

Universidad Nacional Autónoma de México

Tesis

Versión 0.0 de la tesis

Braulio Joel Rojas Mayoral

Junio de 2013

Capítulo 1

Introducción

Antecedentes

Pár.:1 ¿Cómo surgió la idea del estudio? En los últimos 50 años, los lantánidos trivalentes han sido una fuente continua de interés y de inspiración para los químicos dentro de los campos de ciencia de materiales (en sólidos magneto-ópticos, cerámicas, etc.), energía nuclear (como productos de fisión en el ciclo de combustión), química médica (como agentes de contraste en MRI) y en química ambiental (como contaminantes traza) (Kuta & Clark, 2010). Recientemente, en las últimas tres décadas la química de lantánidos experimentó un tremendo progreso. El interés químico de los componentes de los lantánidos, complejos y organometálicos, fue buscado en la fuerte activación en la catálisis de la polimerización de las olefinas (Jeske *et al.*, 1985), superconductores a altas temperaturas (Rao & Raveau, 1989), y en nuevos reactivos biomédicos para probar “camino” metabólicos. A pesar del creciente interés químico por los lantánidos, la teoría sufría un rezago respecto al experimento (Cundari & Stevens, 1993), debido a los problemas computacionales, por ejemplo, el gran número de orbitales y electrones, y la importancia de los efectos de correlación y relativistas.

Pár.:2 ¿Por qué trivalentes? Ya que el estado de oxidación más estable termodinámicamente de los lantánidos es 3+ (Bünzli, 2006), el trabajo en este campo es concerniente a tal estado de oxidación. Mientras es generalmente asumido que existen muchas similitudes entre los lantánidos trivalentes, discrepancias entre los datos experimentales y teóricos motivan a una cuidadosa investigación de las propiedades termodinámicas, estructuras electrónica y geométricas de toda la serie.

Pár.:3 ¿Por qué en solución acuosa? El uso civil de la energía nuclear es acompañado por basura nuclear y la química acuosa de iones de lantánidos y actínidos, principalmente en el proceso de separación

de lantánidos-actínidos y actínidos-actínidos, ha recibido un interés especial (Ciupka *et al.*, 2010). Esto es debido al hecho que los métodos modernos de separación en dos fases, solvente de extracción y ion de intercambio casi siempre involucran una fase acuosa.

Pár.:4 Estado de la cuestión En los últimos diez años un creciente número de estudios dedicados, tanto experimentales como teóricos, al entendimiento de las propiedades de hidratación de los iones lantánidos en agua fueron realizados, con lo que una descripción clara emergió. Esto fue posible gracias al mejoramiento de las técnicas experimentales y al desarrollo de modelos teóricos más sofisticados y realizables (D'Angelo & Spezia, 2012).

Mejoras en el Trabajo Experimental

Pár.:5 Introducción al Trabajo Experimental La espectroscopía por absorción de rayos X jugó un papel invaluable en muchos aspectos de la hidratación de lantánidos, en particular en la determinación de las características de la estructura de hidratación, las distancias ion-agua y el número de coordinación de la primera esfera de hidratación. Esto fue posible gracias a la combinación de experimentos con simulaciones teóricas.

Pár.:6 Trabajo de D'Angelo La combinación de simulaciones de dinámica molecular y la espectroscopía XAS se volvió en los últimos diez años en una técnica conocida para descubrir la estructura de soluciones iónicas, especialmente para cationes metálicos en un ambiente desordenado. Los espectros de XAS son típicamente extendidos dentro de una región de baja energía, nombrada XANES (por sus siglas en inglés: *X-ray absorption near-edge structure*), región que se extiende desde alrededor de 50 eV a más de 1000 eV, arriba de la cual es llamada EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*). Comparada con la técnica de difracción, EXAFS muestra una buena resolución cerca del ambiente vecino del átomo fotoabsorbedor (D'Angelo & Spezia, 2012).

Pár.:7 Mezcla de técnicas Un método para analizar el espectro EXAFS de sistemas líquidos ajustando funciones de distribución radial, $g(r)$, obtenidas de simulaciones de dinámica molecular, se desarrolló y aplicó a la investigación de soluciones acuosas de lantánidos D'Angelo *et al.* (2011).

Pár.:8 Ventajas del método Esta metodología combinada permite la prueba y validación de las funciones de distribución radial obtenidas de la simulación y consecuentemente la seriedad del esquema teórico usado en la simulación con base en los datos experimentales EXAFS (D'Angelo & Spezia, 2012). Los datos experimentales reportados por D'Angelo *et al.* (2011) son los que sirven de datos de referencia en el presente trabajo.

Mejoras en el Trabajo Teórico

Pár.:9 Introducción al Trabajo Teórico Desde un punto de vista teórico dos cuestiones contribuyeron al entendimiento de las propiedades de hidratación de los Ln^{3+} : el desarrollo de pseudopotenciales (PP) y de la teoría del funcional de la densidad, en la química cuántica y el desarrollo de una nueva generación de campos de fuerzas, incluyendo polarizabilidad, en simulaciones de dinámica molecular, para proporcionar resultados en acuerdo con los datos experimentales (D'Angelo & Spezia, 2012). En esta sección se dará una breve introducción a las mejoras en la química cuántica y una explicación más detallada será dada en los siguientes capítulos.

Pár.:10 Uso de pseudopotenciales Ya que el uso de potenciales efectivos de carozo (ECP) para reemplazar los electrones internos, los cuales no participan en reacciones químicas normales, fue exitoso para el tratamiento de *los metales de transición* (Cundari & Stevens, 1993), grupos de investigadores se propusieron extender la metodología a la serie de los lantánidos. Entre los PP propuestos destacan, por su popularidad y resultados, los reportados por Dolg *et al.* (1989).

Pár.:11 Los Pseudopotenciales de Stuttgart Largos En el trabajo de Dolg *et al.* (1989) se presentan un conjunto de PP para cada uno de los elementos de las tierras raras, desde el La al Lu. Aunque los orbitales $4f$ forman una capa abierta ellos parecen tener un carácter de orbital de carozo, y los orbitales de valencia $5d$ y $6s$ (y las subconfiguraciones de valencia $6s^2$, $5d^1 6s^2$ y $5d^2 6s^2$) son responsables por las características químicas observadas en los lantánidos. Tomando en cuenta esto último ellos (Dolg *et al.*, 1989) propusieron PP cuasirelativistas que incluyeran los orbitales $4f$ como orbitales de carozo (comúnmente conocido como pseudopotencial largo, ECPLC). Pocos años después corrigieron las bases correspondientes a dichos PP (Dolg *et al.*, 1993), aquí nos referimos a ellas como *las bases corregidas*. Yang & Dolg (2005) ajustaron y adaptaron un conjunto de bases gaussianas de valencia a cálculos de orbitales de cristal optimizando la energía Hartree-Fock, aquí nos referimos a ellas como *las bases extendidas*.

Pár.:12 El Pseudopotencial Corto En el año de 2001 Cao & Dolg presentan un PP en el cual se hace un tratamiento explícito de los electrones de la capa $4f$, es decir, todos los electrones con número principal mayor a 3 son considerados como pertenecientes a orbitales de valencia (conocidos como pseudopotenciales cortos, ECPSC). En un trabajo posterior (Cao & Dolg, 2002) se presentó las bases segmentadas correspondientes a los PP cortos, aquí nos referiremos a ellas como *las bases segmentadas*.

Pár.:13 Errores del método Hartree-Fock Las cuatro fuentes de error en los cálculos electrónicos moleculares *ab initio* son (Levine, 2001):

- desprecio, o tratamiento incompleto, de la correlación electrónica,
- falta de completitud de la base;
- efectos relativistas; y
- desviaciones de la aproximación Born-Oppenheimer.

Pár.:14 Correlación Electrónica La correlación electrónica es el término usado para describir interacciones entre electrones en la misma molécula. Algunos métodos para tratar con la correlación electrónica son los métodos perturbativos de varios cuerpos de Møller-Plesset (MP_n) y sus reparametrizaciones, la interacción de configuraciones (CI), el métodos de cluster acoplados (CC), la teoría del funcional de la densidad (DFT), entre otros.

Pár.:15 Trabajos teóricos de interés Recientemente D'Angelo & Spezia (2012) publicaron una revisión de las investigaciones de la hidratación de lantánidos. Entre los trabajos teóricos citados, los trabajos de Ciupka *et al.* (2010) y Kuta & Clark (2010) son los que nos interesa discutir ya que sus resultados son los más cercanos a los datos experimentales y trabajan con la serie completa de los lantánidos.

