

# Universidad Nacional Autónoma de México

Capítulo Metodología

## Metodología

Braulio Joel Rojas Mayoral

Junio de 2013

### 1. Cálculos cuánticos en fase gaseosa

Los problemas que surgen, cuando la hidratación de  $\text{Ln}^{3+}$  es abordada computacionalmente, son debidos al gran número de electrones involucrados, a la importancia de los efectos relativistas y a la capa f abierta de los lantánidos. La mayoría de las investigaciones teóricas a nivel cuántico referentes a este tema usan Pseudopotenciales (PP) y teoría del funcional de la densidad, de esta manera resuelven los dos primeros problemas y si la capa f es agregada al pseudopotencial, también el tercer problema es resuelto (Ciupka *et al.*, 2010). Las distancias  $\text{Ln}^{3+}$ -O teóricas son mayores a las experimentales cuando los cálculos son hechos utilizando PP y DFT como se muestra en los artículos de Kuta & Clark (2010) y los trabajos citados por D'Angelo & Spezia (2012). Como ya se dijo, una probable explicación a las distancias teóricas largas, dada por Kuta & Clark (2010), es la ausencia de los efectos de bulto al solo considerar explícitamente las aguas de la primera capa de hidratación, esta explicación es sustentada en el hecho de una contracción en las distancias promedios al agregar las moléculas de agua de la segunda capa. Los cálculos DFT son lo suficientemente “baratos” como para permitir los cálculos de la hidratación incluyendo moléculas de la segunda esfera de hidratación. Sin embargo, este procedimiento tiene la desventaja de presentar múltiples mínimos. En el presente trabajo se toman en cuenta los efectos de las esferas de hidratación mayores usando un modelo de medio continuo polarizable. Lo anterior se combinó con pseudopotenciales escalares relativistas con la capa 4f en el carozo junto con DFT y métodos de teoría de perturbación, para tomar en cuenta los efectos de correlación. A continuación se explica en que consisten los cálculos cuánticos, en particular el método Hartree-Fock. Después una explicación de los métodos para considerar los efectos de correlación es dada, los métodos perturbativos de muchos cuerpos son los más relevantes para este trabajo. En seguida, la propuesta de Tomasi *et al.* (2005) para un medio polarizable continuo (D-PCM) es brevemente revisada. Finalmente, el capítulo termina con el tema de algoritmos genéticos, herramienta usada para obtener las configuraciones optimizadas.

## 1.1. Método Hartree-Fock

Es comúnmente aceptado que la mecánica cuántica necesita ser aplicada a la química empírica precisa de los átomos, moléculas y sólidos. Entonces, si la mecánica cuántica es utilizada, la ecuación central que se debe resolver es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H}|\Psi\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle \quad (1)$$

donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano que define al sistema y el estado del sistema es descrito por la función de onda  $|\Psi\rangle$ . Si el hamiltoniano  $\hat{H}$  no depende explícitamente del tiempo, la función de onda será

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle \cdot e^{-iEt} \quad (2)$$

y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para estados estacionarios con energía total  $E$  y descritos por la función de onda toma la siguiente forma

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (3)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) permite una separación aproximada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3) en una parte nuclear y una parte electrónica, la cual trata a los electrones en el campo del núcleo, y a éste en una posición fija, esta aproximación corresponde a la ecuación para la mayoría de los métodos de estructura electrónica en química cuántica. Solo la aproximación BO permite a los químicos escribir las fórmulas estructurales con símbolos químicos de los átomos denotando la posición de los núcleos como los orbitales internos o de carozo, así como los puntos como los electrones de valencia. Sin embargo mayores aproximaciones son necesarias para llegar a tan simple representación esquemática de átomos, moléculas y sólidos con base en consideraciones químico cuánticas.

En cálculos de química cuántica se considera un hamiltoniano general  $\hat{H}$  para los  $n$  electrones y los  $N$  núcleos, en ausencia de campos externos, esto es

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}(i) + \sum_{i<j}^n \hat{g}(i,j) + \sum_{\lambda<\mu}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{r_{\lambda\mu}}. \quad (4)$$

Los índices  $i$  y  $j$  denotan electrones, mientras  $\lambda$  y  $\mu$  son de los núcleos.  $Z_\lambda$  es la carga del núcleo  $\lambda$ -ésimo. Los operadores de una y dos partículas,  $\hat{h}$  y  $\hat{g}$ , pueden ser de una forma relativista, cuasirelativista o no relativista.

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3) aún bajo la suposición de la aproximación BO, es solo realizable para sistemas de un electrón. Una gran parte de la química cuántica trabaja en el desarrollo de métodos para la aproximación, aunque suficientemente precisa de la

ecuación (3). Las dos principales estrategias desarrolladas durante al menos las últimas nueve décadas son la teoría basada en funciones de onda (WFT) y teoría del funcional de la densidad (DFT).

