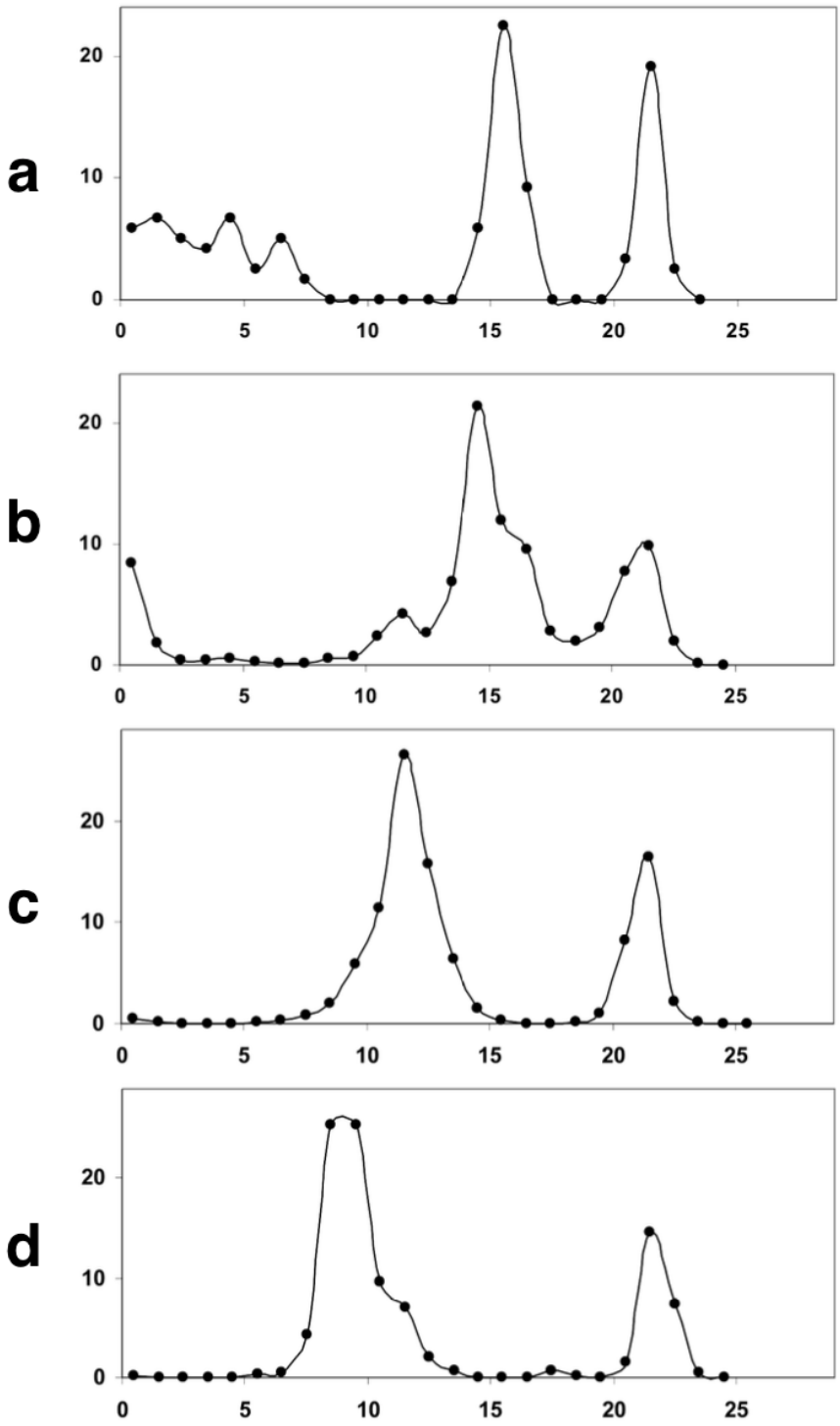


Figura 3.1.8: Distribució del nombre de cares del poliedre de VD front els valors de Ω(U-O) – (a) Geometria bipiràmide trigonal, (b) Geometria bipiràmide tetragonal, (c) Geometria bipiràmide pentagonal i (d) Geometria bipiràmide hexagonal.[24]

En les quatre gràfiques de la Figura 3.1.8 es poden observar principalment 2 pics corresponents a dues distàncies d(U-O). En concret, les cares amb un Ω = 20 – 23% corresponent a enllaços uranil U=O. En canvi, les cares amb un Ω = 8 – 17% corresponent a enllaços U-O equatorials. Per últim, les interaccions no enllaçants U/O presenten un Ω < 8% tal com s'observa en la Figura 3.1.8 (gràfiques 'a' i 'b').

Malgrat les diferents interaccions U-O, totes elles (tant les enllaçants com les no enllaçants) poden ser descrites per una única expressió matemàtica lineal (3.1.1) tal com es mostra a continuació:

$$\Omega = 44.26 - 13.52 \cdot r(U\text{-}O) \qquad (3.1.1)$$

Aquesta expressió s'obté a partir de la representació gràfica (veure Figura 3.1.9) de 10538 cares cristal·logràfiques corresponents als enllaços U=O, U-O i U/O amb un coeficient de determinació (R^2) de 0.916.

És important remarcar que per a qualsevol poliedre de VD AX_nZ_m, s'ha de complir la següent equació (3.1.2):

$$\Omega = \Omega^{A\text{-}X} + \Omega^{A/Z} = 4\pi \qquad (3.1.2)$$

En particular, la relació entre $\Omega^{A\text{-}X}$ i $\Omega^{A/Z}$ depèn de la natura química i del nombre de coordinació de l'àtom central A.

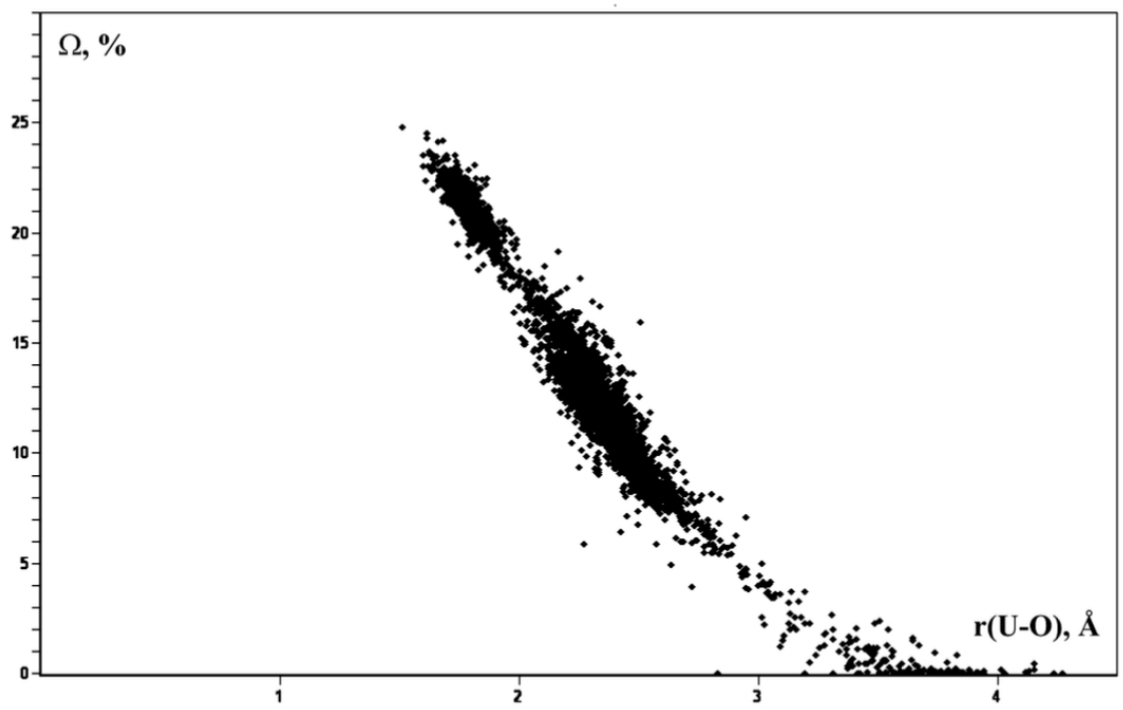


Figura 3.1.9: Valors de l'angle sòlid Ω front les 10538 cares de U=O, U-O i U/O del poliedre de VD.[24]

Un cop s'ha descrit com s'obtenen els valors dels angles sòlids, cal detallar quina relació física hi ha entre aquests valors i el model de comptatge d'electrons. No obstant això, en primer lloc cal tenir en compte les 3 següents consideracions:

1. L'estat d'oxidació del centre metàl·lic (és a dir, de l'urani) per tots els compostos de coordinació és U^{6+}. Així doncs, la capa de valència prové únicament de l'aportació electrònica del lligands.

2. La propietat donadora dels lligands U-O_i és proporcional al valor de Ω(U-O_i). Com el 100% de Ω correspon a la totalitat de la capa de valència, cada Ω(U-O_i) és proporcional al nombre d'electrons (E_i) que rep cada àtom central d'urani per part dels lligands.

3. Es suposa que l'urani tendeix a formar una estructura electrònica estable de 18 electrons. Així doncs, l'energia que aporta cada lligand s'expressa segons l'equació següent (3.1.3):

$$E_i = 0.18 \cdot \Omega \qquad (3.1.3)$$

En la Taula 3.1.1 es mostren diferents lligands O-donadors amb les seves energies (E_i) corresponents. A fi de comprendre les diferents variables que hi apareixen, a continuació es detalla el significat de cadascuna:

- N_b : el nombre total d'enllaços U-O formats per cada lligand.
- D: nombre de coordinació del lligand.
- μ: s'assigna a cada valor d'E_i com d'E_L i indica el nombre d'enllaços cristal·logràfics independents U-O i el nombre de lligands d'un tipus determinat.
- E_L: és el valor mitjà referent a la capacitat electró-donadora d'un lligand que ve descrita per l'expressió (3.1.4):

$$E_L = E_i \cdot N_b \qquad (3.1.4)$$

D'altra banda, cal aclarir la nomenclatura emprada a l'hora de referir-se a un lligand. Concretament, s'especifica el tipus de coordinació de lligand escrivint primer la fórmula química i posteriorment una separació de <<//>>. Per exemple; la notació O^{2-} // M^1 defineix els àtoms d'oxigen del grup uranil (UO_2^{2+}), en canvi O^{2-}//M^2- i O^{2-}//M^3 correspon als àtoms d'oxigen que es troben en el pla equatorial i que estan enllaçats a dos (M^1) o tres (M^2) àtoms d'urani.

Per últim, s'exposen les conclusions químiques que es poden extreure del model en qüestió:

- El complex d'urani més estable, $[UO_2(L)_n]^z$, depèn de la possibilitat que l'àtom central formi una capa de valència de 18 electrons.

- El nombre total d'electrons en la capa de valència de l'urani ve descrit per la següent equació (3.1.5):

$$N_e = \sum_i^n v_{L_{(i)}} \cdot E_{L_{(i)}} \qquad (3.1.5)$$

  on v són els coeficients estequiomètrics que indiquen el nombre de lligands $L_{(i)}$ amb el mateix nombre d'E_L per un àtom d'urani del complex.

- Els valors d'E_L tenen un error associat $\sigma(E_L)$ que ve descrit per les següents expressions (3.1.6) i (3.1.7):

$$N_e = 18.0 \pm 0.3\ e^- \qquad (3.1.6)$$

$$\Delta N_e = |18.0 - N_e| \leq 0.3 \qquad (3.1.7)$$

- Els complexos $[UO_2(L)_n]^z$ amb N_e << 18 són electró-deficients i per tant aquestes espècies químiques reaccionaran de tal manera que N_e augmenti a 18 i viceversa en cas que N_e >> 18.

- El procés de formació d'un complex es considera que té lloc en més d'un procés i cadascun està caracteritzat per una constant d'equilibri. Així doncs, es postula que qualsevol reacció (associació, dissociació ...) tindrà lloc si ΔN_e és més petit que el valor inicial del complex.