Pár.:16 Trabajo de Kuta & Clark (2010) Kuta & Clark (2010) hicieron cálculos cuánticos a nivel DFT/B3LYP y utilizando el pseudopotencial de Stuttgart pseudorelativista con 28 electrones en la capa interna de carozo (pseudopotencial corto) (Cao & Dolg, 2001) y las bases segmentadas (Cao & Dolg, 2002) encontrando que la distancia promedio lantánido-oxígeno, tanto para los sistemas con coordinación ocho como los de nueve, disminuye cuadráticamente, como debería esperarse de acuerdo con la contracción de los lantánidos. Las distancias que reportaron fueron sistemáticamente mayores (~ 0.05 Å) a las experimentales, con solo una esfera de hidratación. Además agregaron la segunda esfera de hidratación de manera explícita, logrando una contracción de la longitud promedio lantánido oxígeno (por 0.02-0.07 Å) mejorando los resultados, dando valores mucho más cercanos a los experimentales.

Pár.:17 Trabajo de Ciupka *et al.* (2010) Por otro parte, Ciupka *et al.* (2010) en sus cálculos usaron un PP que incluyera la capa f, el pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989), y la base extendida para los electrones de valencia de los iones de lantánidos (Yang & Dolg, 2005), y para las moléculas de agua utilizaron la base aug-cc-pVDZ (T. H. Dunning, 1989). Encontraron la necesidad, para obtener el número de coordinación experimental, de calcular las energías de los sistemas optimizados a nivel MP2 con el PP y las bases mencionadas para los lantánidos y con la base aug-cc-pVTZ para las moléculas de agua a un nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) además de agregar un modelo de medio continuo polarizable (PCM). Las

distancias que ellos obtuvieron son las más cercanas a los datos experimentales reportados por D'Angelo (D'Angelo & Spezia, 2012).

Pár.:18 Conclusión del la investigación bibiográfica Tanto en el trabajo de Kuta como el de Ciupka se concluye que es necesaria la segunda capa de hidratación para obtener las estructuras de hidratación correcta. Además Ciupka muestra que no es posible obtener el número de coordinación correcto usando DFT y agregar explícitamente la segunda capa de hidratación a un nivel SCS-MP2 no es realizable, computacionalmente hablando, y la inclusión de los efecto de bulto mediante un modelo de medio polarizable continuo en un cálculo de optimización es extremadamente difícil debido a los problemas de convergencia y la gran cantidad de puntos sillas.

Pár.:19 Introducción a AG Una de las propuestas del presente trabajo es la utilización de algoritmos genéticos para resolver los problemas de convergencia en la utilización de PCM en las optimizaciones de sistemas cuánticos. Los algoritmos genéticos (AG) son métodos de optimización los cuales no incluyen los cálculos de las derivadas y están basados en el proceso de evolución darwiniano. Los AG fueron exitosamente usados en muchas áreas de la ciencia y la tecnología cuando el óptimo global para funciones complejas y de muchos parámetros necesita ser encontrado. Los AG ya mostraron ser una técnica efectiva en la búsqueda de mínimos globales en sistemas químicos, por ejemplo el trabajo de Alexandrova & Boldyrev (2005) y los trabajos ahí citados.

Objetivos

Objetivo General

Caracterizar el mecanismo de intercambio de una molécula de agua de la primera a la segunda esfera de hidratación, mediante la energía del sistema.

Objetivos Particulares

- Hacer cálculos cuánticos con diferentes Pseudopotenciales y diferentes bases para dichos potenciales.
- Hacer diferentes cálculos post-Hartree con la intención de describir de mejor manera la correlación electrónica.
- Desarrollar un Algoritmo Genético para la optimización del sistema utilizando un modelo de medio polarizable.

- Buscar un método relizable para el cálculo cuántico de la hidratación de lantánidos que obtenga resultados estructurales tan buenos como los de la literatura.

Capítulo 2

Sistema Físico

Lantánidos

Breve historia de los lantánidos Los minerales de los lantánidos se analizaron a mediados del siglo XIX. Por ejemplo, el químico finlandés Johan Gadolin, en 1794, descubrió un nuevo óxido metálico (o *tierra*) en un mineral obtenido de la cantera de Ytterby, cerca de Estocolmo, Suecia. Como la nueva tierra era mucho menos común que otras como la sílice, caliza y magnesia, se le dio el nombre de *tierra rara*. Quince años después se obtuvo el elemento iterbio (Yb). El químico sueco Carl Gustav Mosander descubrió las tierras raras lantano (La), erbio (Er), terbio (Tb) y didimio¹. Lecoq de Boisbaudran descubrió el samario (Sm), en 1879, y el disprocio (Dy) en 1886. En 1878, Cleve descubrió otros dos: holmio (Ho) y tulio (Tm). Hacia 1907, cuando el químico francés Georges Urbain descubrió la tierra rara lutecio (Lu), se había descubierto ya un total de catorce de tales elementos (Asimov, 2010).

Configuración Electrónica Los lantánidos se caracterizan por la ocupación gradual del subnivel $4f$. Las energías relativas de los orbitales nd y $(n-1)f$ son muy similares y sensibles a la ocupación de dichos orbitales por lo cual, la configuración electrónica de los átomos neutros muestran ciertas irregularidades *neta ¿por qué?*.

Estado de oxidación divalente Aunque el estado de oxidación $3+$ es el característico de los lantánidos, también el estado de oxidación $2+$ es importante. Tanto Eu^{2+} e Yb^{2+} son las especies dipositivas más estables. Estos iones están estabilizados por las configuraciones $4f^7$ y $4f^{14}$ que gozan de especial estabilidad de los subniveles llenos y semillenos (provenientes de la energía de intercambio). Otros lan-

¹Cuarenta años después, en 1885, el químico austriaco Carl Auer encontró que el didimio era una mezcla de dos elementos, praseodimio (Pr) y neodimio (Nd).

tánidos forman compuestos Ln(II) , los cuales son estables como sólidos y hay pruebas de que es posible hacer que todos los lantánidos formen cationes divalentes estables en una red cristalina que los contenga (¿dónde has visto esto, además de en Huheey (1981)).

Estado de oxidación tetravalente Los estados de oxidación superiores son poco frecuentes en los lantánidos. El cerio forma una especie estable $4+$, la cual es un agente oxidante muy fuerte en solución acuosa aunque la reacción con el agua es lo suficientemente lenta como para permitir su existencia (Huheey, 1981).

Orbitales f *Se buscará información en:*

- H. F. Friedman, Jr. *J. Chem. Educ.*, **41**, 354 (1964).
- Becker, *J. Chem. Educ.*, **41**, 358 (1964)
- E. A. Ogryzlo, *J. Chem. Educ.*, **42**, 150 (1965).
- H. F. Friedman *J. Chem. Educ.*, **42**, 151 (1965).

Desde el punto de vista químico los elementos de las tierras raras son usualmente trivalentes, menos frecuentes bivalentes (Eu e Yb) o tetravalentes (Ce y Tb). Esta simple descripción corresponde a la presencia de subconfiguraciones en moléculas atómicas $4f^4$ ($n = 0 - 14$ para La-Lu), $4f^{n+1}$ ($n = 0 - 13$, para La-Yb) o $4f^{n-1}$ ($n = 1 - 14$ para Ce-Lu). Las energías orbitales de los cálculos de todos los electrones HF sugiere que los orbitales $4f$ estén en el espacio de valencia, sin embargo su extensión espacial sugiere que ellos pueden ser agregados al carozo (Dolg *et al.*, 1989).

¿...y esto qué pedo con los PP? *Intentar agregar las gráficas correspondientes del artículo Dolg & Cao (2012)*

Molécula de Agua

Debido a su relevancia como un importante constituyente de los organismos vivos, de la tierra, e incluso del espacio interestelar, también como sus propiedades únicas tanto microscópicas como macroscópicas, el agua es probablemente la sustancia más estudiada de todas. A pesar de la vasta literatura acerca del tema, la descripción de sus características en diferentes fases aún no son resueltas (Saint-Martin, 2000). La información será tomada de los artículos

- Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 1989, **90**, 1007.

- R. A. Kendall, R. J. Harrison and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796.
- H. Saint-Martin, J. Hernández-Cobos, M. I. Bernal-Uruchurtu, I. Ortega-Blake and H. J. C. Berendsen, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 10899.

Hidratación de Iones

¿Hidratación iónica? La hidratación iónica es uno de los más atractivos temas de la química, especialmente para aquellos quienes están interesados en reacciones en solución acuosa, y numerosos estudios de hidratación iónica, es decir, la determinación de los números de hidratación de los iones, tasas de intercambio de moléculas de aguas coordinadas alrededor del ion, y las energías de interacción entre iones y moléculas de agua han sido hechas desde Arrhenius (Ohtaki, 1993).

Estructura iónica hidratada El concepto de iones hidratados depende en gran manera en los métodos de observación. Se puede clasificar la estructura de iones hidratados en tres categorías dependiendo de los métodos de investigación.

Estructura estática La estructura estática, en la cual las estructuras discutidas son promediadas en el tiempo y el espacio de las interacciones del ion-agua. Resultados obtenidos por los métodos de difracción de neutrones y rayos X son incluidos en esta categoría.