La descripción Hartree-Fock es el método central de la teoría *ab initio* WFT. La función de onda de muchos electrones más simple es utilizada, en la cual los electrones obedecen el principio de antisimetría de Pauli y la indistinguibilidad como partículas elementales. El determinante de Slater para un sistema de  $n$  electrones (de capa cerrada) es una combinación lineal antisimetrizada del producto de  $n$  funciones de un electrón, esto es, espín-orbital ortonormal  $|\varphi\rangle$

$$|\Phi_{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det ||\varphi_1(1)\rangle|\varphi_2(2)\rangle \cdots |\varphi_n(n)\rangle|. \quad (5)$$

La esencia del método Hartree es imaginar que un electrón dado se mueve en el campo producido por una mancha de electrones más que en el campo instantáneo de los electrones. En otras palabras, la posiciones momentánea de los electrones es remplazada por la posición promedio, cuando la fuerza ejercida sobre el electrón dado es calculada. El campo de fuerzas obtenido es, por supuesto, el mismo que se obtendría de una distribución de fuerza electrostática cuya densidad en cualquier región es proporcional a la fracción total del tiempo de las cargas responsables en esa región particular. La gran ventaja del método de Hartree es que reduce el problema de  $n$  cuerpos a  $n$  problemas de un cuerpo, ya que el proceso de promediar hace que la fuerza en una carga sea independiente de la posición de las otras cargas. Es claro que, en consecuencia, es inadecuadamente tomado el hecho que dos electrones están raramente juntos debido a la gran fuerza de repulsión entre ellos.

La función de onda HF no resuelve la ecuación de Schrödinger (3); sin embargo, mapea aproximadamente el problema insoluble de muchos electrones a los problemas de un electrón en una distribución de carga efectiva, esto es, la ecuación (canónica) de Fock para espín-orbital  $|\varphi\rangle$  y sus energías orbitales  $\varepsilon$

$$\hat{F}|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle. \quad (6)$$

Aquí,  $\hat{F}$  denota al operador de Fock, el hamiltoniano de un electrón efectivo tomando en cuenta las interacciones (promedio) de un electrón espín-orbital  $|\varphi\rangle$  con el núcleo y todos los otros electrones en el sistema. Ya que el operador de Fock  $\hat{F}$  depende de su eigenfunción  $|\varphi\rangle$ , la ecuación de Fock (6) tiene que ser resuelta iterativamente mediante un procedimiento de campo autoconsistente (SCF). La ecuación de Fock y la función de onda aproximada (normalizada), la ecuación (5) son calculadas para el hamiltoniano exacto (3) y aplicando el principio variacional de Ritz-Raykeigh se obtiene

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle \geq E_0, \quad (7)$$

con  $E_0$  siendo la energía exacta del estado base.

La variación de la energía se hace respecto al cambio de los orbitales  $|\varphi\rangle$ , bajo la restricción de formar una base ortonormal. La mayoría de los cálculos aplican el formalismo de Roothaan y Hall, donde los

orbitales  $|\varphi\rangle$  son expandidos como una combinación lineal de funciones bases de una partícula  $|\chi\rangle$

$$|\varphi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\chi_j\rangle, \quad (8)$$

por ejemplo, de funciones Gaussianas. La calidad de este conjunto base de funciones decide que tan cerca se puede llegar de la mejor solución HF, esto es, el límite HF puede ser alcanzado cuando se usa una base completa de una partícula.

La diferencia entre la energía límite HF  $E_{HF}$  y la energía exacta  $E$  en la ecuación (3) es llamada la energía de correlación y es debida a la respuesta momentánea de los electrones y su interacción mutua, la cual solo es tratada en promedio en el formalismo HF. Usualmente es impracticable el uso de una base de una o varias partículas, así que una de las principales tareas de la química cuántica computacional es la selección de hamiltonianos accesibles y la combinación óptima de bases de una y varias partículas. Así, la elección de hamiltonianos impone algunas limitaciones prácticas debido al esfuerzo computacional requerido.

No siempre un hamiltoniano teóricamente mejor fundamentado permitirá los cálculos prácticos para la descripción de los resultados experimentales. Típicamente un apropiado compromiso con un hamiltoniano menos riguroso y la posibilidad de usar bases más extendidas de uno y varios electrones da una mejor representación.