Ligand	Coord. mode	N_b	N_b/D	E_i	μ *	$E_L=E_i \cdot N_b$	μ *
O^{2-}	M^1	1	1	3.87(11)	347	3.9(1)	347
O^{2-}	M^3	3	3	2.25(11)	30	6.7(1)	10
OH^-	M^3	3	3	1.90(8)	15	5.7(1)	5
	M^2	2	2	2.04(6)	34	4.1(1)	17
	M^1	1	1	2.25	1	2.25	1
H_2O	M^1	1	1	1.88(10)	78	1.9(1)	78
NO_3^-	B^{01}	2	1	1.54(6)	158	3.1(1)	79
CO_3^{2-}	B^{01}	2	1	1.72(4)	76	3.44(5)	38
SO_4^{2-}	M^1	1	1	2.22(14)	12	2.2(1)	14
	B^2	2	1	2.13(9)	88	4.25(15)	44
	B^{01}	2	1	1.77(5)	22	3.5(1)	11
	T^3	3	1	2.09(9)	132	6.3(2)	44
	T^{11}	3	1	1.9(2)	21	5.7(1)	7
	K^4	4	1	2.04(17)	40	8.2(3)	10
SeO_4^{2-}	B^2	2	1	2.14(19)	4	4.3(3)	2
	T^3	3	1	2.07(7)	18	6.2(1)	6
	K^4	4	1	2.15(8)	4	8.6	1
CrO_4^{2-}	B^2	2	1	2.22(10)	2	4.4	1
	T^3	3	1	2.11(6)	27	6.3(1)	9
MoO_4^{2-}	B^2	2	1	2.11(6)	3	4.2(1)	3
	T^3	3	1	2.09(10)	23	6.2(1)	8
	K^4	4	1	2.08(9)	76	8.3(2)	20
PO_4^{3-}	T^{31}	5	1.67	1.85(36)	45	9.2(1)	9
	K^4	4	1	2.57(14)	27	10.3(2)	9
SiO_4^{4-}	T^{31}	5	1.67	2.09(30)	50	10.5(1)	10
	K^{42}	8	2	2.05(20)	2	16.4	1
UO_2^{2+}	M^1	1	1	1.73(5)	3	1.73(5)	3
Urea	M^1	1	1	2.07(8)	27	2.07(8)	27

Taula 3.1.1: Característiques electró-donadores d'alguns lligands O-donadors per estructures amb el grup uranil.[24]

4 Detalls computacionals

Els fitxers d'entrada i els principals resultats obtinguts estan disponibles a la plataforma web ioChem-BD[26] i s'hi pot accedir des de l'enllaç següent: https://iochem-bd.iciq.es/browse/review-collection/100/4134/0cb945dbba92deffbb992e50

4.1 Càlculs realitzats amb ADF 2016

El programari computacional emprat ha estat l'*Amsterstam Density* Functional (ADF) versió 2016.[27] Els models s'han optimitzat fent servir com a funcional el *Generalized Gradient Aproximaction Becke Perdew* (GGA-BP86). Així mateix, la base emprada ha estat la TZP amb l'opció *core None* (és a dir, tenint en compte els 92 electrons de l'urani). D'altra banda, s'ha fet ús del pseudopotencial relativístic escalar ZORA. Per últim, el mètode de solvatació utilitzat ha estat el COSMO definint els radis de Van der Waals de Klamt i utilitzant piridina com a solvent.
Pel que fa al mètode Time-Dependent Density Function Theory (TD-DFT), s'ha emprat el mètode iteratiu Davidson i s'han considerat només les 10 primeres excitacions més baixes en energia.

4.2 Càlculs realitzats amb Gaussian 2009

El programari computacional emprat ha estat Gaussian versió 2009 revisió D.01.[28] Els models s'han optimitzat fent servir el funcional híbrid *Becke-Lee-Yang-Parr* (B3LYP). Pel que fa a la base, s'ha utilitzat la 6-31+G* pels àtoms d'oxigen, nitrogen i hidrogen. D'altra banda, s'ha emprat el pseudopotencial escalar-relativístic small-core *Stuttgart* per descriure els 60 electrons interns de l'urani. Així mateix, per representar els 32 electrons restants s'ha emprat el *Efective Core Potential* ECP60MWB_SEG. Per últim, el mètode de solvatació emprat ha estat el *Solvation Model Based* (SMD) utilitzant piridina com a solvent.

5 Resultats i discussió

5.1 Anàlisi de les geometries optimitzades del reactiu i del producte

En primer lloc es van optimitzar les geometries de tots els compostos implicats en la reacció segons els paràmetres descrits a l'apartat de Detalls Computacionals. A partir dels resultats obtinguts amb els mètodes computacionals, s'ha dut a terme una comparació de les geometries optimitzades del nitrat d'uranil di-hidratat i del peròxid d'uranil amb les geometries obtingudes mitjançant difracció de rajos X,[29] (veure resultats en les Taules 5.1.1 i 5.1.2 i la llegenda emprada en les Figures 5.1.1 i 5.1.2):

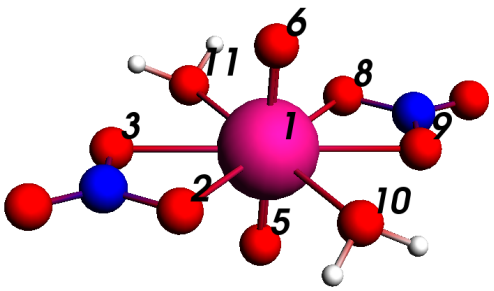


Figura 5.1.1: Estructura del $UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$ optimitzada amb ADF (Els números corresponen a les etiquetes de cada àtom).

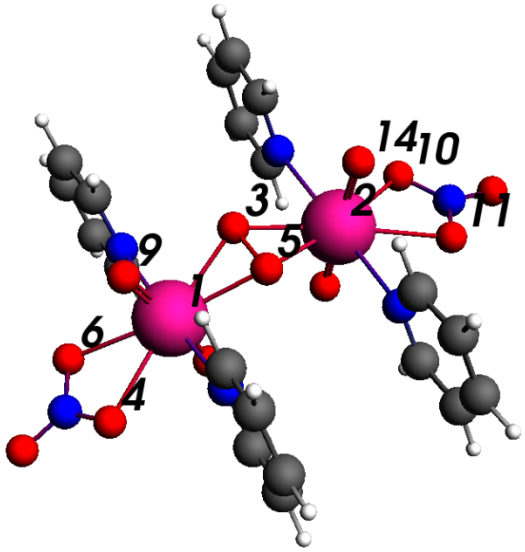


Figura 5.1.2: Estructura del $[UO_2(NO_3)(Py)_2]_2O_2$ optimitzada amb ADF (Els números corresponen a les etiquetes de cada àtom).

Tot seguit es mostren les Taules 5.1.1 i 5.1.2 on es comparen les distàncies dels enllaços més representatius del reactiu i del producte (calculades amb ADF i obtingudes de la base de dades cristal·logràfica [29]).

Taula 5.1.1: Distàncies (en Àngstroms) dels enllaços més representatius del nitrat d'uranil di-hidratat calculades amb ADF i obtingudes de la base de dades cristal·logràfica.

Reactiu $UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$		
Enllaços	**Distància Å (ADF)**	**Distància Å (.cif)[29]**
U1-O2	2.49	2.48
U1-O3	2.49	2.49
U1-O5	1.80	1.76
U1-O6	1.80	1.76
U1-O8	2.49	2.48
U1-O9	2.49	2.49
U1-O10	2.53	2.45
U1-O11	2.53	2.45

Taula 5.1.2: Distàncies (en Àngstroms) dels enllaços més representatius del peròxid d'urani calculades amb ADF i obtingudes de la base de dades cristal·logràfica.

Producte $[UO_2(NO_3)(Py)2]_2(O)_2$		
Enllaços	**Distància Å (ADF)**	**Distància Å (.cif)[29]**
U1-O3	2.37	2.33
U1-O4	2.55	2.51
U1-O5	2.35	2.32
U1-O6	2.55	2.52
U1-O9	1.82	1.79
U2-O3	2.35	2.33
U2-O5	2.37	2.32
U2-O10	2.55	2.52
U2-O11	2.55	2.51
U2-O14	1.82	1.78

Tal com es pot observar en les Taules 5.1.1 i 5.1.2, l'acord entre les geometries calculades amb ADF i les geometries obtingudes per rajos X és excel·lent. Les distàncies que més es desvien són les corresponents als enllaços entre l'àtom d'urani i l'àtom d'oxigen de l'aigua (la diferència és inferior a 0.1 Å).

És convenient remarcar que tot i que la geometria del reactiu i del producte semblen presentar una simetria C_{2h} i C_{2v} respectivament, ambdues estructures en els resultats d'ADF presenten una simetria C_1. Aquest fet és degut a què en les optimitzacions de geometria no es va forçar la simetria del reactiu ni del producte. Per tant, els lligands aquo i piridina presenten una orientació lleugerament distorsionada que implica que la simetria dels sistemes sigui menor de la que podria ser.

5.2 Anàlisi de l'estructura electrònica del reactiu

A fi de poder estudiar quins són els estats excitats més probables pel reactiu, s'ha trobat convenient descriure els principals orbitals moleculars del nitrat d'uranil di-hidratat. En particular, en la Figura 5.2.1 es mostren els orbitals moleculars 93 A, 94 A, 95 A, 96 A i 97 A que corresponen al LUMO-2, LUMO-1, LUMO, HOMO, HOMO+1 i HOMO+2 respectivament. Cal destacar que com la simetria del reactiu és C_1, la simetria de tots els orbitals moleculars vindrà donada per l'anotació *n*A (on *n* és el número de l'orbital).

Així mateix convé remarcar que la diferència d'energia entre l'HOMO i el LUMO és d'aproximadament 2.5 eV, fet que indica que es tracta d'un compost estable. Tot seguit es durà a terme una descripció de les contribucions dels orbitals atòmics als orbitals principals orbitals moleculars frontera, és a dir, a l'HOMO i al LUMO.

En concret, l'HOMO i l'HOMO-1 (orbitals 95 i 94 A respectivament) estan formats principalment pels orbitals atòmics p dels oxígens del lligand nitrat (representen fins un 90% de la contribució total) fet que es pot comprovar amb la forma d'aquests en la Figura 5.2.1. No obstant, l'orbital HOMO-2 (orbital 93 A) rep una major contribució de l'orbital atòmic fz2y de l'urani i dels orbitals àtomics p dels àtoms d'oxigen de l'uranil tal com es pot apreciar en el centre del compost. D'altra banda, els orbitals LUMO, LUMO+1 i LUMO+2 (96, 97 i 98 A respectivament) estan formats íntegrament per combinació lineal dels orbitals atòmics 'f' de l'urani. Per últim cal esmentar que l'orbital LUMO+3 també està format solament per combinació lineal d'orbitals atòmics 'f' de l'urani. No obstant això, els orbitals 100 A i 101 A estan formats pels orbitals atòmics del nitrat fet que té un paper rellevant tal com es veurà en el següent apartat.

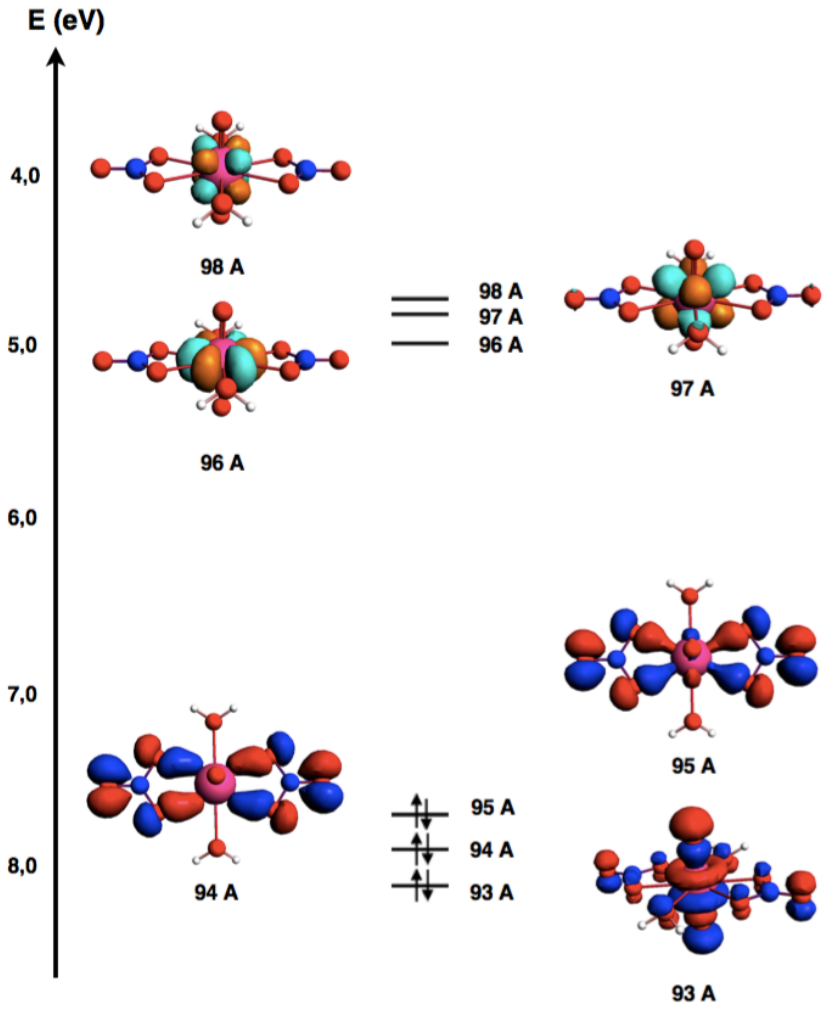


Figura 5.2.1: Diagrama d'orbitals pel nitrat d'uranil di-hidratat.

