



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS

TOPOLOGÍA DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA EN COMPLEJOS  
BIMOLECULARES DE BENCENO EN EL ESTADO BASAL Y EL  
PRIMER ESTADO EXCITADO SINGULETE

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA  
Q. TOMÁS ROCHA RINZA



TUTOR: DR. J. JESÚS HERNÁN-  
DEZ TRUJILLO

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Agradecimientos

Quiero agradecer a:

- Mi tutor Dr. J. Jesús Hernández Trujillo. Su calidad profesional y como ser humano fue fundamental en el desarrollo de mi proyecto doctoral.
- A los miembros de mi comité tutelar, Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo, Dr. Humberto Saint–Martin Posada y a mis asesores en la Universidad de Lund, Dr. Luca de Vico, Dr. Valera Veryazov y Profesor Björn Olof Roos. Los comentarios de mi comité tutelar durante las reuniones semestrales siempre condujeron a mejoras del trabajo doctoral y la guía de los académicos de la Universidad de Lund fue muy importante para que el trabajo que hice en mi estadía en Suecia llegase a buen término.
- Los miembros del jurado para mi examen de grado, Dr. Alberto Vela Amieva, Dr. Renato Lemus Casillas, Dr. Hugo Alejandro Jiménez Vázquez, Dr. Jorge Garza Olguín, Dr. Jorge Peón Peralta, Dr. Isidoro García Cruz y Dr. Fernando Cortés Guzmán por el tiempo y empeño que pusieron en la lectura de esta tesis y las sugerencias para mejorarla.
- El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por su financiamiento a través de la beca 160149 y el proyecto 24817; la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM, DGEP, por su apoyo económico por medio de una beca de doctorado. Ídem a la Dirección General de Personal Académico de la UNAM, DGAPA, mediante el proyecto IN101306. Sin las becas provenientes de CONACyT y de DGEP, este trabajo no se hubiera llevado a cabo y los fondos procedentes de los proyectos han sido de gran ayuda para la obtención de la infraestructura necesaria para realizar la investigación que se describe en esta tesis.
- La Dirección General de Cómputo Académico de la UNAM, DGSCA, y el Centro de Cómputo Científico y Técnico de la Universidad de Lund, Lunarc, por proporcionar recursos de supercómputo, los cuales permitieron realizar una gran parte de los cálculos químico–cuánticos, que aquí se describen, en un tiempo razonable para la culminación de esta tesis.

Tomás Rocha Rinza  
Ciudad de México, Agosto de 2007.

*A mis padres, Tomás y Magdalena, mi hermano Ricardo  
y mi esposa Lety... por hacer que todo valga la pena.*

Este trabajo se llevó a cabo en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y en el Departamento de Química Teórica de la Universidad de Lund, Suecia. Los resultados más importantes fueron presentados en la III Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica y en los artículos de los apéndices C y D.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Interacciones no covalentes . . . . .	1
1.1.1. Distinción entre las interacciones covalentes y las no covalentes . . . . .	1
1.1.2. Importancia de las interacciones no covalentes . . . . .	2
1.2. Importancia de las interacciones aromáticas no covalentes . . . . .	3
1.3. Interacciones aromáticas no covalentes en estado excitado . . . . .	4
1.3.1. La formación de excímeros como un proceso bimolecular . . . . .	5
1.3.2. Importancia de los excímeros aromáticos . . . . .	7
1.4. Descripción del proyecto de tesis doctoral . . . . .	7
1.4.1. Primera etapa: Propiedades de la distribución de carga en complejos benceno $\cdots$ X en estado basal . . . . .	7
1.4.2. Segunda etapa: interacciones aromáticas no covalentes en estados electrónicos excitados . . . . .	10
1.5. Objetivos . . . . .	10
<b>2. Antecedentes teóricos</b>	<b>12</b>
2.1. Teoría de perturbaciones de Rayleigh–Schrödinger para estados no degenerados	12
2.2. Teoría de perturbaciones de Møller–Plesset . . . . .	14
2.3. Métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente . . . . .	15
2.3.1. Correlación estática y dinámica . . . . .	15
2.3.2. Métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente [43] . . . . .	16
2.4. Teoría de perturbaciones multiconfiguracional . . . . .	17
2.5. Energía de interacción a largo alcance . . . . .	20
2.5.1. Establecimiento de las energías electrostática, de inducción y de dispersión en la interacción de dos moléculas . . . . .	20
2.5.2. Energía de una molécula en un campo eléctrico no uniforme [3] . . . . .	20
2.5.3. Desarrollo multipolar del Hamiltoniano de la interacción entre dos moléculas [3] . . . . .	22

2.5.4.	Uso de multipolos distribuidos en el desarrollo de $\hat{H}^{A\cdots B}$ . . . . .	24
2.5.5.	Interacciones no covalentes que involucran estados excitados: energía de resonancia . . . . .	25
2.6.	Teoría cuántica de átomos en moléculas . . . . .	27
2.6.1.	Propiedades topológicas de la densidad electrónica . . . . .	27
2.6.2.	Definición de un átomo en una molécula y propiedades atómicas . . . . .	28
2.6.3.	Deslocalización de electrones entre átomos . . . . .	31
2.6.4.	Cambios en la estructura molecular: catástrofes de bifurcación y de cúspide . . . . .	33
<b>3.</b>	<b>Complejos bimoleculares benceno<math>\cdots</math>X en el estado basal</b>	<b>40</b>
3.1.	Detalles computacionales . . . . .	40
3.2.	Propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ . . . . .	41
3.2.1.	Gráficas moleculares . . . . .	41
3.2.2.	Propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ en los puntos críticos de enlace entre $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{X}$ . . . . .	47
3.3.	Propiedades atómicas . . . . .	51
3.4.	Modelo de interacción a largo alcance . . . . .	54
<b>4.</b>	<b>Excímero de benceno</b>	<b>58</b>
4.1.	Detalles computacionales . . . . .	58
4.2.	Curvas y superficie de energía potencial del dímero de benceno . . . . .	61
4.3.	Energía electrostática en el excímero de benceno y partición topológica de la densidad de transición . . . . .	69
4.3.1.	Energía electrostática . . . . .	69
4.3.2.	Energía de resonancia a partir de la partición topológica de la densidad de transición . . . . .	70
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>73</b>
<b>6.</b>	<b>Trabajo futuro</b>	<b>74</b>
<b>A.</b>	<b>Datos experimentales y computacionales acerca de la energía de interacción y la geometría de los sistemas <math>\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{X}</math></b>	<b>75</b>
<b>B.</b>	<b>Cargas atómicas en los complejos <math>\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{X}</math></b>	<b>77</b>
<b>C.</b>	<b>Artículo “The nature of the benzene–cation interactions from the topology of the electron distribution” correspondiente a la primera etapa del proyecto de tesis doctoral</b>	<b>80</b>

D. Artículo “A theoretical study of singlet low-energy excited states of the benzene dimer” correspondiente a la segunda etapa del proyecto de tesis doctoral	86
---	----

Bibliografía	92
--------------	----



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Interacciones no covalentes

#### 1.1.1. Distinción entre las interacciones covalentes y las no covalentes

Las fuerzas intermoleculares o interacciones no covalentes, INC, son aquellas que se presentan entre átomos y moléculas que no conducen a la formación de nuevas moléculas. [1] Las especies resultantes de las INC se conocen como complejos o cúmulos moleculares. Algunas diferencias entre interacciones covalentes, IC, y las INC son<sup>1</sup>: [1]

1. Los enlaces covalentes se forman cuando las funciones de onda de las especies involucradas se traslapan [1] y su descripción se hace en términos de la compartición de pares electrónicos<sup>2</sup> [2]. Por otro lado, las INC se manifiestan a través de propiedades eléctricas, es decir, por medio de la interacción de momentos eléctricos permanentes (energía electrostática) y el cambio de las densidades electrónicas de las especies interactuantes (energías de inducción y de dispersión)<sup>3</sup>. Esto provoca que las INC sean de un alcance mayor que las IC: los enlaces covalentes son generalmente más cortos que  $2 \text{ \AA}$  y las INC pueden actuar a través de distancias de varios o incluso de decenas de  $\text{\AA}$ . Las INC son generalmente repulsivas a las distancias en las que ocurren las IC.
2. Las IC tienen una energía de estabilización de alrededor de  $-100 \text{ kcal/mol}$ , mientras que los valores típicos para las INC son del orden de  $\text{kcal/mol}$ . Esto implica que generalmente el cambio en la entropía,  $\Delta S$ , tiene una importancia mayor en las INC que en las IC a temperatura y presión constantes.

---

<sup>1</sup>Esta distinción ignora las interacciones iónicas y el enlace metálico presentes en varios sistemas en estado sólido.

<sup>2</sup>Una excepción notable en el uso de pares de electrones para describir el enlace covalente es  $\text{H}_2^+$ .

<sup>3</sup>Ver el Capítulo 2.

### 1.1.2. Importancia de las interacciones no covalentes

Existe una gran variedad de evidencia macroscópica que indica la existencia de fuerzas entre moléculas. Los fenómenos de superficie, la compresibilidad de gases, líquidos y sólidos, e inclusive la misma existencia de las fases condensadas, son manifestaciones de fuerzas intermoleculares tanto atractivas como repulsivas. [3] Es precisamente en estas evidencias en las que radica la importancia de las INC: estas interacciones tienen un papel trascendental en diversas áreas de Física, Química, Biología y Ciencia e Ingeniería de materiales debido a que rigen la conformación y la agregación de la mayoría de los sistemas químicos y, por ende, sus propiedades físicas [4] y en gran medida su reactividad.

Algunos de los aspectos en los que las INC juegan una función central son la estructura de líquidos, cristales moleculares y biomoléculas como el ADN y proteínas, además de fenómenos de solvatación y reconocimiento molecular. El hecho que la mayoría de fenómenos químicos (como ejemplo sobresaliente las reacciones químicas que ocurren dentro de la célula) se lleven a cabo en fase líquida<sup>4</sup>, proporciona una buena perspectiva de la importancia de las INC. Al respecto, se sabe que las INC entre soluto y disolvente afectan drásticamente la estructura, propiedades físicas y reactividad de ambos componentes.

#### Química supramolecular

El gran auge que ha tenido la química supramolecular, QS, [6, 7] es otro ejemplo de la importancia de las INC. La QS fue definida por J. M. Lehn como “química más allá de la molécula” [8], enfatizando el carácter fundamental de las INC en la QS: así como los enlaces covalentes sostienen la unión de átomos para dar lugar a moléculas, las INC mantienen unidas a las moléculas en los sistemas supramoleculares, SS. El intervalo de energías de las INC provoca que los SS sean sistemas relativamente flexibles e inclusive lo suficientemente estables: las proteínas y los ácidos nucleicos mantienen sus funciones en condiciones fisiológicas (pH, temperatura, presión, fuerza iónica), de lo que se deduce que en dichas condiciones no se desnaturalizan. El estudio de las INC permite no sólo la comprensión y predicción de las propiedades de los SS, sino también el desarrollo de SS con características estructurales, de reconocimiento, reactividad y transporte de interés. Algunos ejemplos notables de las estrategias sintéticas de SS es la ingeniería de cristales [9] y aquellas utilizadas en el diseño de dispositivos supramoleculares electrónicos y fotónicos [10].

---

<sup>4</sup>El agua en estado líquido es una necesidad para todas las formas conocidas de vida con la posible excepción de algunas plantas y hongos que puedan obtenerla a través del vapor [5].

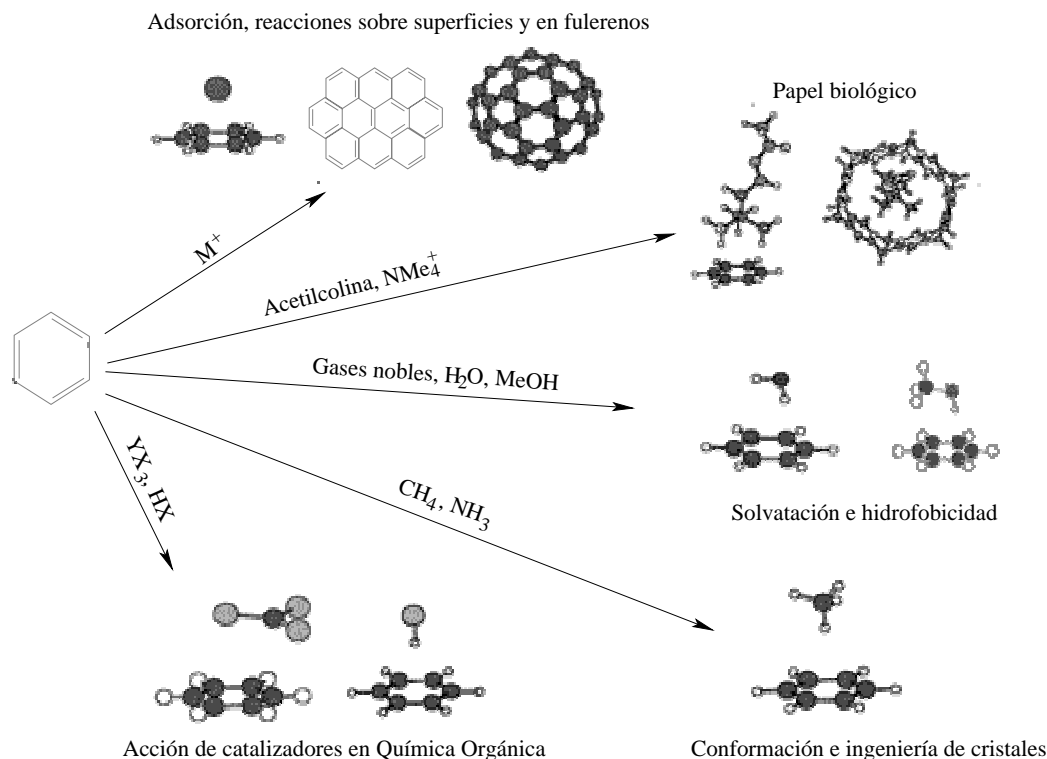


Figura 1.1: Algunos fenómenos en los cuales las interacciones aromáticas no covalentes son relevantes. [14]

## 1.2. Importancia de las interacciones aromáticas no covalentes

Muchos compuestos de interés químico, biológico y ambiental contienen cuando menos un anillo aromático, de ahí que el estudio de las interacciones aromáticas no covalentes, IANC, sea de gran importancia. En la Figura 1.1 se muestran algunos sistemas y procesos regidos por las IANC. Las IANC determinan las propiedades termodinámicas de diversos sólidos, líquidos y mezclas binarias [11–13]. Al respecto, el estudio de las IANC que involucran a disolventes polares ayuda al entendimiento del efecto hidrofóbico, y de las diferencias en los parámetros termodinámicos en la transferencia de solutos alifáticos y aromáticos de fase orgánica a acuosa. Los contrastes más notables entre compuestos alifáticos y aromáticos mostrados en la Tabla 1.1 son los valores más pequeños del cambio de potencial químico a condiciones estándar,  $\Delta\mu^\circ$ , para los anillos aromáticos en comparación con compuestos alifáticos con el mismo número de átomos de carbono, además del signo del cambio de entalpía estándar,  $\Delta\bar{H}^\circ$ , para ambos tipos de compuestos.

En lo que concierne al estudio del estado sólido, existen reportes acerca de la relevancia de las IANC en la estructura cristalina de varios compuestos. Por ejemplo, Aoki *et. al.* [16] demostraron que, como consecuencia de IANC que involucran cationes, el cloruro de indol-3-acetato de 3,3-dimetilbutilo cristaliza en una forma plegada y la ingeniería de cristales ha

Tabla 1.1: Parámetros termodinámicos para la transferencia de algunos hidrocarburos desde el hidrocarburo puro líquido a agua. [15]

	$\Delta\mu^\circ$ (cal/mol)	$\Delta\bar{H}^\circ$ (cal/mol)	$\Delta\bar{S}^\circ$ (cal/K mol)	$\Delta\bar{C}_p^\circ$ (cal/K mol)	$\bar{C}_p^\circ$ hidrocarburo puro (cal/K mol)
$C_2H_6$	3900	-2500	-21	—	—
$C_3H_8$	4900	-1700	-22	—	—
$C_4H_{10}$	5900	-800	-23	65	34
$C_5H_{12}$	6860	-500	-25	96	41
$C_6H_{14}$	7740	0	-25	105	47
$C_6H_6$	4600	+500	-13	108	32
$C_6H_5CH_3$	5300	+410	-16	108	37
$C_6H_5C_2H_5$	6100	+480	-19	108	43

reconocido varios sintones supramoleculares en los que participan las IANC [9]. Las IANC en las cuales participan cationes, también se relacionan con múltiples fenómenos de reconocimiento químico y biológico como el transporte de cationes a través de membranas [17, 18], estructura de proteínas [19] y la acidez de aminoácidos dentro de polipéptidos [20]. En la Figura 1.2 se muestra la interacción entre el fármaco E2020 y la acetilcolinesterasa, AChE. Debido a la acción inhibitoria de E2020 sobre AChE, se puede utilizar potencialmente para el tratamiento de la enfermedad de Alzheimer. Nótese que las IANC presentes en el reconocimiento involucran cationes, apilamientos  $\pi$ - $\pi$  y enlaces por puente de hidrógeno.

Existen otros problemas de interés químico en los cuales están involucradas las IANC. Por ejemplo, la disminución de la reactividad de los átomos de cloro ante los alcanos en presencia de benceno debido a la formación de sistemas del tipo  $(C_6H_6) \cdot Cl$  [21] y la formación de complejos entre ácidos de Lewis con moléculas aromáticas que podrían alterar las velocidades de reacción en las que aquellos se utilizan como catalizadores [14].

Otros ejemplos de la relevancia de las IANC se encuentran en el funcionamiento de proteínas y la estructura de ácidos nucleicos. [22] En el primer caso, las IANC son fundamentales en la formación de muchos complejos proteína-ligando [22-25]; en el segundo, en la estabilización de la estructura terciaria y el acomodamiento de las bases nitrogenadas del ADN [23, 26].

### 1.3. Interacciones aromáticas no covalentes en estado excitado

Las IANC, no solamente son importantes en el estado electrónico basal, sino que también lo son en estados excitados. Las moléculas aromáticas pueden formar especies bimoleculares

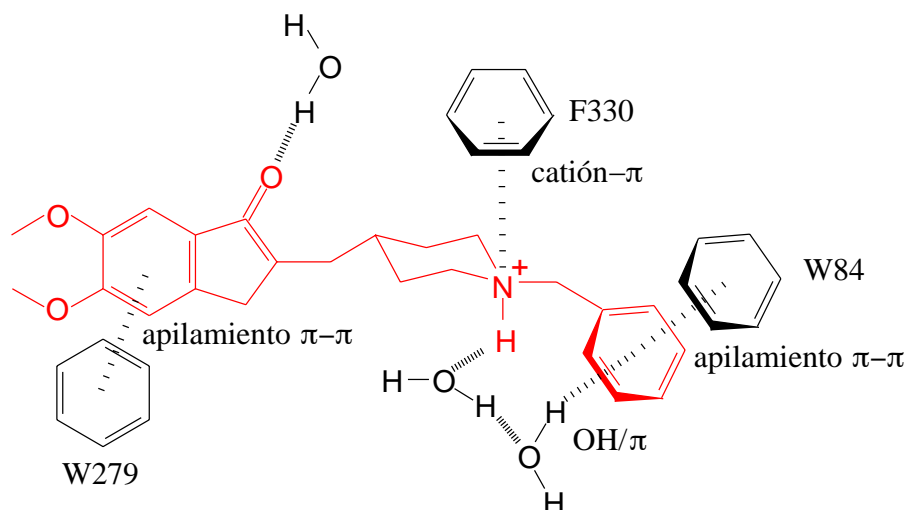


Figura 1.2: Interacciones del fármaco E2020 dentro del sitio activo de la acetilcolinesterasa de *Torpedo californica*. [22]

conocidas como excímeros aromáticos, EA, que son estables en un estado excitado, mas no en el basal. [27]

La primera evidencia experimental de la formación de EA es el espectro de fluorescencia de pireno en *n*-heptano a distintas concentraciones que se presenta en la Figura 1.3 [28], y cuyas características más relevantes son:

- Conforme la concentración de pireno aumenta, disminuye la banda correspondiente a la transición  ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$  en  $25\,600\text{ cm}^{-1}$  y se forma una banda ancha y sin estructura en  $20\,500\text{ cm}^{-1}$ .
- No existe una banda correspondiente a la de  $20\,500\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de absorción, es decir, que se observa un rompimiento a la regla del espejo [29] en los espectros de absorción y emisión para el pireno a altas concentraciones. Esto indica que la especie que fluoresce en dicho número de onda, el excímero de pireno, se forma después que una molécula de pireno pasa a un estado electrónico excitado.
- Existe un punto isobéptico alrededor de  $23\,200\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que la región del espectro que se presenta involucra a dos especies.

### 1.3.1. La formación de excímeros como un proceso bimolecular

El aumento de la fluorescencia del excímero a expensas de la del monómero, sugiere que los excímeros son especies que se forman a partir de la interacción de una molécula en estado excitado con alguna otra molécula en estado basal. Debido a que el excímero se forma a

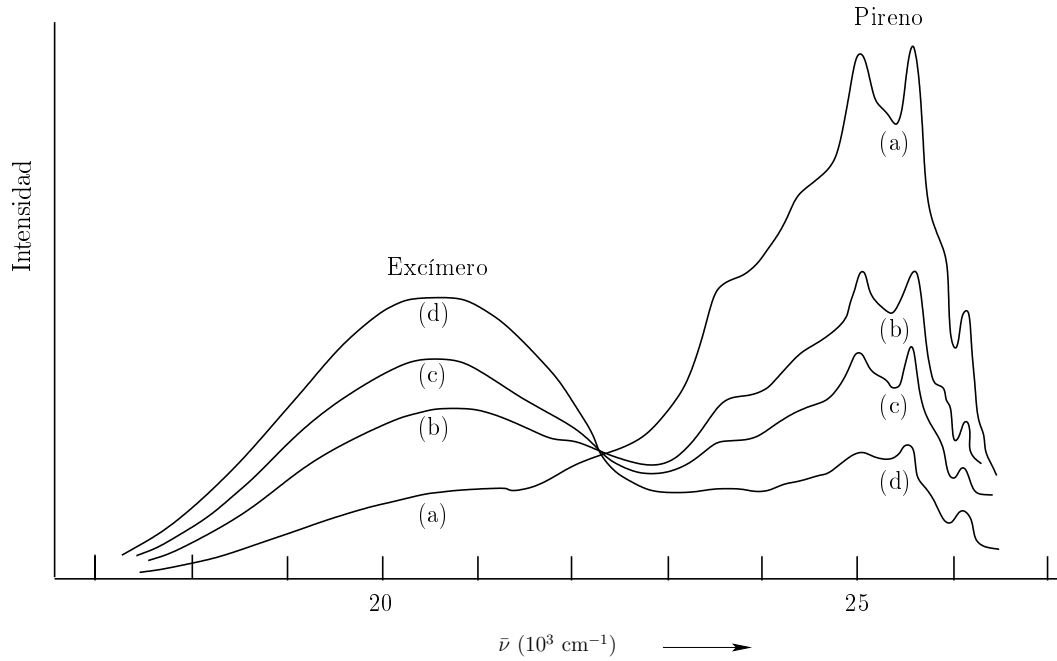
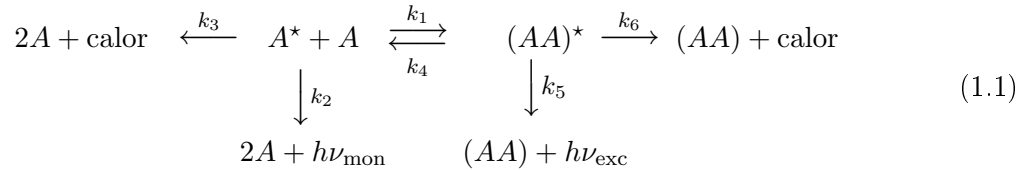


Figura 1.3: Espectro de fluorescencia del pireno en *n*-heptano a  $T = 20^\circ\text{C}$ . (a)  $5 \times 10^{-5}\text{M}$ , (b)  $1.8 \times 10^{-4}\text{M}$ , (c)  $3.1 \times 10^{-4}\text{M}$ , (d)  $7.0 \times 10^{-4}\text{M}$ . [28]

concentraciones altas, el proceso de “auto-apagado” (*self-quenching* en inglés) sugiere que la interacción que conduce a la formación de EA ocurre entre una molécula en estado basal y otra en estado excitado. Un modelo de la formación de EA es:



en el que una molécula en estado excitado,  $A^*$ , interacciona con otra en estado basal,  $A$  para formar el excímero  $(AA)^*$ . De acuerdo con la hipótesis del estado estacionario,  $d[A^*]/dt = d[(AA)^*]/dt = 0$ , y el modelo (1.1) se tiene que los rendimientos cuánticos<sup>5</sup> de la fluorescencia del monómero y del excímero,  $\Phi_{\text{mon}}$  y  $\Phi_{\text{exc}}$ , están dados por

$$\Phi_{\text{mon}} = \frac{\Phi_{\text{mon,max}}}{1 + [A]/[A]_{1/2}}, \qquad \Phi_{\text{exc}} = \frac{\Phi_{\text{exc,max}}}{1 + [A]_{1/2}/[A]}, \tag{1.2}$$

donde

$$[A]_{1/2} = \frac{k_2 + k_3}{k_a}, \quad k_a = \frac{k_1(k_5 + k_6)}{k_4 + k_5 + k_6}, \quad \Phi_{\text{mon,max}} = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \quad \text{y} \quad \Phi_{\text{exc,max}} = \frac{k_5}{k_5 + k_6}.$$

<sup>5</sup>El rendimiento cuántico para cualquier proceso fotoquímico,  $\Phi$ , se define como: [29]

$$\Phi = \frac{\text{número de moléculas que llevan a cabo el proceso}}{\text{número de fotones absorbidos por el sistema}}$$

$\Phi_{\text{mon,max}}$  y  $\Phi_{\text{exc,max}}$  son los máximos rendimientos cuánticos del monómero y del excímero que se observan a concentraciones muy bajas y muy altas respectivamente. La formación del excímero a partir de la interacción de una molécula en un estado electrónico excitado y otro en el estado basal tienen como fundamento la verificación experimental de las ecuaciones (1.2).