## 1.2. Pseudopotenciales

Los conceptos de valencia y electrones de carozo son familiares para todo químico y fundamental, por ejemplo, para el ordenamiento de los elementos en la tabla periódica. Para muchas consideraciones cualitativas la química de un elemento es solo determinada por sus electrones de valencia, los cuales participan activamente en los enlaces químicos. En esta descripción los electrones de carozo permanecen esencialmente sin participación y a lo más juegan un rol indirecto, por ejemplo, proporcionando junto con el núcleo un potencial efectivo modificado para los electrones de valencia dentro de un grupo de la tabla periódica. Las modificaciones en los potencial efectivo no solo llevan a diferencias cuantitativas para los átomos, por ejemplo, en los potenciales de ionización, afinidad electrónica y energías de excitación, sino también para moléculas, por ejemplo, las fuerzas en los enlaces químicos formados por estos átomos, y así afectando su comportamiento químico (Dolg & Cao, 2012).

El método de potenciales efectivos de carozo (ECPs, por sus siglas en inglés) hace uso de estas ideas en los cálculos teóricos de la estructura electrónica a primeros principios. Las principales finalidades son una considerable reducción del esfuerzo computacional evitando el costoso tratamiento explícito de los carozos atómicos en los cálculos y al mismo tiempo un tratamiento implícito de la mayoría de los efectos relativistas para el sistema de electrones de valencia. La eliminación de los carozos atómicos de los cálculos permite tratar todos los elementos de un grupo de la tabla periódica de igual manera. Ya que el mismo

número de electrones de valencia deben de ser tratados para todos los elementos de una columna de la tabla periódica, se espera que el mismo esfuerzo computacional y una precisión similar sea lograda, es decir, la variación en la calidad de los resultados causada por la gran diferencia en el tamaño de los sistemas es evitada. Claramente, tal expectación descansa en la suposición discutible de que el formalismo de los ECPs trabaja igualmente bien para todos los elementos de un grupo de la tabla periódica.

Los efectos relativistas para los elementos pesados no pueden ser ignorados ya que provocan cambios cuantitativos e incluso a veces cualitativa a la precisión de la investigación. Estas contribuciones relativistas requieren un esfuerzo computacional adicional a en cálculos de todos los electrones (AE, por sus siglas en inglés). Dentro de la descripción ECP ellas son usualmente incluidas por medio de una simple parametrización del hamiltoniano modelo solo de valencia elegido con respecto a datos de referencia relativistas de AE. La descripción ECP escalar relativista puede hacer uso de toda la maquinaria sin cambio de la química cuántica no-relativista cuando los efectos espín-órbita pueden ser ignorados, sin embargo logrando resultados comparables a aquellos cálculos de mayor costo, escalar relativista de AE. Los efectos SO pueden ser tomados en cuenta en una descripción ECP usando varias estrategias, por ejemplo, un tratamiento perturbativo subsecuentes a los cálculos escalares relativistas, esto es, como el último paso del cálculo, o para su rigurosa inclusión variacional desde el comienzo de los cálculos. Que los ECPs se vuelven un caballo de batalla de la química cuántica relativista no es sorprendente, esto se debe que los resultados obtenidos en la mayoría de las investigaciones de problemas químicos por los modernos esquemas ECP son tan precisos como aquellos obtenidos de los más costosos, y también aproximados cálculos relativistas AE, por lo que producen más resultados que ningún otro método relativista.

Los potenciales modelos intentan construir potenciales efectivos analíticos modelando directamente el potencial HF no local original para los electrones en orbitales de valencia los cuales tienen la estructura nodal completa de los orbitales de valencia AE. Esto se logra haciendo uso de la ecuación de Huzinaga-Cantu y será referida como una descripción de potenciales modelos HF (MP). Hay otro método para la descripción de Pseudopotenciales que modelan el potencial no local HF usando orbitales de pseudovalencia, esto es, orbitales que después de una transformación aun den las energías orbitales correctas, pero tienen una estructura nodal radial simplificada. Este método se basa en la ecuación de Phillips-Kleinman y será referido como la descripción de pseudopotenciales modelos HF (PP).

Algunas aproximaciones deben de ser hechas para lograr un esquema práctico computacionalmente de los cálculos de Orbitales de Valencia. Primero se deben de separar los sistemas en electrones de valencia y los de carozo. Segundo, se debe suponer que los carozos atómicos están inertes y se mantienen sin cambio cuando van de un sistema a otro. Tercero, para eliminar los electrones de carozo y posiblemente también los orbitales internos de los cálculos se debe reemplazar su contribución en un hamiltoniano de AE a los

electrones de valencia por un potencial efectivo de carozo modelando el potencial HF no local real. Y cuarto, los método ECP casi siempre asumen que los carozos atómicos no interaccionan con los carozos de otros átomos excepto por su repulsión coulombiana.