5.3 Estat Excitat pel $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

La reacció que es pretén estudiar és aparentment fotoquímica, així doncs un primer pas en aquest estudi ha consistit en descriure quins són els estats excitats més accessibles pel reactiu en estat fonamental. Així mateix, s'han dut a terme optimitzacions de les geometries en els estats excitats per tal d'observar quins efectes pot provocar l'excitació a la geometria de partença.

Es presenten a continuació les energies dels estats excitats ^1A i ^3A. És convenient remarcar que en sistemes polielectrònics, les energies dels orbitals perden el seu significat físic i només en tenen les energies dels estats electrònics, fonamental i excitats. Per aquest motiu, no es poden calcular les diferències d'energia a partir de la Figura 5.2.1. Nogensmenys, el programa ADF ofereix un mètode per tal de poder visualitzar una excitació com un fenomen mono-electrònic d'un orbital a un altre. En particular, es basa en l'ús dels anomenats *Natural Transition Orbitals (NTO)* que provenen d'una transformació de la matriu de densitat de transició. A continuació, en les Taules 5.3.1 i 5.3.2 es mostren les excitacions més probables pel ^1A i ^3A respectivament.

Taula 5.3.1: Energies dels estats excitats amb simetria ^1A juntament amb les contribucions dels orbitals moleculars als NTO.

NTO	E(eV)	f	MO → MO	NTO en pes
2	2.68	0.14E-02	94a → 96a	0.9977
5	2.78	0.37E-04	94a → 97a	0.9995
6	2.87	0.36E-03	94a → 98a	0.9992
10	3.44	0.14E-02	92a → 97a	0.7039
			94a → 99a	0.2797
			91a → 98a	0.0145

Taula 5.3.2: Energies dels estats excitats amb simetria ^3A juntament amb les contribucions dels orbitals moleculars als NTO.

NTO	E(eV)	f	MO → MO	NTO en pes
1	2.42	0.00	95a → 96a	0.9742
			93a → 96a	0.1540
2	2.54	0.00	93a → 96a	0.9315
			95a → 98a	0.0396
3	2.55	0.00	95a → 97a	0.7818
			93a → 97a	0.2123
4	2.60	0.00	93a → 97a	0.7711
			95a → 97a	0.2157

Tant per al cas del ^1A com per al cas del ^3A es van calcular els deu primers estats excitats més baixos en energia. No obstant això, per al cas del ^1A (veure Taula 5.3.1) només s'han mostrat les excitacions amb les constants de força d'oscil·lador més elevades.

Per al cas del ^{3}A (veure Taula 5.3.2) s'han mostrat els quatre primers estats excitats més baixos en energia ja que per a tots els casos la constant de força de l'oscil·lador és zero.
Aquest fet és degut a què les transicions $^1A \rightarrow {}^3A$ estan prohibides per spin a diferència les de les transicions $^1A \rightarrow {}^1A$.
Un cop s'han descrit els estats excitats més baixos, s'han dut a terme les optimitzacions de geometria en els estats excitats ^{1}A i ^{3}A. És a dir, per a cada estat s'ha especificat quin NTO s'havia d'optimitzar (seguint el criteri de les Taules 5.3.1 i 5.3.2). A continuació es mostren els valors de les "Bonding Energies" de les respectives geometries optimitzades. S'ha trobat convenient normalitzar les energies de la Taula 5.3.3 (a partir del valor de la "Bonding Energy" del reactiu en l'estat fonamental) per facilitar-ne la interpretació:

Taula 5.3.3: Es mostren els valors de les "Bonding Energies" normalitzades (respecte el valor de la "Bonding Energy" del reactiu en Estat Fonamental, E=-107.40 eV) un cop dut a terme l'optimització de la geometria en Estat Excitat en el NTO corresponent.

NTO	E(eV) ^{1}A	E(eV) ^{3}A
1		1.26
2	1.27	-
3		-
4		-
5	1.27	
6	1.64	
10	1.19	

Tal com es pot observar en la Taula 5.3.3, per al cas de les optimitzacions de geometria en els estats excitats amb simetria ^{3}A solament ha convergit el primer NTO. Aquest fet pot ser degut a què a priori aquestes tipus de transicions no estan permeses per spin i per tant els estats excitats resultants són molt poc probables. D'altra banda, per al cas de les optimitzacions de geometria en estats excitats amb simetria ^{1}A, totes les geometries han convergit (aquest tipus de transicions si estan permeses per spin).
Així mateix, es pot observar que per als estats excitats 2,5 i 10 les energies són relativament semblants a diferència de l'estat excitat 6. Per tal de justificar aquesta diferència en energia s'ha comparat la geometria optimitzada del NTO 6 amb les geometries optimitzades dels NTO 2,4 i 10 (veure Figures 5.3.1 i 5.3.2)

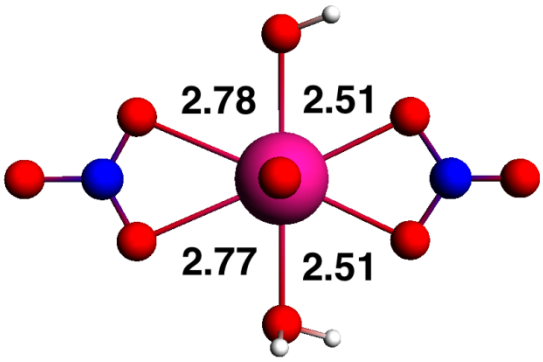


Figura 5.3.1: Geometria optimitzada del nitrat d'uranil di-hidratat per l'estat excitat corresponent al NTO 6. En la mateixa figura es mostren les distàncies U-O (àtom d'oxigen corresponent al lligand nitrat) en Àngstroms.

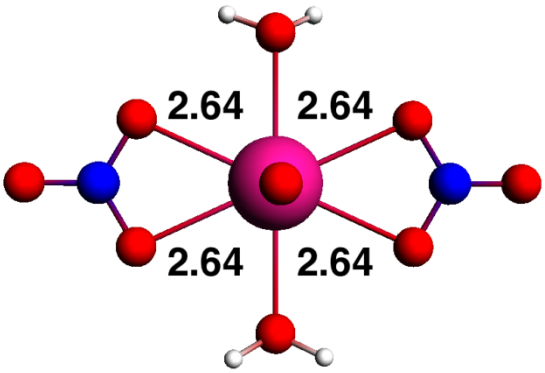


Figura 5.3.2: Geometria optimitzada del nitrat d'uranil di-hidratat per l'estat excitat corresponent al NTO 10. En la mateixa figura es mostren les distàncies U-O (àtom d'oxigen corresponent al lligand nitrat) en Àngstroms. Cal mencionar que com les geometries optimitzades pels estats excitats NTO 2 i NTO 5 són molt similars, només s'ha mostrat la geometria pel cas de l'estat excitat NTO 10.

En primer lloc cal destacar que les distàncies U-O mostrades en les Figures 5.3.1 i 5.3.2 són majors que les distàncies U-O del reactiu en estat fonamental. Concretament, la distància U-O del nitrat d'uranil di-hidradat en estat fonamental és de 2.45 Å. En la Figura 5.3.2 les distàncies han augmentat de manera simètrica per als 4 enllaços U-O. Tanmateix en la Figura 5.3.1 es pot observar que les distàncies dels enllaços U-O han augmentat de forma asimètrica. Així doncs, es pot constatar que per al cas de la geometria optimitzada pel NTO 6, la diferència energètica respecte les altres geometries és causada pel fet que l'estructura química no és la mateixa.

En les Taules 5.3.1 i 5.3.2 es mostren les principals transicions electròniques Franck-Condon. Convé ressaltar que aquest tipus de transicions són instantànies i per tant la geometria en l'estat fonamental i en l'estat excitat és pràcticament la mateixa. No obstant això, les geometries optimitzades en els estats excitats amb simetria ^{1}A (pels NTO 2,5,6 i 10) si han canviat respecte la geometria en l'estat fonamental. Aquest fet implica que les principals transicions per a cada estat excitat optimitzat hagin canviat respecte les mostrades en les Taules 5.3.1 i 5.3.2. Així doncs, és convenient mostrar els principals estats excitats ^{1}A optimitzats per tal d'observar quins orbitals moleculars estan implicats (Veure Taula 5.3.4):

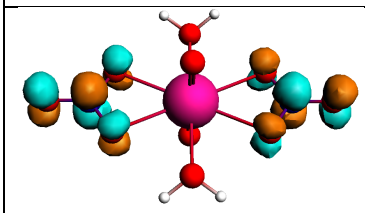
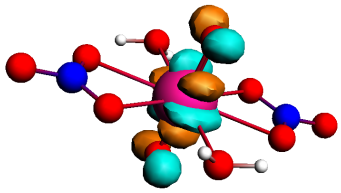
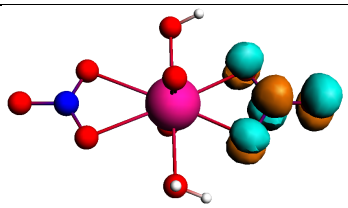
Taula 5.3.4: Principals transicions per les geometries optimitzades en els estats excitats 2,5,6 i 10 amb simetria ^{1}A amb un NTO major.

NTO	MO → MO	NTO en pes
2	95a → 96a	0.9993
5	95a → 96a	0.9940
6	95a → 100a	0.9997
10	95a → 96a	0.9994

.

Així, com es pot observar en la Taula 5.3.4, els estats excitats 2,5 i 10 coincideixen en la transició amb un NTO major. En canvi per a l'estat excitat 6, la transició amb un NTO major correspon a una transició entre l'orbital 95a (HOMO) i l'orbital 100a (LUMO+4). Per tal d'estudiar quines conseqüències pot implicar la transició 95a → 100a s'han representat els orbitals LUMO+4 de les geometries optimitzades en estats excitats i de la geometria optimitzada en l'estat fonamental (veure Taula 5.3.5).

Taula 5.3.5: Representació dels orbitals moleculars LUMO+4 per a la geometria de l'estat fonamental, per als estats excitats 2,5 i 10 (cal destacar que de la mateixa manera que la Figura 5.2.1, els tres estats excitats coincideixen en la composició d'orbitals atòmics per l'orbital 100a) i per a l'estat excitat 6.

Orbitals moleculars 100a (LUMO+4)		
Estat Fonamental	**Estats Excitats 2,5 i 10 (NTO)**	**Estat Excitat 6 (NTO)**
		

Tal com es pot observar en la Taula 5.3.5, tant per a la geometria optimitzada en estat fonamental, com per a la geometria optimitzada per l'estat excitat 6, l'orbital LUMO+4 consisteix íntegrament d'orbitals atòmics p provinents dels àtoms d'oxigen i nitrogen. D'altra banda, l'orbital LUMO+4 per a les geometries optimitzades per als estats excitats 2,5 i 10 està format per orbitals atòmics f de l'urani.

Així doncs, el fet que l'orbital LUMO+4 pel cas de l'estat excitat 6 només es trobi en un dels nitrats indica que els ambdós lligands bidentats interaccionen de manera diferent amb el centre metàl·lic fet que és coherent amb les distàncies de la Figura 5.3.1. D'altra banda, l'orbital LUMO+4 dels estats excitats 2,5 i 10 no està involucrat amb els orbitals atòmics dels nitrats i per tant ambdós lligands interaccionen de la mateixa manera amb l'urani tal com es pot observar en les distàncies idèntiques de l'enllaç U-O en la Figura 5.3.2.

Per últim, s'ha trobat convenient ressaltar que la diferència d'energia més petita entre els orbitals HOMO i LUMO+4 correspon a la geometria optimitzada per a l'estat excitat 6 (veure Taula 5.3.5).

Taula 5.3.5: Taula amb els valors d'energia en eV dels orbitals HOMO, LUMO+4 i la diferència d'energia entre ambdós OM per a les geometries optimitzades en l'estat fonamental, i els estats excitats 2,5,6 i 10.

Geometria optimitzades en l'estat excitat	**E_{HOMO}(eV)**	**E_{LUMO+4}(eV)**	**$\Delta E_{(LUMO+4)-HOMO}$**
EF	-0.279	-0.126	0.154
NTO 2	-0.264	-0.140	0.124
NTO 5	-0.261	-0.138	0.124
NTO 6	-0.232	-0.146	0.086
NTO 10	-0.282	-0.129	0.153

Per tant, s'ha pogut observar que el nitrat d'uranil di-hidratat pot estar involucrat en transicions $^1A \rightarrow {}^1A$, que són les úniques permeses per spin. A més, els resultats obtinguts de les optimitzacions de geometria en els estats excitats amb simetria ^1A han permès observar que la distància entre els àtoms O-donadors del nitrat i del centre metàl·lic augmenta entre 0.06 i 0.22 Å. Tanmateix, per als estats excitats 2,5 i 10 la distància entre el nitrat i l'urani augmenta de manera simètrica i en canvi per a l'estat excitat 6 només té lloc en un dels dos nitrats del complex.