Estructura dinámica La estructura discutida con base en propiedades dinámicas de las moléculas de agua coordinadas. Resultados obtenidos mediante medidas de NMR son el caso típico.

Estructura espectroscópica Consideraciones energéticas resultan en la discriminación de moléculas de agua combinadas fuertemente con iones de la aproximada interacción de moléculas con iones. Investigaciones espectroscópicas, incluyendo medidas de frecuencias Raman y espectroscopias IR y estudios termodinámicos en la hidratación de iones proporcionan información de moléculas de agua fuertemente coordinadas a los iones.

Métodos dispersivos Los métodos de dispersión pueden ser separados en dos tipos: uno es la medida de intensidades electrones, fotones y neutrones elásticamente dispersados por átomos y el otro es el método de dispersión inelástica de neutrones; y entre ellos están los métodos de difracción de rayos X,

difracción de neutrones, difracción de electrones, difracción de rayos X en ángulos pequeños y difracción de neutrones en ángulos pequeños y la dispersión cuasi-elástica de neutrones.

Métodos espectrográficos Varios métodos espectrográficos han sido empleados en el estudio de hidratación iónica. Entre ellos están los de absorción de extendida de rayos X en estructura fina (EXAFS) y Absorción de rayos X cerca del borde de la estructura (XANES), ambos métodos están conectados a la absorción de rayos X por átomos los cuales son afectados por sus estructuras ambientales. También está la espectroscopía por resonancia nuclear magnética (NMR), que es muy útil las estructuras estáticas y dinámicas de iones hidratados. También la espectroscopías Mössbauer, Infrarroja, Raman y Raleigh-Brillouin se agrupan en los métodos espectrográficos.

Simulaciones computacionales Las simulaciones por computadora son descripciones teóricas para obtener información de la estructura y dinámica de las moléculas y conjunto de ellas, en fase condensada como en fase gaseosa. Las simulaciones pueden ser clasificadas en tres categorías: dinámica molecular (MD), simulaciones Monte Carlo (MC) y cálculos de mecánica molecular (MM). La primera puede describir la estructura y las propiedades dinámicas de un sistema, ya que las dinámicas moleculares existe el tratamiento del tiempo, mientras las otras dos no hay dependencia en el tiempo de los parámetros en el desarrollo de los cálculos y así solo dan información estructural o energética.

Mecanismo de Intercambio

La clasificación usada en Helm & Merbach (2005) para la sustitución de ligandos es dividir la reacción de sustitución de ligando en tres categorías: asociativa (**A**), donde un incremento intermedio en el número de coordinación puede ser detectado, disociativa (**D**), donde una disminución intermedia en el número de coordinación puede ser detectada, y de intercambio (**I**), donde no hay estructura intermedia detectable (Helm & Merbach, 2005).

Los quince iones de los lantánidos trivalente representan la serie de iones metálicos químicamente similares. El llenado de los orbitales 4f, desde La^{3+} hasta Lu^{3+} es acompañado por una reducción del radio atómico. La geometría de la primera esfera de hidratación es principalmente determinada por la atracción electrostática de los iones fuertemente cargados en un solvente de moléculas polares y por la repulsión electrostática y estérica entre las moléculas del solvente.

El cambio en el número de coordinación, de nueve para los lantánidos ligeros a ocho para los pesados, es una consecuencia de la contracción de los lantánidos y tiene consecuencias importantes en el intercambio

cinético de agua de la primera esfera de hidratación de los iones de los lantánidos y el bulto de la solución. La coordinación de ocho y nueve de los Ln^{3+} en solución acuosa adoptan las geometrías antiprisma cuadrado (SAP) y el prisma tricapa triangular (TTP), respectivamente.

¿...y esto qué pedo con PC?

Observables

Observables Experimentales

El tamaño, la estructura y la dinámica de las esferas de hidratación alrededor de los iones son los factores más fundamentales para determinar sus propiedades químicas y físicas en solución acuosa (Shrama *et al.*, 2013). Para interpretar los experimentos el conocimiento de las características básicas de la estructura de hidratación, es decir, las distancias Ln-OH_2 y el número de coordinación, es obligado (D'Angelo & Spezia, 2012).

Experimentalmente, la investigación de la solvatación no es una tarea trivial porque la química de coordinación de los lantánidos muestra una gran diversidad estructural debido a la ausencia del efecto de un campo fuerte de fuerza y la presencia de un rápido intercambio cinético. Esto resulta en pequeñas diferencias energéticas entre diferentes arreglos geométricos y números de coordinación. Una de las pocas características confiables de la química de coordinación de los lantánidos es el decremento del radio iónico de los lantánidos trivalentes o de la distancia interatómica lantánido-ligando con el incremento del número atómico, la llamada *contracción lantánida* (Shrama *et al.*, 2013).

Agregar información de D'Angelo et al. (2011).

Datos Teóricos

Agregar los datos de Ciupka et al. (2010); Kuta & Clark (2010).

Tabla 2.1: Resultados experimentales y teóricos de la distancia promedio lantánidos oxígeno.

Ln	MP2	B3LYP	EXAFS
La ^{III}	2.561	2.58	2.600
	2.591	2.62	
Ce ^{III}	2.540	2.55	2.570
	2.571	2.59	
Pr ^{III}	2.520	2.53	2.550
	2.551	2.57	
Nd ^{III}	2.503	2.51	2.525
	2.535	2.55	
Pm ^{III}	2.486	2.50	
	2.518	2.54	
Sm ^{III}	2.470	2.48	2.490
	2.503	2.52	
Eu ^{III}	2.455	2.47	2.470
	2.488	2.51	
Gd ^{III}	2.441	2.45	2.455
	2.475	2.50	
Tb ^{III}	2.427	2.45	2.440
	2.462	2.50	
Dy ^{III}	2.414	2.43	2.425
	2.449		
Ho ^{III}	2.401	2.41	2.405
	2.436		
Er ^{III}	2.389	2.40	2.390
	2.424	2.45	
Tm ^{III}	2.378	2.39	2.375
	2.413	2.44	
Yb ^{III}	2.366	2.38	2.360
	2.402	2.43	
Lu ^{III}	2.359	2.37	2.345
	2.395	2.42	

Capítulo 3

Metodología

El método/Introducción Cuando la hidratación de Ln^{3+} es abordada computacionalmente, los problemas que surgen son debidos al gran número de electrones involucrados, la importancia de los efectos relativistas y la capa f abierta de los lantánidos. La mayoría de las investigaciones usan Pseudopotenciales (PP) y teoría del funcional de la densidad con los que se resuelven los dos primeros problemas y si la capa f es agregada al pseudopotencial, también el tercer problema (Ciupka *et al.*, 2010). Las distancias $\text{Ln}^{3+}\text{-O}$ son calculadas largas en algunos casos probablemente debido a ignorar los efectos del bulto de solvatación. Para tomar en cuenta las esferas de hidratación mayores, un modelos medio continuo polarizable fue usado. En la combinación de pseudopotenciales escalares relativistas con la capa 4f en el carozo junto con DFT y métodos de teoría de perturbación fueron utilizados. El concepto de PP con la capa f en el carozo, significa que todos los electrones con un número principal menor a cinco son incluidos en el PP y no son considerados explícitamente. Esto resulta en un efectivo de ocho electrones con la ocupación $5s^2 5p^6 5d^0 6s^0$ para los Ln^{3+} .

Metodo Hartee-Fock

Es comúnmente aceptado que la mecánica cuántica necesita ser aplicada a la química para obtener una descripción teórica no empírica precisa de los átomos, moléculas y sólidos. La ecuación central para resolver es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H}|\Psi\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

con \hat{H} siendo el hamiltoniano definiendo el sistema y $|\Psi\rangle$ la función de onda describiendo su estado. Si el hamiltoniano \hat{H} no depende explícitamente del tiempo, la función de onda será

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle \cdot e^{-iEt} \quad (3.2)$$

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

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (3.3)$$

Primera Aproximación La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) permite una separación aproximada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3.3) en una parte nuclear y una parte electrónica, la cual trata a los electrones en el campo del núcleo en una posición fija y 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.

El Hamiltoniano Considerando un hamiltoniano general \hat{H} para n electrones y N núcleos, en ausencia de campos externos, esto es

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}(i) + \sum_{i<j}^n \hat{g}(i,j) + \sum_{\lambda<\mu}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{\vec{r}_{\lambda\mu}}. \quad (3.4)$$

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

Métodos de la Mecánica Cuántica La solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3.3) 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 precisas de la ecuación (3.3). Las dos principales estrategias desarrolladas durante al menos las últimas nueve décadas, es decir, teoría basada en funciones de onda (WFT) y teoría del funcional de la densidad (DFT).