## Base de Yang & Dolg (2005)

Orbital de cristal (sinónimo banda orbital), es la función de un electrón extendida a través de un cristal. Típicamente una combinación lineal de orbitales de Bloch:

$$\Psi_j = \sum_{\mu} a_{j\mu} \phi_{\mu}.$$

Los orbitales de Bloch incorporan la simetría de translación aplicando condiciones a la frontera

$$\phi_{\mu}(\vec{r}) = \sum_n \exp ikr \chi_{\mu}(\vec{r})$$

donde  $\chi_{\mu}(\vec{r})$  es el n-ésimo orbital atómico definido el vector de translación  $\vec{r}$ . Los diferentes valores adoptados por el vector de onda  $\vec{k}$  determinan la simetría y las propiedades nodales del orbital de cristal.

Gracias a los recientes logros en la descripción y predicción las propiedades de bulto de los materiales, los cálculos de las estructuras electrónicas se han vuelto más importantes tanto en química como en física de materia condensada para diseñar y preparar materiales con propiedades controladas. El acceso a códigos complicados y poder de cómputo ha hecho posible experimentos computacionales *ab initio*. Estos cálculos de primeros principios fueron hechos comúnmente usando bases de ondas planas junto con Pseudopotenciales y teoría del funcional de la densidad en física del estado sólido. Los métodos de Orbitales de Cristales ganó atención en el cálculo de sólidos desde la implementación de la combinación lineal de orbitales atómicos Hartree-Fock (LCAO) en el programa CRYSTAL para el tratamiento de sistemas periódicos. Los métodos de ECP han sido aplicados a los lantánidos principalmente para eliminar la capa abierta 4f y los principales problemas relacionados a esta. Sin embargo, los conjuntos de valencia generados para pseudopotenciales consistentes con la energía de los lantánidos para aplicaciones moleculares no pueden ser transferidos directamente a componentes periódicos sin modificación. La razón es que, frecuentemente, los conjunto de bases atómicas con funciones difusas dan como resultado un traslape entre funciones de Bloch que construyen los orbitales de cristal y así no solo dan como resultado un desperdicio de recursos computacionales sino que además pueden causar problemas con dependencia cuasilineal debido a las limitaciones numéricas.

Yang & Dolg (2005) optimizaron un conjunto de bases Gaussianas a la energía HF para toda la serie de los iones de lantánidos trivalentes (desde lantano hasta lutecio), además las derivaron y adaptaron para cálculos de Orbitales de Cristal usando los pseudopotenciales de Stuttgart-Koel de consistencia energética.

### 1.3. Métodos Post Hartree-Fock

Los cálculos confiables de las energías electrónicas de moléculas requieren un tratamiento preciso de los efectos de muchas partículas (correlación electrónica). El día de hoy, los químicos tienen una amplia diversidad de técnicas con diferentes costos y precisiones a su disposición, la cual no solo es usada para los cálculos de las energías absolutas sino también relativas y otras propiedades de las moléculas (Grimme, 2003).

En el presente trabajo, la energía de correlación fue tratada con tres diferentes métodos: teoría de perturbación de varios cuerpos de Møller-Plesset (MP2), el método empírico original de los componentes de espín escalados (SCS) y la teoría del funcional de la densidad; los cuales son brevemente explicados a continuación.

#### 1.3.1. MP2

Antes del uso masivo de la teoría del funcional de la densidad, en los años ochentas y noventas del siglo pasado, la teoría de perturbación de segundo orden de Møller-Plesset (MP2) era el único método de estructura electrónica practicable para sistemas grandes, de muchas partículas, que incluyera los efectos de correlación electrónica en una manera razonable (Grimme *et al.*, 2012).

MP2 es un método basado en la teoría de perturbación, su finalidad es dar un tratamiento a sistemas de  $n$  electrones en el cual la solución Hartree-Fock aparece como la aproximación de orden cero. Esto se muestra desarrollando la corrección a primer orden y observando que para la energía y la densidad de carga es cero. La expresión para la corrección a segundo orden para la energía se simplifica de gran manera gracias a las propiedades especiales de la solución de orden cero (Møller & Plesset, 1934). La corrección a segundo orden de la energía es

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=j+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{|\langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle - \langle ab|r_{12}^{-1}|ji\rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}. \quad (9)$$

La energía de correlación puede ser rigurosamente separada en dos contribuciones de pares de electrones con el mismo espín (ss) y con espín opuesto (op), los cuales son tratados de la misma manera en el método tradicional MP y agregan una energía de correlación total

$$E_c = E_c^{ss} + E_c^{op} = E_0^{(2)}, \quad (10)$$

donde

$$E_c^{ss} = \frac{1}{2} \sum_{ij} e_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{\bar{i}\bar{j}} e_{\bar{i}\bar{j}}, \quad (11)$$

$$E_c^{os} = \sum_{i\bar{j}} e_{i\bar{j}}. \quad (12)$$

Aquí los electrones con espín  $\beta$  son identificados con una barra sobre el índice. Los valores  $e_{ij}$  son definidos como

$$e_{ij} = \sum_{ab} (T_{ij}^{ab} - T_{ij}^{ba})(ia|jb) \quad (13)$$

y de una manera equivalente se definen  $e_{i\bar{j}}$  y  $e_{i\bar{j}}$ . En el sistema de trabajo de la teoría de perturbaciones Møller-Plesset  $T$ , en la ecuación (13), es la amplitud de la función de onda corregida a primer orden, donde  $\epsilon$  representa la energía del orbital canónico  $HF$

$$T_{ij}^{ab} = \frac{(ia|jb)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (14)$$

donde tanto en (13) como en (14) se usó la notación de Mulliken

$$(ia|jb) = \langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle. \quad (15)$$