Com a conclusió preliminar, atesos els resultats en aquest apartat, es pot afirmar que l'excitació del reactiu pot promoure la descoordinació d'un dels lligands nitrat. Aquest fet es traduiria en la formació d'una vacant de coordinació necessària per a la formació del dímer i finalment del producte. Per tant en aquest punt es pot formular que aquesta reacció de ionització és possible:

$$UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O + h\nu \rightarrow [UO_2(NO_3){\cdot}2H_2O]^+ + NO_3^-$$

5.4 Mecanisme

En primer lloc cal esmentar que el mecanisme de la reacció en estudi presenta una sèrie de factors que dificulten la deducció d'aquest. No obstant això, a fi de presentar una primera aproximació del mecanisme de reacció s'han dut a terme les següents suposicions:

- L'estat d'oxidació de l'urani roman constant (U^{6+}). Cal remarcar que en l'article del Prof. Burns[15] postulen un intermedi d'urani en estat d'oxidació U^{5+} tot i que no tenen cap evidència experimental.
- Com una primera aproximació, es presenta el mecanisme en Estat Fonamental.
- L'etapa concreta en la que té lloc la coordinació de les piridines és encara un incògnita. No obstant, s'ha proposat que aquesta té lloc en la formació de l'últim intermedi.

A continuació es mostren les 4 etapes que es proposen per descriure la reacció que s'ha estudiat.

Reacció 1 (R1): $2\ UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O \rightarrow 2\ [UO_2(NO_3){\cdot}2H_2O]^+ + 2\ NO_3^-$

- Es tracta d'una reacció de ionització basada en el fet que s'ha observat que en presència de radiació solar un lligand nitrat es descoordina del l'urani.

Reacció 2 (R2): $2\ [UO_2(NO_3){\cdot}2H_2O]^+ + 2\ NO_3^- \rightarrow 2\ [UO_2(NO_3)(OH){\cdot}H_2O] + 2\ HNO_3$

- Es tracta d'una reacció àcid base on el nitrat que s'ha descoordinat en l'etapa anterior actua de base.

Reacció 3 (R3): $2\ [UO_2(NO_3)(OH){\cdot}H_2O] + 4\ Py \rightarrow [UO_2(NO_3)(Py)_2]_2(OH)_2 + 2\ H_2O$

- Es tracta d'una reacció de condensació per formar un dímer amb ponts hidroxi.

Reacció 4 (R4): $[UO_2(NO_3)(Py)_2]_2(OH)_2 \rightarrow [UO_2(NO_3)(Py)_2]_2(O)_2 + H_2$

- Es tracta d'una reacció redox per formar el peròxid d'uranil i hidrogen.

Per tant, els intermedis que es troben en els perfils de reacció (Figures 5.4.1 i 5.4.2) són:

Intermedi 1: $[UO_2(NO_3)\cdot 2H_2O]^+$
Intermedi 2: $[UO_2(NO_3)(OH)\cdot H_2O]$
Intermedi 3: $[UO_2(NO_3)(Py)_2]_2(OH)_2$

Tot seguit es mostren a la Taula 5.4.1 i 5.4.2 les Energies Electròniques i les Energies de Gibbs de totes les espècies químiques que intervenen en el mecanisme de reacció, calculades amb ADF i Gaussian respectivament.

Taula 5.4.1: resultats del càlculs d'optimització de geometria i freqüències de les 10 espècies que intervenen en la reacció, calculades amb el programari ADF 2016.

Compostos químics	Bonding Energy (kcal/mol)	Energia de Gibbs (kcal/mol)
$UO_2(NO_3)_2\cdot 2H_2O$	-2476.7	-2454.2
$[UO_2(NO_3)\cdot 2H_2O]^+$	-1769.8	-1754.8
NO_3^-	-668.5	-676.5
HNO_3	-653.1	-654.0
$[UO_2(NO_3)(Py)_2]_2(OH)_2$	-9460.2	-9242.2
Py	-1617.4	-1580.4
H_2O	-329.4	-327.7
$UO_2(NO_3)(OH)\cdot H_2O$	-1801.7	-1792.6
$[UO_2(NO_3)(Py)_2]_2(O)_2$	-9237.3	-9041.1
H_2	-155.1	-156.2

Taula 5.4.2: resultats del càlculs d'optimització de geometria i freqüències de les 10 espècies que intervenen en la reacció, calculades amb el programari Gaussian 2009.

Compostos químics	Energia electrònica (kcal/mol)	Energia de Gibbs (kcal/mol)
$UO_2(NO_3)_2\cdot 2H_2O$	-841633.0	-841608.4
$[UO_2(NO_3)\cdot 2H_2O]^+$	-665600.9	-665582.4
NO_3^-	-175991.2	-175998.6
HNO_3	-176266.8	-176266.7
$[UO_2(NO_3)(Py)_2]_2(OH)_2$	-1858044.0	-1857829.3
Py	-155812.8	-155773.8
H_2O	-47960.6	-47959.0
$UO_2(NO_3)(OH)\cdot H_2O$	-665339.6	-665328.2
$[UO_2(NO_3)(Py)_2]_2(O)_2$	-1857243.8	-1857038.1
H_2	-737.2	-738.0

Cal destacar que en les taules 5.4.1 i 5.4.2 les energies de Gibbs estan calculades suposant l'aproximació de gas ideal. Per tal d'intentar minimitzar l'error associat a aquesta aproximació, una possible solució consisteix en calcular a quina pressió 1 mol del dissolvent (piridina)[30] és líquid a la temperatura de treball. A continuació es mostra el desenvolupament matemàtic:

$PV = nRT$ suposant 1 mol de solvent $P = \frac{1}{V} \cdot RT$ (5.4.1)

$Mw = 79.10\ g/mol \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{Mw}{V} \qquad \rho(py) = \frac{0.9819\ g}{mL}$ (5.4.2)

Si igualem l'expressió (5.4.1) amb l'expressió (5.4.2) obtenim la següent igualtat:

$P = \frac{\rho}{Mw} \cdot RT = (0.9819 \cdot \frac{10^3 g}{mL} \cdot 0.082\ \frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \cdot 298.15\ K) / 79.10\ \frac{g}{mol} = 303.5\ atm$ (5.4.3)

Així doncs, un cop definida la pressió en la qual la piridina és liquida, les energies de Gibbs corregides es presenten en la taula 5.4.3:

Taula 5.4.3: resultats del càlculs d'optimització de geometria i freqüències de les 10 espècies que intervenen en la reacció calculades aplicant la correcció de P(atm)=303.5 (energies calculades amb ADF 2016 i Gaussian 2009).

Compostos químics	Energia de Gibbs corregida* (kcal/mol) - ADF	Energia de Gibbs corregida* (kcal/mol) Gaussian
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	-2450.8	-841605.0
$[UO_2(NO_3) \cdot 2H_2O]^+$	-1752.5	-665579.0
NO_3^-	-672.1	-175995.2
HNO_3	-650.6	-176263.3
$[UO_2(NO_3)(Py)_2]_2(OH)_2$	-9238.8	-1857825.9
Py	-1577.0	-155770.8
H_2O	-324.3	-47955.7
$UO_2(NO_3)(OH) \cdot H_2O$	-1789.2	-665324.8
$[UO_2(NO_3)(Py)_2]_2(O)_2$	-9037.7	-1857034.7
H_2	-152.8	-734.6

Un cop obtingudes totes les dades referents a les energies de Gibbs de les espècies químiques que participen en la reacció, es prossegueix amb el càlcul de l'energia de Gibbs de la reacció segons la següent expressió:

$\Delta G_{reacció} = \sum \nu_i \cdot \Delta G_{productes} - \sum \nu_i \cdot \Delta G_{reactius}$ (5.4.4)

Així doncs, en la taula 5.4.4 es mostren les energies de reacció de Gibbs calculades amb ADF i Gaussian. A més, també es mostren les energies de reacció de Gibbs corregides a partir de les dades de la taula 5.4.3.

Taula 5.4.4: Valors de les ΔG (kcal/mol) per a les 4 reaccions que tenen lloc en el mecanisme més ΔG de reacció total (energies calculades amb ADF 2016 i Gaussian 2009). Les ΔG fan referències a les energies de Gibbs corregides.*

Reaccions	ΔG ADF	ΔG* ADF	ΔG Gaussian	ΔG* Gaussian
R1	45.9	52.3	54.9	61.6
R2	-30.8	-30.4	-27.8	-27.8
R3	9.4	-0.9	4.0	-4.6
R4	44.9	48.3	53.2	56.6
ΔGreacció	69.4	69.3	84.2	85.9

A continuació es mostren els perfils de reacció (veure Figures 5.4.1 i 5.4.2) obtinguts a partir de les dades que es mostren en la Taula 5.4.4:

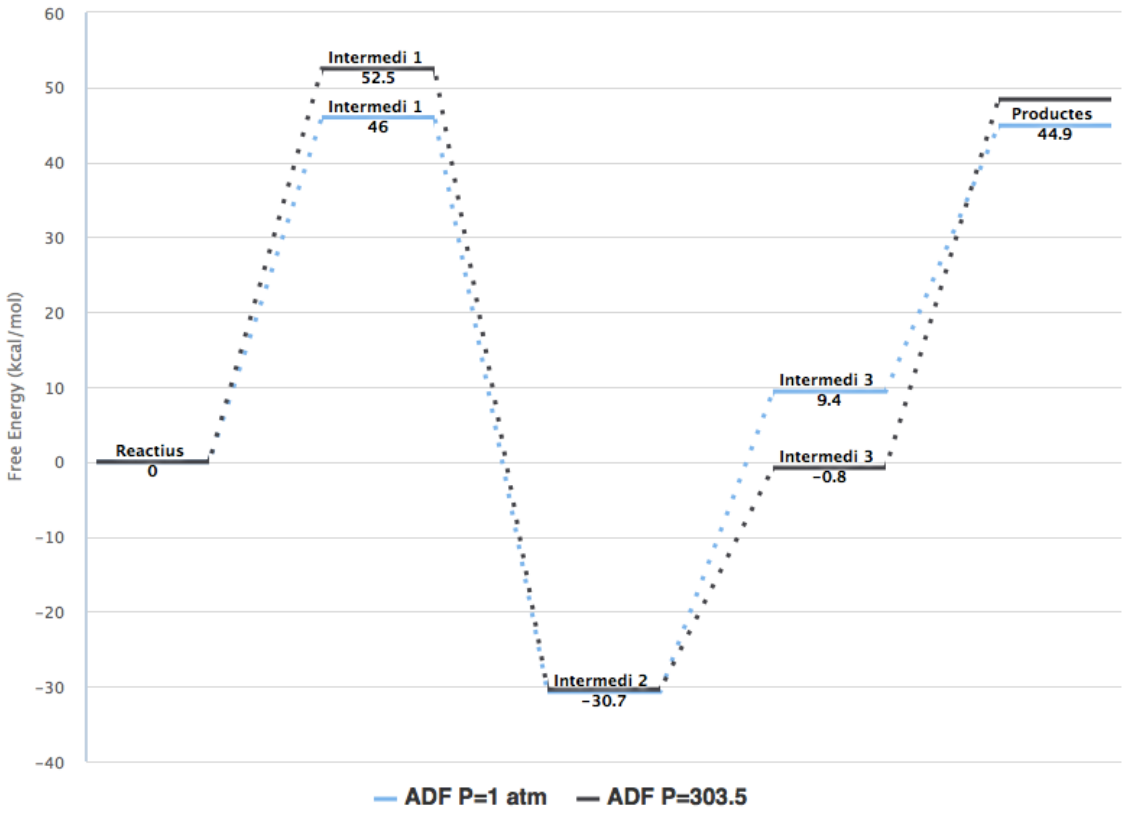


Figura 5.4.1: Perfil de reacció calculat amb ADF 2016.