### 1.3.2. Importancia de los excímeros aromáticos

Los EA tienen un papel importante en varios procesos fotoquímicos como la fotodimerización y la fotólisis. Un ejemplo sobresaliente se encuentra en la fotodimerización del antraceno [30, 31] mostrada en la Figura 1.4(a). La equivalencia de las dos unidades de naftaleno en el producto y la observación que los cristales de moléculas aromáticas en arreglos paralelos exhiben fluorescencia de EA, mientras que las que están en disposiciones perpendiculares no, sugiere fuertemente que en la estructura de los EA los planos de las moléculas aromáticas son paralelos. La participación de EA en esta reacción se puede deducir a partir de la gráfica de los rendimientos cuánticos de la fluorescencia del excímero y la dimerización mostrada en la Figura 1.4(b)[32]. El hecho que cuando  $T = 120$  K, ambos rendimientos sean de 0.5, revela que ambos procesos son estrictamente competitivos.

La fluorescencia de los EA tiene aplicaciones importantes. Por ejemplo, en análisis cuantitativo y cualitativo se puede utilizar para determinar la concentración total de diaminas mezcladas con monoaminas [33] mediante una derivatización como se muestra en la Figura 1.5 y para identificar moléculas deficientes en electrones, lo cual puede ser útil para reconocer explosivos [34]. Otra aplicación que tiene la fluorescencia de los EA es su uso en el análisis de interacciones entre polímeros y en el seguimiento del curso de reacciones de fotopolimerización [35], mientras que en la ciencia de la combustión, hay evidencia que sugiere que la fluorescencia de EA indica la agregación de hidrocarburos policíclicos aromáticos en flamas, hecho que ha sido relacionado con la formación de hollín [36].

## 1.4. Descripción del proyecto de tesis doctoral

Dada la importancia de las IANC, se propuso un proyecto que consiste en la aplicación de técnicas de Química Cuántica que proporcionen información de estas interacciones tanto en estado basal como en estado excitado, en términos de la topología de la densidad electrónica. El proyecto se dividió en dos etapas las cuales se especifican a continuación.

### 1.4.1. Primera etapa: Propiedades de la distribución de carga en complejos benceno $\cdots$ X en estado basal

En la primera parte del proyecto se llevó a cabo un estudio sistemático que integra y compara las IANC prototipo en términos de las propiedades topológicas de la distribución

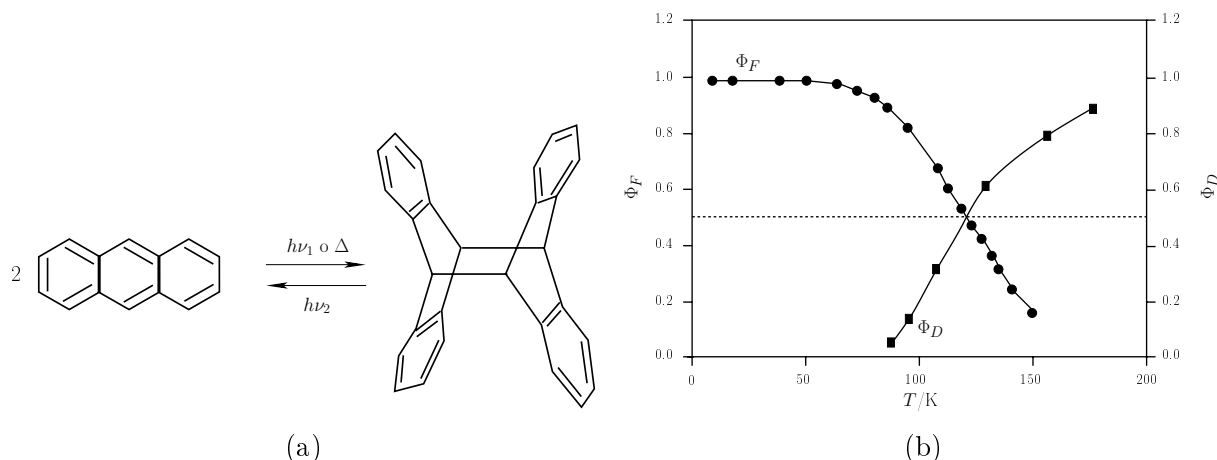


Figura 1.4: (a) Fotodimerización de antraceno,  $C_{14}H_{10}$ . Esta reacción la llevan a cabo una variedad de derivados de este compuesto. [30] (b) Dependencia de la temperatura de los rendimientos cuánticos de la fotodimerización ( $\Phi_D$ ) y la fluorescencia del excímero ( $\Phi_F$ ) de  $C_{14}H_{10}$ . [32]

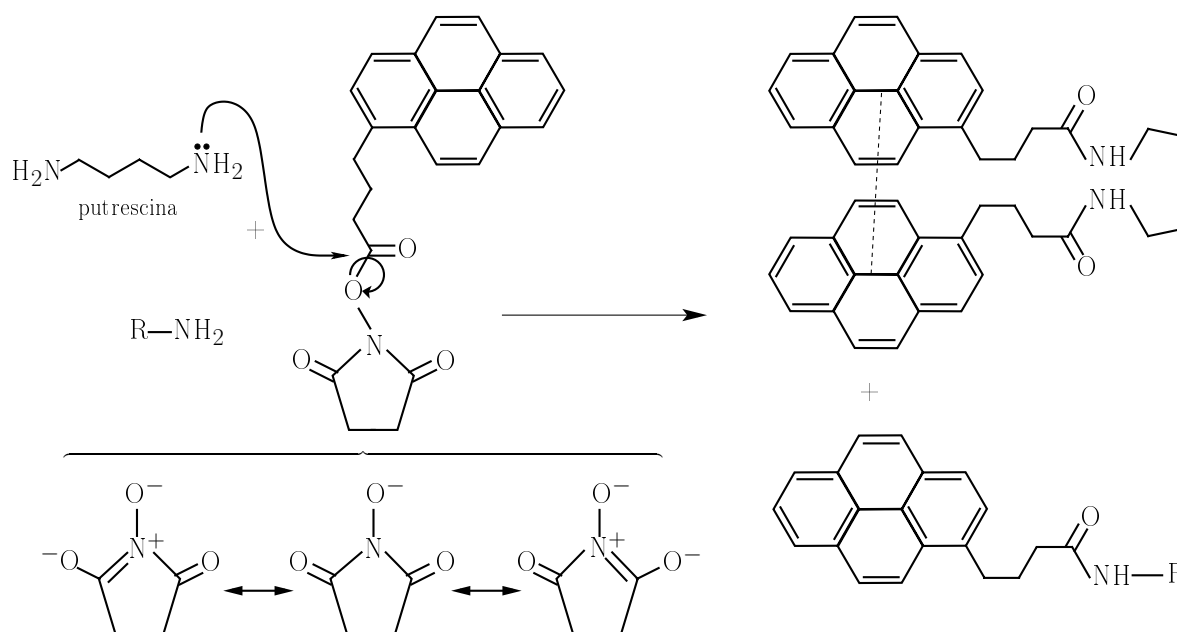


Figura 1.5: Reacción de putrescina y de monoaminas con el 1-piren-butanoato de succinimídilo. La reacción está desplazada completamente hacia la derecha debido a que la base conjugada de la *N*-hidroxisuccinimida, estabilizada por resonancia y efectos inductivos de los carbonilos, es un excelente grupo saliente. Los productos de la reacción con putrescina,  $H_2N(CH_2)_4NH_2$  y cadaverina  $H_2N(CH_2)_5NH_2$  presentan la fluorescencia del excímero de pireno. [33]



electrónica. Para esto se estudió la interacción de la molécula aromática más representativa, el benceno, con:

- Los cationes:
  - $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .
  - $\text{BeY}^+$ ,  $\text{MgY}^+$ ,  $\text{CaY}^+$  con  $\text{Y}^- = \text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ .
  - $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ .
- Los sistemas  $\pi$   $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$ .
- Los gases nobles He, Ne y Ar.
- Los halógenos  $\text{Cl}_2$  y  $\text{Br}_2$ .
- $\text{H}_2\text{O}$ .

El tipo de interacciones más relevantes en esta etapa del proyecto son:

**Catión**  $\cdots \pi$  Esta interacción se da entre sistemas  $\pi$  como moléculas aromáticas y sistemas con enlaces dobles o triples y cationes orgánicos y metálicos que no sean de transición o transición interna. Los cationes de los elementos de los grupos 3 a 12 son excluidos de esta categoría, porque su interacción con sistemas  $\pi$  conduce a compuestos organometálicos donde la interacción metal-carbono tienen un fuerte carácter covalente. Se ha reconocido que la energía electrostática es un componente importante en este tipo de interacción. [37]

**Enlace por puente de hidrógeno (EPH)** De acuerdo con T. Steiner, una interacción  $\text{D}\cdots\text{H}\cdots\text{A}$  es un EPH, si *i*) constituye un enlace<sup>6</sup> y *ii*)  $\text{D-H}$  actúa como un donador de protón a A, esto es, que existe una transferencia de protón incipiente de  $\text{D-H}$  a A. El EPH es la INC direccional más importante. El carácter direccional del EPH consiste en

---

<sup>6</sup>Existe una variedad de evidencias provenientes de diversas técnicas experimentales para discernir si una interacción  $\text{B}\cdots\text{C}$  constituye un enlace. Algunos ejemplos son:

- La necesidad de introducir energía para la destrucción de la interacción y la existencia de una frecuencia en el infrarrojo asociada a la misma como una condición suficiente pero no necesaria para la asignación de un enlace.
- El cambio en la densidad electrónica en torno a los núcleos involucrados detectado a través de técnicas de RMN.
- El estudio de las distancias internucleares mediante técnicas de difracción de rayos X, de electrones y de neutrones.

Adicionalmente, la teoría de átomos en moléculas proporciona una manera precisa de establecer cuándo existe un enlace entre un par de átomos a través de la existencia de puntos críticos de enlace y trayectorias de enlace.[38, 39] Esto será abordado con mayor profundidad en los capítulos 2 y 3 de esta tesis.

que estadísticamente entre más fuerte es el EPH, el ángulo DHA en el EPH D–H···A, se aproxima más a 180°. Los EPH no son aditivos, es decir, que en el EPH se presentan efectos cooperativos y anticooperativos. Por ejemplo, los EPH en (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> son más fuertes que en (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. [40] Los efectos anticooperativos del EPH se pueden presentar cuando un átomo actúa como un aceptor de dos hidrógenos para formar dos EPH. [41]

**Fuerzas de dispersión** Estas interacciones están presentes en cualquier cúmulo molecular y se deben a la mutua perturbación de la densidad electrónica de las especies involucradas. Estas interacciones son las que provocan la atracción entre sistemas no polares como gases nobles, halógenos y sistemas  $\pi$ . [14]

#### 1.4.2. Segunda etapa: IANC en estados electrónicos excitados

En esta parte del proyecto se caracterizaron las IANC que involucran moléculas aromáticas en estados excitados. En primer lugar, se estudiaron el excímero de benceno y estados excitados de baja energía del dímero de benceno. Posteriormente se realizó una partición topológica de la densidad de transición para evaluar la interacción de resonancia [3], la cual se describe a continuación.

**Interacción de resonancia** Considérese la interacción de dos moléculas o átomos del mismo compuesto o elemento. Cuando estas especies se encuentran en estados electrónicos distintos y son indistinguibles dentro del cúmulo molecular<sup>7</sup>, la interacción entre ellas da lugar a dos estados, uno de ellos es estabilizado, mientras que el otro incrementa su energía con respecto a los sistemas a separación infinita. [3] Estas interacciones se conocen como interacciones de resonancia y pueden contribuir a la unión de los excímeros. [3]

### 1.5. Objetivos

#### Primera etapa

- Definir el mecanismo que estabiliza a la molécula de benceno y X (donde X es un catión, un sistema  $\pi$ , un gas noble, agua o un halógeno) en el complejo benceno···X al comparar las propiedades topológicas de la densidad electrónica y de los átomos en las moléculas.
- Determinar la importancia de la energía electrostática y de inducción en las IANC prototipo estudiadas en esta etapa del proyecto.

---

<sup>7</sup>Este siempre será el caso cuando las especies en cuestión sean átomos del mismo elemento.

**Segunda etapa**

- Calcular las curvas de energía potencial del excímero de benceno y de otros estados excitados de baja energía del  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  en configuración  $D_{6h}$ .
- Determinar la energía de resonancia en el excímero de benceno mediante una partición topológica de los momentos de transición [42] del estado basal hacia el primer estado excitado.

## Capítulo 2

# Antecedentes teóricos

### 2.1. Teoría de perturbaciones de Rayleigh–Schrödinger para estados no degenerados

La teoría de perturbaciones en la mecánica cuántica de estados no degenerados se basa en la división del Hamiltoniano de un sistema en dos partes,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U},$$

donde se conocen las eigenfunciones y los eigenvalores de  $\hat{H}_0$ ,

$$\hat{H}_0|i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|i^{(0)}\rangle.$$

Las eigenfunciones  $|i^{(0)}\rangle$  se utilizan para obtener los eigenestados y eigenvalores de  $\hat{H}$ ,

$$\hat{H}|i\rangle = E_i|i\rangle. \tag{2.1}$$

Cuando las eigenfunciones y eigenvalores de  $\hat{H}$  se representan como una suma de correcciones a distintos ordenes,

$$|i\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |i^{(k)}\rangle, \tag{2.2}$$

$$E_i = \sum_{k=0}^{\infty} E_i^{(k)}, \tag{2.3}$$

y se considera que la función de orden cero,  $|i^{(0)}\rangle$ , es ortogonal al resto de las funciones  $|i^{(k)}\rangle$ ,

$$\langle i^{(0)}|i^{(k)}\rangle = 0, \text{ con } k > 0,$$

entonces, las correcciones a la energía son: [43]

$$E_i^{(0)} = \langle i^{(0)} | \hat{H}_0 | i^{(0)} \rangle, \quad (2.4)$$

$$E_i^{(1)} = \langle i^{(0)} | \hat{U} | i^{(0)} \rangle, \quad (2.5)$$

$$E_i^{(2)} = \langle i^{(0)} | \hat{U} | i^{(1)} \rangle, \quad (2.6)$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots,$$

$$E_i^{(n)} = \langle i^{(0)} | \hat{U} | i^{(n-1)} \rangle, \quad (2.7)$$

mientras que aquellas a la función de onda están dadas por: [43]

$$|i^{(1)}\rangle = -\hat{P}(\hat{H}_0 - E_i^{(0)})^{-1}\hat{P}\hat{U}|i^{(0)}\rangle, \quad (2.8)$$

$$|i^{(2)}\rangle = -\hat{P}(\hat{H}_0 - E_i^{(0)})^{-1}\hat{P}(\hat{U} - E_i^{(1)})|i^{(1)}\rangle, \quad (2.9)$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots,$$

$$|i^{(n)}\rangle = -\hat{P}(\hat{H}_0 - E_i^{(0)})^{-1}\hat{P}\left(\hat{U}|i^{(n-1)}\rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_i^{(k)}|i^{(k)}\rangle\right). \quad (2.10)$$

En las ecuaciones (2.8)–(2.10),  $\hat{P}$  es el operador de proyección en el espacio ortogonal a  $|i^{(0)}\rangle$ ,  $\hat{P} = \hat{1} - |i^{(0)}\rangle\langle i^{(0)}| = \sum_{j \neq i} |j^{(0)}\rangle\langle j^{(0)}|$ . Este método para obtener las eigenfunciones y eigenvalores de  $\hat{H}$  de la ecuación (2.1) se conoce como teoría de perturbaciones de Rayleigh–Schrödinger, RS. La proyección  $\hat{P}$  evita que al aplicar  $(\hat{H}_0 - E_i^{(0)})^{-1}$ , aparezca una singularidad en la corrección de la energía o de la función de onda en un orden dado, debido a que para todo ket  $|g\rangle$ , se cumple que el componente de  $\hat{P}|g\rangle$  en la dirección  $|i^{(0)}\rangle$  es cero. La suma  $E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$  es el valor esperado del Hamiltoniano para  $|i^{(0)}\rangle$ . La sustitución de la expresión (2.8) en (2.6) da como resultado

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \langle i^{(0)} | \hat{U} | i^{(1)} \rangle = -\langle i^{(0)} | \hat{U} | \overbrace{\sum_{j \neq i} |j^{(0)}\rangle\langle j^{(0)}| (\hat{H}_0 - E_i^{(0)})^{-1} \sum_{k \neq i} |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}| \hat{U} | i^{(0)} \rangle}^{-|i^{(1)}\rangle} \rangle \\ &= -\sum_{k \neq i} \frac{|\langle i^{(0)} | \hat{U} | k^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Las expresiones (2.4) a (2.11) se utilizan en la teoría de perturbaciones de Møller–Plesset y en la multiconfiguracional de las secciones 2.2 y 2.4, respectivamente. También se usan en la sección 2.5.1 para establecer las energías electrostática, de inducción y de dispersión en la interacción de dos moléculas.

## 2.2. Teoría de perturbaciones de Møller–Plesset

La teoría de Hartree–Fock, HF, es fundamental en la Química Cuántica porque proporciona energías y propiedades moleculares con una precisión razonable para una gran variedad de sistemas [43, 44] y constituye un punto de partida para cálculos de mayor calidad. La aproximación de Møller–Plesset, MP, es uno de los métodos post-Hartree–Fock que se basa en la teoría de perturbaciones de la sección 2.1 y ha sido utilizado con éxito en diversas aplicaciones [43]. El Hamiltoniano de orden cero en la teoría de perturbaciones MP es el Hamiltoniano de HF,

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}(\mathbf{x}_i), \quad (2.12)$$

donde el operador de Fock,  $\hat{f}$ , en unidades atómicas es

$$\begin{aligned} \hat{f}\chi_i(\mathbf{x}_1) = & -\frac{1}{2}\nabla^2\chi_i(\mathbf{x}_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A\chi_i(\mathbf{x}_1)}{r_{1A}} + \sum_{j=1}^N \int \frac{\chi_j^*(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_2)}{r_{12}}\chi_i(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_2 \\ & - \sum_{j=1}^N \int \frac{\chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j^*(\mathbf{x}_2)}{r_{12}}\chi_j(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_2, \end{aligned}$$

para un sistema con  $N$  electrones y  $M$  núcleos. Las eigenfunciones de  $\hat{H}_0$  son los determinantes de Slater, DS, formados por los espín orbitales canónicos,  $\chi_i$ , que satisfacen la ecuación de HF,

$$\hat{f}\chi_j = \epsilon_j\chi_j, \quad (2.13)$$

mientras que el eigenvalor asociado al DS  $|k^{(0)}\rangle = |\chi_{1k}\chi_{2k}\cdots\chi_{Nk}\rangle$ ,  $E_k^{(0)}$ , está dado por

$$\hat{H}_0|k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)}|k^{(0)}\rangle = \left( \sum_P^N \epsilon_{P_k} \right) |k^{(0)}\rangle, \quad (2.14)$$

es decir,  $E_k^{(0)}$  es la suma de las energías de los espín orbitales ocupados en el DS. La perturbación en el método MP,  $\hat{U}$ , es [43]

$$\hat{U} = \hat{H} - \hat{H}_0 - \hat{h}_{\text{nuc}}, \quad (2.15)$$

donde  $\hat{H}_0$  es el Hamiltoniano de HF, dado en la ecuación (2.12), mientras que en la aproximación de Born–Oppenheimer,  $\hat{H}$  y  $\hat{h}_{\text{nuc}}$  son [43]

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad \text{y} \quad \hat{h}_{\text{nuc}} = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}.$$

El operador  $\hat{U}$  recibe el nombre de potencial de fluctuación porque es la diferencia entre la interacción instantánea de los electrones y la promedia considerada en el método de HF, y por tanto crea fluctuaciones en el campo autoconsistente de los electrones en dicha aproximación. La ecuación (2.11) implica que la corrección a primer orden de la función de onda es

$$|\text{MP1}\rangle = - \sum_{k \neq i} \frac{\langle k^{(0)} | \hat{U} | i^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} |k^{(0)}\rangle = - \sum_{a>b, r>s} \frac{\langle ab || rs \rangle}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a - \epsilon_b} |i^{(0)rs}_{ab}\rangle, \quad (2.16)$$

donde  $|i^{(0)rs}_{ab}\rangle$  es el DS que resulta de sustituir los espín orbitales  $a$  y  $b$  en  $|i^{(0)}\rangle$  por  $r$  y  $s$  respectivamente,  $\epsilon_i$  es la energía del  $i$ -ésimo espín-orbital y

$$\langle ab || rs \rangle = \int \int \frac{\chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \chi_r(\mathbf{x}_1) \chi_s(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \int \int \frac{\chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \chi_s(\mathbf{x}_1) \chi_r(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2.$$

El numerador de la expresión (2.16) se obtiene tras la aplicación de las reglas de Condon-Slater seguida del teorema de Brillouin que implican que los DS que interactúan con  $|i^{(0)}\rangle$  a través de  $\hat{U}$  son los doblemente excitados con respecto a este determinante. El denominador es consecuencia de la ecuación (2.14). Las expresiones (2.11) y (2.16) implican que la corrección a segundo orden de la energía es

$$E_{\text{MP2}}^{(2)} = - \sum_{a>b, r>s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a - \epsilon_b}. \quad (2.17)$$

La corrección a la función de onda a segundo orden,  $|\text{MP2}\rangle$ , que es considerablemente más complicada que  $|\text{MP1}\rangle$ , incluye excitaciones simples, dobles, triples y cuádruples del estado de referencia  $|i^{(0)}\rangle$  [43].

## 2.3. Métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente

### 2.3.1. Correlación estática y dinámica

Existe una variedad de sistemas y procesos en los cuales las configuraciones electrónicas más relevantes tienen energías muy similares. Esto provoca que tales configuraciones no puedan ser tratadas por separado [43], y que la descripción basada en un determinante, o de manera más general en una sola función de configuración de estado, CSF, sea inadecuada. Un ejemplo es la disociación de la molécula de hidrógeno: cuando la distancia entre los núcleos crece sin límite, las configuraciones enlazante,  $|1\sigma_g^2\rangle$ , y anti-enlazante,  $|1\sigma_u^2\rangle$  son degeneradas y es bien sabido que el comportamiento asintótico de  $|1\sigma_g^2\rangle$  es incorrecto [43–45]. Dos átomos de hidrógeno separados por una distancia grande tienen CSFs que son casi degeneradas, lo cual conduce a correlación estática. Se dice que el estado de un sistema presenta correlación estática cuando existen configuraciones cercanas en energía que contribuyen de manera importante a

la función de onda de ese estado. La necesidad de utilizar más de una CSF para describir dos átomos de H separados por una distancia infinita, se debe a configuraciones degeneradas, o casi degeneradas (*near-degenerate* en inglés) y no a la energía asociada a la interacción instantánea de los electrones la cual es cero para este sistema. La correlación dinámica es originada por las interacciones electrón–electrón. Para el mismo sistema,  $H_2$ , pero ahora cerca de la distancia de equilibrio, el uso de más de una CSF se basa en la repulsión coulombica instantánea entre los electrones.

Algunos sistemas para los cuales se presenta correlación estática son los que tienen enlaces múltiples como el  $N_2$  o dímeros de metales de transición y transición interna, o varias estructuras de resonancia aceptables como la molécula de ozono, estados de transición y estados excitados. [45, 46] La aproximación de HF, que consiste en la descripción del sistema mediante una CSF, no es apropiada para el tratamiento de sistemas que presentan correlación estática, y el uso de métodos post–Hartree–Fock no es suficiente para resolver esta inadecuación, puesto que están diseñados para recuperar efectos de correlación dinámica y no estática. Bajo estas circunstancias es necesario recurrir a métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente, los cuales se describen brevemente a continuación.

### 2.3.2. Métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente [43]

En los métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente, MCSCF, la función de onda es una combinación lineal de DS o de CSF. La aplicación del método variacional optimiza los coeficientes de la interacción de configuraciones y los orbitales moleculares que forman los determinantes. La función de onda  $|\text{MCSCF}\rangle$  se parametriza como

$$|\text{MCSCF}, \kappa, \mathbf{C}\rangle = \exp(-\hat{\kappa}) \sum_i C_i |i\rangle. \quad (2.18)$$

El operador  $\hat{\kappa} = \sum_{PQ} \kappa_{PQ} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q$  en la expresión (2.18) es antihermitiano, donde  $\kappa_{PQ}$  son los elementos de la matriz antihermitiana  $\kappa$  y  $\hat{a}_P^\dagger$  y  $\hat{a}_P$  son operadores de creación y aniquilación respectivamente<sup>1</sup>. Los parámetros variacionales de (2.18) son los elementos de  $\kappa$  y los del vector  $\mathbf{C}$ ,  $C_i$ , que representan los coeficientes de la combinación lineal dentro del espacio de configuraciones. Debido a que  $\kappa$  es una matriz antihermitiana,  $\hat{\kappa}$  es un operador antihermitiano y entonces,  $\exp(-\hat{\kappa})$  es un operador que realiza transformaciones unitarias entre el conjunto de espín orbitales que forman los elementos del espacio de Fock para optimizar los orbitales moleculares. Cuando se ha alcanzado la convergencia, la función de onda  $|\text{MCSCF}\rangle$  se desarrolla usualmente en una base donde  $\hat{k} = \hat{O}$  y toma la forma de una función CI, con la diferencia

<sup>1</sup>La mayoría de las formulaciones de los métodos MCSCF y de la aproximación CASPT en la sección 2.4 se basan en el formalismo de la segunda cuantización [43] y por ello se utilizan los operadores  $\hat{a}_P$  y  $\hat{a}_P^\dagger$  en las secciones donde se discuten estas aproximaciones.



importante que los orbitales han sido variacionalmente optimizados. A pesar de su nombre, la optimización de  $|\text{MCSCF}\rangle$ , no se basa en la construcción y diagonalización iterativa de operadores de Fock, tal como se hace en el método HF, debido a que esto conduce a una convergencia muy lenta [45]. La eficiente implementación de los métodos MCSCF requiere el uso de métodos de segundo orden<sup>2</sup> para encontrar puntos estacionarios en la hipersuperficie de energía electrónica como función de los parámetros variacionales.