El método central del ab initio WFT es la descripción de Hartree-Fock. La más simple descripción de la función de onda de muchos electrones, los cuales obedecen el principio de antisimetría de Pauli y la indistinguibilidad de los electrones como partículas elementales es usada. El así llamado 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 $|\varphi\rangle$

$$|\Phi_{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det ||\varphi_1(1)\rangle|\varphi_2(2)\rangle \cdots |\varphi_n(n)\rangle|. \quad (3.5)$$

Método Hartree-Fock La esencia del método Hartree es que dado un electrón es imaginado moverse en el campo producido por una mancha de electrones más que en el campo instantaneo de los electrones. En otras palabras, se remplace las posiciones momentaneas de los electrones por su posición promedio en el cálculo de la fuerza ejercida al electrón dado. El campo de fuerzas obtenido es, por supuesto, el mismo que se obtendría de una distribución electrostática de fuerzas 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 ha hecho 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. Así, el método de orbitales moleculares (OM) da términos iónicos muy grandes.

Ecuación de Fock La función de onda HF no resuelve la ecuación de Schrödinger (3.3); sin embargo, mapea aproximadamente el problema insoluble de muchos electrones los problemas de un electrón efectivo, esto es, la ecuación (canónica) de Fock para espín-orbital $|\varphi\rangle$ y sus energías orbitales ε

$$\hat{F}|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle. \quad (3.6)$$

Aquí \hat{F} denota al operador de Fock, el hamiltoniano de un electrón efectivo tomando en cuenta las interacciones (promedios) 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} de su propia eigenfunción ocupada $|\varphi\rangle$, la ecuación de Fock (3.6) tiene que ser resuelta iterativamente mediante un procedimiento de campo autoconsistente (SCF). La ecuación de Fock es obtenida para el hamiltoniano exacto (3.3) y la función de onda aproximada (normalizada) en la ecuación (3.5) aplicando el principio variacional de Ritz-Rayleigh

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle \geq E_0, \quad (3.7)$$

con E_0 siendo la energía exacta del estado base.

Método Variacional 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 $|\chi\rangle$

$$|\varphi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\chi_j\rangle, \quad (3.8)$$

por ejemplo, de funciones Gaussianas. La calidad de este conjunto base de funciones decide que tan cercana 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.

Introducción a los métodos post-HF La diferencia entre la energía límite HF E_{HF} y la energía exacta E en la ecuación (3.3) es llamada la energía de correlación y es debida a la respuesta momentánea de los electrones y su interacción mutua, las cuales solo son tratadas 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 imponen algunas limitaciones prácticas debido al esfuerzo computacional requerido.

Introducción a PP No siempre un hamiltoniano teóricamente mejor fundamentado permitirá los cálculos prácticos para la descripción de los resultados experimentales (**NOTA: Esto puede justificar el uso de los PP que incluyen la capa 4f en lugar del uso de los ECPSC**). 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.

Pseudopotenciales

Electrones de valencia y de carozo 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. Estas 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).

Potenciales Efectivos de Carozo El método de potenciales efectivos de carozo (ECPs, por sus siglas en inglés) hace uso de estas ideas en el 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 es lograda, esto es, variación en la calidad de los resultados causada por la gran diferencia en el tamaño de los sistemas es evitado. Claramente, tal espectación 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.

Efectos Relativistas Las contribuciones relativistas, las cuales se vuelven cuantitativamente no ignorables e incluso a veces cualitativa para los elemento pesados y así no pueden ser ignoradas para la precisión de la investigación, requieren un esfuerzo computacional adicional a nivel 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. Si los efectos espín-orbita (SO) pueden ser ignorados la descripción ECP escalar relativista puede hacer uso de toda la maquinaria sin cambio de la química cuántica no-relativista, sin embargo llevando a 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, cuyo intervalo es desde un simple tratamiento perturbativo subsecuentes cálculos escalares relativistas, esto es, como el último paso del cálculo, para su rigurosa inclusión variacional desde el comienzo de los cálculos. Ya que la mayoría de las finalidades de las investigaciones de problemas químicos los resultados obtenidos por los modernos esquemas ECP son no menos precisos a aquellos obtenidos de los más costosos, y también aproximados cálculos relativistas AE, no es sorprendente que los ECPs se vuelvan un caballo de batalla de la química cuántica relativista y produzcan más resultados que ningún otro método relativista.

Nomenclatura de potenciales efectivos de carozo 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 tiene 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). La descripción de Pseudopotenciales en la práctica intenta construir un potencial efectivo analítico modelando 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).

Aproximaciones Prácticas 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 de 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 remplazar 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 métodos 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 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-simo 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.

¿Porqué orbitales 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 usualmente 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 la combinación lineal de orbitales atómicos Hartree-Fock (LCAO) en el programa CRYSTAL para tratamiento de sistemas periódicos. Los métodos de ECP han sido aplicados a los lantánidos principalmente para eliminar la esfera abierta 4f y los principales problemas relacionados a ello (¿Cuáles son esos problemas?). 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, 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.

Resumen del trabajo de Yang & Dolg (2005) En esta contribución, un conjunto de bases Gaussianas optimizadas a la energía HF para toda la serie de los iones de lantánidos (desde lantano hasta lutecio) trivalentes fueron derivadas y adaptadas para cálculos de Orbitales de Cristal usando los pseudopotenciales de Stuttgart-Koel de consistencia energética.

Breve Teoría de los OC La naturaleza de los orbitales de cristal $\psi_i(r; k)$ en sistemas periódicos, los cuales son una combinación lineal de funciones de Bloch $\phi_\mu(r; k)$ que son contraídas a funciones gaussianas (3.9). Cada función de Bloch es definida como la suma de los mismos orbitales atómicos (OA, $\varphi_\mu(r - A_\mu - g)$) trasladados sobre un enrejado infinito con cada OA multiplicado por una onda plana (3.10), las cuales son expresadas como una combinación lineal funciones gaussianas generadas (3.11). Así, el conjunto de bases real son las funciones de Bloch debido a la razón los coeficientes de combinación $a_{\mu,i}$ están involucrados en el procedimiento variacional y contribuyen en los cálculos de los elementos de la matriz densidad. Ya que el esquema es conservado, la libertad variacional es constante, y las funciones de Bloch no son sensibles al aumento en el tamaño de las funciones primitivas de (4s4p3d) a (6s6p5d) debido al término de las ondas planas $\exp ik \cdot g$, aunque un aumento en el número de primitivas proporciona una mejor descripción de OA.

$$\psi_i(r; k) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(k) \phi_{\mu}(r; k) \quad (3.9)$$

$$\phi_{\mu}(r; k) = \sum_g \varphi_{\mu}(r - A_{\mu} - g) \exp ik \cdot g \quad (3.10)$$

$$\varphi_{\mu}(r - A_{\mu} - g) = \sum_j^{n_G} d_j G(\alpha_j; r - A_{\mu} - g). \quad (3.11)$$

Métodos Post Hartree-Fock

Introducción a los métodos post-Hartree

Breve Introducción 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 tiene una amplia diversidad de técnicas con diferentes costos y presiciones a su disposición, los cuales no solo son usados para los cálculos de las energías absolutas sino también relativas y otras propiedades de las moléculas (Grimme, 2003).

Métodos del presente trabajo En el presente trabajo, la energía de correlación fue tratada con tres diferentes métodos: teoría de perturbación de varios cuerpos de Møller-Plesser (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.

MP2

Introducción a MP2 Antes del advenimiento 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 largos que incluyera los efectos de correlación electrónica en una manera razonable (Grimme *et al.*, 2012).

Caricatura del Método MP2 es un método basado en la teoría de perturbación, su finalidad es dar un tratamiento a sistemas de n electrones en la cual la solución Hartree-Fock aparece como la aproximación de orden cero. Esto se muestra desarrollando la 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 a las propiedades especiales de la solución de orden cero (Møller & Plesset, 1934).

Algunos Problemas con MP2 *Información del artículo de Geerlings et al. (2003); Grimme et al. (2012); Olsen et al. (1996)*

Buscar información en los libros que ya revisé...y del artículo original de Møller & Plesset (1934).

SCS-MP2

Agregar información de Grimme (2003) y buscar más artículos en SCPUs para intentar debatir su utilización.

Introducción SCS-MP2 Desde hace más de ocho años de sus desarrollo y aplicación, los métodos SCS se establecieron métodos robustos de estructura electrónica en química cuántica. Por ejemplo, SCS-MP2 es rutinalmente usado para problemas de los estados bases cuando se sabe que los métodos DFT fallan.

DFT

Agrgar la información de Geerlings et al. (2003)

Medio Polarizable Continuo

Interacción Soluta-Solvente La física de la interacción electrostática soluto-solvente es simple. La distribución de carga ρ_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 (Tomasi *et al.*, 2005). (2.3)

Evolución del ASC El método ASC más viejo del PCM al presente no es más que 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.