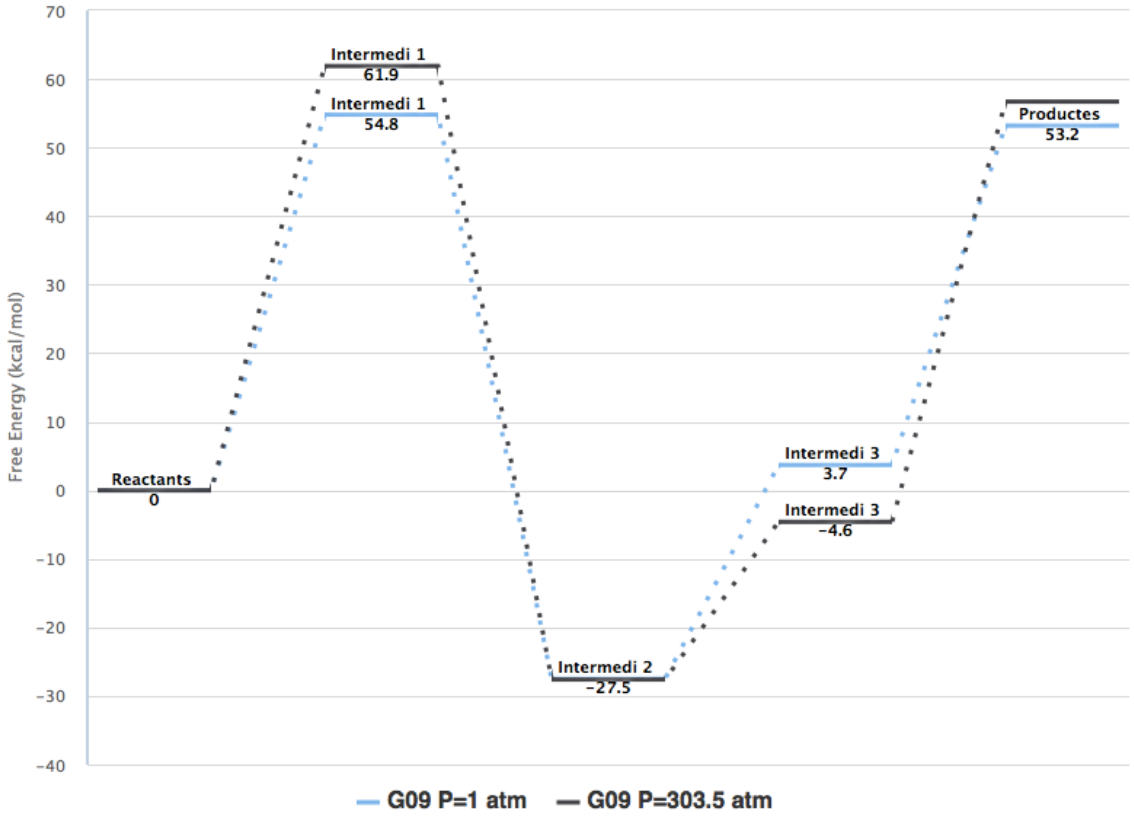


Figura 5.4.2: Perfil de reacció calculat amb Gaussian 2009.

En primer lloc, cal esmentar que en ambdues Figures 5.4.1 i 5.4.2 es pot apreciar que l'aproximació de realitzar els càlculs a una pressió de 303.5 atm no varia de manera notòria els perfils d'energia. Nogensmenys, es pot comprovar que els resultats d'aplicar aquesta aproximació són coherents pels dos programaris utilitzats. És a dir, en ambdós perfils de reacció l'Intermedi 3 es veu estabilitzat, l'Intermedi 2 no es veu afectat i l'Intermedi 1 i els Productes es veuen desestabilitzats.

Convé ressaltar que els resultats obtinguts indicarien que aquesta reacció és fortament endotèrmica. Tanmateix, tenint en compte en primer lloc que la reacció és fotoquímica i atesa la manca d'informació de la reactivitats dels intermedis en els seus estats excitats, els resultats que s'han plantejat en aquest apartat són molt preliminars.

5.5 Especiació

En aquest apartat es pretén abordar el model esteroatòmic del Prof. Serezhkin a fi de dur a terme una especiació dels compostos d'uranil. Així mateix, també s'han realitzat càlculs d'optimització de geometria per als complexos d'uranil estudiats a fi de comprovar si els resultats obtinguts per DFT coincideixen amb els del model experimental.

5.5.1 Comparació del model experimental i del model computacional

A continuació es presenta la Taula 5.5.1.1 on es troben en una columna el nombre resultant un cop fet el comptatge d'electrons mitjançant el model empíric (fent servir l'equació de (3.1.5)). En l'altra columna, es troben els valors de la "Bonding Energy" calculats amb el programa ADF.

Taula 5.5.1.1: Es mostren els valors corresponents al comptatge d'electrons (segons el model estereoatòmic) i els valors de "Bonding Energy" calculats amb ADF per a un total de 18 compostos químics d'urani.

Compostos d'uranil	Comptatge d'electrons	Bonding Energy (kcal/mol)
$UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	15.9	-2136.8
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	17.8	-2476.7
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	19.7	-2803.8
$UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$	14.2	-1462.6
$UO_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$	16.1	-1801.3
$UO_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$	18	-2132.9
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot H_2O$	15.1	-1801.2
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot 2H_2O$	16.9	-2140.6
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot 3H_2O$	18.9	-2470.3
$[UO_2(H_2O)_4]^+$	15.4	-1737.9
$[UO_2(H_2O)_5]^+$	17.3	-2077.9
$[UO_2(H_2O)_6]^+$	19.2	-2408.9
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_2]^+$	14.7	-1769.8
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_3]^+$	16.6	-2113.5
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_4]^+$	18.5	-2446.1
$[UO_2(OH)(H_2O)_2]^+$	13.9	-1437.2
$[UO_2(OH)(H_2O)_3]^+$	15.8	-1778.7
$[UO_2(OH)(H_2O)_4]^+$	17.7	-2114.2

No obstant, per tal de poder comparar l'estabilitat relativa d'un compost amb l'ajut d'ambdós models cal fer abans un tractament de les dades de la Taula 5.5.1.1. En concret, cal tractar les dades de la columna referent a la "Bonding Energy" (per simplicitat s'abreviarà com BE). Aquest tractament consisteix en restar l'energia (BE) de les molècules d'aigua per tal que només quedi l'energia del complex.

L'expressió matemàtica emprada és la següent (per simplicitat, els compostos d'uranil s'han abreviat com $[UO_2]^X$):

$$BE(kcal/mol) = BE([UO_2]^X \cdot n\ H_2O) - n \cdot BE(H_2O) \qquad (5.5.1.1)$$

És a dir, per tal de poder utilitzar la BE per comparar l'estabilitat relativa dels compostos d'uranil, cal que tots els compostos d'uranil tinguin el mateix nombre d'àtoms. Per tant, cal restar la BE de l'aigua 'n' vegades a la BE del compost d'uranil a fi de poder posteriorment comparar coherentment els resultats.

Taula 5.5.1.2: Els valors de la "Bonding Energy" han estat tractats segons l'equació (5.5.1.1) sabent que la BE(H_2O)= -329.35 kcal/mol.

Compostos d'uranil	Comptatge d'electrons (N_e)	Bonding Energy (kcal/mol)
$UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	15.9	-1807.4
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	17.8	-1818.0
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	19.7	-1815.8
$UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$	14.2	-1133.3
$UO_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$	16.1	-1142.6
$UO_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$	18.0	-1144.9
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot H_2O$	15.1	-1471.9
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot 2H_2O$	16.9	-1481.9
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot 3H_2O$	18.9	-1482.2
$[UO_2(H_2O)_4]^+$	15.4	-420.6
$[UO_2(H_2O)_5]^+$	17.3	-431.2
$[UO_2(H_2O)_6]^+$	19.2	-432.8
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_2]^+$	14.7	-1111.1
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_3]^+$	16.6	-1125.4
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_4]^+$	18.5	-1128.7
$[UO_2(OH)(H_2O)_2]^+$	13.9	-778.5
$[UO_2(OH)(H_2O)_3]^+$	15.8	-790.7
$[UO_2(OH)(H_2O)_4]^+$	17.7	-796.8

A partir de la taula 5.5.1.2 ja es poden comparar les dades i extreure'n les conclusions pertinents. Nogensmenys, a fi de facilitar la interpretació de les dades s'ha trobat convenient normalitzar tant els valors del model empíric (N_e*) com del model teòric (BE*) fent ús de les següents expressions (5.5.1.2 i 5.5.1.3):

$$N_e^* = N_{e(i)} - N_e' \quad (5.5.1.2)$$
$$BE^* = BE_{(i)} - BE' \quad (5.5.1.3)$$

A continuació es mostren en la Taula 5.5.1.3 els valors de N_e' i BE':

Taula 5.5.1.3: Els valors de N_e' i BE' necessaris per tal de normalitzar les dades de la taula 5.5.1.2.

Compostos d'uranil	N_e'	BE' (kcal/mol)
$UO_2(NO_3)_2{\cdot}H_2O$	18	-1818.0
$UO_2(OH)_2{\cdot}3H_2O$		-1144.9
$UO_2(OH)(NO_3){\cdot}3H_2O$		-1482.2
$[UO_2(H_2O)_6]^+$		-432.8
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_4]^+$		-1128.7
$[UO_2(OH)(H_2O)_4]^+$		-796.8

Així doncs, per últim es presenta la Taula 5.5.1.4 on es troben els valors normalitzats de tots els compostos d'uranil tractats. Un cop realitzat aquest procediment, els valors de la Taula 5.5.1.4 ja poden ser comparats.

Taula 5.5.1.4: Valors normalitzats (a partir de la Taula 5.5.1.3) del comptatge d'electrons i de la "Bonding Energy".

Compostos d'uranil	Comptatge d'electrons (N_e^*)	BE* (kcal/mol)
$UO_2(NO_3)_2{\cdot}H_2O$	-2.1	10.6
$UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$	-0.2	0.0
$UO_2(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$	1.7	2.3
$UO_2(OH)_2{\cdot}H_2O$	-3.8	11.7
$UO_2(OH)_2{\cdot}2H_2O$	-1.9	2.3
$UO_2(OH)_2{\cdot}3H_2O$	0.0	0.0
$UO_2(OH)(NO_3){\cdot}H_2O$	-2.9	10.4
$UO_2(OH)(NO_3){\cdot}2H_2O$	-1.1	0.4
$UO_2(OH)(NO_3){\cdot}3H_2O$	0.9	0.0
$[UO_2(H_2O)_4]^+$	-2.6	12.3
$[UO_2(H_2O)_5]^+$	-0.7	1.7
$[UO_2(H_2O)_6]^+$	1.2	0.0
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_2]^+$	-3.3	17.6
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_3]^+$	-1.4	3.3
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_4]^+$	0.5	0.0
$[UO_2(OH)(H_2O)_2]^+$	-4.2	18.3
$[UO_2(OH)(H_2O)_3]^+$	-2.3	6.1
$[UO_2(OH)(H_2O)_4]^+$	-0.4	0.0

Un cop ja han estat tractades les dades d'ambdós models, es poden representar tal com es mostra en la Figura 5.5.1.1:

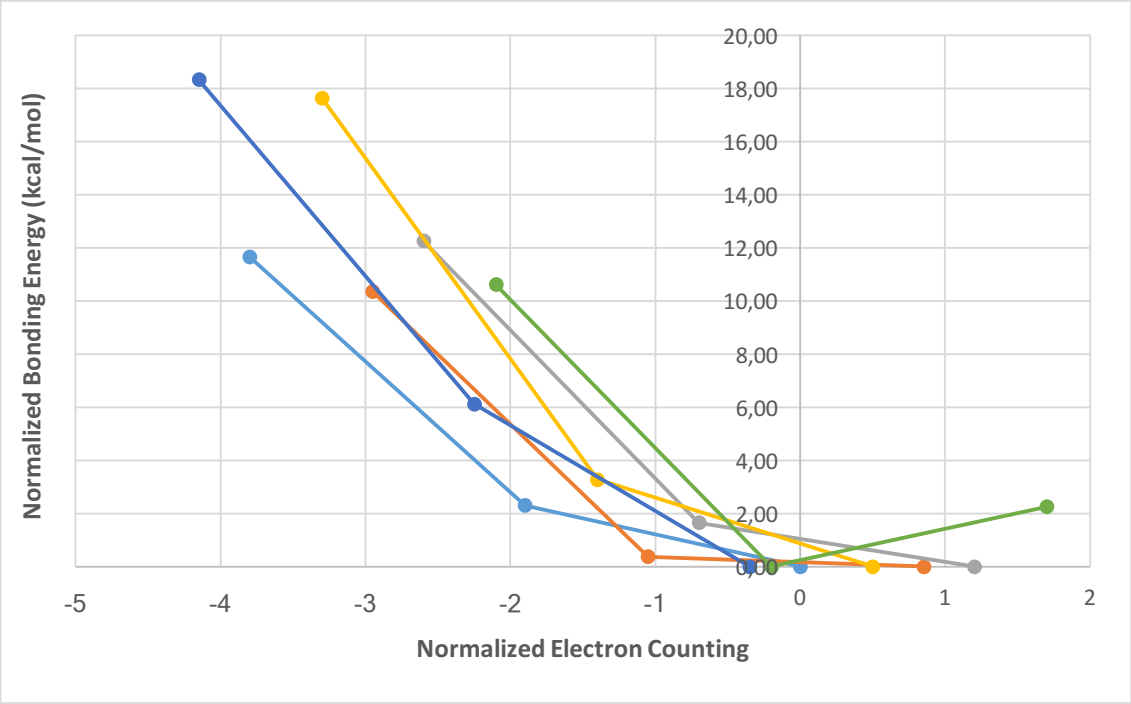


Figura 5.5.1.1: Gràfica on es comparen els valors normalitzats de la BE front els valors normalitzats del comptatge d'electrons (Llegenda de colors: blau cel $UO_2(OH)_2{\cdot}xH_2O$, taronja $UO_2(OH)(NO_3){\cdot}xH_2O$, gris $[UO_2{\cdot}xH_2O]^{2+}$, groc $[UO_2(NO_3){\cdot}xH_2O]^{+}$, blau fosc $[UO_2(OH){\cdot}xH_2O]^{+}$ i verd $UO_2(NO_3)_2{\cdot}xH_2O$).