### Selección del espacio de configuraciones

La selección del espacio de configuraciones para una función  $|\text{MCSCF}\rangle$  se basa en una partición del espacio orbital en distintas clases que originan ciertas restricciones para los DS o CSF dentro de una  $|\text{MCSCF}\rangle$ . El esquema de partición usado en esta tesis se conoce como método de campo autoconsistente en un espacio activo completo, CASSCF, en el que el espacio orbital se divide en:

**Orbitales inactivos.** Estos orbitales están doblemente ocupados en todas las configuraciones.

**Orbitales activos.** Son aquellos que no tienen restricción en sus números de ocupación en las configuraciones, salvo aquellas impuestas por el espín y la simetría espacial.

**Orbitales secundarios.** Se encuentran desocupados en todas las configuraciones.

Las configuraciones de una función  $|\text{CASSCF}\rangle$  de un sistema de  $N$  electrones con  $n$  orbitales inactivos contienen  $N - 2n$  electrones en los orbitales activos. En la Figura 2.1 se ilustran las divisiones del espacio orbital en una función de onda  $|\text{CASSCF}\rangle$  para un sistema con ocho electrones, tres orbitales activos, tres inactivos y dos secundarios. Los orbitales activos se deben escoger de manera tal que la función de onda sea lo suficientemente flexible para representar tanto al sistema como a los procesos de interés y su elección se basa en intuición química. Por ejemplo, en el estudio de estados excitados, el espacio activo debe incluir a los orbitales involucrados en las transiciones de interés, ya sea a estados de valencia o de Rydberg. [45]

## 2.4. Teoría de perturbaciones multiconfiguracional

Los métodos MCSCF como el CASSCF consideran la correlación estática mediante la retención de las configuraciones dominantes. Este conjunto de configuraciones se denomina como espacio de referencia. La correlación dinámica se recupera mediante la adición de excitaciones

---

<sup>2</sup>Estos métodos se basan en el desarrollo de la energía hasta segundo orden mediante el uso del gradiente y de la matriz Hessiana. Se determinan los valores de los parámetros variacionales que satisfacen que las derivadas de la energía sean iguales a cero, y con estos nuevos valores se vuelve a calcular el desarrollo de la energía hasta que se alcance la convergencia.

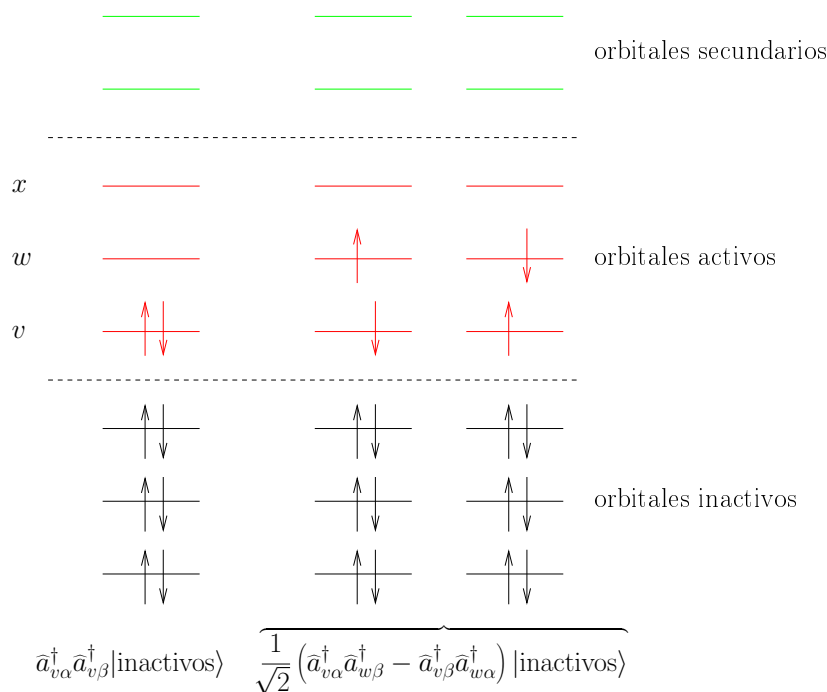


Figura 2.1: Dos funciones de configuración de estado singuletes para una función |CASSCF> con tres orbitales inactivos, tres orbitales activos y dos orbitales secundarios. El sistema consta de ocho electrones, luego hay dos electrones en los orbitales activos. El ket |inactivos> es el vector  $\prod_{i=1}^{N_{in}} \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{i\beta}^\dagger |\text{vac}\rangle$  del espacio de Fock donde  $N_{in}$  es el número de orbitales inactivos.

al espacio de referencia a través de métodos como la interacción de configuraciones multireferencial, MR–CI o la teoría de perturbaciones multiconfiguracional.

El método MR–CI es bastante preciso. Sin embargo, está seriamente limitado por el tamaño de los sistemas y las bases que se pueden tratar con él. Es por ello que se utiliza principalmente en estudios muy precisos de moléculas pequeñas [45]. Los métodos perturbacionales multiconfiguracionales son más flexibles en este aspecto. Una de las teorías de perturbaciones multiconfiguracional más importantes es CASPT, la cual se puede aplicar de manera general para el cálculo de la correlación dinámica en sistemas multireferenciales de capas abiertas y cerradas [43]. Además, es un método que ha sido utilizado como referencia para estimar la precisión de otras aproximaciones en el estudio de sistemas electrónicos en estados excitados [47]. La teoría CASPT, consiste básicamente en la aplicación de la teoría de perturbaciones RS, con una función |CASSCF> como referencia y es válida para cualquier estado de referencia que se construya como una interacción de configuraciones completa en algún subespacio orbital. No obstante, cuando los orbitales también están optimizados, como en una función CASSCF, es posible realizar algunas simplificaciones computacionales. En la teoría CASPT, el espacio de configuraciones es dividido en cuatro subespacios:

$V_0$ . Espacio monodimensional cuya base es la función de referencia |CASSCF>.

$V_K$ . Subespacio ortogonal a  $V_0$  dentro del espacio CAS CI.

$V_{SD}$ . Espacio generado por las excitaciones simples y dobles de  $|\text{CASSCF}\rangle$  y que no están contenidas en  $V_K$ .

$V_{TQ\dots}$ . Espacio generado por el resto de excitaciones en  $|\text{CASSCF}\rangle$  que no están contenidas en  $V_0$ ,  $V_K$  o  $V_{SD}$ .

Debido a que las funciones en  $V_K$  y  $V_{TQ\dots}$  no interactúan con  $|\text{CASSCF}\rangle$  a través del operador  $\hat{H}$ , es posible construir un Hamiltoniano de orden cero, tal que la corrección de la función de onda a primer orden,  $|\text{CASPT1}\rangle$ , pertenezca al subespacio  $V_{SD}$ . Dicho Hamiltoniano es

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ\dots} \hat{F} \hat{P}_{TQ\dots}, \quad (2.19)$$

con

$$\hat{F} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq} = \sum_{pq\sigma} f_{pq} \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma}, \quad (2.20)$$

donde  $\hat{E}_{pq}$  es un operador de excitación singulete [43],

$$\hat{E}_{pq} = \hat{a}_{p\alpha}^\dagger \hat{a}_{q\alpha} + \hat{a}_{p\beta}^\dagger \hat{a}_{q\beta} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma}. \quad (2.21)$$

En las ecuaciones (2.20) y (2.21)  $\sigma$  representa a los dos eigenvectores,  $|\alpha\rangle$  y  $|\beta\rangle$ , del componente  $z$  del momento angular de espín  $\hat{S}_z$ . Finalmente, en la ecuación (2.20)  $p$  y  $q$  cubren todo el espacio orbital espacial y los elementos de matriz  $f_{pq}$  son

$$f_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle 0 | \hat{F}_{pq\sigma} | 0 \rangle \text{ con } \hat{F}_{pq\sigma} = \hat{a}_{p\sigma} [\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma}^\dagger] - \hat{a}_{p\sigma}^\dagger [\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma}].$$

La elección de  $\hat{H}_0$  en (2.19) es equivalente a (2.12) cuando la función de onda  $|\text{CASSCF}\rangle$ , equivale a una función de onda  $|\text{HF}\rangle$  y permite una implementación computacional eficiente de la teoría CASPT [48]. Finalmente, los coeficientes  $C_j$  del desarrollo de la función  $|\text{CASPT1}\rangle$ ,

$$|\text{CASPT1}\rangle = \sum_{j=1}^M C_j |j\rangle, \text{ donde } |j\rangle \in V_{SD} \text{ y } M \geq \dim V_{SD},$$

son las soluciones de

$$\sum_{j=1} C_j \langle i | \hat{H}_0 - E_0 | j \rangle = -\langle i | \hat{H} | 0 \rangle, \text{ con } i = 1, \dots, M, \quad (2.22)$$

donde  $E_0 = \langle 0 | \hat{H}_0 | 0 \rangle$ . Las ecuaciones (2.22) se resuelven a través de un proceso iterativo, debido a la inclusión de elementos no diagonales en el operador  $\hat{F}$  [48, 49]. Una vez obtenida la función  $|\text{CASPT1}\rangle$ , la corrección a segundo orden de la energía,  $E^{(2)}$ , está dada por la expresión (2.6)  $E^{(2)} = \langle 0 | \hat{U} | \text{CASPT1} \rangle$ , de acuerdo a la teoría de perturbaciones RS de la sección 2.1.

## 2.5. Energía de interacción a largo alcance

### 2.5.1. Establecimiento de las energías electrostática, de inducción y de dispersión en la interacción de dos moléculas

El Hamiltoniano de dos especies interactuantes,  $A$  y  $B$  está dado por

$$\hat{H} = \hat{H}^A + \hat{H}^B + \hat{H}^{A\cdots B}, \quad (2.23)$$

donde  $\hat{H}^A$  ( $\hat{H}^B$ ) involucra únicamente a núcleos y electrones de  $A$  ( $B$ ) y  $\hat{H}^{A\cdots B}$  considera la interacción entre partículas de  $A$  con partículas de  $B$ . Si la interacción entre  $A$  y  $B$  no es muy fuerte, entonces,  $\hat{H}^{A\cdots B}$  se puede considerar como una perturbación de  $\hat{H}^{(0)} = \hat{H}^A + \hat{H}^B$ , y de acuerdo con la teoría de perturbaciones RS descrita en la sección 2.1, la energía del sistema está dada por la expresión (2.3). Las funciones y las energías de orden cero son  $|\Psi_i^A \Psi_j^B\rangle$ , que no son antisimétricas ante el intercambio de partículas de  $A$  y  $B$ , y las sumas  $E_i^A + E_j^B$ , respectivamente. La corrección de la energía a primer orden es

$$E_{ij}^{(1)} = \langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{A\cdots B} | \Psi_i^A \Psi_j^B \rangle = E_{\text{ele}}, \quad (2.24)$$

donde  $E_{\text{ele}}$  es la energía electrostática que corresponde a la interacción de las dos densidades electrónicas sin perturbar. La corrección a segundo orden es

$$E_{ij}^{(2)} = \sum_{k,l} \frac{|\langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{A\cdots B} | \Psi_k^A \Psi_l^B \rangle|^2}{E_i^A - E_k^A + E_j^B - E_l^B} = E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}}, \quad \text{con } k \in A, l \in B, (k, l) \neq (i, j), \quad (2.25)$$

donde las energías de inducción y de dispersión,  $E_{\text{ind}}$  y  $E_{\text{disp}}$ , están dadas por

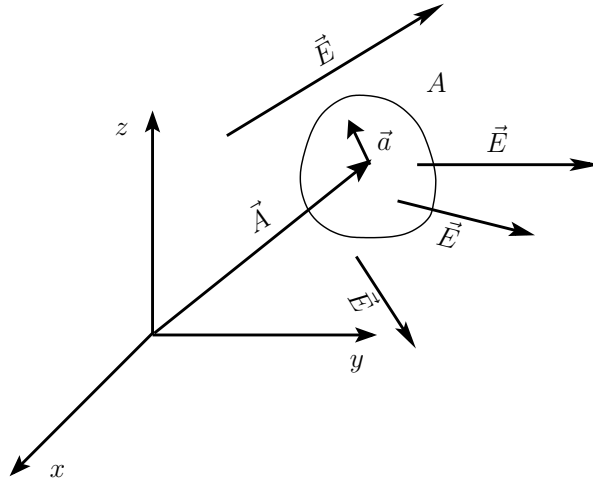
$$E_{\text{ind}} = \sum_{k \in A, k \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{A\cdots B} | \Psi_k^A \Psi_j^B \rangle|^2}{E_i^A - E_k^A} + \sum_{l \in B, l \neq j} \frac{|\langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{A\cdots B} | \Psi_i^A \Psi_l^B \rangle|^2}{E_j^B - E_l^B}, \quad (2.26)$$

$$E_{\text{disp}} = \sum_{k \in A, l \in B} \frac{|\langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{A\cdots B} | \Psi_k^A \Psi_l^B \rangle|^2}{E_i^A - E_k^A + E_j^B - E_l^B}, \quad \text{con } k \neq i \text{ y } l \neq j, \quad (2.27)$$

es decir, la energía de inducción corresponde a la interacción de una especie perturbada con la otra sin perturbar y la de dispersión corresponde a la interacción de las dos especies perturbadas.

### 2.5.2. Energía de una molécula en un campo eléctrico no uniforme [3]

Un campo eléctrico estático no uniforme,  $\vec{E}$ , implica la existencia de un potencial eléctrico,  $V(\vec{q})$ , que tampoco es uniforme debido a que el  $\alpha$ -ésimo componente cartesiano del campo,  $E_\alpha$ , está dado por  $E_\alpha = -\partial V / \partial r_\alpha$ . La consideración del potencial eléctrico es más conveniente


 Figura 2.2: Molécula  $A$  en un campo eléctrico no uniforme.

que la del campo debido a que la energía potencial electrostática de un conjunto de cargas puntuales  $\{e_a\}$  en dicho potencial eléctrico es

$$U = \sum_a e_a V(\vec{r}_a),$$

donde  $\vec{r}_a$  representa la posición de la carga puntual  $e_a$ . Si estas cargas puntuales constituyen una molécula  $A$  y el vector  $\vec{a}$  es la posición de  $e_a$  con respecto al centro de masa  $\vec{A}$  de  $A$ , como se muestra en la Figura 2.2, entonces el Hamiltoniano de  $A$  en un  $\vec{E}$  no uniforme es

$$\hat{H} = \sum_a e_a \hat{V}(\vec{A} + \vec{a}). \quad (2.28)$$

El desarrollo del potencial eléctrico en una serie de Taylor en torno a  $\vec{A}$  es

$$V(\vec{A} + \vec{a}) = V(\vec{A}) + V_\alpha(\vec{A})a_\alpha + \frac{1}{2!}V_{\alpha\beta}(\vec{A})a_\alpha a_\beta + \frac{1}{3!}V_{\alpha\beta\gamma}(\vec{A})a_\alpha a_\beta a_\gamma + \dots \quad (2.29)$$

con  $a_\alpha$  como el  $\alpha$ -ésimo componente de  $\vec{a}$  y

$$V_{\alpha\beta\gamma\dots\nu} = \frac{\partial}{\partial a_\alpha} \frac{\partial}{\partial a_\beta} \frac{\partial}{\partial a_\gamma} \dots \frac{\partial V}{\partial a_\nu}.$$

En la ecuación (2.29) y en lo subsecuente se utiliza la convención de la suma de Einstein. La sustitución de (2.29) en (2.28) conduce a

$$\begin{aligned} \hat{H} &= V(\vec{A}) \sum_a e_a + V_\alpha(\vec{A}) \sum_a e_a a_\alpha + \frac{1}{2}V_{\alpha\beta}(\vec{A}) \sum_a e_a a_\alpha a_\beta + \frac{1}{3!}V_{\alpha\beta\gamma}(\vec{A}) \sum_a e_a a_\alpha a_\beta a_\gamma + \dots \\ &= V(\vec{A})\hat{M} + V_\alpha(\vec{A})\hat{M}_\alpha + \frac{1}{2!}V_{\alpha\beta}(\vec{A})\hat{M}_{\alpha\beta} + \frac{1}{3!}V_{\alpha\beta\gamma}(\vec{A})\hat{M}_{\alpha\beta\gamma} + \dots \end{aligned} \quad (2.30)$$

donde  $\widehat{M}$  es el momento eléctrico de orden cero que equivale a la carga,  $q$ ;  $\widehat{M}_\alpha$  es el  $\alpha$ -ésimo componente del primer momento eléctrico, etc. La ecuación (2.30) puede escribirse en términos de los multipolos eléctricos con traza igual a cero,

$$\widehat{\xi}_{\alpha\beta\gamma\dots\nu}^{(n)} = \frac{(-1)^n}{n!} \sum_a e_a a^{2n+1} \frac{\partial}{\partial a_\alpha} \frac{\partial}{\partial a_\beta} \frac{\partial}{\partial a_\gamma} \cdots \frac{\partial}{\partial a_\nu} \left( \frac{1}{a} \right). \quad (2.31)$$

Se puede verificar rápidamente que la ecuación (2.31) implica que,  $\widehat{\xi}^{(0)} = q$  y que  $\widehat{\xi}_\alpha^{(1)} = \widehat{\mu}_\alpha = \widehat{M}_\alpha$ . En general,

$$\widehat{\xi}_{\alpha\beta\gamma\dots\nu}^{(n)} = \frac{(2n-1)!!}{n!} \sum_a e_a a_\alpha a_\beta a_\gamma \dots a_\nu + \sum_a e_a O^{(n)}(\delta_{\alpha\beta}) = \frac{(2n-1)!!}{n!} \widehat{M}_{\alpha\beta\gamma\dots\nu} + \sum_a e_a O^{(n)}(\delta_{\alpha\beta}),$$

donde  $O^{(n)}(\delta_{\alpha\beta})$  es una suma en la que todos los términos contienen al menos una delta de Kronecker cuyos argumentos son un par dentro de  $\{\alpha, \beta, \gamma, \dots, \nu\}$ . Luego,

$$\frac{1}{n!} \widehat{M}_{\alpha\beta\gamma\dots\nu} = \frac{1}{(2n-1)!!} \widehat{\xi}_{\alpha\beta\gamma\dots\nu}^{(n)} - \frac{1}{(2n-1)!!} \sum_a e_a O^{(n)}(\delta_{\alpha\beta}),$$

entonces, la ecuación (2.30) se puede escribir como

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= qV(\vec{A}) + \widehat{\xi}_\alpha^{(1)} V_\alpha(\vec{A}) + \frac{1}{3!!} V_{\alpha\beta}(\vec{A}) \widehat{\xi}_{\alpha\beta}^{(2)} + \frac{1}{3!!} V_{\alpha\beta}(\vec{A}) \sum_a e_a O^{(2)}(\delta_{\alpha\beta}) + \dots \\ &= qV(\vec{A}) + \widehat{\xi}_\alpha^{(1)} V_\alpha(\vec{A}) + \frac{1}{3!!} \widehat{\xi}_{\alpha\beta}^{(2)} V_{\alpha\beta}(\vec{A}) + \dots = qV(\vec{A}) + \widehat{\mu}_\alpha V_\alpha(\vec{A}) + \frac{1}{3!!} \widehat{\Theta}_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}(\vec{A}) + \dots \\ &= qV(\vec{A}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)!!} \widehat{\xi}_{\alpha\beta\gamma\dots}^{(n)} V_{\alpha\beta\gamma\dots}(\vec{A}), \end{aligned} \quad (2.32)$$

donde los términos  $\sum_a e_a O^{(n)}(\delta_{\alpha\beta})$  se cancelan debido a la ecuación de Laplace  $V_{\alpha\alpha} = 0$ ,

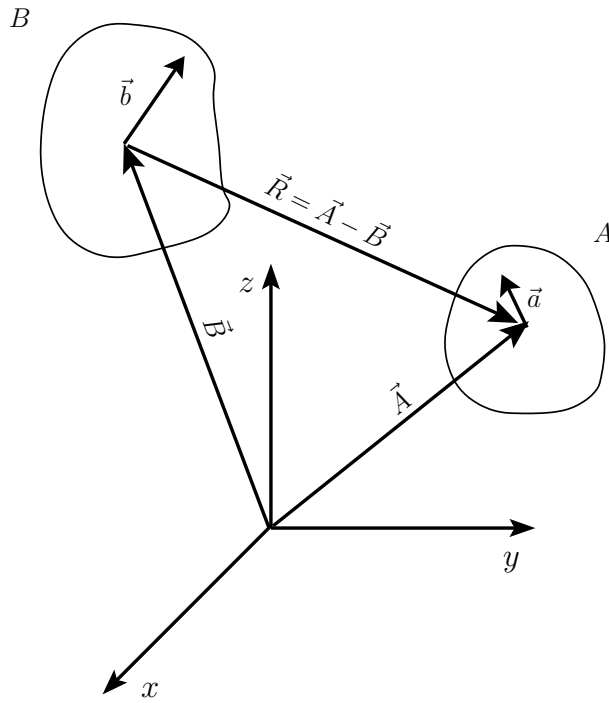
$$\sum_a e_a V_{\alpha\beta\gamma\dots\nu} a_\gamma \dots a_\nu \delta_{\alpha\beta} = \sum_a e_a V_{\alpha\alpha\beta\gamma\dots\nu} a_\gamma \dots a_\nu = 0.$$

### 2.5.3. Desarrollo multipolar del Hamiltoniano de la interacción entre dos moléculas [3]

Si el campo eléctrico no uniforme que actúa sobre la molécula  $A$  en la subsección 2.5.2 es producido por una molécula  $B$ , entonces el Hamiltoniano de la interacción entre las dos moléculas está dado por

$$\widehat{H} = \sum_a e_a V^B(\vec{A} + \vec{a}) = q^A V^B(\vec{A}) + \sum_{i=1} \frac{1}{(2n-1)!!} \widehat{\xi}_{\alpha\beta\gamma\dots}^{(n)A} V_{\alpha\beta\gamma\dots}^B(\vec{A}),$$

donde  $V^B(\vec{a} + \vec{A})$  es el potencial en  $\vec{a} + \vec{A}$  provocado por los electrones y núcleos que constituyen a la molécula  $B$  y  $q^A$ ,  $\widehat{\xi}_{\alpha\beta\gamma\dots}^{(n)A}$  representan los multipolos eléctricos sin traza de  $A$ . El potencial


 Figura 2.3: Interacción entre las moléculas  $A$  y  $B$ .

eléctrico en  $\vec{A}$  debido a las partículas de  $B$  también puede desarrollarse en una serie de Taylor en torno a  $\vec{R} = \vec{A} - \vec{B}$ , que de acuerdo con la Figura 2.3 es

$$\begin{aligned}
 V^B(\vec{A}) &= \sum_b \frac{e_b}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{A} - \vec{B} - \vec{b}\|} = \sum_b \frac{e_b}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{R} - \vec{b}\|} \\
 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{R}\|} \sum_b e_b - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \left( \frac{1}{\|\vec{R}\|} \right) \frac{\sum_b e_b b_\alpha}{1!} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \frac{\partial}{\partial R_\beta} \left( \frac{1}{\|\vec{R}\|} \right) \frac{\sum_b e_b b_\alpha b_\beta}{2!} + \dots \\
 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{R}\|} q^B - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \left( \frac{1}{\|\vec{R}\|} \right) \frac{\xi_\alpha^{(1)B}}{1!!} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \frac{\partial}{\partial R_\beta} \left( \frac{1}{\|\vec{R}\|} \right) \frac{\xi_{\alpha\beta}^{(2)B}}{3!!} + \dots \\
 &= Tq^B + \sum_{n=1} \frac{(-1)^n}{(2n-1)!!} T_{\alpha\beta\gamma\dots\nu}^{(n)} \xi_{\alpha\beta\gamma\dots\nu}^{(n)B}, \tag{2.33}
 \end{aligned}$$

donde los momentos eléctricos de  $B$ ,  $M_{\alpha\beta\gamma\dots}^B = \sum_b e_b b_\alpha b_\beta b_\gamma \dots$  se pueden sustituir por los multipolos sin traza,  $\xi_{\alpha\beta\gamma\dots}^{(n)B}$  de la misma manera que en la sección 2.5.2. Los vectores cartesianos  $T_{\alpha\beta\gamma\dots}^{(n)}$  en la expresión (2.33) son

$$T_{\alpha\beta\gamma\dots\nu}^{(n)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \frac{\partial}{\partial R_\beta} \frac{\partial}{\partial R_\gamma} \dots \frac{\partial}{\partial R_\nu} \frac{1}{\|\vec{R}\|}, \text{ con } \vec{R} = \vec{A} - \vec{B},$$

luego, el desarrollo multipolar del Hamiltoniano (2.32) es

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= q^A V^B(\vec{A}) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)!!} \hat{\xi}_{\alpha\beta\gamma\dots}^{(n)A} V_{\alpha\beta\gamma\dots}^B(\vec{A}) \\
 &= q^A \left( Tq^B - T_{\alpha}\hat{\mu}_{\alpha} + \frac{1}{3}T_{\alpha\beta}\hat{\Theta}_{\alpha\beta} + \dots \right) + \hat{\mu}_{\alpha}^A \left( T_{\alpha}q^B - T_{\alpha\beta}\hat{\mu}_{\beta}^B + T_{\alpha\beta\gamma}\hat{\Theta}_{\beta\gamma}^B + \dots \right) + \dots \\
 &= Tq^Aq^B + T_{\alpha} \left( q^B\hat{\mu}_{\alpha}^A - q^A\hat{\mu}_{\alpha}^B \right) + T_{\alpha\beta} \left( \frac{1}{3}q^B\hat{\Theta}_{\alpha\beta}^A - \hat{\mu}_{\alpha}^A\hat{\mu}_{\beta}^B + \frac{1}{3}q^A\hat{\Theta}_{\alpha\beta}^B \right) + \dots \quad (2.34)
 \end{aligned}$$

donde  $\hat{\mu}^X = \hat{\xi}^{(1)X}$  y  $\hat{\Theta}^X = \hat{\xi}^{(2)X}$ , representan los operadores de dipolo y cuadrupolo para la especie  $X$  respectivamente.