Entonces, utilizando (13) y sus equivalentes para  $e_{i\bar{j}}$  y  $e_{i\bar{j}}$  en (10) y se sustituye (13) y (14) se recupera la ecuación (9).

El método MP2 es considerado ser menos preciso comparado con los mejores métodos de funcionales de la densidad, por ejemplo B3LYP (Grimme, 2003) y además no ser tan robusto cuando es aplicado a problemas complicados de correlación que ocurren en estados de transición o en componentes que contengan metales. Además, se ha encontrado que la convergencia de las series Møller-Plesset depende en gran medida en el conjunto bases de un electrón y, en algunos casos, al agregar funciones bases difusas, las series se comportan de manera divergente, aun para sistemas dominados por su configuración *simple* (Olsen *et al.*, 1996), se sabe que los problemas de convergencia en las series Møller-Plesset aparecen en conjuntos de bases extendidas. Con la intención de incrementar la precisión del método MP2 en los casos problemáticos y mantener sus propiedades más atractivas Grimme (2003) implementó una parametrización en las contribuciones del espín, el método SCS-MP2.

### 1.3.2. SCS-MP2

El método de los componentes escalados del espín (SCS, por sus siglas en inglés) conserva las características deseables del tradicional MP2 (consistencia de tamaño, invariante ante rotaciones orbitales, simplicidad computacional) para tratar la correlación electrónica, mientras mejora su precisión general a un nivel en el que es competitivo a los DFT contemporáneos. Los métodos SCS se establecieron como métodos robustos de estructura electrónica en química cuántica desde su desarrollo hace más de diez años. Por ejemplo, SCS-MP2 es rutinariamente usado para problemas de los estados bases cuando se sabe que los métodos DFT fallan.



### 1.3.3. DFT

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) proporcionó una base para el desarrollo de estrategias computacionales para obtener información acerca de las energías, las estructuras y las propiedades de las moléculas a un costo computacional mucho menor que las técnicas de función de onda (WFT) (Geerlings *et al.*, 2003). La forma funcional necesaria para describir el intercambio y correlación no puede ser derivada de primeros principios, por lo que DFT no es un método *ab initio* puro, sin embargo, puede lograr la precisión de estos métodos y puede ser usado en sistemas mucho más grandes (Berendsen, 2007).

Los métodos DFT están basados en los famosos teoremas de Hohenberg & Khon (1964) y la idea básica es que la densidad de carga electrónica,  $\rho(\vec{r})$ , en cada punto  $\vec{r}$  determina el estado base exacto de la función de onda y la energía de un sistema de electrones.

Los funcionales actualmente usados no tiene una corrección a la auto interacción, debido a esto, los funcionales usualmente disponibles dan curvas  $U(R)$  muy incorrectas a grandes distancias internucleares para iones radicales simétricos y sobrestiman la interacción intermolecular en algunos complejos de transferencia de carga (Levine, 2001). Si se conoce la densidad electrónica del estado fundamentas  $\rho_0(\vec{r})$ , el teorema de Hohenberg-Kohn dice que es posible calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de  $\rho_0$  sin necesidad de obtener la función de onda molecular. El teorema de Hohenberg-Khon no dice cómo calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ , ni tampoco cómo obtener  $\rho_0$  sin obtener primeramente la función de onda. Khon y Sham idearon un método práctico para obtener  $\rho_0$  y para obtener  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ . Este método es capaz, en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Khon-Sham contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación da lugar a resultados aproximados.

El teorema variacional de Hohenberg-Kohn dice que se puede obtener la energía del estado fundamental variando  $\rho_0$  de forma que minimice el funcional  $E(\rho)$ . La falta de un procedimiento sistemático para mejorar  $E_{ci}$  y, por lo tanto, para mejorar las propiedades moleculares calculadas, es el principal inconveniente del método.

## 2. Medio Polarizable Continuo

La física de la interacción electrostática soluto-solvente es simple. La distribución de carga  $\rho_M$  del soluto, dentro de la cavidad, polariza el dieléctrico continuo, el cual a su vez polariza la distribución de carga del soluto. Esta definición de la interacción corresponde a un proceso autoconsistente, el cual es numéricamente resuelto siguiendo un proceso iterativo. Es importante remarcar que el correspondiente potencial de interacción es el que se pondrá en el hamiltoniano modelo 3 (Tomasi *et al.*, 2005).