A continuació s'ha dut a terme la discussió dels resultats obtinguts tant del model esteroatòmic com dels resultats de DFT (veure Taula 5.5.1.4).

Per tal d'interpretar més fàcilment els resultats de la Taula 5.5.1.4 s'han representat els valors d'aquesta en la Figura 5.5.1.1. Així doncs, el mínim de cada funció (marcada amb un color diferent cadascuna) de la Figura 5.5.1.1 representa el complex d'uranil més estable per a cada família de compostos.
Així mateix, en la Figura 5.5.1.1 es pot observar que la majoria d'espècies químiques tenen una tendència descendent fet que suposa que la molècula més estable sigui la que té més lligands aquo. Aquesta evidència s'explica pel fet que aquestes espècies són electro-deficients i per tant requereixen de lligands O-donadors (com ho són els lligand aquo) per ser estabilitzades. Tanmateix pel cas de la família de compostos $UO_2(NO_3)_2{\cdot}xH_2O$ (marcada amb color verd) la tendència és diferent a la resta de complexos d'uranil ja que l'espècie més estable no és la que té més lligands aquo. Aquest fet és degut a què no és una espècie tant electró-deficient i per tant la càrrega addicional provinent d'un tercer lligand aquo enlloc d'estabilitzar el complex provocaria l'efecte contrari.

Un cop s'ha comprovat quins són els complexos d'uranil més estables, cal estudiar si els resultats predits pel model del Prof. Serezhkin coincideixen amb els valors obtinguts per DFT. Particularment, per facilitar la interpretació s'ha dut a terme una ampliació de la Figura 5.5.1.1 així com es pot observar en la Figura 5.5.1.2.

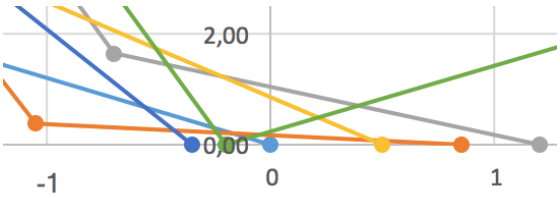


Figura 5.5.1.2: Un fragment de la gràfica 5.5.1.1. És especialment important fixar-se en aquest interval de valors ja que permet fàcilment interpretar la correlació entre ambdós models.

Si s'observa la Figura 5.5.1.2 es pot comprovar que les espècies que tenen el seu mínim més proper al punt (0,0) són les que presenten una major correlació entre ambdós models. Així doncs, l'espècie $[UO_2(H_2O)_n]^+$ (marcada amb color gris) és el compost que pitjor correlació presenta entre ambdós models ja que és el punt que es troba més lluny de l'eix de coordenades. Tal com es pot observar en la Taula 5.5.1.4, l'espècie $[UO_2(H_2O)_n]^{2+}$ hauria de ser més estable per n=5 segons el model del Prof. Serezhkin i segons els resultats obtinguts per DFT ho és per n=6. Aquest resultat pot ser degut a què l'aproximació que es realitza quan es resten les "Bonding Energies" de l'aigua als complexos de coordinació no és plausible quan només hi ha lligands aquo.No obstant això, la correlació entre ambdós models és bona per a la resta de compostos d'uranil així com es pot observar en la Figura 5.5.1.1. Per tant, es pot afirmar que els resultats obtinguts per DFT modelitzen correctament respecte el model empíric l'estabilitat dels complexos d'uranil.

5.5.2 Modelització dels valors E_L del model experimental

En l'apartat 5.5.1 s'ha comprovat que l'estabilitat predita pel model experimental coincideix amb els resultats dels càlculs computacionals. Així doncs, un següent pas a considerar en aquest estudi ha estat el desenvolupament d'un model físic que permeti predir els valors empírics E_L (veure Taula 3.1.1) del model del Prof. Serezhkin. Cal destacar que els valors E_L representen la contribució electrònica dels lligands a l'esfera de coordinació. Així mateix, aquest model experimental obté els valors E_L a partir dels angles sòlids (Ω) entre els àtoms tal com s'ha explicat a l'apartat 3.1.

A fi d'obtenir valors E_L teòrics, proposem la utilització d'un mètode de població de Mayer utilitzant el programari Gaussian 2009. Tot seguit, en la Taula 5.5.2.1 es mostra un fragment del '*output*' per a la molècula de $UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$.

Taula 5.5.2.1: Un fragment del 'output', en concret de la secció on es troben els ordres d'enllaç i les càrregues de Mayer (cal afegir que només s'han mostrat 5 de les 17 columnes totals).

Atomic Valencies and Mayer Atomic Bond Orders:

		1	2	3	4	5
1	U	3.429532	0.360736	-0.011157	0.353531	-0.009214
2	O	0.360736	1.854206	-0.000120	-0.038331	-0.004410
3	H	-0.011157	-0.000120	0.633168	-0.002017	0.000966
4	O	0.353531	-0.038331	-0.002017	1.850662	-0.004206
5	N	-0.009214	-0.004410	0.000966	-0.004206	4.475566
6	N	-0.009194	1.330510	0.001183	1.329184	0.005457
7	O	0.053927	0.112082	0.000214	0.112043	-0.000803
8	O	0.765676	0.014053	0.006769	0.015699	0.029219
9	O	0.765568	0.012832	0.004786	0.015968	0.029270
10	O	0.054035	0.000150	0.000381	0.000156	1.772564
11	H	-0.011787	-0.002672	-0.000005	-0.000220	0.001399
12	O	0.361387	0.001061	0.010426	0.001559	1.330893
13	O	0.354458	0.001561	0.000477	0.000923	1.329444
14	O	0.212558	0.057652	0.000139	-0.001814	-0.003030
15	H	-0.011188	0.010631	0.000003	0.000481	0.001192
16	O	0.212020	-0.002061	0.621162	0.056255	-0.004523
17	H	-0.011822	0.000534	-0.000039	0.011451	0.001349

La informació que aporta la Taula 5.5.2.1 és la càrrega de cada àtom per a cada element diagonal i l'ordre d'enllaç de Mayer per als elements no diagonals. Per exemple, per a l'àtom 1 (Urani) la càrrega és 3.429532, per a l'àtom 2 (Oxigen) és 1.854206 i d'aquesta manera es poden obtenir totes les càrregues de la molècula.

S'ha comprovat que els valors de la diagonal no tenen cap relació amb els valors d'energia E_L del model experimental. No obstant això, es van realitzar unes proves numèriques de les dades obtingudes a partir de Mayer i es va observar una relació amb els valors E_L del model del Prof. Serezhkin. A continuació es detalla quin tractament matemàtic es va dur a terme:

Les dades del '*output*' poden ser expressades en forma d'una matriu A de *m x m* dimensions (on *m* es el nombre d'àtoms) tal com es veu en l'equació (5.5.2.1). Per exemple, per a la Figura 5.5.2.1, es tractaria d'una matriu de *17 x 17*.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix} \qquad (5.5.2.1)$$

Un cop s'han expressat les dades en forma de matriu, es realitza el sumatori dels *m* termes d'una columna (cal remarcar que cada columna i fila fan referència a un àtom). El resultat de cada sumatori s'ha relacionat amb l'aportació electrònica *E_L'* d'un àtom (i per tant d'un lligand) a l'esfera de coordinació.

$$E'_L = \sum_{m=1}^{m}(a_{mn}) \qquad (5.5.2.2)$$

Cal esmentar que per als lligands mono-dentats l'expressió (5.5.2.2) es compleix sempre. No obstant, per als lligands bidentats com ho és el nitrat s'ha dut a terme una aproximació. A priori es va creure coherent sumar els dos valors E_L' dels dos oxígens donadors del nitrat però el valor resultant discrepava molt del valor E_L del model experimental. Així doncs, s'ha optat per dur a terme la mitjana dels dos valors E_L' corresponents als dos oxígens donadors del nitrat. Cal destacar que aquest procediment només s'ha emprat pel nitrat ja que és l'únic lligand bidentat que es tracta en el treball.

Així doncs, a partir de la matriu A es poden obtenir els valors E_L' individuals per a cada compost tal com es pot observar en la Taula 5.5.2.2. Així mateix, un cop calculada l'aportació electrònica de cada lligand, es pot dur a terme el comptatge d'electrons (N_e') amb aquests nous valors. Convé ressaltar que per tal d'obtenir els valors N_e' cal fer ús de l'equació (3.1.5) que proporciona el model del Prof. Serezhkin. A títol d'exemple es mostra com es calcularia N_e' pel nitrat d'uranil di-hidratat:

$$N_e' \ (UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O) = 3.70 + 2 \cdot 2.87 + 2 \cdot 2.04 = 17.21$$

D'aquesta manera, es podrà comparar N_e' amb els valors de N_e obtinguts mitjançant els model empíric (els valors de N_e s'han pres de la Taula 3.1.1).

Taula 5.5.2.2: Valors de E_L' calculats mitjançant l'equació (5.5.2.2) per a cada compost. Resultats del comptatge d'electrons amb el model empíric (N_e) i mitjançant els valors obtinguts a partir de Mayer (N_e').

Compostos d'uranil	E_L'				N_e'	N_e
	Nitrat	Aquo	Hidroxil	Oxo		
$UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	3.71	2.73		2.85	15.8	15.9
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	3.7	2.87		2.04	17.2	17.8
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	3.55	2.64		1.87	18.8	19.7
$UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$		2.72	2.51	2.8	13.4	14.2
$UO_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$		2.72	2.49	2.56	15.6	16.1
$UO_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$		2.66	2.52	2.34	17.7	18.0
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot H_2O$	3.65	2.73	2.82	2.8	14.8	15.1
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot 2H_2O$	3.61	2.68	2.55	2.6	16.7	17.0
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot 3H_2O$	3.61	2.75	2.38	2.01	18.3	18.9
$[UO_2(H_2O)_4]^+$		2.83		2.94	17.2	15.4
$[UO_2(H_2O)_5]^+$		2.7		2.57	18.6	17.3
$[UO_2(H_2O)_6]^+$		2.68		2.48	21.0	19.2
$[UO_2(OH)(H_2O)_2]^+$		2.77	3.07	2.87	15.9	14.7
$[UO_2(OH)(H_2O)_3]^+$		2.77	2.67	2.92	17.1	16.6
$[UO_2(OH)(H_2O)_4]^+$		2.71	2.65	2.56	18.9	18.5
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_2]^+$	3.67	2.88		3.23	14.7	13.9
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_3]^+$	3.66	2.72		2.65	16.7	15.8
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_4]^+$	3.54	2.68		2.32	18.6	17.7

Amb l'objectiu d'observar quin grau de correlació hi ha entre els valors de N_e i N_e' s'ha realitzat una representació gràfica tal com es mostra en la Figura 5.5.2.1.