#### 2.5.4. Uso de multipolos distribuidos en el desarrollo de $\hat{H}^{A\dots B}$

Uno de los aspectos importantes a considerar de la expresión (2.34) es su convergencia. Una condición necesaria y suficiente para que el desarrollo multipolar de la energía electrostática de dos sistemas de cargas puntuales  $A$  y  $B$  en torno a los puntos  $\vec{A}$  y  $\vec{B}$  converja, es la posibilidad de encerrar las cargas de cada sistema en esferas disjuntas centradas en  $\vec{A}$  y  $\vec{B}$ . [3] Esto se ilustra en la Figura 2.4. Las esferas que encierran los sistemas de cargas puntuales se conocen como esferas de divergencia. [3] En la Figura 2.4 se alcanza la convergencia al ir de la situación (a) a la (b) cuando se aumenta la distancia  $\|\vec{B} - \vec{A}\|$ . Otra manera de alcanzar la convergencia es a través de la disminución del radio de las esferas que contienen las cargas puntuales,  $R_A$  y  $R_B$ . El hecho que determina la convergencia de la serie multipolar en la Figura 2.4 (b) es

$$\frac{R_A + R_B}{\|\vec{B} - \vec{A}\|} < 1.$$

La reducción de los radios de las esferas de divergencia se puede conseguir mediante un desarrollo de multipolos distribuidos, en la cual las moléculas son divididas en regiones, cada una con sus propios momentos multipolares. Bajo estas circunstancias el Hamiltoniano de la interacción entre las moléculas  $A$  y  $B$  es

$$\hat{H} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} T^{ab} q^a q^b + T_{\alpha}^{ab} \left( q^b \hat{\mu}_{\alpha}^a - q^a \hat{\mu}_{\alpha}^b \right) + T_{\alpha\beta} \left( \frac{1}{3} q^b \hat{\Theta}_{\alpha\beta}^a - \hat{\mu}_{\alpha}^a \hat{\mu}_{\beta}^b + \frac{1}{3} q^a \hat{\Theta}_{\alpha\beta}^b \right) + \dots \quad (2.35)$$

La teoría cuántica de átomos en moléculas de la sección 2.6 proporciona una manera para realizar esta partición y obtener los multipolos eléctricos necesarios para evaluar la expresión (2.35). Este enfoque ha sido utilizado exitosamente en el cálculo de energías electrostáticas para diversas INC [50–52] y algunas IANC [11].



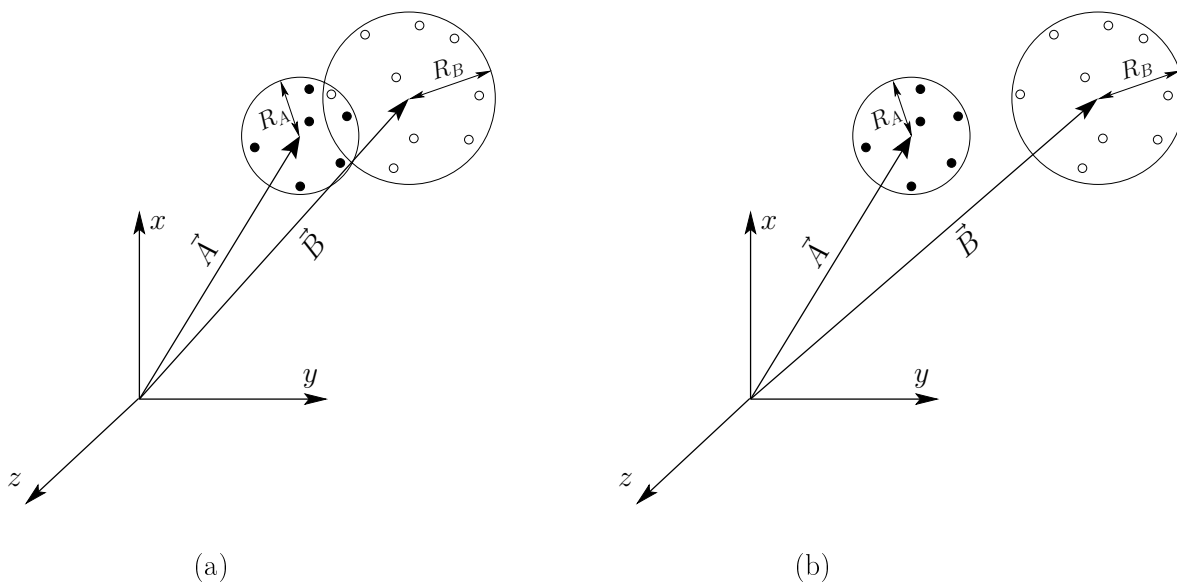


Figura 2.4: Convergencia de la serie multipolar para dos sistemas de cargas  $A$  y  $B$ . Las partículas oscuras pertenecen al sistema  $A$  mientras que las claras al  $B$ . La serie se desarrolla en torno a los puntos  $\vec{A}$  y  $\vec{B}$ . En (a) las esferas que contienen a las cargas de  $A$  y  $B$ , centradas en  $\vec{A}$  y  $\vec{B}$ , se intersecan y la serie multipolar es divergente. En (b) las esferas son disjuntas y la serie converge.

### 2.5.5. Interacciones no covalentes que involucran estados excitados: energía de resonancia

Considérese una molécula en estado excitado que interactúa con otra molécula idéntica en el estado basal y que en el cúmulo molecular resultante ambas moléculas son indistinguibles. Bajo estas circunstancias se originan dos estados electrónicos, uno que resulta estabilizado y otro que es elevado en energía con respecto a las moléculas separadas. Como las moléculas son indistinguibles, los estados de orden cero son  $|1^A 0^B\rangle$  y  $|0^A 1^B\rangle$ . En el primero de ellos,  $|1^A 0^B\rangle$ , la molécula  $A$  se encuentra en estado excitado, mientras que  $B$  está en el basal, y en el segundo estado,  $|0^A 1^B\rangle$ , se tiene la situación inversa. Estos estados pueden interactuar a través del Hamiltoniano del sistema conduciendo a las ecuaciones seculares,

$$(H_{AA} - E) c_A + H_{AB} c_B = 0, \quad (2.36)$$

$$H_{BA} c_A + (H_{BB} - E) c_B = 0, \quad (2.37)$$

con

$$H_{AA} = \langle 1^A 0^B | \hat{H} | 1^A 0^B \rangle = E_1^A + E_0^B, \quad (2.38)$$

$$H_{\text{BB}} = \langle 0^{\text{A}}1^{\text{B}} | \hat{H} | 0^{\text{A}}1^{\text{B}} \rangle = E_0^{\text{A}} + E_1^{\text{B}}, \quad (2.39)$$

$$H_{\text{AB}} = \langle 1^{\text{A}}0^{\text{B}} | \hat{H} | 0^{\text{A}}1^{\text{B}} \rangle = H_{\text{BA}}, \quad (2.40)$$

donde  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}^{A \cdots B} = \hat{H}^{\text{A}} + \hat{H}^{\text{B}} + \hat{H}^{A \cdots B}$ . La perturbación intermolecular  $\hat{H}^{A \cdots B}$  se ignora en los elementos diagonales de matriz. Como las dos moléculas son idénticas,  $\hat{H}^{\text{A}} = \hat{H}^{\text{B}}$ ,  $H_{\text{AA}} = H_{\text{BB}}$  y en la igualdad (2.40) se asume que las funciones de onda son reales.  $\hat{H}^0$  no contribuye a los elementos no diagonales,

$$\begin{aligned} \langle 1^{\text{A}}0^{\text{B}} | \hat{H}^{\text{A}} + \hat{H}^{\text{B}} | 0^{\text{A}}1^{\text{B}} \rangle &= \langle 1^{\text{A}}0^{\text{B}} | \hat{H}^{\text{A}} | 0^{\text{A}}1^{\text{B}} \rangle + \langle 1^{\text{A}}0^{\text{B}} | \hat{H}^{\text{B}} | 0^{\text{A}}1^{\text{B}} \rangle \\ &= E_0^{\text{A}} \langle 1^{\text{A}} | 0^{\text{A}} \rangle \langle 0^{\text{B}} | 1^{\text{B}} \rangle + E_1^{\text{B}} \langle 1^{\text{A}} | 0^{\text{A}} \rangle \langle 0^{\text{B}} | 1^{\text{B}} \rangle = 0. \end{aligned}$$

La resolución de las ecuaciones (2.36) y (2.37) conduce a los eigenvectores

$$\sqrt{\frac{1}{2}} \left( | 1^{\text{A}}0^{\text{B}} \rangle \pm | 0^{\text{A}}1^{\text{B}} \rangle \right), \quad \text{con } E = E_0^{\text{A}} + E_1^{\text{A}} \pm H_{\text{AB}}. \quad (2.41)$$

La diferencia de energía entre el estado que se estabiliza y el que se desestabiliza es  $|2H_{\text{AB}}|$  y esta energía se denomina como energía de resonancia. Si se utiliza el desarrollo multipolar de  $\hat{H}^{A \cdots B}$  se tiene

$$\begin{aligned} H_{\text{AB}} = \langle 1^{\text{A}}0^{\text{B}} | \hat{H}' | 0^{\text{A}}1^{\text{B}} \rangle &= -T_{\alpha\beta} \langle 1^{\text{A}} | \hat{\mu}_{\alpha}^{\text{A}} | 0^{\text{A}} \rangle \langle 0^{\text{B}} | \hat{\mu}_{\beta}^{\text{B}} | 1^{\text{B}} \rangle - \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma} \left( \langle 1^{\text{A}} | \hat{\mu}_{\alpha}^{\text{A}} | 0^{\text{A}} \rangle \langle 0^{\text{B}} | \hat{\Theta}_{\beta\gamma}^{\text{B}} | 1^{\text{B}} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle 1^{\text{A}} | \hat{\Theta}_{\alpha\beta}^{\text{A}} | 0^{\text{A}} \rangle \langle 0^{\text{B}} | \hat{\mu}_{\gamma}^{\text{B}} | 1^{\text{B}} \rangle \right) - T_{\alpha\beta\gamma\delta} \left( \frac{1}{15} \langle 1^{\text{A}} | \hat{\mu}_{\alpha}^{\text{A}} | 0^{\text{A}} \rangle \langle 0^{\text{B}} | \hat{\Omega}_{\beta\gamma\delta}^{\text{B}} | 1^{\text{B}} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{9} \langle 1^{\text{A}} | \hat{\Theta}_{\alpha\beta}^{\text{A}} | 0^{\text{A}} \rangle \langle 0^{\text{B}} | \hat{\Theta}_{\gamma\delta}^{\text{B}} | 1^{\text{B}} \rangle + \frac{1}{15} \langle 1^{\text{A}} | \hat{\Omega}_{\alpha\beta\gamma}^{\text{A}} | 0^{\text{A}} \rangle \langle 0^{\text{B}} | \hat{\mu}_{\delta}^{\text{B}} | 1^{\text{B}} \rangle \right) + \dots \end{aligned}$$

Nuevamente, la teoría de átomos en moléculas proporciona un esquema de partición para evaluar la energía de resonancia mediante un desarrollo en multipolos de transición distribuidos,

$$\begin{aligned} \langle 1^{\text{A}}0^{\text{B}} | \hat{H}' | 0^{\text{A}}1^{\text{B}} \rangle &= \sum_{(a) \in \text{A}, (b) \in \text{B}} T \langle 1^{(a)} | q | 0^{(a)} \rangle \langle 1^{(b)} | q | 0^{(b)} \rangle + T_{\alpha} \left( \langle 1^{(a)} | q | 0^{(a)} \rangle \langle 1^{(b)} | \hat{\mu}_{\alpha} | 0^{(b)} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle 1^{(b)} | q | 0^{(b)} \rangle \langle 1^{(a)} | \hat{\mu}_{\alpha} | 0^{(a)} \rangle \right) + T_{\alpha\beta} \left( \frac{1}{3} \left[ \langle 1^{(a)} | q | 0^{(a)} \rangle \langle 0^{(b)} | \hat{\Theta}_{\alpha\beta} | 1^{(b)} \rangle \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \langle 1^{(b)} | q | 0^{(b)} \rangle \langle 0^{(a)} | \hat{\Theta}_{\alpha\beta} | 1^{(a)} \rangle \right] - \langle 1^{(a)} | \hat{\mu}_{\alpha}^{(a)} | 0^{(a)} \rangle \langle 0^{(b)} | \hat{\mu}_{\beta}^{(b)} | 1^{(b)} \rangle \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.42)$$

con mejores características de convergencia que un desarrollo en momentos centrales.

## 2.6. Teoría cuántica de átomos en moléculas

Cuando se dispone de una aproximación a la función de onda para un estado electrónico de un sistema molecular, se puede conseguir información útil acerca de éste a través del análisis de las propiedades topológicas de la densidad electrónica mediante la teoría cuántica de átomos en moléculas (TAEM) [38], la cual ha demostrado dar perspectivas acerca de la naturaleza de diversas INC [41, 53–55] y de estados excitados [42]. La TAEM es un enfoque que busca dar una validación a la hipótesis de la estructura molecular con base en leyes y teoremas de la Mecánica Cuántica.[38]

### 2.6.1. Propiedades topológicas de la densidad electrónica

La TAEM define a los átomos en las moléculas y sus propiedades en términos de la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , un campo escalar que puede ser obtenido de manera experimental, a través de difracción de rayos X, o bien calculado mediante métodos teóricos. La distribución de carga para un sistema de  $N$  electrones es

$$\rho(\mathbf{r}) = N \underbrace{\int \cdots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \underbrace{\int \cdots \int}_{\text{espines}} |\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.43)$$

y de acuerdo con la interpretación probabilística de la función de onda equivale a la densidad de probabilidad de encontrar a cualquier electrón en la posición  $\mathbf{r}$ .

La topología<sup>3</sup> de la densidad electrónica está determinada por las fuerzas atractivas que ejercen los núcleos sobre los electrones. Este hecho le da al campo escalar  $\rho(\mathbf{r})$  su principal característica topológica que es la presencia de máximos locales en las posiciones nucleares. [38, 56] Las propiedades topológicas de la densidad electrónica pueden examinarse de manera conveniente en términos del rango y firma de sus puntos críticos,  $\mathbf{r}_c$ . El rango, representado como  $\omega$  (no confundirlo con la coordenada de espín), es el número de curvaturas distintas de cero de  $\rho$  en  $\mathbf{r}_c$ . Un punto con  $\omega < 3$  es inestable con respecto a cualquier perturbación de la densidad electrónica que puede ser provocada por una variedad de movimientos nucleares infinitesimales.[38] La presencia de este tipo de puntos críticos es indicativo de un cambio en la topología de la densidad y por lo tanto de un cambio en la estructura molecular, como se discute en la sección 2.6.4. Por ello, los puntos críticos con  $\omega < 3$  no se encuentran en general en distribuciones de carga en equilibrio, y casi siempre se encuentran puntos críticos con  $\omega = 3$ . [38] La firma [57],  $\sigma$ , es la suma algebraica de los signos de las curvaturas, esto es, cada una de las curvaturas contribuye con  $\pm 1$  dependiendo si se trata de una curvatura positiva o

<sup>3</sup>En este contexto topología se refiere a las propiedades geométricas de  $\rho(\mathbf{r})$ , en el uso común de los físicos.

Tabla 2.1: Puntos críticos de  $\rho(\mathbf{r})$  estables

$(\omega, \sigma)$	Descripción
(3, -3)	Todas las curvaturas son negativas y $\rho$ es un máximo local en $\mathbf{r}_c$ .
(3, -1)	Dos curvaturas son negativas y $\rho$ es un máximo local en $\mathbf{r}_c$ dentro del plano definido por los ejes a los cuales les corresponden curvaturas negativas. $\rho$ es un mínimo local en $\mathbf{r}_c$ a lo largo del tercer eje que es perpendicular al plano anterior.
(3, +1)	Dos curvaturas son positivas y $\rho$ es un mínimo local en $\mathbf{r}_c$ dentro del plano definido por los ejes correspondientes a las curvaturas positivas. $\rho$ es un máximo local en $\mathbf{r}_c$ a lo largo del tercer eje que es perpendicular a este plano.
(3, +3)	Todas las curvaturas son positivas y $\rho$ es un mínimo local en $\mathbf{r}_c$ .

negativa, respectivamente. [38] Existen cuatro tipos posibles de puntos críticos con  $\omega = 3$  que se muestran en la Tabla 2.1.

Cada uno de estos puntos críticos se relaciona con un elemento de estructura molecular: los puntos (3, -3) se asocian con atractores de densidad electrónica como los núcleos<sup>4</sup>. Estos puntos serán referidos en este trabajo como, puntos críticos nucleares (PCN). Los puntos (3, -1) se conocen como puntos críticos de enlace (PCE), los puntos (3, +1) se denominan como puntos críticos de anillo (PCA) y por último los puntos (3, +3) son llamados puntos críticos de caja (PCC). En la Figura 2.5 se muestran ejemplos de PCN, PCE y PCA, en el plano de la molécula de benceno. Nótese que en torno a los PCN indicados existe una gran densidad electrónica, que es la propiedad topológica más importante de este campo escalar.

El tipo y número de puntos críticos que pueden existir en una molécula obedecen la relación de Poincaré-Hopf, [38]

$$\text{número de PCN} - \text{número de PCE} + \text{número de PCA} - \text{número de PCC} = 1. \quad (2.44)$$

### 2.6.2. Definición de un átomo en una molécula y propiedades atómicas

Las definiciones de un átomo en una molécula, de sus fronteras y estructura molecular se basan en las líneas de flujo de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Debido a la atracción electrostática que ejercen los núcleos sobre los electrones, las posiciones nucleares actúan como atractores de las líneas de flujo de  $\nabla\rho$ . Tal atracción trae como consecuencia que el espacio tridimensional de la molécula se divida en regiones que se distinguen entre sí porque cada línea de flujo de  $\nabla\rho$  termina en

<sup>4</sup>El análisis de  $\rho$  en cúmulos de sodio y de litio ha demostrado que existen máximos locales en posiciones diferentes a las de los núcleos de átomos.[38] En este proyecto no se detectaron tales atractores de  $\rho$  no nucleares.

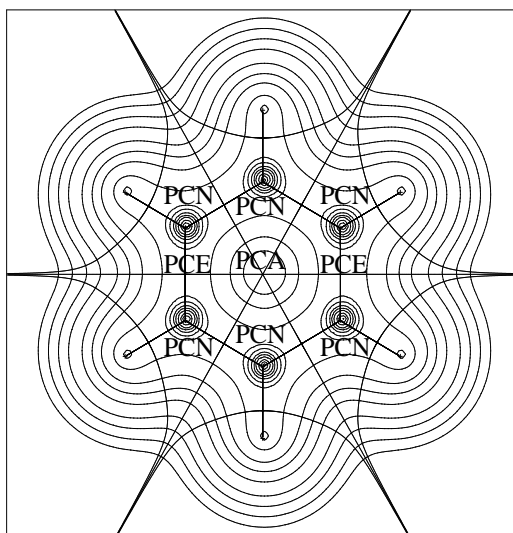


Figura 2.5: Puntos críticos nucleares (PCN), de enlace (PCE) y de anillo (PCA) sobre el plano de la molécula de benceno. También se muestran algunos contornos de densidad electrónica. Es importante notar que los PCN son máximos locales de  $\rho$ . En la figura no se etiquetan los PCN correspondientes a los átomos de hidrógeno y los PCE asociados con los puntos críticos C–H por claridad. También se distinguen las trayectorias de enlace y las intersecciones de las superficies atómicas en el plano de la molécula.

la posición nuclear que está dentro de esa misma región. Para ilustrar esto, en la Figura 2.6 se muestra el plano de la molécula de benceno y algunas líneas de flujo de  $\nabla\rho$  en dicho plano: es evidente cómo cada una de las líneas de flujo de  $\nabla\rho$  en las regiones A, B y C terminan en los núcleos H1, H2 y H3, respectivamente. Cada una de estas regiones recibe el nombre de cuenca.[38] Cada cuenca está separada por una superficie formada por líneas de flujo de  $\nabla\rho$  que no contienen ninguna posición nuclear y que cumplen la condición de que el flujo de  $\nabla\rho$  a través de cada punto de la superficie es 0,

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \quad \forall \mathbf{r} \in S(\Omega). \quad (2.45)$$

En esta expresión  $\Omega$  se refiere a la cuenca y  $S$  a la superficie que la delimita. Es por ello que la superficie que satisface la expresión (2.45) se conoce como superficie interatómica. La ecuación (2.45) se conoce como condición de flujo cero.[38] Con base en la definición de superficies interatómicas y de cuenca, TAEM define un átomo como la unión de un núcleo con su cuenca asociada. En lo que concierne a estructura molecular, TAEM establece que si existe un punto crítico en la superficie que separa las cuencas de dos átomos dicho punto crítico es del tipo  $(3, -1)$ , es decir, un PCE. A partir de cada PCE empiezan dos líneas de flujo de  $\nabla\rho$ , que terminan en los núcleos de los átomos que separa la superficie interatómica. La unión de estas dos líneas de flujo recibe el nombre de trayectoria de enlace. La existencia de una trayectoria

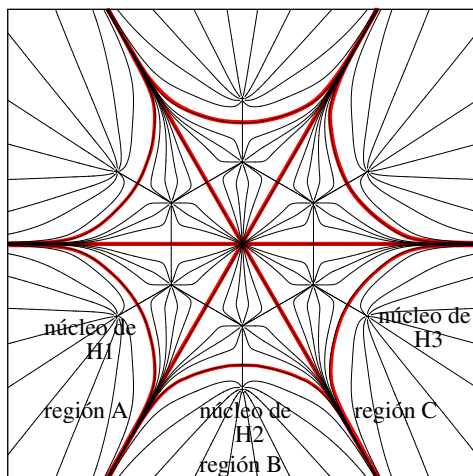


Figura 2.6: Líneas de flujo de  $\nabla\rho$  sobre el plano de la molécula de benceno. En la Figura se identifican las regiones A, B y C con el espacio de los átomos H1, H2 y H3, respectivamente. Los cortes de las superficies interatómicas con el plano de la molécula se muestran con líneas gruesas rojas.

de enlace y de un PCE entre dos núcleos proporciona un indicador de enlace químico entre los átomos a los cuales pertenecen los núcleos.[38, 39] De hecho, la presencia de estas trayectorias y de este tipo de punto crítico de la densidad electrónica ha sido utilizada para abordar casos en los que es difícil discernir acerca de la existencia de un enlace químico.[38] Los lados del hexágono de la Figura 2.5 y las rectas que salen de sus vértices constituyen las trayectorias de enlace presentes en la estructura molecular del benceno: las trayectorias de enlace que forman el hexágono representan enlaces carbono-carbono, mientras que las restantes se asocian con enlaces carbono-hidrógeno.

El conjunto de trayectorias de enlace de una molécula y los puntos críticos de  $\rho(\mathbf{r})$  forman su gráfica molecular. Las gráficas moleculares aíslan los pares de interacciones presentes en un arreglo de átomos que caracterizan las propiedades de un sistema ya sea en estado de equilibrio o bien en uno que esté cambiando.[38]

Las regiones  $\Omega$  definidas por TAEM se identifican con los átomos en Química y la condición de cero flujo para un átomo en una molécula conduce a una definición variacional de las propiedades que tiene este subsistema.[58] Si  $\hat{A}$  es un operador que equivale a la suma de operadores monoeléctricos,  $\hat{A} = \sum \hat{a}$ , entonces su valor esperado en el átomo está dado por

$$A(\Omega) = \langle \hat{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \underbrace{\int \cdots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \overbrace{\int \cdots \int}^{N \text{ espines}} \frac{N}{2} [\Psi_{el}^* \hat{a} \Psi_{el} + (\hat{a} \Psi_{el})^* \Psi_{el}] d\omega_1 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}. \quad (2.46)$$

La expresión anterior implica que una propiedad atómica, como  $\hat{A} = \sum \hat{a}$ , se determina por medio de la integración sobre la cuenca atómica de una densidad del operador asociado a tal propiedad,

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{2} \underbrace{\int \cdots \int}_{(N-1) \text{ posiciones}} \overbrace{\int \cdots \int}^{N \text{ espines}} [\Psi_{el}^* \hat{a} \Psi_{el} + (\hat{a} \Psi_{el})^* \Psi_{el}] d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.47)$$

Si  $\hat{A}$  es un operador bielectrónico entonces su valor promedio en un átomo está dado por

$$A(\Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \hat{A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1, \quad (2.48)$$

donde  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es la densidad de probabilidad de pares que será tratada en la sección 2.6.3. A partir de las ecuaciones (2.46) y (2.48) se tiene que si  $\hat{A}$  es un operador hermitiano que equivale a una suma de operadores monoeléctricos y bielectrónicos, entonces su valor promedio para un sistema molecular está dado por la suma de sus contribuciones atómicas  $A(\Omega)$ ,

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega}^{\text{átomos}} A(\Omega). \quad (2.49)$$

Por ejemplo, si  $\hat{A} = \hat{I}$  entonces  $\rho_A$  se reduce a la densidad electrónica y su integración en una región  $\Omega$  conduce al número promedio de electrones que se encuentran dentro de un átomo, luego, la carga promedio de un átomo en una molécula está dada por

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.50)$$

donde  $Z_{\Omega}$  es la carga nuclear de  $\Omega$ .