La evolución del método de superficie de carga aparente (ASC, por sus siglas en inglés) del PCM más

viejo al presente no es solo un simple código, sino un conjunto de códigos, todos basados en la misma filosofía y compartiendo muchas características, algunos especializados para propósitos específicos, otros de uso general, pero con diferencias que no merecen mención (Tomasi *et al.*, 2005).

La versión original de PCM fue publicada en 1981, después de algunos años de elaboración, fue implementada en varios paquetes de mecánica cuántica computacional. Más recientemente, PCM fue renombrados D-PCM (D se refiere a dieléctrico) para distinguirlo de las dos siguientes reformulaciones (CPCM y IEFPCM). Este acrónimo no es completamente correcto como tampoco lo son las otras reformulaciones que se refieren a medios dieléctricos.

El DPCM, como todos los miembros de la familia PCM, permite describir un número ilimitado de solutos, cada uno equipado con su propia cavidad y su ASC, interactuando a través del dieléctrico. En esta forma, DPCM permite una extensión del modelo básico para el fenómeno asociación-disociación, molecular clustering, etc., y esto puede considerar un cambio continuo de una cavidad a dos cavidades o más cavidades durante la asociación.

El procedimiento predeterminado calcula los efectos del solvente en la densidad SCF y entonces aplica teoría de perturbación MP2, mientras los cálculos de la interacción externa los efectos del solvente autoconsistentemente con respecto a la densidad MP2.

Normalmente se hace referencia al campo de reacción del solvente para el potencial de interacción obtenidos con modelos continuos (y también para modelos que usan moléculas de solvente explícitas). Esta etiqueta tiene una razón histórica, la cual está relacionada con el artículo de Onsager en el cual el soluto fue reducido a un dipolo puntual polarizable y la interacción electrostática entre el medio polarizable y el dipolo fue expresada en términos de un campo electrostático, teniendo origen en la polarización del dieléctrico. Actualmente conviene hablar en términos de potencial de reacción del solvente, pues un potencial es el término que se introduce en el hamiltoniano.

En 1920, Max Born, publicó un trabajo sobre la energía de libre de solvatación de un ion,  $\Delta G_S^{ion}$ . Él presentó la idea de aproximar al solvente alrededor de un ion como un continuo dieléctrico. Definiendo una frontera esférica entre el ion y el continuo mediante un radio efectivo del ion,  $R^{ion}$ , él obtuvo el resultado simple

$$\Delta G_S^{ion} = -\frac{\epsilon_S - 1}{\epsilon_S} \frac{Q^{ion^2}}{2R^{ion}}.$$

Aquí, se usa la convención de referirse al solvente por un subíndice y al soluto por un superíndice; entonces  $\epsilon_S$  es la constante dieléctrica del solvente y  $Q^{ion}$  es la carga total del ion. Born, seguramente, estaba consiente de que esta es una aproximación cruda, pero su fórmula da un entendimiento cualitativo de los valores de las energías de solvatación observados experimentalmente. Después la idea fue tomada por Kirkwood y Onsager, quienes extendieron la descripción de la solvatación por un medio continuo

dieléctrico tomando en cuenta los momentos dipolares eléctrico. Kirkwood derivó la fórmula general:

$$\Delta G_S^{ion} = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\infty} f_l(\epsilon_l) \frac{M_l^{X^2}}{R^{X^{2l-1}}}$$

con

$$f_l(\epsilon_S) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + x_l}$$

y

$$x_l = \frac{l-1}{l}.$$

Siendo el primer término el de la fórmula de Born y el segundo el modelo de Onsager de la energía de solvatación de una molécula dipolar

$$\Delta G_S^X = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_S - 1}{\epsilon_S + \frac{1}{2}} \frac{\mu^{X^2}}{R^{X^3}}.$$

De acuerdo con la electrostática básica, la polarización de un dieléctrico continuo homogéneo puede ser descrito por la densidad de polarización de volumen  $\vec{P}(\vec{r})$  o por la densidad de carga de polarización superficial  $\sigma(\vec{r})$ . Considerando el dieléctrico continuo alrededor de un soluto infinitamente extendido, la densidad de carga de polarización,  $\sigma$ , en la superficie externa puede ser ignorada. Como resultado, solo la densidad de carga de polarización,  $\sigma$ , en la interfase entre las moléculas del soluto y el medio dieléctrico es relevante para la interacción soluto-dieléctrico. Así, no se requiere un corte y los errores del cálculo solo dependen del tamaño de los pequeños segmentos de superficie que construyen la cavidad.