Evolución del PCM 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 copletamente correcto como tampoco las otras reformulaciones se refieren a medios dieléctricos; sin embargo.

Limitaciones del PCM 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 (apparent surface charge), interactuando a través del dieléctrico. En esta forma, DPCM permite una extensión del modelos básico para le 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.

Algoritmos genéticos

Revisar información de Alexandrova & Boldyrev (2005) y modificar lo que se deba de esta sección... 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 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 individuos más aptos, con un valor en la función de aptitud mayor y donde n es el tamaño inicial de la población, tienen la oportunidad de reproducirse.

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 obtuvo a la población inicial se decidió hacer parejas aleatoriamente de individuos con la intención de reproducirlos. Cada pareja genera 20 soluciones candidatas. Cada uno de los individuos está formado por un conjunto de genes. Cada gen representa un parámetro del modelo, por lo tanto el máximo número de genes que se utilizan en este trabajo son 11: 6 masas de los quarks, dos posibles

¹Para explicación más extensa de AG ver Kuri (1999).

parametros en las matrices de masa, dependiendo de la textura estudiada y hasta tres fases en la matriz diagonal (??). Dos individuos pudieran ser

$$\begin{bmatrix} m_{u1} & m_{c1} & m_{t1} & D_{u1} & m_{d1} & m_{s1} & m_{b1} & D_{d1} & f_{11} & f_{12} & f_{13} \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

y

$$\begin{bmatrix} m_{u2} & m_{c2} & m_{t2} & D_{u2} & m_{d2} & m_{s2} & m_{b2} & D_{d2} & f_{21} & f_{22} & f_{23} \end{bmatrix}. \quad (3.13)$$

La combinación de genes en la reproducción se determina de manera aleatoria, por ejemplo un papá pudiera ser (3.12) y los genes que hereda al hijo ser los elementos de valor 1 en un vector, P , generado aleatoriamente, por ejemplo

$$P = [10010110001]; \quad (3.14)$$

y la mamá pudiera ser (3.13) y sus genes heredados serán los correspondientes a los elemento con valor 1 en un vector M complemento de P

$$M = [01101001110], \quad (3.15)$$

entonces, un hijo sería

$$\begin{bmatrix} m_{u1} & m_{c2} & m_{t2} & D_{u1} & m_{d2} & m_{s1} & m_{b1} & D_{d2} & f_{21} & f_{22} & f_{13} \end{bmatrix},$$

y su cuate sería la combinación de los genes de (3.13) a los que les corresponden un 1 en los elementos de (3.14) y los genes de (3.12) correspondientes a los elementos con valor 1 en (3.15)

$$\begin{bmatrix} m_{u2} & m_{c1} & m_{t1} & D_{u2} & m_{d1} & m_{s2} & m_{b2} & D_{d1} & f_{11} & f_{12} & f_{23} \end{bmatrix}.$$

En las estrategias Vasconcelos y Nietzsche Kuri (1999) la propuesta de progenitores en la reproducción es determinista. En el presente trabajo la selección es elitista: solo los n individuos más aptos, donde $n = 1050$ es el tamaño de la población inicial, tienen la posibilidad de reproducirse, pero las parejas de individuos progenitores son hechas aleatoriamente, es decir, la elección de (3.12) y (3.13) se hizo sin importar la aptitud de cada individuo.

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, en el proceso de reproducción se les permite una pequeña posibilidad de cometer un error.

En el presente trabajo se les permite mutar hasta un 0.05 % del tamaño del intervalo permitido para cada una de las variables.

Evaluación de la aptitud

Como lo que se quiere encontrar son los genes que puedan reproducir los datos experimentales de la matriz de mezcla y la violación de CP , se usó una función de deseabilidad compuesta por 12 funciones, una por cada dato experimental. Cada una de las 12 funciones son del tipo de Derringer Herrera (2009), están compuestas por tres rectas (cuando en valor se $s = 1$ como se explica a continuación), una de pendiente cero y valor 1 para todo dato dentro del error experimental, al que se le referirá como intervalo experimental, y las otras dos con pendientes iguales pero de signo contrario. El valor mínimo de cada función individual es cero y corresponde al valor en el dominio más alejado de los valores extremos del intervalo experimental y es 1 cuando se está dentro de dicho intervalo.

Por ejemplo, el dominio para cada módulo de los nueve elementos de la matriz de mezcla es de cero a uno, $0 \leq |V_{ij}| \leq 1$. Para los tres módulos de la diagonal el valor más alejado de cualquiera de los dos extremos del intervalo experimental es el cero, entonces, la función deseabilidad es

$$d_i = \begin{cases} \left[\frac{|V_{ii}|}{VI_{ii}} \right]^s & 0 \leq |V_{ii}| \leq VI_{ii} \\ \left[\frac{-|V_{ii}|}{VI_{ii}} + \frac{VI_{ii} + VS_{ii}}{VI_{ii}} \right]^s & VS_{ii} \leq |V_{ii}| \leq 1 \\ 1 & VI_{ii} \leq |V_{ii}| \leq VS_{ii} \end{cases} \quad (3.16)$$

donde VI_{ii} es el valor inferior del intervalo experimental para el módulo de la matriz de mezcla, VS_{ii} es el valor superior del intervalo, $|V_{ii}|$ es el valor obtenido del modelo y s es el exponencial propuesto por Derringer con el objetivo de que d_i tome valores grandes solo cuando esté cerca de entrar al intervalo experimental. Para los módulos de la matriz de mezcla, en el presente trabajo, el exponente s se eligió con el valor $s = 5$. Para el invariante de Jarlskog y los ángulos α y γ del triángulo unitario los dominios son $-1 \leq J \leq 1$ y $0 \leq \text{ángulo} \leq 360$ respectivamente y sus funciones deseabilidad (d_J , d_α y d_γ) son de la misma forma a la ecuación 3.16, sus respectivas s son 15 y 10. Para los otros seis módulos el valor más alejado de los extremos de los intervalos experimentales es 1 y las funciones deseabilidad tienen la forma

$$d_i = \begin{cases} \left[\frac{|V_{ij}|}{VS_{ij}} + \frac{1 - VS_{ij} - VI_{ij}}{1 - VS_{ij}} \right]^s & 0 \leq |V_{ij}| \leq VI_{ij} \\ \left[\frac{-|V_{ij}|}{1 - VS_{ij}} + \frac{1}{1 - VS_{ij}} \right]^s & VS_{ij} \leq |V_{ij}| \leq 1 \\ 1 & VI_{ij} \leq |V_{ij}| \leq VS_{ij} \end{cases} \quad (3.17)$$

La suma de las funciones deseabilidad para los dos ángulos (d_α y d_γ) calculados por el AG se muestra en la figura 3.2.

Para encontrar las matrices de masa de los quarks compatibles con los datos experimentales se utiliza AG para optimizar la función deseabilidad, F_d , que es la suma de las doce funciones individuales

$$F_d = \sum_{i=1}^{12} d_i + d_J + d_\alpha + d_\gamma,$$

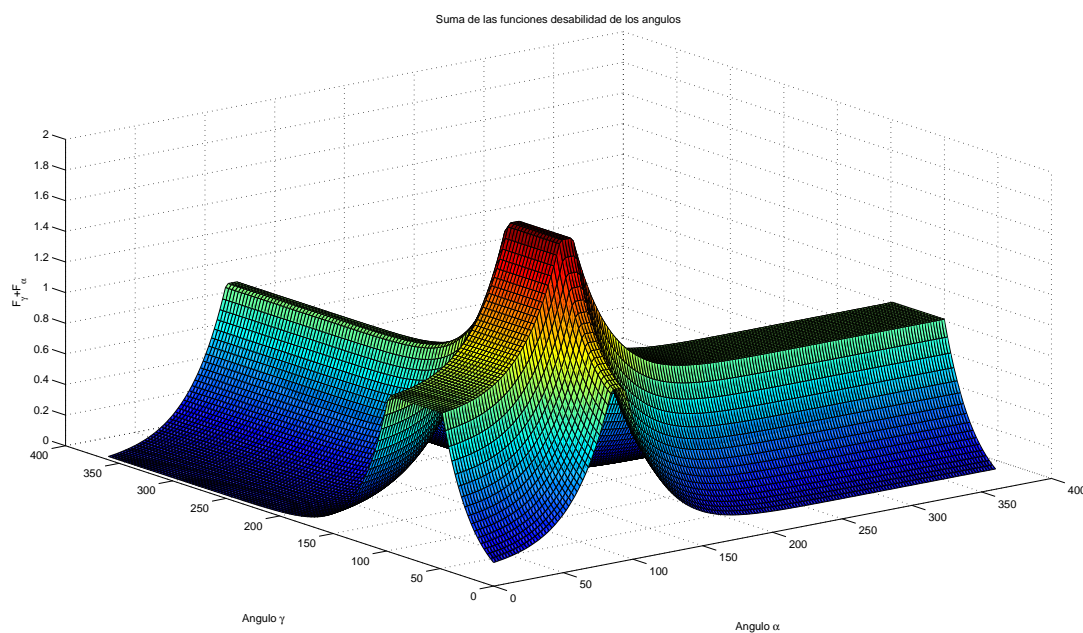


Figura 3.1: Suma de las funciones deseabilidad tipo Derringer de los ángulos internos del triángulo unitario y tiene un valor máximo de 12, justo cuando los doce parámetros que se intentan ajustar están dentro del intervalo experimental.