### 2.6.3. Deslocalización de electrones entre átomos

Dentro del formalismo de las matrices de densidad, el agujero de intercambio y correlación,  $h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es

$$h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1)} - \rho(\mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2.51)$$

donde  $\rho(\mathbf{r}_1)$  es la densidad de probabilidad de que una partícula se encuentre en  $\mathbf{r}_1$  y  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de que una partícula esté en  $\mathbf{r}_1$  y otra en  $\mathbf{r}_2$  simultáneamente. La función  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  en la expresión (2.51) se conoce como el factor de correlación, mientras que  $h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es una

medida de la dependencia en el movimiento de dos partículas, pues es la diferencia entre las densidades de probabilidad *i*) condicional de que una partícula se encuentre en  $\mathbf{r}_2$  dado que otra está en  $\mathbf{r}_1$  y *ii*) de que una partícula se encuentre en  $\mathbf{r}_2$ . El agujero de intercambio y correlación está normalizado al negativo del número de partículas,

$$\int \rho(\mathbf{r}_1) h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int \int \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -N.$$

La integración del agujero de intercambio y correlación en una región atómica puede relacionarse con la localización de electrones en un átomo. Considérese un sistema de  $N$  electrones y dos regiones mutuamente excluyentes  $\Omega$  y  $\Omega'$  que cubran todo el espacio. La probabilidad,  $P_n(\Omega)$ , de que existan  $n \leq N$  electrones en la región  $\Omega$ , y el resto en la región  $\Omega'$  es

$$P_n(\Omega) = \frac{N!}{(N-n)!n!} \underbrace{\int_{\Omega} \cdots \int_{\Omega}}_{n \text{ veces}} \underbrace{\int_{\Omega'} \cdots \int_{\Omega'}}_{N-n \text{ veces}} |\Psi_{\text{el}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (2.52)$$

Cuando existe un número entero  $n$  tal que

$$P_n(\Omega) = 1, \quad (2.53)$$

se dice que existen  $n$  electrones localizados en la región  $\Omega$ . Una condición necesaria y suficiente para que ocurra la condición (2.53) es

$$|F(\Omega, \Omega)| \equiv \left| \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right| = N(\Omega),$$

donde  $F(\Omega, \Omega)$  es la integral del agujero de intercambio y correlación en  $\Omega$  y  $N(\Omega)$  es el número de electrones promedio en  $\Omega$ . Como  $0 \leq |F(\Omega, \Omega)| \leq N(\Omega)$ , entonces el índice de localización electrónica,  $\lambda(\Omega)$ , se define como

$$\lambda(\Omega) \equiv |F(\Omega, \Omega)|. \quad (2.54)$$

Debido a que  $h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  y  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  tienen usualmente un signo negativo, en especial cuando  $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$  [59] se tiene

$$\left| \int \int \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right| = \lambda(\Omega) + \lambda(\Omega') + |F(\Omega, \Omega')| + |F(\Omega', \Omega)| = N, \quad (2.55)$$

donde

$$F(\Omega, \Omega') = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = F(\Omega', \Omega).$$

La igualdad  $F(\Omega, \Omega') = F(\Omega', \Omega)$  se sigue de que  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ . De acuerdo con la expresión (2.55), de los  $N$  electrones que constituye el sistema electrónico,  $\lambda(\Omega)$  y  $\lambda(\Omega')$  se



encuentran localizados en las regiones  $\Omega$  y  $\Omega'$ ; luego, el resto de los electrones deben estar deslocalizados en estas dos regiones. Entonces, el índice de deslocalización electrónica,  $\delta(\Omega, \Omega')$ , se define como

$$\delta(\Omega, \Omega') \equiv |F(\Omega, \Omega')| + |F(\Omega', \Omega)|. \quad (2.56)$$

La integral  $\delta(\Omega, \Omega')$  puede calcularse a partir de la integral de traslape de orbitales naturales en las regiones  $\Omega$  y  $\Omega'$  [60]

$$\delta(\Omega, \Omega') = 2 \sum_{l,m} \lambda_l^{1/2} \lambda_m^{1/2} S_{l,m}(\Omega) S_{l,m}(\Omega'), \quad (2.57)$$

donde  $S_{l,m}(\Omega)$  es la integral de traslape de los orbitales naturales  $l$  y  $m$  en la región  $\Omega$ . Los índices  $l$  y  $m$  corren a lo largo de los orbitales naturales del sistema mientras que  $\lambda_l$  y  $\lambda_m$  son los correspondientes números de ocupación. Los índices (2.54) y (2.56) pueden generalizarse cuando el espacio se divide en más de dos regiones disjuntas  $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_m$ . Considérese  $\Omega_1$ . Para establecer los electrones localizados en esta región, basta con considerar que  $\Omega = \Omega_1$  y  $\Omega' = \Omega_2 + \Omega_3 + \dots + \Omega_m$ . Con esta división del espacio, se tiene que el número de electrones deslocalizados entre  $\Omega_1$  y el resto del espacio, es

$$\delta(\Omega = \Omega_1, \Omega') = \delta(\Omega_1, \Omega_2) + \delta(\Omega_1, \Omega_3) + \dots + \delta(\Omega_1, \Omega_m). \quad (2.58)$$

Pero  $\delta(\Omega = \Omega_1, \Omega')$  equivale a la suma de electrones deslocalizados entre  $\Omega_1$  con  $\Omega_2, \dots, \Omega_m$ . Entonces, la ecuación (2.58) sugiere que el número de electrones deslocalizados entre  $\Omega_1$  y  $\Omega_p$  es  $\delta(\Omega_1, \Omega_p)$ . Como no se supuso nada especial sobre  $\Omega_1$ , se sigue que las expresiones (2.54) y (2.56) son válidas para  $\Omega_i$  con  $i = 1, \dots, m$ .

#### 2.6.4. Cambios en la estructura molecular: catástrofes de bifurcación y de cúspide

La definición de estructura molecular de la sección 2.6.2 permite dividir el espacio de configuración nuclear en conjuntos abiertos disjuntos en los que cada elemento tiene la misma gráfica molecular, es decir, el mismo número y tipo de puntos críticos de  $\rho(\mathbf{r})$  y la misma conectividad, esto es, que se tengan los mismos núcleos unidos por la misma red de enlaces [38]. Se dice que cada conjunto está asociado con una estructura molecular. [38] Por ejemplo, en la Figura 2.7, se muestra una subvariedad bidimensional del espacio de configuración de la molécula ABC. Cada una de las regiones I, II, III y IV en la Figura 2.7 se asocia con la estructura molecular que se muestra dentro de ellas. Las regiones están separadas por una variedad de una dimensión menor a la del espacio de configuración. Esta subvariedad se conoce como variedad catástrofe, VC, y sus elementos se caracterizan porque un cambio infinitesimal

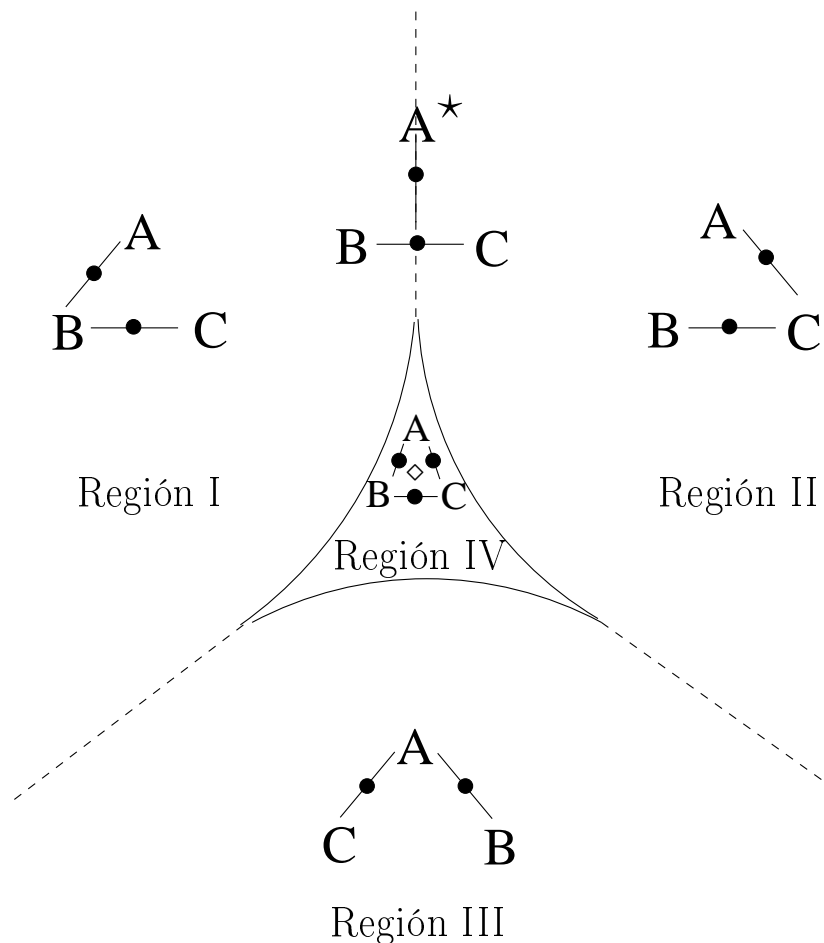


Figura 2.7: Partición de una subvariedad bidimensional del espacio de configuración nuclear para la molécula ABC. Cada una de las regiones I, II, III y IV se relaciona con una estructura molecular. Las esferas negras representan puntos críticos de enlace y el diamante en la región IV, un punto crítico de anillo. Las divisiones del espacio de configuración punteadas y sólidas representan variedades catástrofe de cúspide y de pliegue respectivamente. La estructura marcada con una estrella es una catástrofe, la cual puede cambiar abruptamente a las estructuras de las regiones I y II y por ello es inestable topológicamente. [38]

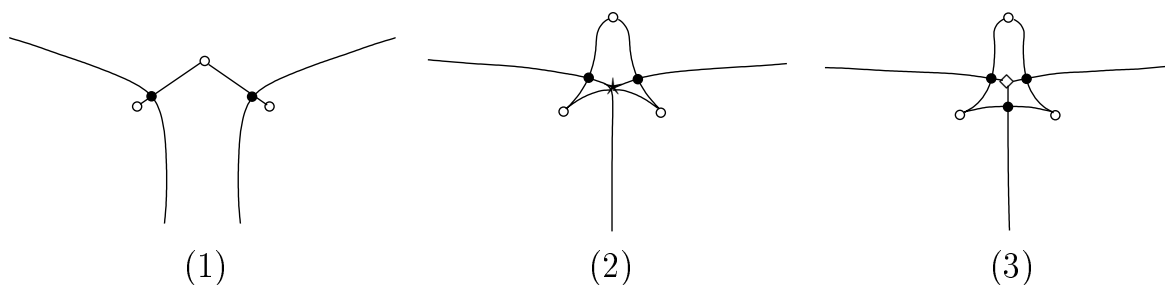


Figura 2.8: Cambio en la estructura molecular de  $\text{H}_2\text{O}$  cuando el oxígeno se aleja sobre el eje de simetría a partir de su configuración de equilibrio (1). (2) es el punto sobre la variedad catástrofe de pliegue: el punto crítico degenerado se representa con una estrella. Finalmente (3) es la estructura cíclica que se forma al seguir alejando al oxígeno. Las esferas blancas y oscuras representan puntos críticos nucleares y de enlace respectivamente, mientras que el diamante en (3) representa un punto crítico de anillo. [38]

en el espacio de configuración puede traer consigo un cambio abrupto y discontinuo en la estructura molecular. Un ejemplo de ello es el punto marcado con una estrella en la Figura 2.7 en el que un pequeño desplazamiento en el espacio de configuración hará que adopte alguna de las estructuras moleculares de las regiones I o II. La TAEM ha reconocido dos tipos de catástrofes que conducen a un cambio en la estructura molecular, las catástrofes de pliegue y las de cúspide las cuales se describen a continuación.

### Catástrofe de pliegue

Las catástrofes de pliegue se caracterizan por la existencia de puntos críticos degenerados de  $\rho(\mathbf{r})$ . Para ilustrar este tipo de catástrofes considérese la Figura 2.8 en la que cuando se va desde (1) hacia (3) se aleja el núcleo de oxígeno de los átomos de hidrógeno en la molécula del agua conservando la simetría  $C_{2v}$ . El punto (2) contiene un punto crítico degenerado de  $\rho(\mathbf{r})$  el cual corresponde a una catástrofe de pliegue. Cuando el oxígeno se sigue alejando sobre el eje de simetría aparece un nuevo PCE y un PCA. Si se parte de (c) hacia (a), el proceso se puede visualizar como una colisión del PCE y del PCA cuyos eigenvalores tienen signos contrarios asociados al eigenvector paralelo al eje de simetría. Una vez ocurrida la colisión los correspondientes eigenvalores se anulan dando lugar a una degeneración. El comportamiento topológico de  $\rho(\mathbf{r})$  cerca de una catástrofe de pliegue se describe por la función  $f(x) = x^3/3 + \epsilon x$  [61] como se muestra en la Figura 2.9.

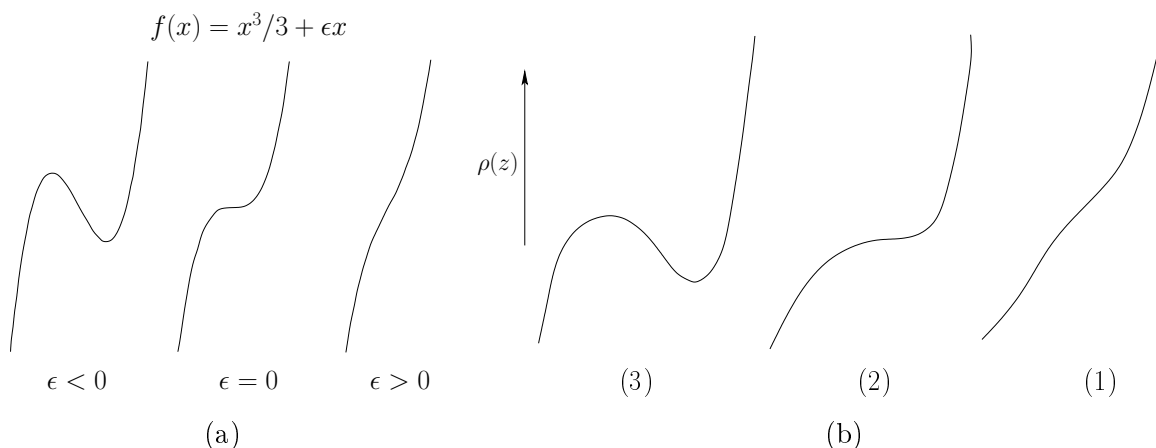


Figura 2.9: (a) Catástrofe de pliegue. Si  $\epsilon < 0$  la función  $f(x) = x^3/3 + \epsilon x$  tiene dos puntos críticos. Conforme  $\epsilon \rightarrow 0$  los dos puntos críticos se acercan y cuando  $\epsilon = 0$ , solamente hay un punto crítico con curvatura igual a cero. Si  $\epsilon > 0$ ,  $f$  no tiene puntos críticos. (b) Perfiles de densidad a lo largo del eje de simetría  $C_2$  para las configuraciones nucleares de la Figura 2.8. [38]

### Catástrofe de cúspide

Los cambios en la estructura molecular pueden ocurrir no solamente a través de la aparición de puntos críticos degenerados que conlleven a catástrofes de pliegue sino que también puede darse por medio de catástrofes de cúspides. Algunos conceptos útiles en el análisis de estas catástrofes son:

**Definición 2.6.1 (Subespacio afín de  $\mathfrak{R}^n$ )** Un subespacio afín de  $\mathfrak{R}^n$  es un subespacio vectorial de  $\mathfrak{R}^n$  desplazado del origen.

**Definición 2.6.2 (Intersección transversa de dos subespacios afines)** Se dice que dos subespacios afines de  $\mathfrak{R}^n$   $S$  y  $T$ , de dimensiones  $s$  y  $t$  se intersecan de manera transversa si:

- a) su intersección es vacía, o
- b)  $s + t \geq n$  y  $\dim S \cap T = s + t - n$

**Definición 2.6.3 (Intersección transversa de dos variedades)** Dos variedades  $X$  y  $Y$  se intersecan transversamente si su intersección es vacía, o sus hiperplanos tangentes se intersecan transversamente.

En la Figura 2.10 se muestran distintos tipos de intersecciones transversas y no transversas de variedades inmersas en  $\mathfrak{R}^3$ . De manera intuitiva, cuando se toman dos variedades  $X$  y  $Y$

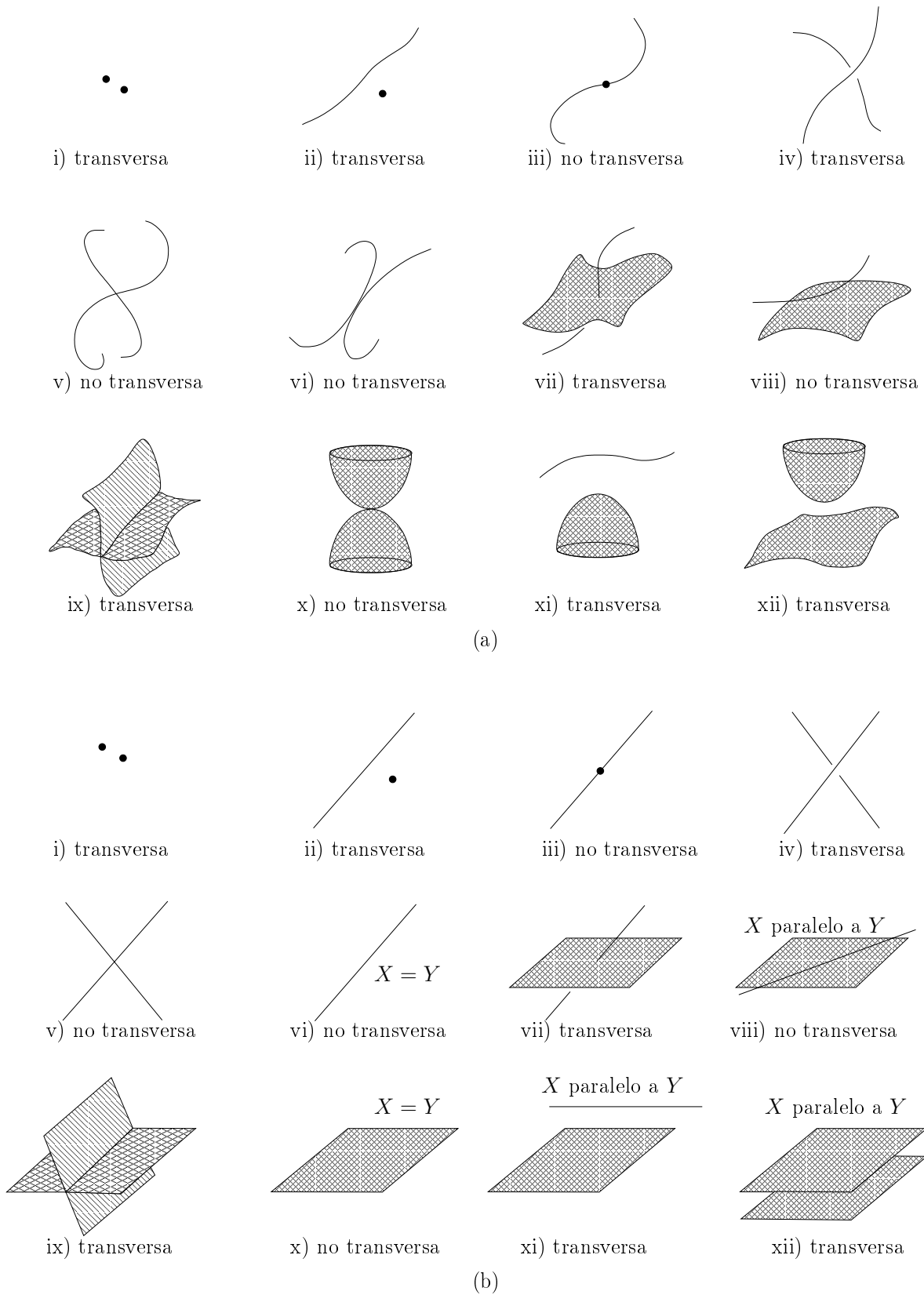


Figura 2.10: Intersecciones transversas y no transversas de (a) variedades inmersas en  $\mathbb{R}^3$  y (b) hiperplanos tangentes a las variedades. [61]

al azar, es muy poco probable que se intersequen de manera no transversa. Por ejemplo, la probabilidad que dos rectas en  $\mathbb{R}^3$  tomadas aleatoriamente se intersequen es muy pequeña<sup>5</sup>. Si las rectas en  $\mathbb{R}^3$  se intersecan en un punto o en toda la recta, como se muestra en la Figura 2.10 (b v) y vi), de acuerdo con la Definición 2.6.3 su intersección no es transversa. No obstante, si dos rectas en  $\mathbb{R}^2$  se intersecan en un punto entonces su intersección es transversa: cuando se toman dos rectas en  $\mathbb{R}^2$ , basta con que sus pendientes sean distintas para que se intersequen en un punto, lo cual ocurrirá en la mayoría de las veces que se tomen dos rectas al azar en  $\mathbb{R}^2$ . La única posibilidad que la intersección de dos rectas no sea transversa en  $\mathbb{R}^2$  es que ambas rectas sean iguales: la elección aleatoria de dos veces consecutivas de la misma recta en  $\mathbb{R}^2$  es un evento muy poco probable. Nótese que la transversalidad de la intersección de las variedades depende del espacio en el cual se encuentren inmersas de acuerdo con el punto b) de la definición 2.6.2.

Cuando se tiene una intersección no transversa, es posible encontrar un desplazamiento relativo entre las variedades de manera tal que la intersección se haga transversa. Considérense dos rectas en  $\mathbb{R}^2$  o  $\mathbb{R}^3$  cuya intersección no sea transversa. Un ligero desplazamiento en la dirección correcta de una de las rectas provocará que las rectas ya no se intersequen de manera no transversa. Por ejemplo, la única manera que dos rectas se intersequen de manera no transversa en  $\mathbb{R}^2$  es que ambas rectas coincidan en todos los puntos de  $\mathbb{R}^2$ . Luego, el cambio en la ordenada al origen, o de la abscisa al origen en caso que las rectas sean verticales, de cualquiera de las dos hará que ya no se intersequen, esto es, que se intersequen de manera transversa. Análogamente, si un sistema molecular presenta una intersección no transversa de dos variedades estables o inestables de dos puntos críticos, existe un cambio infinitesimal en el espacio de configuración que provoque que estas variedades se intersequen de manera transversa. Este cambio en el tipo de intersección viene acompañado de una modificación en la estructura molecular. Cuando existe una intersección no transversa de variedades estables o inestables de puntos críticos de  $\rho(\mathbf{r})$  en un sistema molecular, se tiene una catástrofe de cúspide. Un ejemplo de esta catástrofe se ilustra en la migración de un grupo metilo en el catión  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  en la Figura 2.11.

---

<sup>5</sup>Estrictamente, la probabilidad de este evento es cero: la elección aleatoria de un valor dado de una variable continua tiene una probabilidad de cero. Sin embargo, esta falta de rigor no es importante en esta discusión heurística.

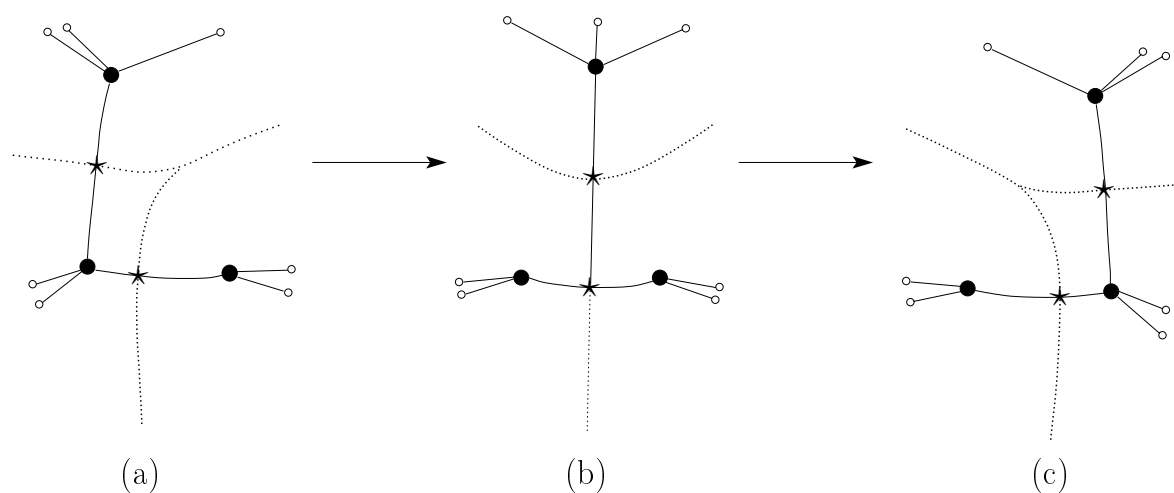


Figura 2.11: Gráficas moleculares en la migración de un grupo metilo en el catión  $C_3H_7^+$ . La estructura (b) corresponde a una catástrofe de cúspide debido a la intersección no transversa de una trayectoria de enlace y una superficie interatómica. Las estrellas representan puntos críticos de enlace. [38]

## Capítulo 3

# Complejos bimoleculares benceno $\cdots X$ en el estado basal

La primera parte del proyecto de tesis doctoral se abocó al estudio de complejos bimoleculares de benceno con los cationes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{BeY}^+$ ,  $\text{MgY}^+$ ,  $\text{CaY}^+$  (con  $Y^- = \text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ )  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$  y  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ; los sistemas  $\pi$  etileno, acetileno y benceno; los gases nobles He, Ne y Ar; agua y los halógenos  $\text{Cl}_2$  y  $\text{Br}_2$  en el estado basal. Se determinaron las estructuras moleculares a partir de la topología de la densidad electrónica así como las redistribuciones de carga a través de las propiedades de los átomos en las moléculas. Finalmente, se utilizó el modelo de interacción a largo alcance de la sección 2.5 para determinar la contribución de las energías electrostática y de polarización en la interacción de estos sistemas.