Después de asignar radios, la unión de las correspondientes esferas centradas en los átomos es considerada como el interior de la molécula. Tal región tienen forma de grietas y cúspides, las cuales son fatales para la descripción de un dieléctrico continuo, ya que el campo eléctrico enfrente de una cúspide dieléctrica se vuelve infinito y las condiciones a la frontera ya no se pueden resolver.

### 3. Algoritmos genéticos

La construcción de computadoras más rápidas y económicas durante las últimas décadas ha permitido que técnicas novedosas, las cuales demandan mucho de las computadoras, se vuelvan una alternativa realizable. Una de las áreas más prometedoras para llevar a cabo un rápido crecimiento es la computación evolutiva, particularmente los llamados algoritmos genéticos (AG) (Kuri, 1999).

Un AG es un procedimiento computacional el cual intenta caracterizar lo esencial de un sistema simulando parcialmente el proceso de selección natural, con la intención de resolver problemas de optimización. La caracterización de un sistema depende en gran medida del modelo adoptado. Mucho del arte de la computación evolutiva en general y en los algoritmos genéticos en particular depende de la habilidad de reflejar en el modelo la naturaleza verdadera del sistema.

Los AG se implementan como una simulación por computadora en la que una población, donde cada individuo es un conjunto de valores que representa un candidato a solución, evoluciona de tal manera que

cada generación contiene individuos con mayor probabilidad de ser la mejor solución. La evolución sucede por generaciones y comúnmente inicia a partir de una población de individuos generados aleatoriamente.

Cada generación es una iteración de AG y en ella se evalúa la aptitud de cada individuo, se selecciona un conjunto y se modifica aplicándole operadores genéticos para formar la población de la siguiente generación. Son tres los mecanismos básicos (operadores genéticos) que normalmente son considerados el origen del poder de los AG: la selección, la reproducción y la mutación <sup>1</sup>.

### 3.1. Selección

En cada generación se selecciona una porción de la población existente para producir la nueva generación. La selección se basa en la aptitud, donde las soluciones más aptas tienen mayor probabilidad de ser seleccionadas.

La mayoría de los métodos de selección son estocásticos de tal manera que una pequeña parte de las soluciones menos aptas también son seleccionadas. Esto ayuda a mantener alta diversidad en la población, evitando convergencias prematuras hacia máximos o mínimos locales (Kuri, 1999).

La selección también puede ser determinista, es decir, los descendientes son seleccionados de alguna forma específica. En el presente trabajo la selección fue determinista y elitista: solo los  $n/4$  individuos más aptos, con un valor en la función de aptitud menor y donde  $n$  es el tamaño inicial de la población, tienen la oportunidad de reproducirse.

### 3.2. Reproducción

Para ir de una generación a otra hay dos estrategias básicas: que cada individuo dé origen a un nuevo individuo o dé origen a más de uno. En el primer caso el tamaño de la población se mantiene constante, mientras que en la segunda opción crece con el tiempo.

Una vez que se hizo la selección de la población se decidió hacer parejas de individuos ordenados según su aptitud con la intención de reproducirlos. Cada pareja genera 2 nuevos individuos. Cada uno de los individuos está formado por un conjunto de genes. Cada gen representa una posición de una molécula de agua, por lo tanto el máximo número de genes que se utilizan en este trabajo es 9, pues se está interesado en investigar la hidratación con 9 moléculas de agua en la primera capa de hidratación y ninguna en la segunda u 8 en la primera y una en la segunda. Dos individuos pudieran ser

$$\left[ \begin{array}{cccccccccc} \vec{r}_{1,1} & \vec{r}_{2,1} & \vec{r}_{3,1} & \vec{r}_{4,1} & \vec{r}_{5,1} & \vec{r}_{6,1} & \vec{r}_{7,1} & \vec{r}_{8,1} & \vec{r}_{9,1} \end{array} \right] \quad (16)$$

---

<sup>1</sup>Para explicación más extensa de AG ver Kuri (1999).

y

$$\begin{bmatrix} \vec{r}_{1,2} & \vec{r}_{2,2} & \vec{r}_{3,2} & \vec{r}_{4,2} & \vec{r}_{5,2} & \vec{r}_{6,2} & \vec{r}_{7,2} & \vec{r}_{8,2} & \vec{r}_{9,2} \end{bmatrix}. \quad (17)$$