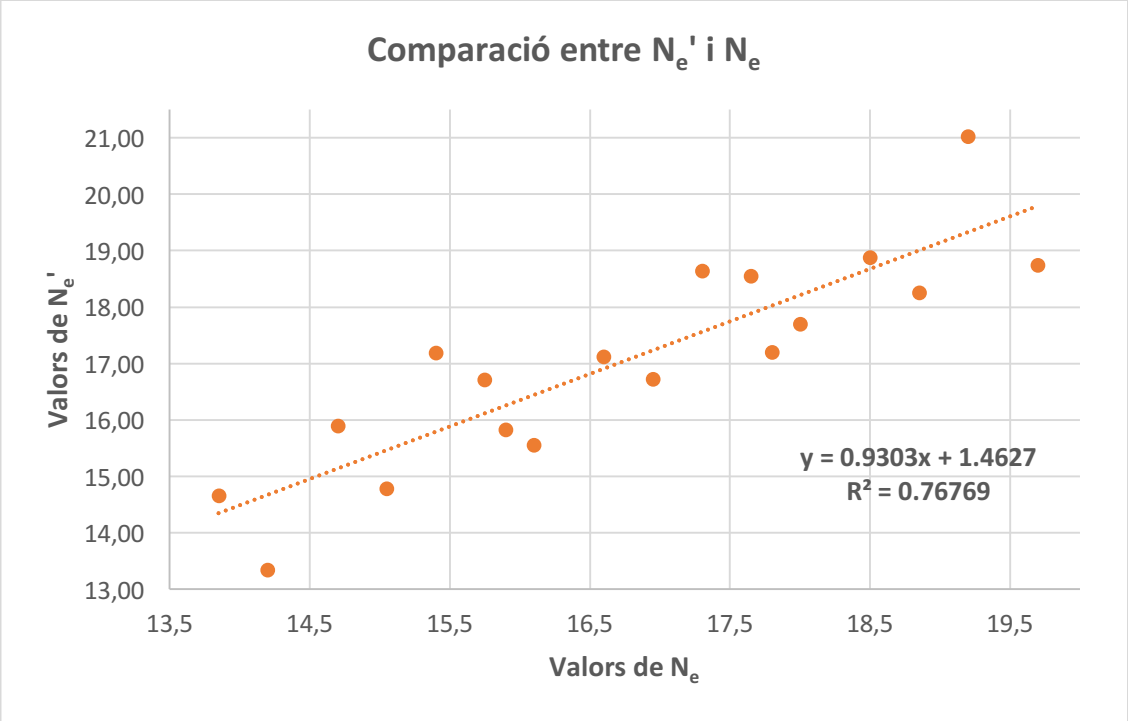


Figura 5.5.2.1: Representació gràfica dels valors de la Taula 5.5.2.2 on es representa N_e' front N_e.

Tot i ser una primera prova, els resultats de la Figura 5.5.2.1 mostren que hi ha una tendència lineal entre els valors experimentals N_e i els valors teòrics N_e'. Malgrat això, aquests la correlació és baixa i per tant els valors E_L no poden ser utilitzats amb finalitats numèriques.

Amb l'objectiu de millorar el model teòric s'ha dut a terme una anàlisi més detallada de les dades. En particular, s'han considerat els següents dos punts:

- Refer l'anàlisi tenint en compte valors E_L mitjans.
- Refer l'anàlisi tenint en compte valors E_L per 2 famílies de compostos diferents. És a dir, per a una primera mostra amb espècies neutres i una segona mostra per a espècies catiòniques.

Així doncs, el primer punt a estudiar és com respon el model si s'utilitzen valors mitjans $\overline{E_L}$ donats per la següent expressió:

$$\overline{E_L} = \frac{\sum_i \sum_{m=1}^{m}(a_{mn})}{i} \qquad (5.5.2.3)$$

Particularment, s'han estudiat dos casos:

1. Calcular el valor mitjà $\overline{E_L}^1$ a partir dels valors d'energia E_L' de cada família de compostos d'urani. És a dir, per cada grup de molècules que comparteixen el mateix nombre de lligands a excepció del lligand aquo (veure Taula 5.5.2.3).

2. Calcular el valor mitjà $\overline{E_L}^2$ a partir dels valors d'energia E_L' de les 18 espècies químiques que s'estan estudiant (veure Taula 5.5.2.4)

Així doncs, en les Taules 5.5.2.3 i 5.5.2.4 es mostren els valors mitjans d'energia dels lligands $\overline{E_L}^1$ i $\overline{E_L}^2$ amb els valors del comptatge d'electrons $\overline{N_e}^1$ i $\overline{N_e}^2$ respectivament.

Taula 5.5.2.3: Valors E_L^1 calculats mitjançant l'equació (5.5.2.3) per a cada familia de compostos. Resultats del comptatge d'electrons mitjançant el model empíric (N_e^1) i mitjançant els valors obtinguts a partir de Mayer (N_e').

Compostos d'uranil	$\overline{E_L}^1$				$\overline{N_e}^1$	N_e
	Nitrat	Aquo	Hidroxil	Oxo		
$UO_2(NO_3)_2{\cdot}H_2O$	3.65	2.74		2.25	15.8	15.9
$UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$					17.2	17.8
$UO_2(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$					20.1	19.7
$UO_2(OH)_2{\cdot}H_2O$		2.7	2.51	2.57	12.9	14.2
$UO_2(OH)_2{\cdot}2H_2O$					15.6	16.1
$UO_2(OH)_2{\cdot}3H_2O$					18.3	18.0
$UO_2(OH)(NO_3){\cdot}H_2O$	3.62	2.72	2.58	2.47	13.9	15.1
$UO_2(OH)(NO_3){\cdot}2H_2O$					16.6	17.0
$UO_2(OH)(NO_3){\cdot}3H_2O$					19.3	18.9
$[UO_2(H_2O)_4]^+$		2.73		2.66	16.3	15.4
$[UO_2(H_2O)_5]^+$					19.0	17.3
$[UO_2(H_2O)_6]^+$					21.7	19.2
$[UO_2(OH)(H_2O)_2]^+$		2.75	2.8	2.78	14.6	14.7
$[UO_2(OH)(H_2O)_3]^+$					17.4	16.6
$[UO_2(OH)(H_2O)_4]^+$					20.1	18.5
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_2]^+$	3.62	2.76		2.73	13.9	13.9
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_3]^+$					16.6	15.8
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_4]^+$					19.4	17.7

Taula 5.5.2.4: Valors de E_L^2 calculats mitjançant l'equació (5.5.2.3) per cada tipus de lligand (igual per tots els compostos). Resultats del comptatge d'electrons mitjançant el model empíric (N_e) i els valors obtinguts a partir de Mayer (N_e').

Compostos d'uranil	$\overline{E_L}^2$				$\overline{N_e}^2$	N_e
	Nitrat	Aquo	Hidroxil	Oxo		
$UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	3.63	2.73	2.6	2.58	15.8	15.9
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$					17.2	17.8
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$					20.1	19.7
$UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$					12.9	14.2
$UO_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$					15.6	16.1
$UO_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$					18.3	18.0
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot H_2O$					13.9	15.1
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot 2H_2O$					16.6	17.0
$UO_2(OH)(NO_3) \cdot 3H_2O$					19.3	18.9
$[UO_2(H_2O)_4]^+$					16.3	15.4
$[UO_2(H_2O)_5]^+$					19.0	17.3
$[UO_2(H_2O)_6]^+$					21.7	19.2
$[UO_2(OH)(H_2O)_2]^+$					14.6	14.7
$[UO_2(OH)(H_2O)_3]^+$					17.4	16.6
$[UO_2(OH)(H_2O)_4]^+$					20.1	18.5
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_2]^+$					13.9	13.9
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_3]^+$					16.6	15.8
$[UO_2(NO_3)(H_2O)_4]^+$					19.4	17.7

A partir de les dades recollides ens les taules 5.5.2.3 i 5.5.2.4 s'han dut a terme dues representacions gràfiques:

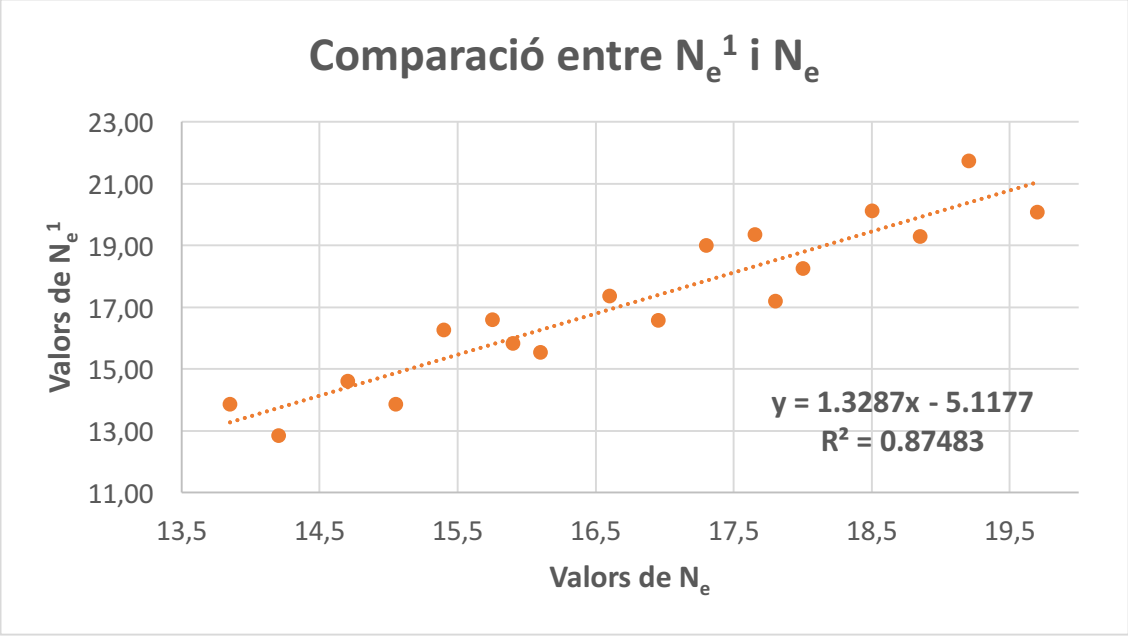


Figura 5.5.2.2: Representació gràfica dels valors de la Taula 5.5.2.3 on es representa N_e^1 front N_e.

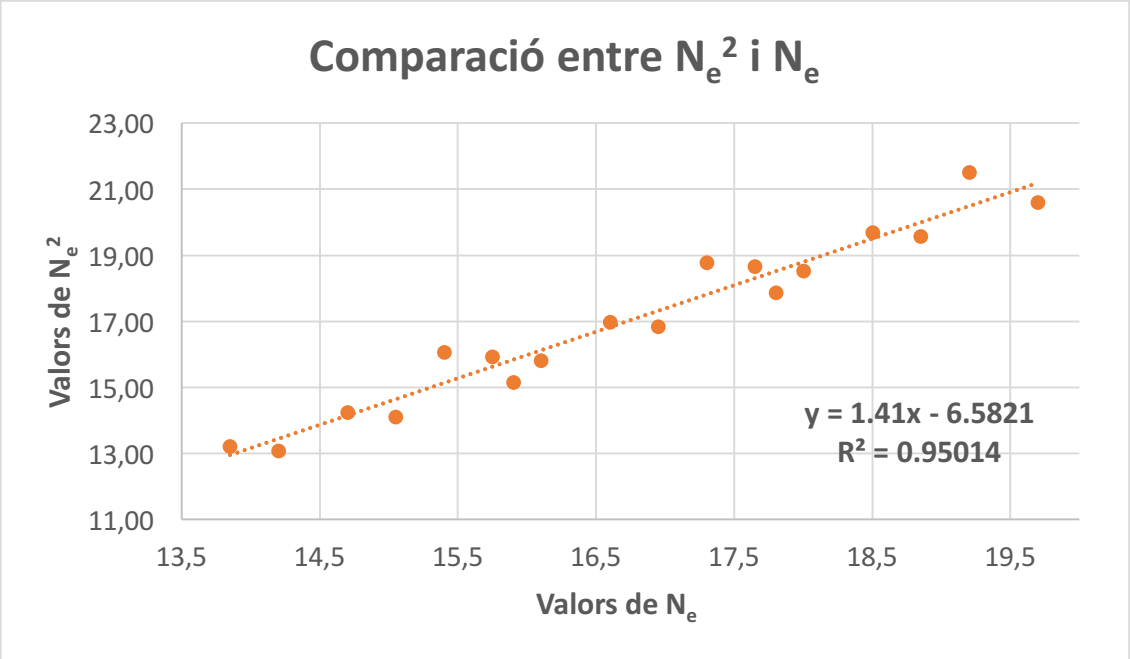


Figura 5.5.2.3: Representació gràfica dels valors de la Taula 5.5.2.4 on es representa N_e^2 front N_e.

En les Figures 5.5.2.2 i 5.5.2.3 es pot observar que el grau de correlació, entre les dades experimentals i les proporcionades pel model teòric, és millor que en la Figura 5.5.2.1. Així doncs, aquest fet indica l'ús de l'expressió (5.5.2.3), amb la qual es realitza un promig dels valors de E_L, representa una millora en la modelització dels valors experimentals. En concret, els valors de la Taula 5.5.2.4 són els que millor modelen els resultats predits pel model del Prof. Serezhkin tal com es pot observar en la Figura 5.5.2.3. Per tant, els valors $\overline{E_L}^2$ són els adequats per realitzar proves númeriques ja que són els que més s'aproximen als resultats del model empíric.