### 3.1. Detalles computacionales

Para estudiar INC mediante métodos *ab initio* es necesario contar con una aproximación consistente en tamaño y que recupere parte de la correlación dinámica para poder describir sistemas unidos por fuerzas de dispersión. La aproximación MP2 tiene ambas características y cuando se utiliza con bases que contengan funciones de polarización y difusas proporciona buenos resultados en cuanto a las geometrías y la mayoría de las energías de interacción de los complejos estudiados en esta etapa del proyecto<sup>1</sup>. Cabe destacar que, para los sistemas donde las fuerzas de dispersión son dominantes, el error por superposición de bases, BSSE, es importante y el método MP2 sobreestima las energías de interacción con respecto al nivel de teoría CCSD(T) el cual constituye una muy buena aproximación cuando el sistema no presenta correlación estática [43]. No obstante, las geometrías que se obtienen para ambas aproximaciones son muy cercanas y para bases lo suficientemente grandes, las diferencias entre

---

<sup>1</sup>Ver el apéndice A y la referencia [14].



las energías de interacción  $\Delta E_{\text{MP2}}$  y  $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$  se vuelven prácticamente constantes. [14] Esto hace posible que se puedan estimar valores de  $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$  para bases grandes como aug-cc-pV5Z a partir de  $\Delta E_{\text{MP2}}$  y las diferencias entre los dos métodos para bases más pequeñas. Esto es, si  $\alpha$  es una base orbital lo suficientemente grande, entonces

$$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\alpha} - \Delta E_{\text{MP2}}^{\alpha} \approx \lim_{\beta \rightarrow \infty} \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\beta} - \Delta E_{\text{MP2}}^{\beta},$$

donde  $\Delta E_{\text{M}}^{\sigma}$  es la energía de interacción calculada con el método M y la base  $\sigma$ . Si  $\gamma$  es un conjunto orbital más grande que  $\alpha$ , entonces es posible estimar  $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\gamma}$  como

$$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\gamma} \approx \Delta E_{\text{MP2}}^{\gamma} + \left( E_{\text{CCSD(T)}}^{\alpha} - \Delta E_{\text{MP2}}^{\alpha} \right).$$

La base orbital utilizada fue 6-311++G\*\* porque proporciona buenos valores de polarizabilidad y de momento cuadrupolar para la molécula de benceno, los cuales son indispensables para el cálculo adecuado de IANC. [14] Se optimizaron las geometrías de cada complejo al nivel MP2/6-311++G\*\* y los resultados coincidieron con mínimos locales reportados previamente para los complejos que involucran metales alcalinos [14], metales alcalinotérreos y sus derivados [62], iones amonio [63], gases nobles [64], sistemas  $\pi$  [14, 65], agua [66], cloro y bromo [67]. El programa de estructura electrónica utilizado en esta etapa del proyecto fue GAUSSIAN-03 [68]. Las propiedades topológicas y de los átomos en las moléculas se calcularon con la paquetería AIMPAC [58] y la representación de las gráficas moleculares se obtuvo con el programa AIM2000 [69]. Las energías electrostáticas calculadas con la expresión (2.35) para los sistemas con las energías de interacción más grandes fueron comparadas con los valores obtenidos con el programa ORIENT [70] y se encontró que la mayor discrepancia fue 0.04 kcal·mol<sup>-1</sup>.

## 3.2. Propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$

### 3.2.1. Gráficas moleculares

#### Complejos de los metales alcalinos, alcalinotérreos y sus derivados

Las gráficas moleculares, GM, de los complejos  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{X}$  donde X es un catión alcalino, alcalinotérreo o algún derivado de estos cationes se muestran en la Figura 3.1. Las GM de los mínimos energéticos de los sistemas de berilio difieren del resto porque no contienen el PCA asociado a la estructura cíclica del benceno ni un PCC que se conecta a los PCA de los anillos C-X-C. La transición de un tipo de estructura molecular a otra ocurre a través de una catástrofe de pliegue, discutida en la sección 2.6.4, que se ilustra en la Figura 3.2. En dicho proceso se juntan el PCA del benceno y el PCC con lo que se origina un punto crítico degenerado. La diferencia de las GM que contienen berilio está relacionada con el hecho que

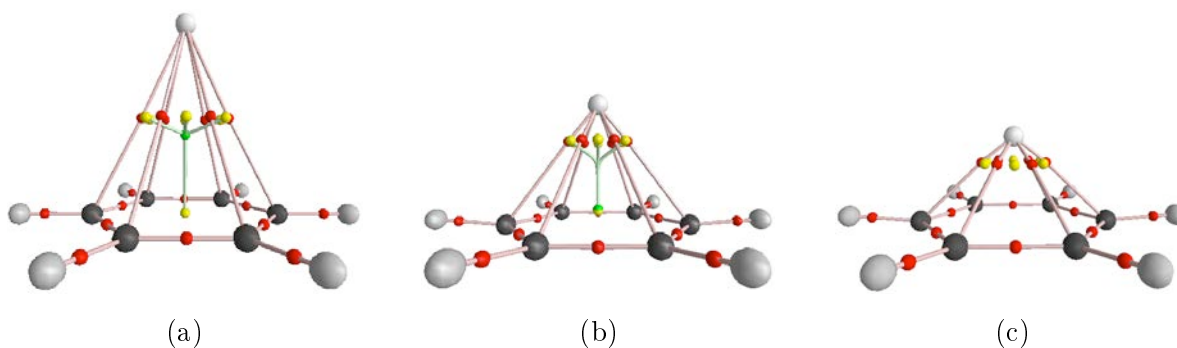


Figura 3.1: Gráficas moleculares de los complejos  $C_6H_6 \cdots X$  (a)  $X = Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, MgY^+$  y  $CaY^+$ ; (b) catástrofe estructural para  $C_6H_6 \cdots Be^{2+}$  y (c)  $X = Be^{2+}, BeY^+$ . Las esferas rojas, amarillas y verdes representan, puntos críticos de enlace, anillo y caja respectivamente.

la distancia entre los centros metálicos y del anillo aromático es menor para estos sistemas. La interacción es tan favorable que los monómeros superan la catástrofe de pliegue y el sistema tiene la estructura molecular de la Figura 3.1 (c). El núcleo de berilio es un atractor de  $\rho(\mathbf{r})$  en todo punto del eje de simetría, y por ende su cuenca pasa a través del eje como se indica en la Figura 3.3 (b).

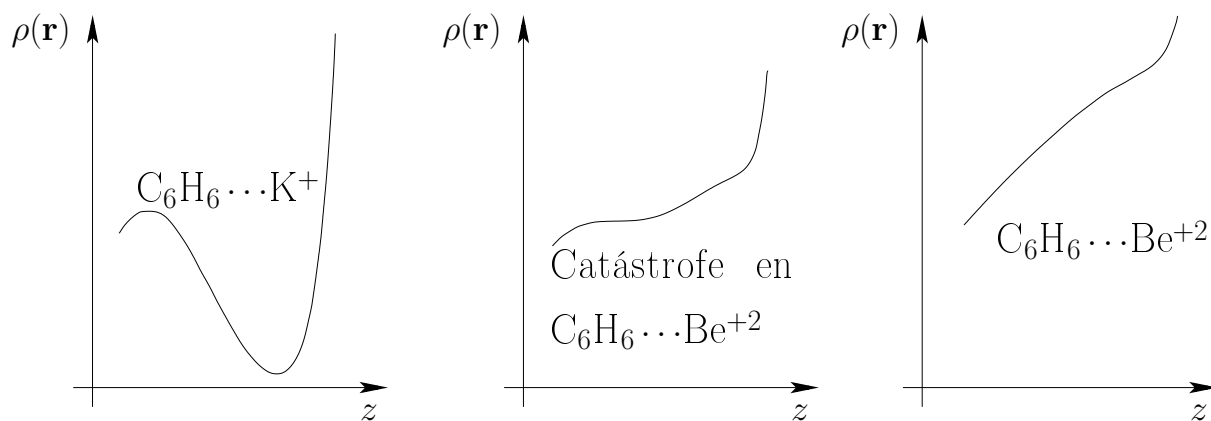


Figura 3.2: Perfiles de densidad en el eje de simetría en los mínimos energéticos de  $C_6H_6 \cdots K^+$ ,  $C_6H_6 \cdots Be^{2+}$  y en la variedad catástrofe de este último. Compárese con las Figuras 2.9 (a) y (b).

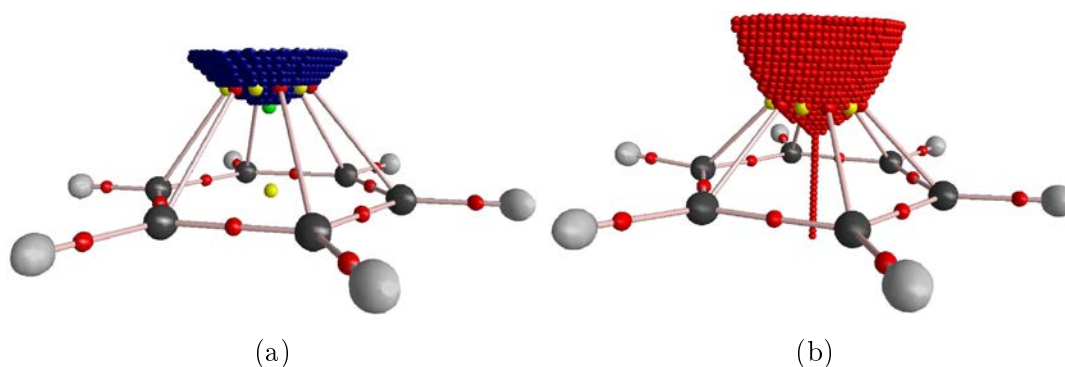


Figura 3.3: Porción de las superficies interatómicas cerca del anillo de benceno de (a)  $K^+$  y (b)  $Be^{+2}$ .

Los complejos  $C_6H_6 \cdots BeY^+$  tienen una energía de interacción menor que  $C_6H_6 \cdots Be^{+2}$ , y una distancia mayor entre el centro del anillo de benceno y el núcleo de berilio. Esto sugiere que los mínimos en la hipersuperficie de energía potencial, MPES, de aquellos complejos estarán más cerca de la VC. Se encontró que entre mayor sea la carga del átomo de berilio en el catión  $BeY^+$ , el MPES se encuentra más alejado de la VC. En particular, el MPES del complejo  $C_6H_6 \cdots BeH^+$  está únicamente a  $0.15 \text{ \AA}$  de la VC, esto es, que para este sistema una estabilidad energética casi coincide con una inestabilidad estructural. Una cuestión interesante para una investigación posterior es el encontrar un anión  $Y^-$  tal que el MPES del complejo  $C_6H_6 \cdots BeY^+$  corresponda a un punto sobre la VC de pliegue.

### Complejos con los iones amonio

Las GM de los complejos  $C_6H_6 \cdots (CH_3)_nNH_{4-n}^+$  con  $n = 0 \dots 4$  se muestran en la Figura 3.4. En los sistemas con  $n < 4$ , los PCE y las trayectorias de enlace entre el ión amonio y el benceno involucran a hidrógenos unidos al átomo de nitrógeno. Estos átomos de hidrógeno son los átomos con la mayor carga positiva de los iones amonio. Las propiedades topológicas de la densidad electrónica en los PCE intermoleculares del cúmulo  $C_6H_6 \cdots Me_4N^+$  se ven afectadas por el hecho que los átomos de H del ión  $Me_4N^+$  tienen una menor carga positiva que los átomos de H unidos al nitrógeno en  $(CH_3)_iNH_{4-i}^+$  con  $i = 0, 1, 2, 3$ . Los sistemas con  $NH_4^+$ ,  $CH_3NH_3^+$  y  $(CH_3)_2NH_2^+$  tienen GM muy similares, las cuales constituyen o pueden dar lugar a catástrofes de cúspide, descritas en la sección 2.6.4. En la Figura 3.5 se observa una intersección no transversa entre una trayectoria de enlace que sale del PCE C y la superficie interatómica entre los átomos de carbono A y B. La formación de estas estructuras de catástrofe está asociada a una barrera rotacional nula en consistencia con resultados de Lee *et. al.* [63].

La GM del cúmulo de trimetilamonio con benceno, Figura 3.4, es muy similar a la de los metales alcalinos discutida en la sección 3.2.1, mientras que la que involucra al tetrametila-

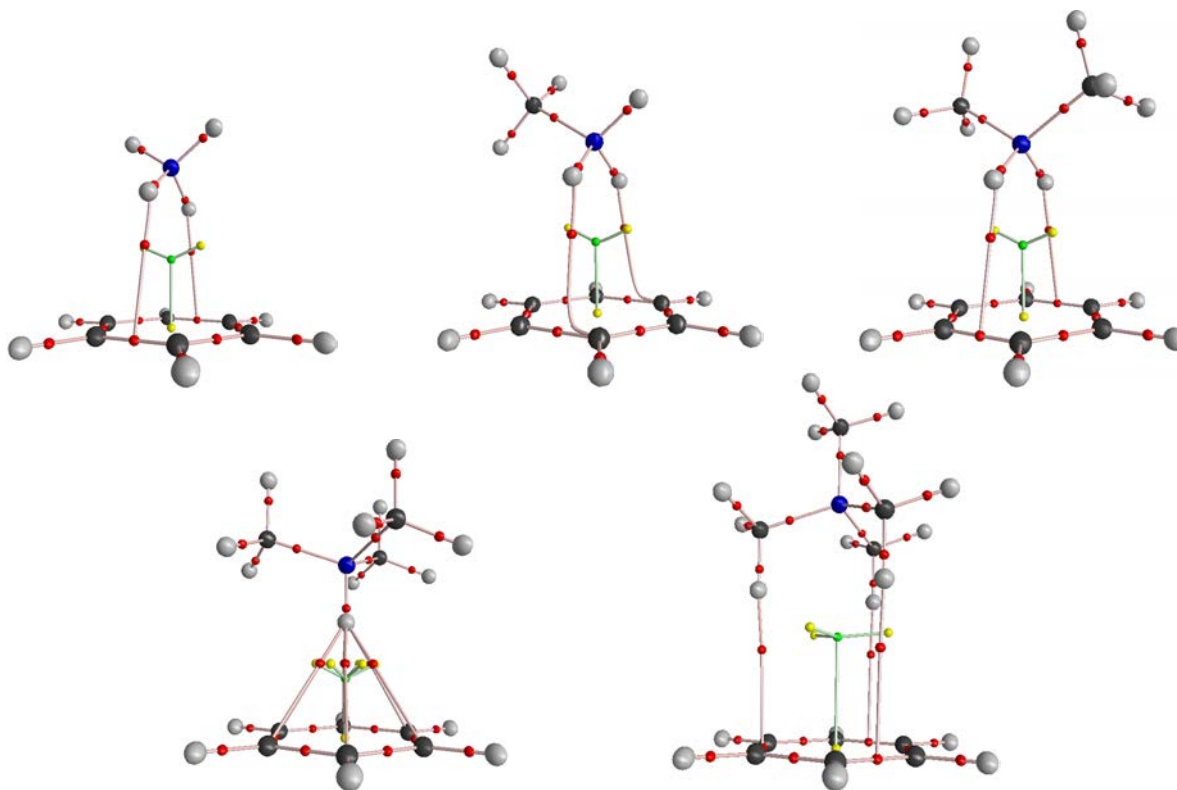


Figura 3.4: Gráficas moleculares de los complejos  $C_6H_6 \cdots (CH_3)_nNH_{4-n}^+$  con  $n = 0 \dots 4$ .

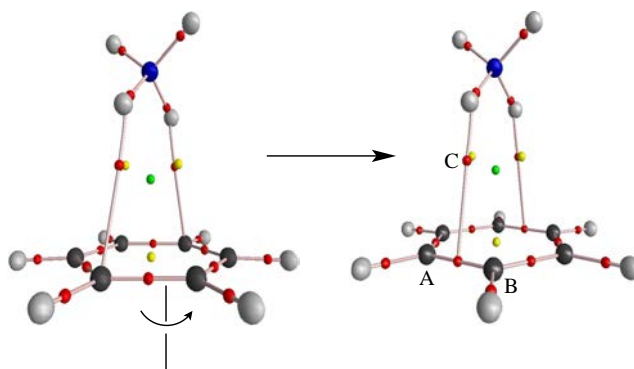


Figura 3.5: Formación de una estructura topológicamente inestable en el sistema  $C_6H_6 \cdots NH_4^+$  asociada a una barrera rotacional nula. Una de las trayectoria de enlace que sale del PCE C está contenida en la superficie interatómica entre A y B, y por tanto estas variedades tienen una intersección no transversa, semejante a la que se observa en la Figura 2.10 (b) viii). La formación y ruptura de estructuras de catástrofes con una barrera de rotación nula también se observa en los sistemas que involucran a metilamonio, dimetilamonio y tetrametilamonio.

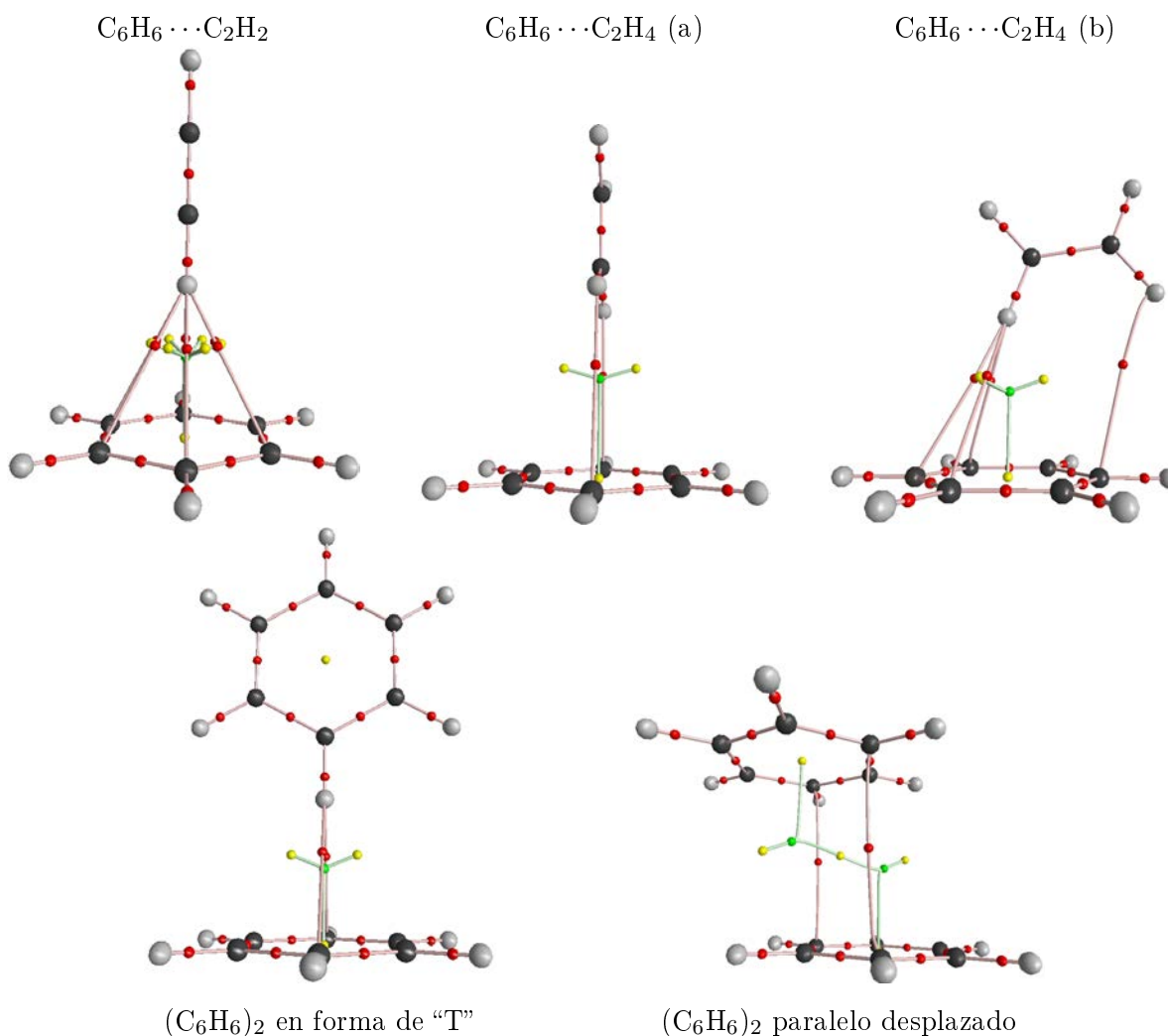


Figura 3.6: Gráficas moleculares de los complejos de benceno con acetileno, etileno y otra molécula de benceno.

monio, presenta la formación de tres estructuras cíclicas junto con un PCC y también presenta formación y ruptura de estructuras de catástrofe de cúspide asociadas a una barrera de rotación nula.

### Complejos con helio, neón, argón y los sistemas $\pi$ etileno, acetileno y benceno

Las GM de los sistemas  $\pi$  del benceno con una molécula de etileno, acetileno y otra molécula de benceno se muestran en la Figura 3.6. Con excepción del complejo  $(C_6H_6)_2$  en forma paralela desplazada, la geometría en la cual ocurre la interacción puede racionalizarse, en términos de un acomodo favorable de cuadrupolos como se muestra en la Figura 3.7. Este tipo de interacción se basa en la distribución electrónica de la molécula de benceno y en que los átomos de hidrógeno en los sistemas  $\pi$  de interés, para este trabajo tienen una carga atómica positiva, mientras que

la de los de carbono es negativa. La GM del complejo con acetileno es muy similar a la de los complejos con los cationes alcalinos, alcalinotérreos y trimetilamonio con seis trayectorias de enlace entre la molécula de benceno y X. La topología de la densidad electrónica para la estructura (a) del sistema  $C_6H_6 \cdots C_2H_4$  y el dímero de benceno en forma de “T” es similar a la de los cúmulos  $C_6H_6 \cdots (CH_3)_nNH_{4-n}$  con  $n = 0, 1$  y  $2$ . La gráfica molecular del sistema  $C_6H_6 \cdots C_2H_4$  (b) es intermedia entre la de la estructura (a) y la del acetileno, puesto que existen tres trayectorias de enlace que conectan a la molécula de benceno con un hidrógeno de la molécula de etileno. La existencia de una mayor cantidad de trayectorias de enlace entre  $C_2H_4$  y  $C_6H_6$  en el complejo  $C_6H_6 \cdots C_2H_4$  (b) con respecto a  $C_6H_6 \cdots C_2H_4$  (a) es consistente con que  $C_6H_6 \cdots C_2H_4$  (b) sea más estable. Es notable cómo en los cúmulos  $C_6H_6 \cdots C_2H_2$ ,  $C_6H_6 \cdots C_2H_4$  (b) y  $(C_6H_6)_2$  en forma de “T” se presenta una topología distinta de la densidad electrónica en la región intermolecular incluso cuando en estos tres sistemas se tiene un átomo de hidrógeno dirigido hacia el centro de una molécula de benceno. Las GM de los sistemas  $C_6H_6 \cdots He$ ,  $C_6H_6 \cdots Ne$ ,  $C_6H_6 \cdots Ar$  son equivalentes a la de los complejos con los cationes alcalinos, aunque es claro, que los valores de densidad en los PCE intermoleculares es mucho mayor en estos últimos. Esto es congruente con que el benceno interaccione más enérgicamente con estos cationes que con los gases nobles.

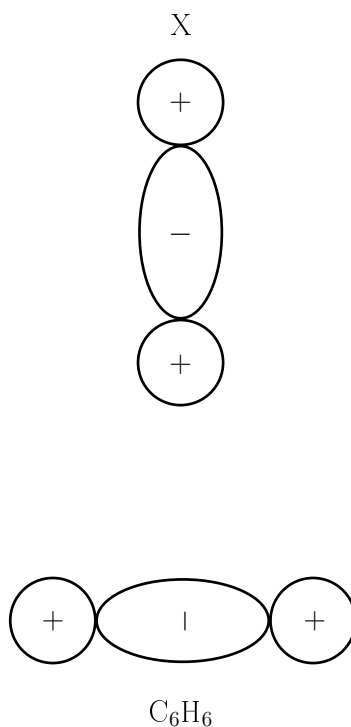


Figura 3.7: Interacción favorable entre dos cuadrupolos presente en los sistemas  $\pi$   $C_6H_6 \cdots C_2H_2$ ,  $C_6H_6 \cdots C_2H_4$  y  $(C_6H_6)_2$  en forma de T.

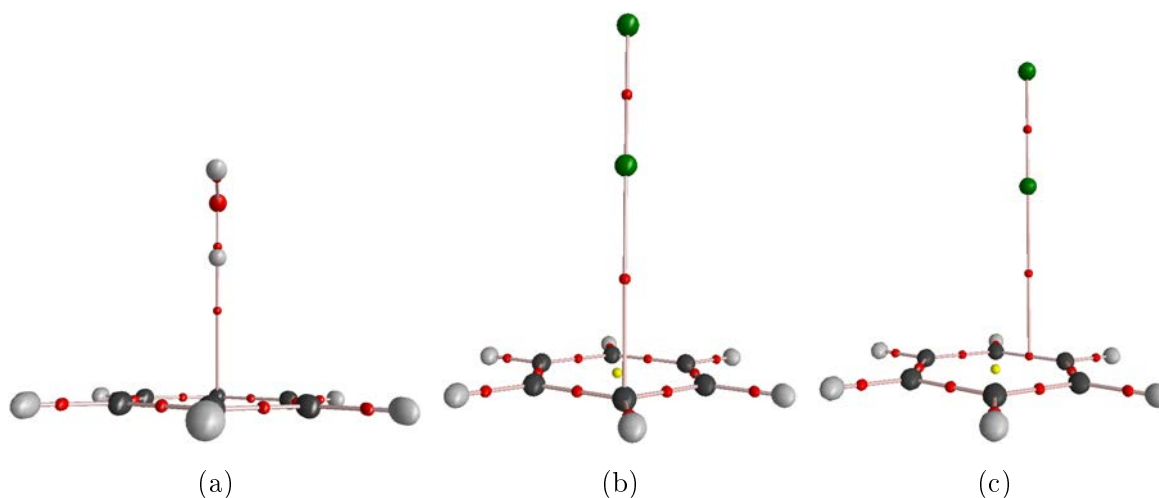


Figura 3.8: Gráficas moleculares de los complejos de benceno con (a) agua; (b) y (c) cloro.