La combinación de genes en la reproducción se determina de manera aleatoria, por ejemplo un papá pudiera ser (16) y los genes que hereda al hijo ser los elementos de valor 1 en un vector,  $P$ , generado aleatoriamente, por ejemplo

$$P = [100101100]; \quad (18)$$

y la mamá pudiera ser (17) y sus genes heredados serán los correspondientes a los elemento con valor 1 en un vector  $M$  complemento de  $P$

$$M = [011010011], \quad (19)$$

entonces, un hijo sería

$$\begin{bmatrix} \vec{r}_{1,1} & \vec{r}_{2,2} & \vec{r}_{3,2} & \vec{r}_{4,1} & \vec{r}_{5,2} & \vec{r}_{6,1} & \vec{r}_{7,1} & \vec{r}_{8,2} & \vec{r}_{9,2} \end{bmatrix},$$

y su mellizo sería la combinación de los genes de (17) a los que les corresponden un 1 en los elementos de (18) y los genes de (16) correspondientes a los elementos con valor 1 en (19)

$$\begin{bmatrix} \vec{r}_{1,2} & \vec{r}_{2,1} & \vec{r}_{3,1} & \vec{r}_{4,2} & \vec{r}_{5,1} & \vec{r}_{6,2} & \vec{r}_{7,2} & \vec{r}_{8,1} & \vec{r}_{9,1} \end{bmatrix}.$$

En las estrategias Vasconcelos y Nietzsche (Kuri, 1999) la selección de parejas de progenitores en la reproducción es determinista. En el presente trabajo la selección es elitista: solo los  $n/4$  individuos más aptos, donde  $n = 48$  es el tamaño de la población inicial, tienen la posibilidad de reproducirse, y las parejas de individuos progenitores son hechas de una manera determinista, es decir, la elección de (16) y (17) se hizo dependiendo de la aptitud de cada individuo. Aquí se usó la estrategia Vasconcelos, es decir, el mejor individuo se cruza con el peor de los individuos, el segundo mejor con el segundo peor individuo, etc. Hasta este momento el tamaño de la población es de  $n/2$ .

### 3.3. Mutación

Los individuos de la nueva población son resultado de la recombinación genética. Se espera que los nuevos individuos tengan una mejor aptitud, pero los genes posibles no cambian. Para modificar esto, después del proceso de reproducción se les permite la posibilidad de una pequeña modificación en los genes de cada uno de los  $n/2$  individuos, generando otros  $n/2$  individuos con algunos genes diferentes a los contenidos en los primeros  $n/2$  posibles soluciones existentes después de la reproducción.

En el presente trabajo las mutaciones corresponden a desplazamientos de las moléculas de agua rígidas y deformaciones de las moléculas. Se les permite un desplazamiento hasta de  $0.03464 \text{ \AA}$  en cada una de las direcciones y una deformación de las moléculas debido a desplazamientos de los átomos de hidrógeno

hasta de 0.001732 Å en cada una coordenadas de cada hidrógeno. A todas las moléculas y átomos de hidrógeno se les permite mutar.

### 3.4. Evaluación de la aptitud

Como lo que se quiere encontrar son los genes que puedan proporcionar la estructura más estable, la función de aptitud que se utilizó fue la energía de cada una de las configuraciones obtenidas a partir de cálculos *single point* utilizando el software Gaussian 09. Los cálculos de las energías fueron realizadas utilizando PCM a un nivel MP2.

### 3.5. Validación del AG

Aquí debo de agregar el cómo.

## Referencias

- BERENDSEN, H. J. C. (2007). *Simulating the Physical World: Hierarchical Modeling from Quantum to Fluid Dynamics*. Reino Unido: Cambridge University, primera ed.
- CIUPKA, J., CAO-DOLG, X., WIEBKE, J. & DOLG, M. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13215.
- D'ANGELO, P. & SPEZIA, R. (2012). *Chem. Eur. J.* **18**, 11162.
- DOLG, M. & CAO, X. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 403.
- GEERLINGS, P., F. PROFT, D. & LANGENAEKER, W. (2003). *Chem. Rev.* **103**, 1793.
- GRIMME, S. (2003). *J. Chem. Phys.* **118**, 9095.
- GRIMME, S., GOERIGK, L. & FINK, R. F. (2012). *WIREs Comput Mol Sci* **2**, 886.
- HOHENBERG, P. & KHON, W. (1964). *Phys. Rev. B* **136**, 864.
- KURI, A. (1999). *A comprehensive approach to genetic algorithms in optimization and learning theory and applications*. México: Instituto Politécnico Nacional.
- KUTA, J. & CLARK, A. E. (2010). *Inor. Chem.* **49**, 7808.
- LEVINE, I. N. (2001). *Química Cuántica*. España: Pearson Educación, quinta ed.
- MØLLER, C. & PLESSET, M. S. (1934). *Phys. Rev.* **34**, 618.
- OLSEN, J., CHRISTIANSEN, O., KOCH, H. & JØRGENSEN, P. (1996). *J. Chem. Phys.* **105**, 5082.
- TOMASI, J., MANNUCCI, B. & CAMMI, R. (2005). *Chem. Rev.* **105**, 2999.
- YANG, J. & DOLG, M. (2005). *Theor. Chem. Acc.* **113**, 212.