Validación del AG

Capítulo 4

Resultados

Información Geométrica

Geometría Es muy bien aceptado que el número de coordinación (NC) de los lantánidos trivalentes cambia a lo largo del periodo 4f, teniendo un NC=9 para los primeros Ln(III), mientras un equilibrio es establecido entre NC=8 y NC=9 en los elementos de la mitad de la serie, los últimos tienen un NC=8. Teniendo lo anterior en cuenta dos gráficas de las distancias promedios teóricas de los lantánidos a los oxígenos, en sistemas con coordinación 8 y 9, así como de los datos experimentales son mostradas en las figuras 4.1 y 4.2, en donde los lantánidos de la mitad de la serie son repetidos en las dos gráficas, Eu-Tb, y en la tabla 4.1 los valores son presentados.

Simbología Los resultados fueron obtenidos con diferentes pseudopotenciales, diferentes bases para el mismo pseudopotencial y a diferentes niveles de cálculo y utilizando teoría de perturbaciones Møller-Plesset y la corrección SCS (Grimme, 2003). Los cálculos con diferentes pseudopotenciales son identificados con diferentes figuritas, ♣ corresponde a la utilización del pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989) y ♠ corresponde al pseudopotencial corto (Cao & Dolg, 2001). Las bases son representadas por números, del 1 al 3, 1 corresponde a la base corregida de Dolg *et al.* (1993), 2 la base extendida de Yang & Dolg (2005) y 3 corresponde a la base segmentada de Cao & Dolg (2002). El número 4 representa cálculos utilizando la corrección de Grimme (2003) al método MP2 además de agragar los efectos de bulto. Finalmente a los datos experimentales se les identifica con el número 5.

Figura 4.1 La figura 4.1 corresponde a las distancias promedio oxígeno-lantánido, para sistemas con número de coordinación nueve. Los resultados obtenidos a nivel MP2 utilizando el pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989) y su base corregida (Dolg *et al.*, 1993) reproducen la tendencia, triángulos negros en la

gráfica, pero la distancia es mayor a la experimental, cruces rojas. Por ejemplo, para el lantano se obtiene una distancia de 2.6196 Å, mientras que el valor experimental reportado es 2.600 Å. En cambio, utilizando la base extendida (Yang & Dolg, 2005) y el mismo pseudopotencial, triángulo verde, la distancia es menor a la experimental, para el caso del lantano e intermedia entre la experimental y la teórica utilizando la base corregido para los lantánidos Eu-Tb. Si se cambia de pseudopotencial, al pseudopotencial corto (Cao & Dolg, 2001) y utilizando su base segmentada (Cao & Dolg, 2002), círculo rojo, la distancia promedio teórica del lantano a los oxígenos es la más pequeña, 2.5798 Å. Si se utiliza el pseudopotencial largo y su base corregida, pero agregando los efectos de bulto, debidos a las capas de hidratación mayores, utilizando un modelo de medio polarizable continuo (PCM, por sus siglas en inglés) la distancia no es tan pequeña como la obtenida con el pseudopotencial corto de Cao & Dolg (2001) ni tampoco tan grande como cuando no se considera los efectos de bulto utilizando la misma base y pseudopotencial, para el lantano se obtiene una distancia de 2.5926 Å. Se observa que es el resultado con la segunda diferencia más pequeña respecto al valor experimental, solo mayor a los resultados MP2♣,², utilizando el pseudopotencial largo y la base extendida. Se observa que la diferencia entre las distancias teóricas a nivel MP2♣,¹ y las experimentales va aumentando a lo largo de la serie.

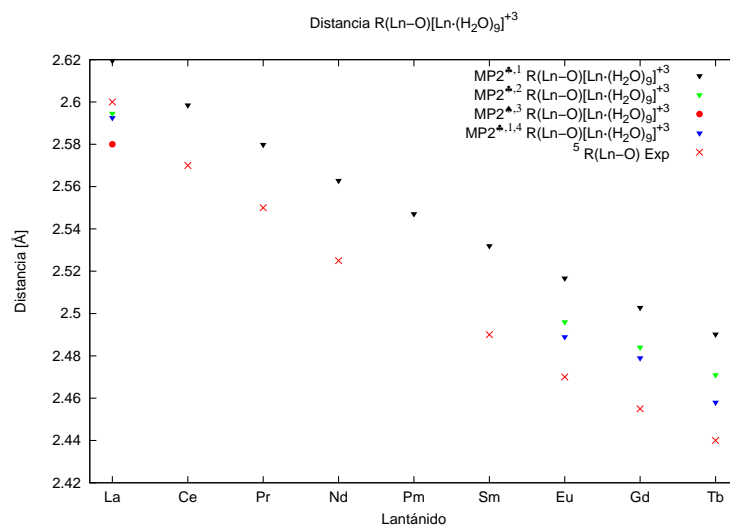


Figura 4.1: Gráfica de la variación de la distancia promedio lantánido oxígeno a través de la serie 4f con número de coordinación igual a nueve. ♣Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). ♠Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993), ²utilizando la base de Yang & Dolg (2005), ³utilizando la base de Cao & Dolg (2002), ⁴nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi *et al.*, 2005), ⁵datos experimentales reportados por D'Angelo & Spezia (2012).

Figura 4.2 La figura 4.2 corresponde a las distancias promedio oxígeno-lantánido, para sistemas con número de coordinación ocho. Los resultados obtenidos a nivel MP2 utilizando el pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989) y su base corregida (Dolg *et al.*, 1993) reproducen la tendencia, triángulos negros en la

gráfica, pero la distancia es mayor a la experimental, cruces rojas. Por ejemplo, para el europio se obtiene una distancia de 2.4756 Å, mientras que el valor experimental reportado es 2.455 Å. En cambio, utilizando la base extendida (Yang & Dolg, 2005) y el mismo pseudopotencial, triángulo verde, la distancia es menor a la experimental, para el caso del gadolinio, e intermedia entre la experimental y la teórica utilizando la base corregido para los lantánidos Ho-Lu. Si se cambia de pseudopotencial, al pseudopotencial corto (Cao & Dolg, 2001) y utilizando su base segmentada (Cao & Dolg, 2002), círculo rojo, la distancia promedio teórica del lutecio a los oxígenos es la más pequeña, 2.3252 Å, mientras que la distancia experimental es de 2.345 Å. Si se utiliza el pseudopotencial largo y su base corregida, pero agregando los efectos de bulto, debidos a las capas de hidratación mayores, utilizando un modelo de medio polarizable continuo la distancia es la más cercana al dato experimental para el lutecio, se obtiene una distancia de 2.3489 Å. Se observa el mismo comportamiento en las diferencias entre las distancias teóricas a nivel MP2^{♣,1} y las experimentales a las observadas en la figura 4.1, la diferencia va aumentando a lo largo de la serie de los lantánidos.

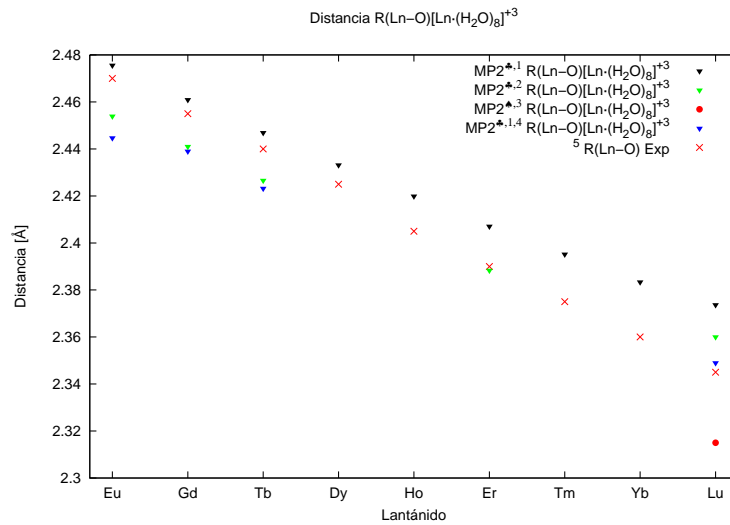


Figura 4.2: Gráfica de la variación de la distancia promedio lantánido oxígeno a través de la serie 4f con número de coordinación igual a ocho. [♣]Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). [♠]Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993), ²utilizando la base de Yang & Dolg (2005), ³utilizando la base de Cao & Dolg (2002), ⁴nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi *et al.*, 2005), ⁵datos reportados por D'Angelo & Spezia (2012).