### Complejos con agua y los halógenos $\text{Cl}_2$ y $\text{Br}_2$

Las GM de los cúmulos  $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{Cl}_2$  se muestran en la Figura 3.8. La GM entre el benceno y el  $\text{H}_2\text{O}$  muestra un EPH del tipo  $\text{C}\cdots\text{H}-\text{O}$ . La polarización en este EPH ocurre de manera similar a como se lleva a cabo en el  $(\text{H}_2\text{O})_2$  como se muestra en la Figura 3.9. Este EPH se relaciona con los parámetros termodinámicos de la transferencia de hidrocarburos aromáticos en agua. La forma del benceno impide que el agua forme EPH fuertes a su alrededor [22], lo cual es consistente con el signo positivo en  $\Delta\bar{H}^\circ$  para la transferencia de benceno a agua de la Tabla 1.1. No obstante, la magnitud de este valor es pequeña, lo que sugiere que el EPH  $\text{C}\cdots\text{H}-\text{O}$  entre el benceno y el agua, debe ser de fuerza comparable al que se presenta entre las moléculas de agua. Feller [66] encontró que cálculos correlacionados, MP2 y CCSD(T), con bases grandes aug-cc-pVxZ ( $x = \text{D}, \text{T}, \text{Q}, 5$ ) predicen que el cúmulo  $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{H}_2\text{O}$  tiene una energía de interacción electrónica de  $-3.9 \pm 0.2$  kcal/mol, es decir solamente 20% menor que el valor correspondiente al dímero de agua  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ .

Las GM para  $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{Br}_2$  son equivalentes a las de  $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{Cl}_2$ . La trayectoria de enlace que une a la molécula de benceno con la de halógeno puede terminar en un átomo de carbono o bien en un PCE carbono-carbono de la molécula de benceno. Esta estructura corresponde a una catástrofe de cúspide, como ya se discutió para los complejos de los iones amonio.

#### 3.2.2. Propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ en los puntos críticos de enlace entre $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{X}$

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de la densidad, su laplaciano y densidad de energía para los PCE localizados entre la molécula de benceno y X. Para aquellos complejos que tienen trayectorias de enlace con cada uno de los seis átomos de carbono de la molécula de benceno

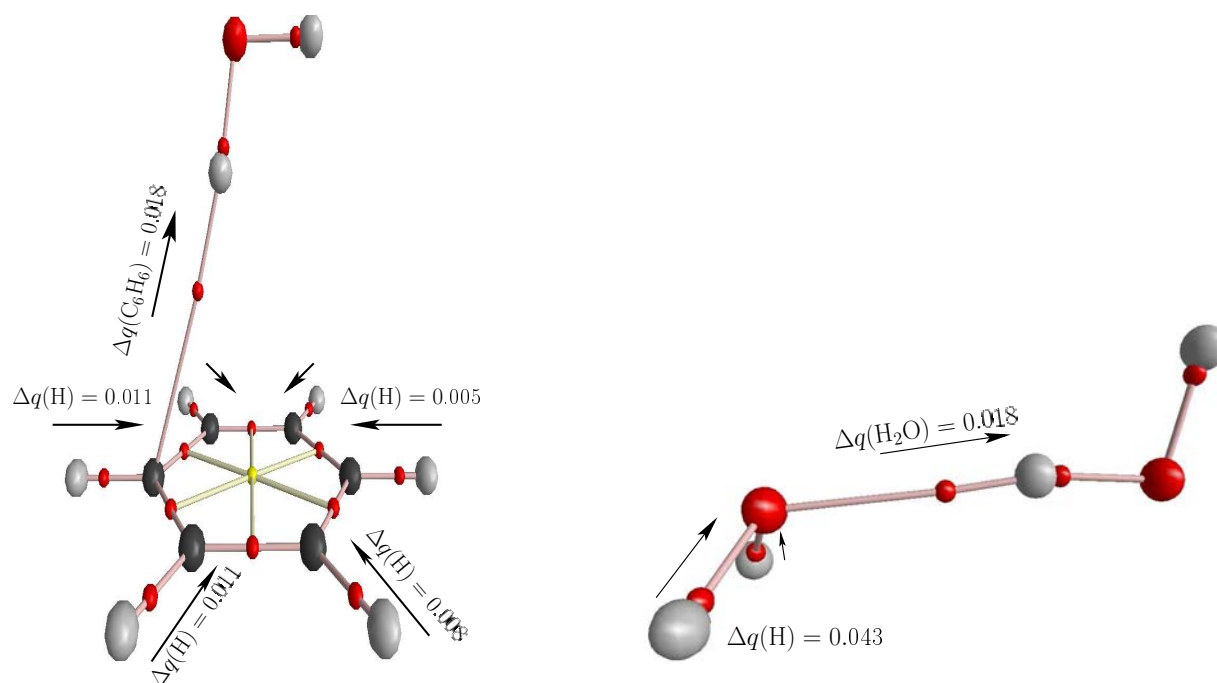


Figura 3.9: Transferencia de densidad electrónica en la formación de los enlaces por puentes de hidrógeno en los cúmulos  $C_6H_6 \cdots H_2O$  y  $(H_2O)_2$ . Esta transferencia se determinó mediante la diferencia de las cargas de los átomos en el complejo y los monómeros aislados.

se tiene que  $\rho(\mathbf{r})$  se vuelve un campo escalar relativamente plano en la región intermolecular. Los valores de la densidad en los PCE, PCA y PCC que se forman como consecuencia de la interacción son muy similares. A pesar de esta similitud en el valor de  $\rho(\mathbf{r})$ , es posible tener puntos críticos con distintas propiedades topológicas. El valor de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  es positivo en todos los PCE intermoleculares. Esto implica que el valor de la densidad electrónica en tales PCE es menor que el promedio en una esfera infinitesimal centrada en dicho PCE [71], y se dice que existe una disminución local de carga, DLC, en ese punto [38]. Esta DLC es consecuencia de que las especies interactuantes sean de capa cerrada. Los electrones de una especie  $A$  de capa cerrada crean agujeros de Fermi para cualquier otro electrón  $\alpha$  o  $\beta$  que se acerque a  $A$ , lo que evita la acumulación local de carga. [72] La situación opuesta es la formación de un enlace covalente, que involucra la formación de especies de capa abierta y en los cuales  $\nabla^2\rho < 0$  en la zona del PCE correspondiente.

La densidad de energía electrónica,  $H(\mathbf{r})$ , de los PCE intermoleculares es positiva en todos los casos, excepto en aquellos sistemas que tienen berilio, los cuales son los que presentan la mayor energía de interacción. En el caso de la interacción con los cationes, la densidad disminuye en los PCE C–C de la molécula de benceno e incrementa en los PCE C–H. Estos cambios son más fuertes conforme aumenta la interacción entre la molécula de benceno y X. Esto es congruente con la polarización que se observa mediante el análisis de las propiedades



Tabla 3.1: Propiedades topológicas de  $\rho(\mathbf{r})$ , en unidades atómicas, en los puntos críticos de enlace intermoleculares en los complejos  $C_6H_6 \cdots X$ 

X	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	X	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$
Li <sup>+</sup>	0.0160	0.0888	0.0032	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.0136	0.0406	0.0017
Na <sup>+</sup>	0.0096	0.0481	0.0021	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.0134	0.0398	0.0016
K <sup>+</sup>	0.0096	0.0379	0.0017	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.0137	0.0409	0.0016
Be <sup>2+</sup>	0.0538	0.1980	-0.0146	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	0.0131	0.0444	0.0016
BeH <sup>+</sup>	0.0368	0.1655	-0.0048	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.0078	0.0205	0.0008
BeF <sup>+</sup>	0.0372	0.1517	-0.0062	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.0071	0.0237	0.0009
BeCl <sup>+</sup>	0.0373	0.1574	-0.0057	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (a)	0.0051	0.0147	0.0006
BeCN <sup>+</sup>	0.0394	0.1705	-0.0063	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (b)	0.0062	0.0195	0.0007
Mg <sup>2+</sup>	0.0244	0.1125	0.0016	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (PD)	0.0072	0.0194	0.0008
MgH <sup>+</sup>	0.0172	0.0775	0.0017	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (T)	0.0082	0.0265	0.0010
MgF <sup>+</sup>	0.0191	0.0911	0.0021	He	0.0017	0.0067	0.0004
MgCl <sup>+</sup>	0.0192	0.0908	0.0021	Ne	0.0018	0.0094	0.0006
MgCN <sup>+</sup>	0.0192	0.0906	0.0020	Ar	0.0033	0.0114	0.0006
Ca <sup>2+</sup>	0.0216	0.0781	0.0014	H <sub>2</sub> O	0.0078	0.0248	0.0011
CaH <sup>+</sup>	0.0158	0.0551	0.0012	Cl <sub>2</sub> (e)	0.0101	0.0359	0.0017
CaF <sup>+</sup>	0.0162	0.0598	0.0015	Cl <sub>2</sub> (c)	0.0101	0.0350	0.0014
CaCl <sup>+</sup>	0.0170	0.0626	0.0014	Br <sub>2</sub> (e)	0.0110	0.0347	0.0015
CaCN <sup>+</sup>	0.0170	0.0625	0.0015	Br <sub>2</sub> (c)	0.0112	0.0340	0.0012

(PD), (T) representan la geometría paralela desplazada y en forma de "T" de  $(C_6H_6)_2$ . Por otro lado, (e) y (c) representan las geometrías de los cúmulos  $C_6H_6 \cdots Cl_2$  y  $C_6H_6 \cdots Br_2$  en los cuales una de las trayectorias del PCE entre el benceno y la molécula de halógeno termina en un PCE y en un núcleo de carbono respectivamente.

atómicas y el modelo de largo alcance de las secciones 3.3 y 3.4 respectivamente. En lo que respecta al efecto de los grupos metilo en la interacción con los iones amonio, los valores de  $\rho(\mathbf{r})$  en los PCE intermoleculares en el cúmulo  $C_6H_6 \cdots (CH_3)_4N^+$  son aproximadamente la mitad que en el resto de los complejos de los iones amonio. Esto es consistente con que los hidrógenos del  $Me_4N^+$  que interaccionan con la molécula de benceno están unidos a un átomo de carbono y por ende tienen una carga positiva menor que los átomos de hidrógeno unidos al átomo de nitrógeno en los otros iones amonio.

En lo que concierne a los sistemas neutros, se tiene que la densidad en los PCE intermoleculares es considerablemente menor que en los sistemas catiónicos. Las propiedades topológicas de los puntos críticos intramoleculares de los sistemas neutros prácticamente no se ven afectadas por la formación del cúmulo.

Como una tendencia general, entre mayor es la energía de interacción, mayor es la densidad en los PCE intermoleculares como se muestra en la Figura 3.10. Esto ya se había observado en EPH [41] y en IANC [73].

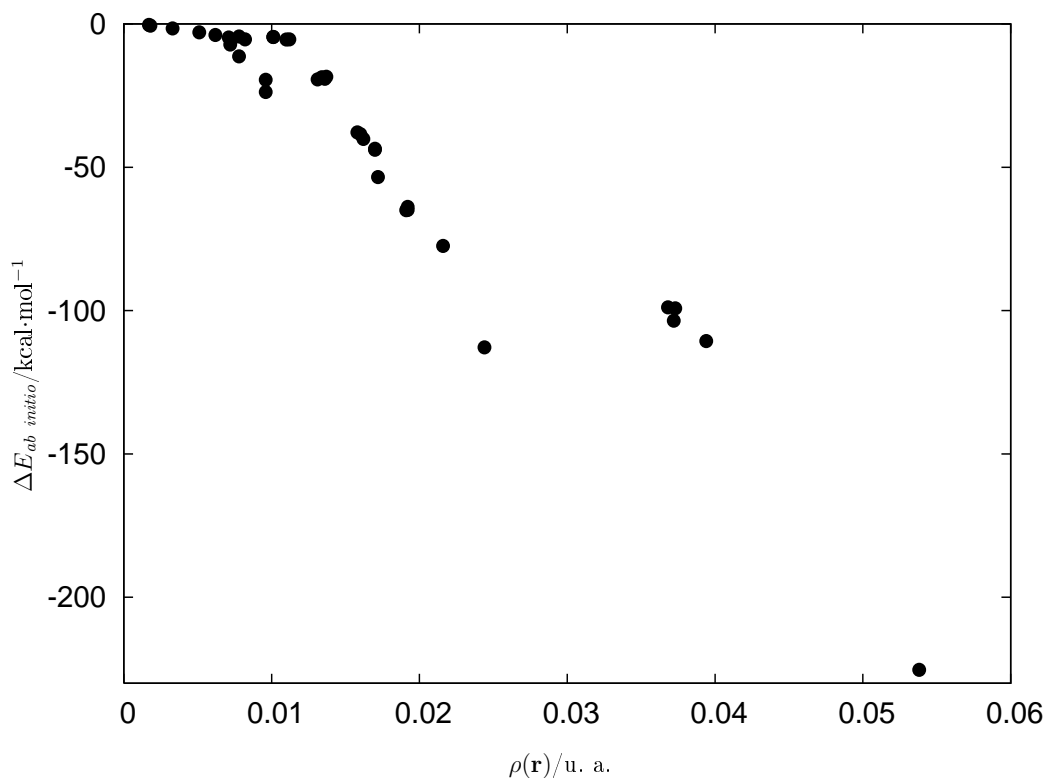


Figura 3.10: Relación entre la densidad electrónica en los puntos críticos intermoleculares y la energía de interacción,  $\Delta E_{ab \text{ initio}} = E(C_6H_6 \cdots X) - \{E(C_6H_6) + E(X)\}$ , para los complejos  $C_6H_6 \cdots X$ .

### 3.3. Propiedades atómicas

Los cambios<sup>2</sup> en las cargas y energías atómicas de los átomos de benceno y los de X con trayectorias de enlace intermoleculares se muestran en la Tabla 3.2. En todos los casos, con excepción del dímero de benceno paralelo desplazado, y considerando a X como el donador del hidrógeno en el complejo  $(C_6H_6)_2$  en forma de T, existe una transferencia de carga del benceno hacia X<sup>3</sup>. Tal transferencia es mayor para los monómeros que contienen un núcleo metálico, luego para los iones amonio en los que la cesión de carga se hace más pequeña conforme aumenta el número de grupos metilo, debido al efecto de los grupos metilo como estabilizadores de cationes. Esta transferencia de carga es considerablemente menor para los sistemas neutros. Intuitivamente, la cesión de densidad electrónica de  $C_6H_6$  hacia X puede explicarse en términos de electronegatividad: en todos los casos, el benceno forma trayectorias de enlace con átomos que en la especie X tienen una considerable carga positiva, o bien, son muy electronegativos en la escala de Pauling como es el caso de los gases nobles y los halógenos. Un aspecto interesante para una investigación posterior es verificar si la electronegatividad [74],  $\chi = -\mu = -(\partial E/\partial N)_{\nu(\mathbf{r})}$ , donde  $\mu$  es el multiplicador de Euler-Lagrange, de la minimización del funcional  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , sujeta a la restricción  $N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ , es consistente con esta transferencia de carga<sup>4</sup>.

La redistribución de carga trae consigo una reducción de volumen y en la mayoría de los casos una desestabilización de la molécula de benceno. También se observa que en la mayoría de los casos, excepto en los sistemas  $C_6H_6 \cdots C_2H_4$ ,  $(C_6H_6)_2$ ,  $C_6H_6 \cdots He$ ,  $C_6H_6 \cdots Ne$ ,  $C_6H_6 \cdots Ar$  y  $C_6H_6 \cdots Cl_2$  los átomos de carbono del benceno ganan densidad electrónica y con la excepción de los cúmulos de  $K^+$ ,  $CaH^+$ ,  $CaF^+$ ,  $CaCl^+$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $H_2O$ ,  $Cl_2$  y  $Br_2$ , también contribuyen a la estabilización de los complejos. Los átomos de hidrógeno del  $C_6H_6$  siempre pierden electrones, salvo en el  $(C_6H_6)_2$  y los complejos de los gases nobles. Además, estos átomos se desestabilizan,  $\Delta E(H) > 0$ , y son la fuente de la transferencia de carga de la molécula aromática a X. Este efecto es más pronunciado cuando X es un catión. Lo anterior es consistente con el cambio del centroide de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $-\Delta\mu(\Omega)$ , el cual indica la dirección de la polarización electrónica. En el caso de los cationes metálicos, los átomos de carbono de  $C_6H_6$  se polarizan en gran medida hacia X y los átomos de hidrógeno en menor medida hacia los átomos de carbono, como se muestra en la Figura 3.11. Este comportamiento se correlaciona fuertemente con la energía de interacción, como se observa en las correlaciones cuadráticas presentadas en la Figura 3.12. La

<sup>2</sup>El cambio en la propiedad atómica  $P$  del átomo  $\Omega$  se define como  $\Delta P(\Omega) = P(\Omega)_{\text{en } C_6H_6 \cdots X} - P(\Omega)_{\text{en } C_6H_6}$  o X.

<sup>3</sup>Dicha transferencia de carga se determinó mediante la diferencia entre las carga de benceno y X en el cúmulo  $C_6H_6 \cdots X$  y ambas especies aisladas.

<sup>4</sup>Cuando se minimiza el funcional  $J[f(x)]$ , con la restricción  $K[f(x)] = k_0$ , entonces, se cumple que  $\partial J[f(x)]/\partial k_0 = \mu$ , donde  $\mu$  es el multiplicador de Euler-Lagrange que satisface  $\delta J[f(x); \Delta f(x)] = \mu K[f(x); \Delta f(x)] \forall \Delta f(x)$ . [75]

Tabla 3.2: Cambio de la energía y carga atómica de los átomos de carbono e hidrógeno de  $C_6H_6$  y el átomo Z de X unido al benceno y número de electrones compartidos entre Z y  $C_6H_6$ .

X	$\Delta q(Z)$	$\Delta E(Z)$	$\Delta q(C)$	$\Delta E(C)$	$\Delta q(H)$	$\Delta E(H)$	$\delta(Z, C_6H_6)$
Li <sup>+</sup>	-0.078	-0.07373	-0.059	-0.02780	0.072	0.02995	0.183
Na <sup>+</sup>	-0.058	-0.03602	-0.042	-0.02181	0.052	0.02161	0.156
K <sup>+</sup>	-0.065	-0.15346	-0.031	0.00252	0.042	0.01794	0.214
Be <sup>2+</sup>	-0.283	-0.46695	-0.147	-0.06748	0.195	0.08545	0.532
BeH <sup>+</sup>	-0.073	-0.08334	-0.094	-0.05712	0.119	0.04939	0.355
BeF <sup>+</sup>	-0.112	-0.14020	-0.093	-0.04660	0.120	0.05030	0.306
BeCl <sup>+</sup>	-0.081	-0.09636	-0.093	-0.02919	0.120	0.05030	0.324
BeCN <sup>+</sup>	-0.113	-0.12306	-0.098	-0.05382	0.128	0.05367	0.331
Mg <sup>2+</sup>	-0.196	-0.34681	-0.114	-0.03541	0.146	0.06330	0.410
MgH <sup>+</sup>	0.051	-0.10765	-0.080	-0.02969	0.093	0.03897	0.275
MgF <sup>+</sup>	-0.072	-0.17033	-0.084	-0.02800	0.102	0.04280	0.262
MgCl <sup>+</sup>	-0.025	-0.15033	-0.083	-0.01294	0.101	0.04240	0.273
MgCN <sup>+</sup>	-0.040	-0.14517	-0.085	-0.02994	0.103	0.04330	0.275
Ca <sup>2+</sup>	-0.227	-0.38674	-0.081	-0.00768	0.119	0.05172	0.500
CaH <sup>+</sup>	-0.025	-0.26147	-0.058	0.00092	0.077	0.03292	0.321
CaF <sup>+</sup>	-0.084	-0.25703	-0.058	0.00063	0.078	0.03348	0.314
CaCl <sup>+</sup>	-0.070	-0.22699	-0.060	0.00382	0.081	0.03486	0.339
CaCN <sup>+</sup>	-0.090	-0.25382	-0.062	-0.00249	0.084	0.03592	0.339
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.008	0.00310	-0.030	-0.01791	0.045	0.01896	0.155
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-0.004	0.00427	-0.027	-0.01680	0.042	0.01781	0.153
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.001	0.00506	-0.023	-0.01919	0.037	0.01569	0.152
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	0.018	0.01253	-0.021	-0.01975	0.034	0.01413	0.119
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.017	0.00735	-0.012	-0.01199	0.020	0.00867	0.195
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.017	0.00615	-0.004	-0.00248	0.007	0.00328	0.096
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (a)	0.004	0.00072	0.000	-0.00218	0.002	0.00122	0.080
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (b)	0.006	0.00145	-0.000	-0.00283	0.003	0.00149	0.115
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (PD)	0.007	-0.00061	0.003	-0.00051	-0.003	-0.00041	0.115
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (T)	0.021	0.00310	-0.001	-0.00251	0.004	0.00173	0.111
He	-0.005	0.01794	0.001	-0.00307	-0.000	-0.00004	0.031
Ne	-0.007	-0.07469	0.002	0.01201	-0.000	0.00023	0.037
Ar	-0.006	-0.15798	0.001	0.02527	0.000	0.00062	0.093
H <sub>2</sub> O	0.007	0.00553	-0.006	0.00201	0.009	0.00396	0.058
Cl <sub>2</sub> (e)	0.000	-0.09998	0.000	0.03110	0.005	0.00271	0.193
Cl <sub>2</sub> (c)	0.001	-0.09998	-0.000	0.03116	0.004	0.00266	0.190
Br <sub>2</sub> (e)	0.007	-0.09311	-0.001	0.02956	0.007	0.00367	0.224
Br <sub>2</sub> (c)	0.007	-0.09338	-0.002	0.02966	0.007	0.00361	0.223

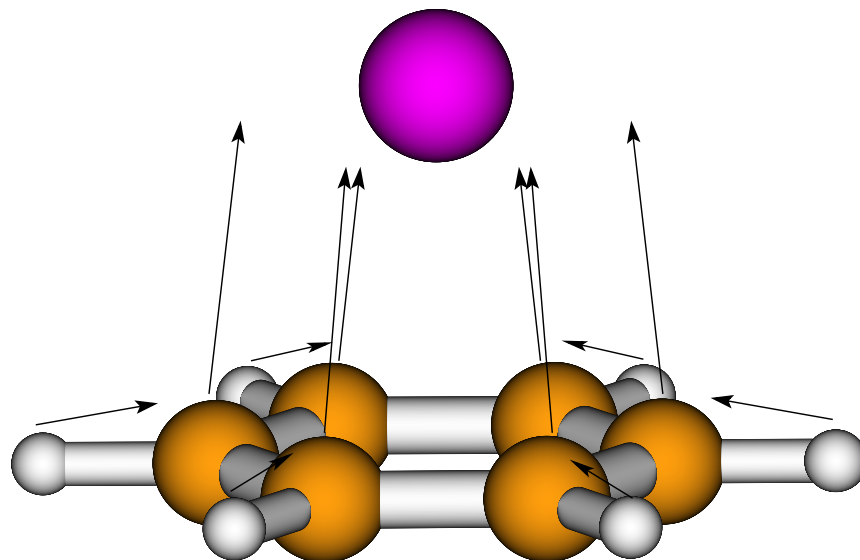


Figura 3.11: Esquema de la polarización de los átomos de benceno debido a la presencia de un catión. La polarización del catión es mucho menos importante.

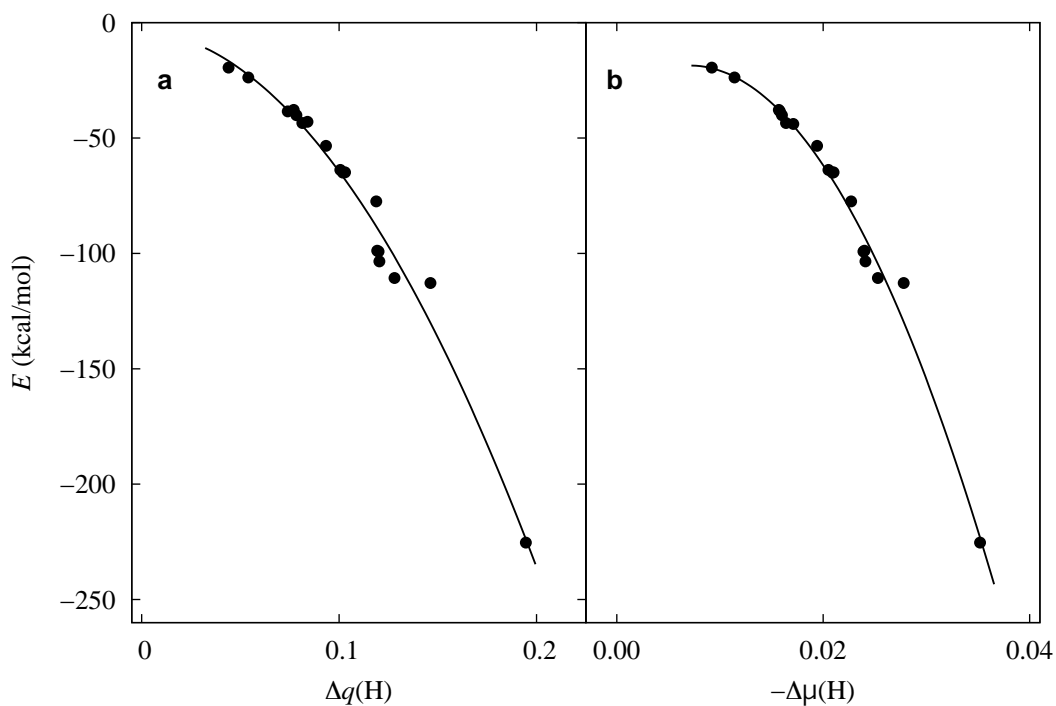


Figura 3.12: Energías *ab initio* como función de  $\Delta q(\text{H})$  y de la proyección de  $-\Delta\mu(\text{H})$  a lo largo del enlace C-H para los complejos de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Los coeficientes de correlación cuadráticos son 0.9884 y 0.9925, respectivamente.