Un cop s'ha dut a terme una primera millora del model, a continuació es tindrà en compte el segon punt tractat en la pàgina 36. Concretament, s'estudiarà com respon el model teòric si els valors E_L s'obtenen d'una mostra amb compostos exclusivament neutres o catiònics (cal esmentar, que fins el moment s'ha utilitzat una mostra heterogènia de 18 espècies, 9 de les quals són neutres i les 9 restants catiòniques).
Per tant, a partir de les dades de les taules 5.5.2.2, 5.5.2.3 i 5.5.2.4 es calcularan les equacions de les rectes i els respectius coeficients de determinació (R^2) així com es pot observar en la Taula 5.5.2.5.

Taula 5.5.2.5: Equacions de les rectes i coeficients de determinació obtinguts a partir de les taules 5.5.2.2, 5.5.2.3 i 5.5.2.4

	Comptatge d'electrons	Pendent	Ordenada a l'origen	Coeficient de determinació
Molècules neutres	$\overline{N_e}^2$	1.3985	-6.8622	0.9961
	$\overline{N_e}^1$	1.3133	-5.6462	0.9814
	Ne'	0.9538	0.2932	0.9731
Molècules catiòniques	$\overline{N_e}^2$	1.4896	-7.4243	0.9822
	$\overline{N_e}^1$	1.4570	-6.4521	0.9884
	Ne'	1.0159	0.8161	0.9269

L'anàlisi realitzada (veure Taula 5.5.2.5) mostra que l'ús d'una mostra amb compostos amb la mateixa càrrega formal influeix en els resultats del model teòric. Particularment, els coeficients de determinació s'aproximen més a la unitat si la mostra emprada inclou únicament molècules neutres o molècules catiòniques. D'altra banda, els coeficients de determinació partint d'una mostra de 18 molècules (veure Figures 5.5.2.2, 5.5.2.3 i 5.5.2.4) són pitjors que els resultats de la Taula 5.5.2.5. Aquest fet indica que l'ús d'una mostra amb espècies amb la mateixa càrrega formal millora la correlació entre ambdós models. Particularment, la principal millora es troba en els valors de $\overline{N_e}^{-1}$ i Ne' que s'aproximen més a la unitat. No obstant això, els valors de $\overline{N_e}^{-2}$ continuen sent els que presenten un major coeficient de determinació.
Les dues famílies de compostos mostren un comportament lleugerament diferent ja que les espècies neutres modelitzen millor els resultats del model empíric respecte les espècies catiòniques.

Per finalitzar aquest apartat, s'ha realitzat una crítica del model teòric proposat, a fi de comentar quins aspectes es poden millorar:

- En la Taula 5.5.2.1 s'observen valors negatius que en termes d'ordre d'enllaç impliquen solapaments anti-enllaçants entre els àtoms de la molècula. No obstant això, aquests valors són relativament petits, fet que pot implicar que siguin valors residuals. Així doncs, una possible millora consistiria en eliminar-los de l'expressió (5.5.2.2) i observar si els nous valors E_L modelitzen millor les dades experimentals.
- Tal com s'ha comentat anteriorment, l'aportació de cada àtom (5.5.2.2) és igual a l'aportació del lligand a l'esfera de coordinació. Tanmateix, l'àtom no solament està enllaçat al centre metàl·lic sinó als altres àtoms que té enllaçats. Per exemple, per al cas del nitrat, l'àtom d'oxigen no solament dóna densitat electrònica al centre metàl·lic sinó també al nitrogen que té enllaçat tal com es pot comprovar en la Figura 5.5.2.4. Així doncs, una segona possible millora consistiria en aplicar l'expressió (5.5.2.2) per només els elements a_{mn} que aportin densitat electrònica al centre metàl·lic.

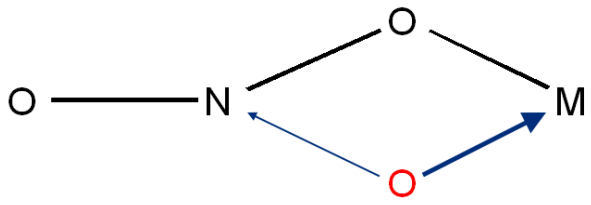


Figura 5.5.2.4. Representació esquemàtica de la O-donació del lligand nitrat tant al centre metàl·lic com al nitrogen.

6. Conclusions

(A continuació es presenten les conclusions del Treball de Fi de Grau en anglès)

According to the objectives, this project has aimed in first place to the study the reaction of hydrogen and uranyl peroxide formation. Moreover, the second objective was related to develop a physical base to the experimental model formulated by the Prof. Serezhkin which predicts the stability of the uranium coordination complexes. Hence, so as to present the results in a systematic way, it has been proposed to expose the conclusions following the same scheme as the objectives section.

First of all, it has been proved that the calculation methodology chosen by ADF 2016 was good enough because of the close similarity between the optimized geometries and the ones obtained from X ray data. Furthermore, the excited state study for the reactant has indicated that irradiating the $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ may lead to an ionisation reaction. Indeed, this reaction is very important as it would generate a coordination vacant which is necessary in order to form the product.
According to the results obtained in Table 5.4.4, the reaction is endothermic. Actually, this fact is coherent as it is a photochemical reaction and therefore without photons the reaction would not take place. In addition, the correction applied so as to diminish the effect of the ideal gas approximation did not enhance the final results. It must be said that the mechanism proposed does not exactly represent the experimental data. For instance, the energy of the Intermediate 2 is too low on energy which would imply that the reaction would not lead to products.

Secondly, it has been observed that the results of the Prof. Serezhkin model could be reproduced using DFT calculations as it has been proved in 5.5.1 section. Therefore, a new physical base for the Prof. Serezhkin experimental model was developed so as to reproduce the E_L values used by the empirical model. In order to compute the electronic donation of each ligand (E_L), we used a population method called Mayer. As it is showed in the 5.5.2 section, the values obtained employing this population method proved to be successful.

7. Bibliografia

(1) MCGraw-Hill Education. *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 11th ed.
(2) Endrizzi, F.; Rao, L. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (44), 14499–14506.
(3) Priest, C.; Tian, Z.; Jiang, D. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (24), 9812–9819.
(4) International Electrical Agency. Nuclear Power Today | Nuclear Energy - World Nuclear Association http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx (accessed Jun 5, 2017).
(5) Tsantis, S. T.; Zagoraiou, E.; Savvidou, A.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Szyrwiel, L.; Hołyńska, M.; Perlepes, S. P. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (22), 9307–9319.
(6) Anderson, N. H.; Xie, J.; Ray, D.; Zeller, M.; Gagliardi, L.; Bart, S. C. *Nat. Chem.* **2017**, No. April, 2–7.
(7) Prlj, A.; Rotzinger, F. P. *J. Coord. Chem.* **2015**, *8972* (January 2016), 3328–3339.
(8) Johnson, T. J.; Sweet, L. E.; Meier, D. E.; Mausolf, E. J.; Kim, E.; Weck, P. F.; Buck, E. C.; McNamara, B. K. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (39), 9996–10006.
(9) Fukushima vive el peor accidente nuclear desde Chernóbil http://internacional.elpais.com/internacional/2011/03/12/actualidad/1299884402_850215.html (accessed Jun 7, 2017).
(10) Motyka Jakub. Japón da la alarma en Fukushima: aparece un agujero de dos metros http://computerhoy.com/noticias/life/japon-da-alarma-fukushima-aparece-agujero-dos-metros-58094 (accessed Jun 7, 2017).
(11) Burns, P. C.; Kubatko, K. A.; Sigmon, G.; Fryer, B. J.; Gagnon, J. E.; Antonio, M. R.; Soderholm, L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (14), 2135–2139.
(12) Qiu, J.; Burns, P. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (2), 1097–1120.
(13) Vlaisavljevich, B.; Gagliardi, L.; Burns, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (41), 14503–14508.
(14) Miró, P.; Vlaisavljevich, B.; Gil, A.; Burns, P. C.; Nyman, M.; Bo, C. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (25), 8571–8578.
(15) McGrail, B. T.; Pianowski, L. S.; Burns, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (13), 4797–4800.
(16) Thangavelu, S. G.; Cahill, C. L. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (9), 4208–4221.
(17) Ishizuka, T.; Watanabe, A.; Kotani, H.; Hong, D.; Satonaka, K.; Wada, T.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Ohara, K.; Yamaguchi, K.; Kato, S.; Fukuzumi, S.; Kojima, T. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (3), 1154–1164.
(18) Akademiia nauk SSSR.; Академия наук СССР. Koordinatsionnaya Khimiya .; Nauka.
(19) Akademiia nauk SSSR.; Академия наук СССР. Zhurnal obshchei khimii ; Izd-vo “Nauka.”
(20) Serezhkin, V. N.; Medrish, I. V.; Serezhkina, L. B. *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, *34* (2), 146–155.
(21) Miró, P.; Bo, C. **2012**, *51 (6), 3840.*
(22) Gil, A.; Karhánek, D.; Miró, P.; Antonio, M. R.; Nyman, M.; Bo, C. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (27), 8340–8346.

(23) Tiferet, E.; Gil, A.; Bo, C.; Shvareva, T. Y.; Nyman, M.; Navrotsky, A. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (13), 3646–3651.
(24) Serezhkin, V. N. **2007**.
(25) Serezhkin, V. N.; Serezhkina, L. B.; Pushkin, D. V.; Kravchenko, E. A.; Buslaev, Y. A. *Dokl. Chem.* **2001**, *379* (4–6), 212–215.
(26) Àlvarez,M.; M.; Graaf, C.; López, N.; Maseras, F.; Poblet,M, J.; Bo, C.; J. Chem. Inf. Model. **2015**, 55, 95 – 103.
(27) Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T.; J. Comput. Chem. **2001,** 22, 931
(28) 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,
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, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
(29) (a) Merkys, A.; Vaitkus, A.; Butkus, J.; Okulič-Kazarinas, M.; Kairys, V.; Gražulis, S.; "COD::CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language". J.Appl.Cryst, **2016**, 49. (b) Gražulis, S.; Merkys, A.; Vaitkus, A.; Okulič-Kazarinas, M.; "Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures". J.Appl.Cryst. **2015,** 48, 85-91. (c) Grazulis, S.; Chateigner, D.; Downs, R. T.; Yokochi, A. T.; Quiros, M.; Lutterotti, L.; Manakova, E.; Butkus, J.; Moeck, P.; Le Bail, A.; "Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures". J. Appl. Cryst. **2009**, 42, 726-729. (d) Downs, R. T; Hall-Wallace, M; "The American Mineralogist Crystal Structure Database". Am. Mineral. **2003**. 88, 247-250.
(30) Workman, J. *The Handbook of Organic Compounds*, 93rd ed.; 2013.

Fe d'errates

Es fa constar que en el Document del Treball de Fi de Grau titulat "Propietats electròniques i reactivitat dels compostos d'uranil" amb data el 16 de juny del 2017, s'han advertit els següents errors:

1. Pàgina 10. En el punt referent a "Radi R_{SD} representa l'àtom enllaçat" i hauria de ser "Radi R_{SD} representa l'àtom no enllaçat".

2. Pàgina 10. En el punt referent a "L'esfera de radi A(r_s) representa l'àtom no enllaçat" hauria de ser "L'esfera de radi A(r_s) representa l'àtom enllaçat".

3. Pàgina 10. En el paràgraf després de la Figura 3.1.6, la frase "la intersecció de les esferes de radi A(r_s)" hauria de ser "la intersecció de les esferes de radi R_{SD}".

4. Pàgina 18. En el primer paràgraf del punt 5.2, la frase "LUMO-2, LUMO-1, LUMO, HOMO, HOMO+1 i HOMO+2" hauria de ser "HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 LUMO+2".

5. Pàgina 19. La Figura 5.2.1 manquen els signes negatius "-" als valors en eV de l'eix de l'energia.

6. Pàgina 26. L'equació (5.4.3), el canvi d'unitats és incorrecte "$(0.9819 \cdot \frac{10^3 g}{mL})$", hauria de ser "$(0.9819 \cdot \frac{10^3\, mL}{L})$".

7. Pàgina 37. La Taula 5.5.2.3, la frase "el model empíric (N_e^1) i mitjançant els valors obtinguts a partir de Mayer ($N_e^{'}$)" hauria de ser "el model empíric (N_e) i mitjançant els valors obtinguts a partir de Mayer (N_e^1)."

8. Pàgina 38. La Taula 5.5.2.4, la frase "el model empíric (N_e) i mitjançant els valors obtinguts a partir de Mayer ($N_e^{'}$)" hauria de ser "el model empíric (N_e) i mitjançant els valors obtinguts a partir de Mayer (N_e^2)."

9. Pàgina 43. La referència bibliogràfica número (28) específica "revision A.02" i hauria de ser "revision D.01".