Las dos figuras En las figuras 4.1 y 4.2 se observa la contracción de los lantánidos, cuya reproducción teórica ya se reportó (Ciupka *et al.*, 2010; D'Angelo & Spezia, 2012; Kuta & Clark, 2010). Además se observa que las distancias promedios obtenidas a partir del pseudopotencial largo, la base carregida y el medio polarizable continuo son menores a las obtenidas con el mismo pseudopotencial pero usando la base extendida. Éstas, a su vez, son menores a las obtenidas con el pseudopotencial largo y su base

corregida a nivel MP2, las cuales siempre fueron mayores a las reportadas en los experimentos y las distancias teóricas mayores. Las distancias más pequeñas se obtuvieron con el pseudopotencial corto y siempre fueron menores a las reportadas experimentalmente.

Tabla 4.1: Distancias promedio de los lantánidos a los oxígenos, en Ångström.

Ion	HF♣, ¹	MP2♣, ¹	MP2♣, ²	MP2♣, ³	MP2♣, ^{1,4}	EXAFS ⁵
La ³⁺	2.6628(9+0)	2.6196(9+0)	2.5945(9+0)	2.5798(9+0)	2.5926(9+0)	2.600(9.1)
Eu ³⁺		2.5147(9+0)	2.4958(9+0)	(9+0)	2.4889(9+0)	2.455(9.0)
	2.4952(8+1)	2.4756(8+1)	(8+1)	(8+1)	2.4447(8+1)	2.455(9.0)
Gd ³⁺	2.5442(9+0)	2.5028(9+0)	2.4837(9+0)	x.xxxx(9+0)	2.4785(9+0)	2.455(9.0)
	2.4952(8+1)	2.4609(8+1)	2.4406(8+1)	x.xxxx(8+1)	2.4389(8+1)	2.455(9.0)
Tb ³⁺		2.4902(9+0)	2.4710(9+0)	(9+0)	2.4581(9+0)	2.440(9.0)
		2.4469(8+1)	2.4266(8+1)	(8+1)	2.4276(8+1)	2.440(9.0)
Lu ³⁺	2.4057(8+1)	2.3737(8+1)	2.3595(8+1)	2.3252*(8+1)	2.3489(8+1)	2.345(8.2)

♣Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). ♠Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹ Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993). ² Utilizando la base de Yang & Dolg (2005). ³ Utilizando la base de Cao & Dolg (2002). ⁴ Nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi *et al.*, 2005). ⁵ Datos experimentales (D'Angelo & Spezia, 2012).

Tabla 4.1 En la tabla 4.1 se observan los datos teóricos de las distancias promedios oxígeno-lantánido, presentados en las figuras 4.1 y 4.2. A partir de sus valores se obtiene, para el lantano, que las distancias con menor diferencia a los experimentales son aquellos que utilizan el pseudopotencial largo (Dolg *et al.*, 1989) y tanto las bases extendidas (Yang & Dolg, 2005) a nivel MP2♣,² como las bases corregidas (Dolg *et al.*, 1993) con el medio polarizable continuo a un nivel de cálculo SCS-MP2♣,^{1,4}. Los dos resultados difieren en la tercera decimal, 0.212 % y 0.285 %, respectivamente, del dato experimental. Lo mismo ocurre para el gadolinio, en el sistema con coordinación nueve, pero ahora la menor diferencia es obtenida con el medio polarizable, 0.957 % del dato experimental y 1.169 % utilizando la base extendida. En cambio, para el sistema de coordinación ocho, la menor diferencia se obtiene con el pseudopotencial largo y su base corregida a nivel MP2 sin tomar en cuenta ni los efectos de bulto ni la corrección SCS, teniendo un diferencia del 0.240 % del dato experimental y seguida por el cálculo con la base extendida con una diferencia del 0.587 %. Para el lutecio se repiten los resultados obtenidos para gadolinio con nueve aguas, el mejor resultados, con menor diferencia al dato experiemtnal es el cálculo MP2♣,^{1,4} con una diferencia de 0.166 % y seguida de la obtenida con el cálculo MP2♣,² con una diferencia del 0.618 %.

Número de coordinación de la primera capa de hidratación

Criterio de preferencia Para responder a la pregunta del número de coordinación de la primera capa de hidratación se usa la metodología seguida por Ciupka *et al.* (2010), la cual se basa en la energía de transición como criterio de preferencia. La reacción es una transferencia hipotética de una molécula de agua de la segunda esfera de hidratación a la primera, una diferencia de energía positiva indica una preferencia de la primera configuración sobre la segunda.

Tabla 4.2 En la tabla 4.2 se observa que el sistema $[\text{La} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{8+1}]^{3+}$ es más estable en todos los casos en los que se utiliza el pseudopotencial largo, sin importar la bases, excepto cuando se usa un medio polarizable continuo para modelar la influencia de las esferas de hidratación mayores, efectos de bulto. El mismo resultado se obtiene en el caso del gadolinio. En el caso del lutecio, los resultados muestran una preferencia por un número de coordinación de ocho sobre el nueve y del siete sobre el ocho, excepto en el cálculo que considera los efectos de bulto, $\text{MP2}^{\clubsuit,1,4}$. El único cálculo que reproduce el número de coordinación experimental, tanto para el lantano como para el lutecio, es aquel que toma en cuenta los efectos de bulto. La preferencia teórica por un número de coordinación menor ya se reportó, tanto a nivel MP2 como en cálculos DFT, por Ciupka *et al.* (2010). Los resultados utilizando el pseudopotencial corto también están en desacuerdo con el número de coordinación experimental.

Tabla 4.2: Diferencias en la energía ($\Delta E[\frac{KJ}{mol}]$) de los sistemas $E[\text{Ln} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n+0}]^{3+} - E[\text{Ln} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{(n-1)+1}]^{3+}$.

Ion	HF ^{♣,1}	MP2 ^{♣,1}	MP2 ^{♣,2}	MP2 ^{♠,3}	MP2 ^{♣,1,4}
La ³⁺ (n=9)	5.90835	6.08942	9.50653	16.08627	-17.04981
Eu ³⁺ (n=9)		16.47709	20.69336		-5.63170
Gd ³⁺ (n=9)	20.00788	18.19787	22.75232		-4.67339
Tb ³⁺ (n=9)					-2.88815
Lu ³⁺ (n=9)	35.26074	32.69055	37.59342	53.47987	10.52741
Lu ³⁺ (n=8)	0.74643	0.91630	2.46640	9.65396	-16.24490

[♣]Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). [♠] Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹ Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993). ² Utilizando la base de Yang & Dolg (2005). ³ Utilizando la base de Cao & Dolg (2002). ⁴ Nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi *et al.*, 2005).

Tabla 4.3

Tabla 4.3: Diferencias en la energía ($\Delta E[\frac{KJ}{mol}]$) de los sistemas $E[\text{Ln} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n+0}]^{3+} - E[\text{Ln} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{(n-1)+1}]^{3+}$. La energía calculada es a la geometría obtenida con el método SCS-MP2 \clubsuit .⁴

Ion	MP2 \clubsuit , ¹	SCS-MP2 \clubsuit , ¹	MP2 \clubsuit , ⁴	SCS-MP2 \clubsuit , ⁴	MP2 \clubsuit , ²	SCS-MP2 \clubsuit , ²
La ³⁺ (n=9)	1,39152	0.84016	-10.50882	-13.33098	-11.58022	-12.47113
Gd ³⁺ (n=9)	18,60954	18.16846	-53.66076	-49.66369		
Lu ³⁺ (n=9)	32.95003	32.63495	9.68284	9.06060		
Lu ³⁺ (n=8)	0.86642	0,91893	-15.93679	-16.85046		

\clubsuit Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). \spadesuit Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹ Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993). ² Utilizando la base de Yang & Dolg (2005). ³ Utilizando la base de Cao & Dolg (2002).

⁴ Nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi *et al.*, 2005).

Energía de amarre y energía de hidratación

Tabla 4.4: Negativo de la energía de amarre en fase gas D_o y la diferencia ΔE_{SCRF} entre de los sistemas $[\text{Ln} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ y $(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ (en eV).

Ion	$-D_o$	ΔE_{SCRF}	ΔE_H	$-D_o^4$	ΔE_{SCRF}^4	ΔE_H^4
La ³⁺	-21.9429	-13.1888	-35.1317	-21.7184	-13.1832	-34.901
Gd ³⁺	-24.1857	-14.9439	-39.1296	-23.9702	-14.9451	-38.9153
Lu ³⁺	-26.0301	-14.0602	-40.0903	-25.8279	-14.0559	-39.8839

\clubsuit Pseudopotencial Largo (Dolg *et al.*, 1989). \spadesuit Pseudopotencial Corto (Cao & Dolg, 2001). ¹ Utilizando la base de Dolg *et al.* (1993). ² Utilizando la base de Yang & Dolg (2005). ³ Utilizando la base de Cao & Dolg (2002). ⁴ Nivel SCS-MP2 (Grimme, 2003) y utilizando MPC (Tomasi *et al.*, 2005).

Tabla 4.4 En la tabla 4.4 se presentan las energías de amarre y la energía de hidratación de las geometrías optimizadas tomando en cuenta el medio polarizable continuo. En la primera columna se observa un incremento en la energía conforme se avanza en la serie de los lantánidos. También un incremento para sistemas con número de coordinación mayor y manteniendo fijo el mismo ion. El mismo comportamiento se repite si los cálculos son hechos utilizando la corrección SCS-MP2, cuarta columna. En la segunda columna se presentan las energías de estabilización ΔE_{SCRF}

Figura 4.3

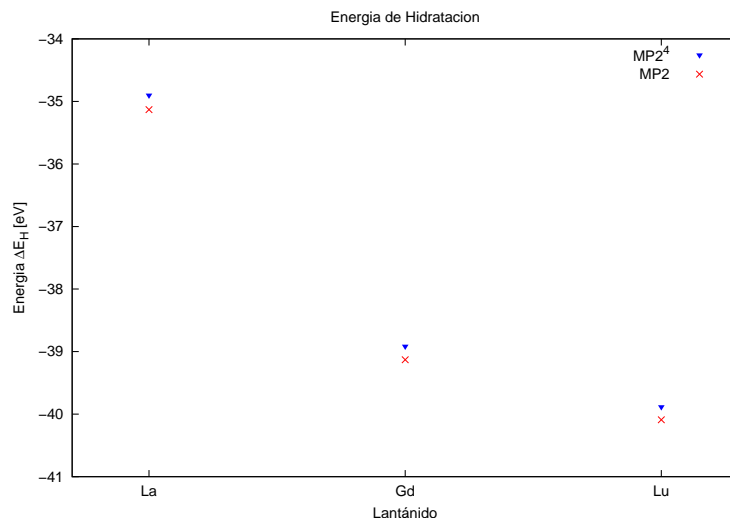


Figura 4.3: Gráfica de las energías de hidratación.

Figura 4.4 En la figura 4.4 se muestran los cálculos de la energía de hidratación del ion de gadolinio con una molécula de agua. La base del agua se fue aumentando desde un aug-cc-pVDZ hasta aug-cc-pV5Z. Los cálculos se hicieron con dos bases diferentes para el ion lantánido la base corregida de Dolg *et al.* (1993) y la base extendida de Yang & Dolg (2005)

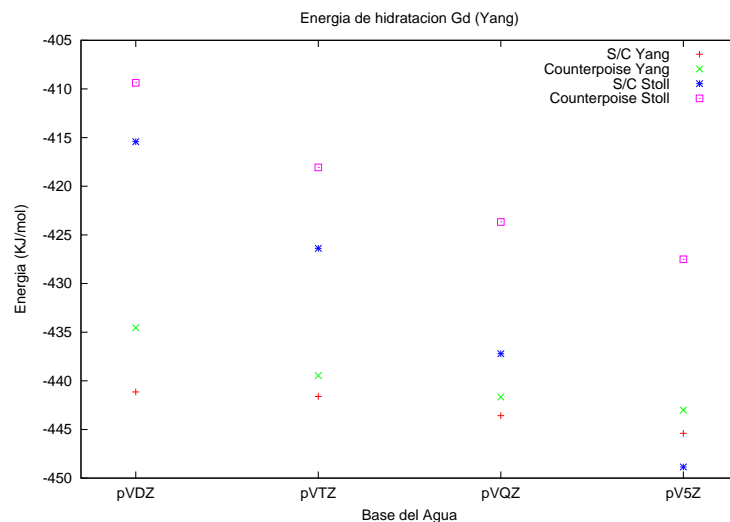


Figura 4.4: Gráfica del cálculo del límite de bases completa de la energía de hidratación para el gadolinio usando las bases Dolg *et al.* (1993) y Yang & Dolg (2005).

Figura 4.5 En la figura 4.5 se muestran los cálculos de la energía de hidratación del ion de gadolinio con una molécula de agua. La base del agua se fue aumentando desde un aug-cc-pVDZ hasta aug-cc-pV5Z. Los cálculos se hicieron con dos bases diferentes para el ion lantánido la base corregida de Dolg *et al.* (1993) y la base extendida de Yang & Dolg (2005)

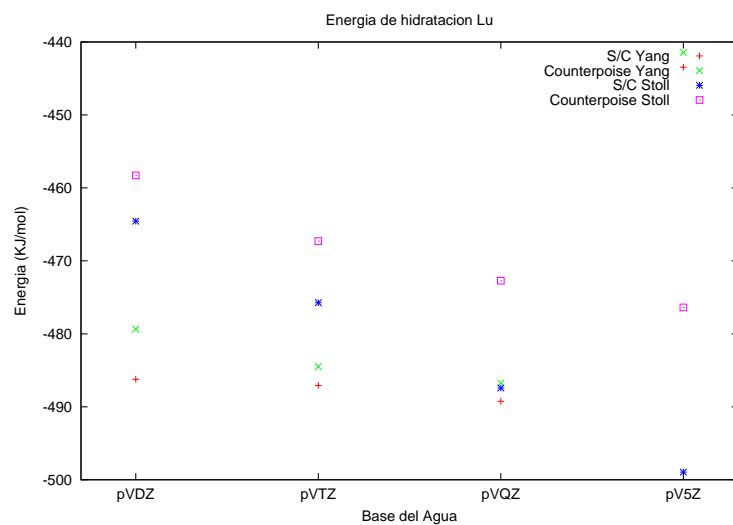


Figura 4.5: Gráfica del cálculo del límite de bases completa de la energía de hidratación para el lutecio usando las bases Dolg *et al.* (1993) y Yang & Dolg (2005).

Bibliografía

- ALEXANDROVA, A. N. & BOLDYREV, A. I. (2005). *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 566.
- ASIMOV, I. (2010). *Breve Historia de la Química*, chap. 8. México: Alinza editorial, tercera ed., pp. 168–169.
- BÜNZLI, G. (2006). *Acc. Chem. Res.* **39**, 53.
- CAO, X. & DOLG, M. (2001). *J. Chem. Phys.* **115**, 7348.
- CAO, X. & DOLG, M. (2002). *J. Molec. Struct. (Theomchem)* **581**, 139.
- CIUPKA, J., CAO-DOLG, X., WIEBKE, J. & DOLG, M. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13215.
- CUNDARI, T. R. & STEVENS, W. J. (1993). *J. Chem. Phys.* **98**, 5555.
- D'ANGELO, P. & SPEZIA, R. (2012). *Chem. Eur. J.* **18**, 11162.
- D'ANGELO, P., ZITOLO, A., MIGLIORATI, V., CHILLEMI, G., DUVAIL, M., VITORGE, P., ABADIE, S. & SPEZIA, R. (2011). *Inorg. Chem.* **50**, 4572.
- DOLG, M. & CAO, X. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 403.
- DOLG, M., STOLL, H. & PREUSS, H. (1993). *Theor. Chim. Acta* **85**, 441.
- DOLG, M., STOLL, H., SAVIN, A. & PREUSS, H. (1989). *Theor. Chim. Acta* **75**, 173.
- 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.
- HELM, L. & MERBACH, E. (2005). *Chem. Rev.* **105**, 1923.
- HERRERA, V. (2009). *Algoritmos genéticos para la solución de problemas con respuesta múltiples*. Tesis de Maestría, ITH, Hermosillo, Sonora, México., p. 101.

- HUHEEY, J. E. (1981). *Química Orgánica*, chap. 16. México: Harla, segunda ed., pp. 730–738.
- JESKE, G., LAUKE, H., MAUERMANN, H., SCHUMANN, H. & MARKS, T. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8111.
- 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.
- OHTAKI, H. (1993). *Chem. Rev.* **93**, 1157.
- OLSEN, J., CHRISTIANSEN, O., KOCH, H. & JØRGENSEN, P. (1996). *J. Chem. Phys.* **105**, 5082.
- RAO, C. N. R. & RAVEAU, B. (1989). *Acc. Chem. Res.* **22**, 106.
- SAINT-MARTIN, H. (2000). *J. Chem. Phys.* **113**, 10899.
- SHRAMA, V., BÖHM, F., SEITZ, M., SCHWAAB, G. & HAVENITH, M. (2013). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8383.
- T. H. DUNNING, J. (1989). *J. Chem. Phys.* **90**, 1007.
- TOMASI, J., MANNUCCI, B. & CAMMI, R. (2005). *Chem. Rev.* **105**, 2999.
- YANG, J. & DOLG, M. (2005). *Theor. Chem. Acc.* **113**, 212.