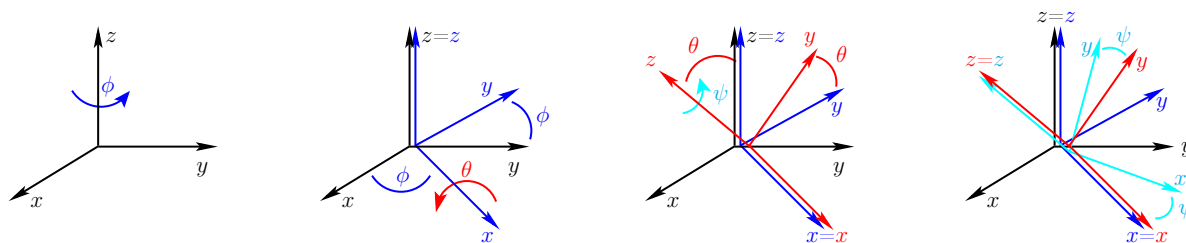


Figura 3.13: Ángulos de Euler utilizados en el cálculo de la energía electrostática y de inducción. [76]

polarización de los cationes metálicos es pequeña en comparación de los átomos de benceno y no muestra una tendencia clara. Para los cationes  $\text{BeY}^+$ ,  $\text{MgY}^+$  y  $\text{CaY}^+$ , el flujo de carga termina en regiones alejadas del anillo de benceno. Por ejemplo, para  $\text{BeCN}^+$ ,  $\text{MgCN}^+$  y  $\text{CaCN}^+$  el átomo de nitrógeno siempre adquiere densidad electrónica y se desestabiliza, mientras que el átomo de carbono al que se encuentra unido exhibe el comportamiento contrario. El número de electrones compartidos entre  $\text{C}_6\text{H}_6$  y X, es típico de interacciones de capa cerrada, para todos los sistemas excepto aquellos que involucran a los metales alcalinotérreos. En este caso el tipo de interacción es intermedia entre interacciones covalentes, y de capa cerrada.

### 3.4. Modelo de interacción a largo alcance

El cálculo de la energía electrostática, se realizó con base en el desarrollo multipolar (2.35). Las especies interactuantes se consideraron como sólidos rígidos y se giraron mediante los ángulos de Euler, que se ilustran en la Figura 3.13, para después trasladar los centros de masas de las moléculas para que su disposición fuese la de la geometría de equilibrio del complejo. El modelo de multipolos distribuidos basado en TAEM y otros esquemas de partición como el de Stone [77, 78] proporcionan valores similares de la energía electrostática en IANC. [11] Por otro lado, se propuso que el uso de los momentos eléctricos atómicos en el complejo en su configuración de equilibrio conduce a una aproximación de la suma de las energías electrostática y de inducción. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 3.3.

Las energías electrostáticas ( $E_e$ ), obtenidas con los momentos de los monómeros aislados, no muestran una tendencia con respecto a las energías *ab initio*. La adición de hasta hexadecapolos no cambió esta situación ni los valores de  $E_e$  de manera sustancial. No obstante, la suma de la energía electrostática y de polarización,  $E_{e+p}$ , para los sistemas en los cuales participa un catión de los metales alcalinos y alcalinotérreos, se observa una fuerte correlación con los valores de  $E_{ab \text{ initio}}$  como se muestra en la Figura 3.14. El esquema propuesto también toma en cuenta la transferencia de carga en la interacción, la cual se evidencia a partir de los valores de  $\Delta q$  de la Tabla 3.2.

Lo anterior indica que la energía electrostática, la de polarización y los efectos de transferencia de carga son dominantes en la interacción de benceno con los cationes alcalino, alcalinotérreos y sus derivados. Para estos sistemas  $E_{e+p}$  recupera el 87% en promedio de la energía de interacción *ab initio*. Sin embargo, para los complejos que contienen berilio, se deben de tomar en cuenta otros efectos, como el número relativamente grande de electrones que comparte el metal con la molécula de benceno, lo que evidencia el mayor carácter covalente de estos complejos. En lo que respecta al resto de los cúmulos, se tiene que  $E_{e+p}$  no recupera de forma sustancial la energía *ab initio*. Esto puede hacer pensar que el modelo de interacción a largo alcance falla para este tipo de complejos. Sin embargo, bajo la consideración que las energías de interacción son pequeñas, la suposición que  $\hat{H}' = \hat{H}^{A\cdots B}$  es pequeño comparado con  $\hat{H}^A + \hat{H}^B$ , y el subsecuente desarrollo mediante teoría de perturbaciones de la sección 2.5.1 son válidas. La adecuación del modelo a largo alcance se ve apoyada por su funcionamiento en los sistemas que contienen a núcleos metálicos, en los que se espera que  $\hat{H}^{A\cdots B}$  sea un término más significativo dentro de  $\hat{H}$  que en los resto de los sistemas. La validez del modelo de largo alcance, y el hecho que  $E_{e+p}$  no recupera una parte significativa de  $\Delta E_{ab\text{ initio}}$ , indican que la energía de dispersión es importante en los complejos examinados que no contienen núcleos metálicos. Esta importancia ya había sido descrita previamente para los iones amonio [63] y los sistemas neutros [14], con base en la importancia de la consideración de la correlación dinámica en estas interacciones.

Tabla 3.3: Energías *ab initio*, electrostática, electrostática + polarización para la formación del complejo C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> y X.

X	$\Delta E$ ( <i>ab initio</i> )	$\Delta E_{\text{elec}}$	$\Delta E_{\text{e+p}}$	X	$\Delta E$ ( <i>ab initio</i> )	$\Delta E_{\text{elec}}$	$\Delta E_{\text{e+p}}$
Li <sup>+</sup>	-38.2	-12.8	-38.7	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-19.1	-11.0	-10.2
Na <sup>+</sup>	-23.5	-13.2	-23.6	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-18.6	-10.2	-8.4
K <sup>+</sup>	-19.2	-11.2	-13.6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-18.5	-9.7	-7.0
Be <sup>2+</sup>	-225.3	16.4	-200.2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	-19.3	-8.0	-5.4
BeH <sup>+</sup>	-98.8	6.4	-86.1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	-11.3	-5.0	-4.0
BeF <sup>+</sup>	-103.5	4.3	-83.6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-4.8	-1.0	-0.6
BeCl <sup>+</sup>	-99.2	6.3	-84.7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (a)	-2.9	-0.3	-0.3
BeCN <sup>+</sup>	-110.7	8.3	-91.6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (b)	-3.8	-0.4	-0.3
Mg <sup>2+</sup>	-112.8	-26.9	-106.8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (PD)	-7.2	1.1	-0.2
MgH <sup>+</sup>	-53.4	-15.8	-61.2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (T)	-5.4	-0.5	-0.2
MgF <sup>+</sup>	-65.0	-18.8	-66.5	He	-0.3	0.0	0.0
MgCl <sup>+</sup>	-63.9	-17.3	-63.6	Ne	-0.6	0.0	0.0
MgCN <sup>+</sup>	-64.9	-18.2	-67.7	Ar	-1.6	0.0	-0.1
Ca <sup>2+</sup>	-77.5	-26.9	-39.1	H <sub>2</sub> O	-4.4	-2.0	-1.7
CaH <sup>+</sup>	-37.8	-17.5	-30.0	Cl <sub>2</sub> (e)	-4.6	-0.9	-0.7
CaF <sup>+</sup>	-40.1	-18.5	-28.6	Cl <sub>2</sub> (c)	-4.5	-0.9	-0.7
CaCl <sup>+</sup>	-43.5	-18.7	-29.5	Br <sub>2</sub> (e)	-5.4	-0.8	-1.2
CaCN <sup>+</sup>	-43.9	-19.5	-31.6	Br <sub>2</sub> (c)	-5.4	-0.8	-1.2



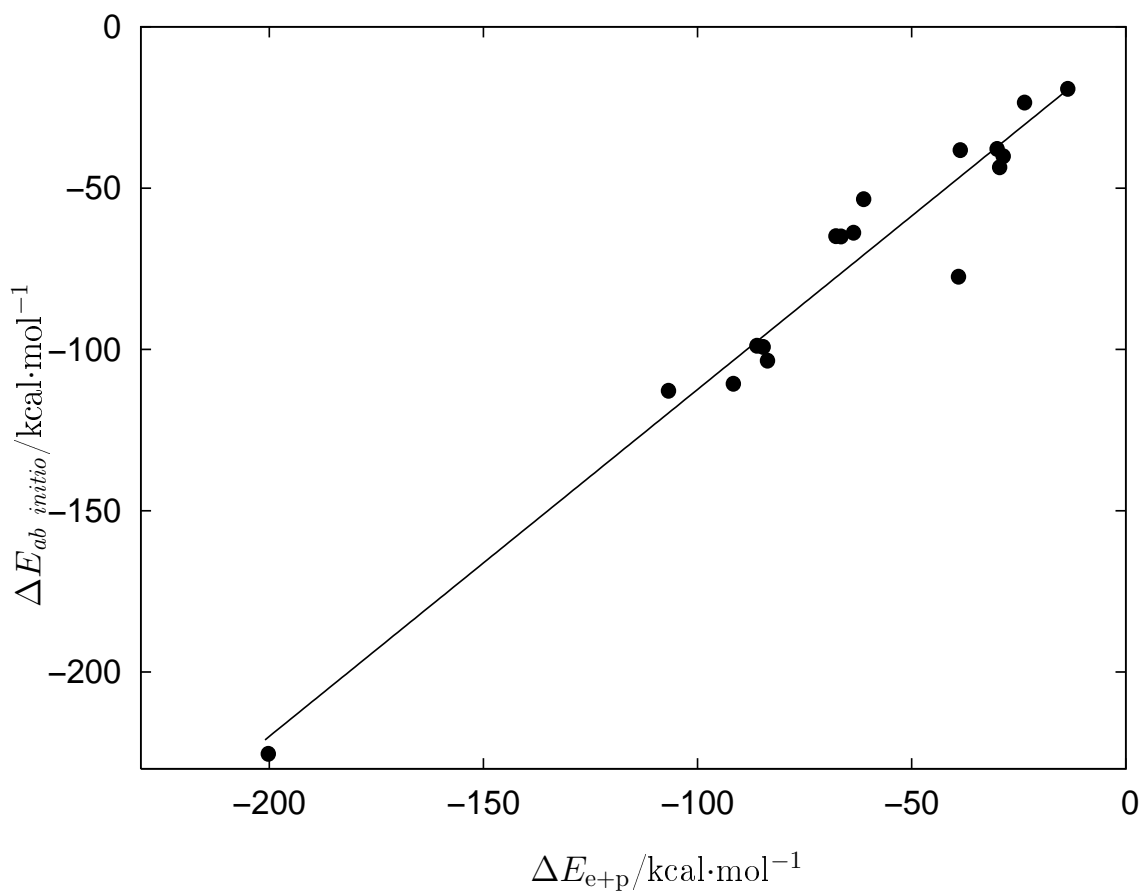


Figura 3.14: Correlación entre las energías de interacción *ab initio*,  $\Delta E_{ab \text{ initio}}$ , y la suma de la energía electrostática y de polarización,  $\Delta E_{e+p}$  ( $R = 0.9739$ ) para los complejos  $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{X}$  donde X es un catión alcalino, alcalinotérreo o uno de sus derivados.

## Capítulo 4

# Excímero de benceno

La segunda parte del proyecto de tesis doctoral estuvo enfocada al análisis del excímero de benceno, EB. Para ello, se calcularon las curvas de energía potencial del dímero de benceno, DB, en su estado basal y sus primeros estados excitados en una geometría  $D_{6h}$ . Se escogió este grupo puntual porque existe evidencia experimental que sugiere que en la estructura de los excímeros aromáticos, las moléculas están en un arreglo paralelo [28], tal como se había señalado en la sección 1.3.2. Por otro lado, existen cálculos con la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo, TDDFT<sup>1</sup>, que indican que las desviaciones de la geometría  $D_{6h}$  conducen a una desestabilización del EB. Los estados calculados son los involucrados en la fluorescencia [27] y en la absorción del EB [81]. La interpretación de los correspondientes espectros son consistentes con que el EB tenga una geometría  $D_{6h}$  [81].

También se exploró la superficie de energía potencial del primer estado excitado del DB con una geometría  $C_s$ , para estudiar la conversión del DB excitado con una geometría en forma de T al EB [81]. Finalmente, se evaluó la energía de resonancia con base en una expansión en multipolos de transición distribuidos de la sección 2.5.5.

### 4.1. Detalles computacionales

La mayoría de los estudios computacionales realizados sobre excímeros aromáticos han recurrido a metodologías semiempíricas y de configuraciones simples [82–85] a pesar de las limitaciones de estas aproximaciones en el estudio de estados excitados y de INC. Los estados

---

<sup>1</sup>El cálculo de las energías de excitación de sistemas electrónicos mediante el uso de TDDFT se basa en la respuesta lineal de la densidad electrónica del estado basal a una perturbación que consiste en un campo eléctrico dependiente del tiempo. La función de respuesta de la densidad,  $\chi$ , mide el cambio en la densidad de un sistema cuando este es perturbado por un cambio infinitesimal del potencial externo y presenta polos en las energías exactas de transición, las cuales se obtienen como las soluciones de una ecuación de pseudo-eigenvalores. [79] Las energías de excitación también se pueden determinar como los eigenvalores de una matriz no Hermitiana de manera similar al método de Hartree–Fock dependiente del tiempo. [80]

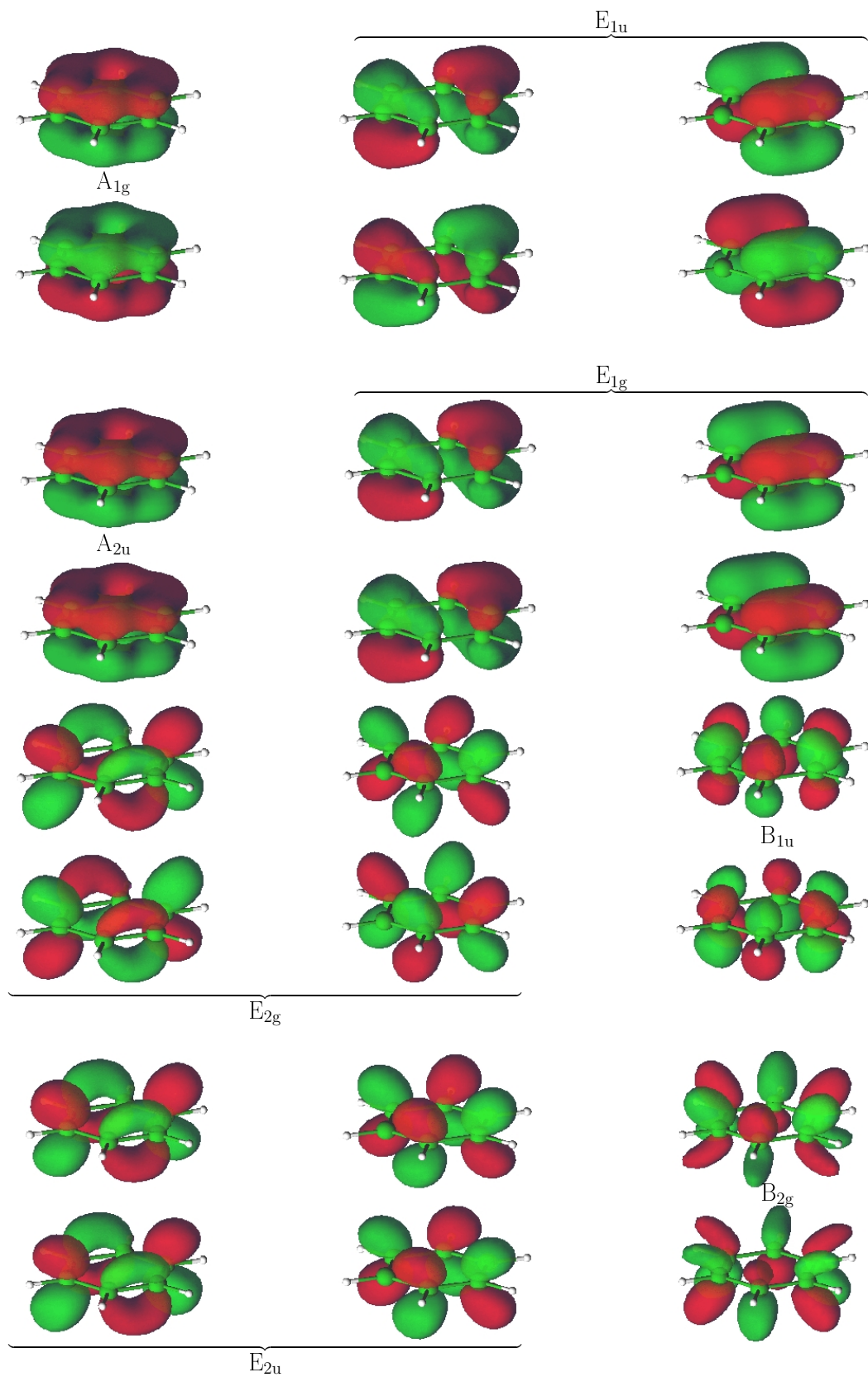


Figura 4.1: Orbitales activos en el cálculo de las curvas de energía potencial de la Figura 4.3.

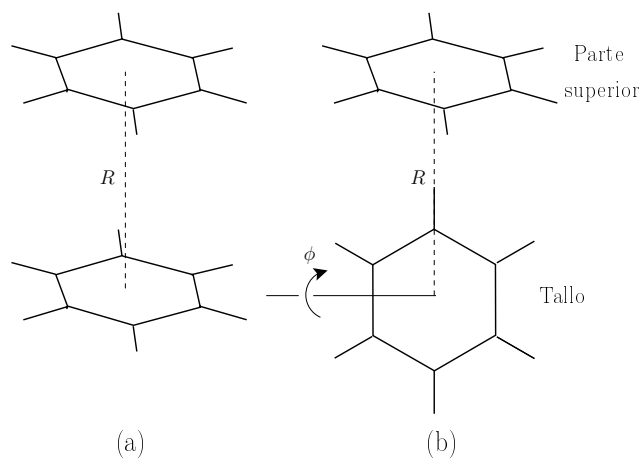


Figura 4.2: Grados de libertad para (a) las curvas de energía potencial de los estados singuletes  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_{1g}$  y  $E_{1u}$  de menor energía del dímero de benceno en geometría  $D_{6h}$  y (b) para la superficie de energía potencial del estado  $A''$  del dímero de benceno en geometría  $C_s$ . Los valores  $\phi = 0^\circ$  y  $\phi = 90^\circ$  corresponden a geometrías  $C_{2v}$  en forma de T y  $D_{6h}$ , respectivamente.

excitados de sistemas  $\pi$  presentan correlación estática y por lo tanto su descripción requiere de métodos multiconfiguracionales. Por otro lado, la correlación dinámica es muy importante en las INC y en el cálculo de energías de excitación. La aproximación CASPT2 toma en cuenta ambos tipos de correlación y por ello se utilizó en los cálculos *ab initio* de esta etapa junto con una base de orbitales naturales atómicos, ANO, con el esquema de contracción (C,4s3p2d/H,3s2p). Esta elección obedece a que las bases ANO son adecuadas para describir diferentes regiones del espectro electrónico [47] y se han utilizado con éxito para estudiar INC en estado basal [86] y excitado [87, 88]. Además, el uso de estas bases con el esquema de contracción descrito junto con el método CASPT2 proporciona buenos resultados para el cálculo de energías de excitación de la molécula de benceno [89]. El espacio activo se conformó por las combinaciones lineales en fase y fuera de fase de los seis orbitales de la capa de valencia de ambas moléculas de benceno como se indica en la Figura 4.1. Los cálculos *ab initio* se realizaron con el programa MOLCAS 6.2 [90]. Los grados de libertad para las curvas y la superficie de energía potencial se muestran en la Figura 4.2.

El error de superposición de bases puede ser, dependiendo del sistema, un efecto importante sobre las curvas y las superficies de energía potencial [91] y para el EB fue considerado mediante el método de contrapeso, CP [92]. Para ello, se calcularon las energías de una molécula de benceno en los estados  $A_{1g}$ ,  $B_{2u}$  y  $E_{1u}$  en presencia de orbitales fantasma centrados en la otra molécula. La corrección por CP a la energía de interacción es

$$E(\text{CP}) = E^{\alpha\cup\beta}((\text{C}_6\text{H}_6)_2^*) - \left\{ E^{\alpha\cup\beta}(\text{C}_6\text{H}_6^*) + E^{\alpha\cup\beta}(\text{C}_6\text{H}_6) \right\} + E^\alpha(\text{C}_6\text{H}_6^*) - E^\alpha(\text{C}_6\text{H}_6), \quad (4.1)$$

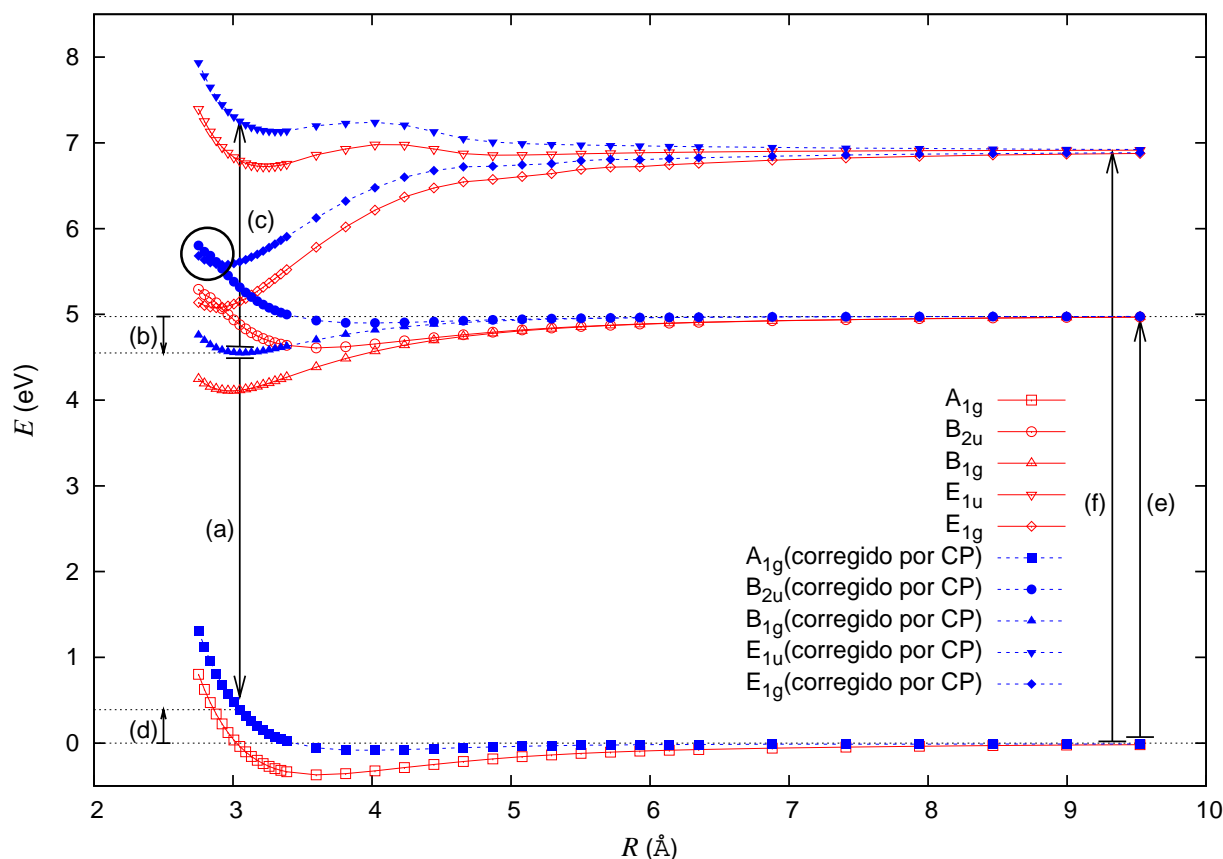


Figura 4.3: Curvas de energía potencial con y sin corrección de contrapeso, CP, para los estados de menor energía del dímero de benceno con geometría  $D_{6h}$  a nivel CASPT2 con la base ANO (C,4s3p2d/H,3s2p). Los parámetros espectroscópicos que se muestran son (a) emisión, (b) unión, (c) absorción y (d) energía de repulsión del excímero de benceno, además de la energía de absorción del monómero en las transiciones (e)  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  y (f)  $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ . El cruce de los estados  $E_{1g}$  y  $B_{2u}$  se señala con un círculo.

donde  $E^\sigma(A)$  representa la energía de la especie  $A$  calculada con la base  $\sigma$  [93]. Debido a que los monómeros en la superficie  $A''$  no son equivalentes, se pueden obtener dos superficies corregidas por superposición de bases. Cada una de ellas corresponde al uso de orbitales fantasma, ya sea en el tallo o la parte superior del sistema (Figura 4.2(b)) en el cálculo de  $E^{\alpha\cup\beta}((C_6H_6)^*)$  y  $E^{\alpha\cup\beta}((C_6H_6))$ .

## 4.2. Curvas y superficie de energía potencial del dímero de benceno

Las curvas de energía potencial junto con la corrección CP para los estados  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_{1g}$  y  $E_{1u}$  del DB en geometría  $D_{6h}$ , se presentan en la Figura 4.3. Debido a que el estado basal

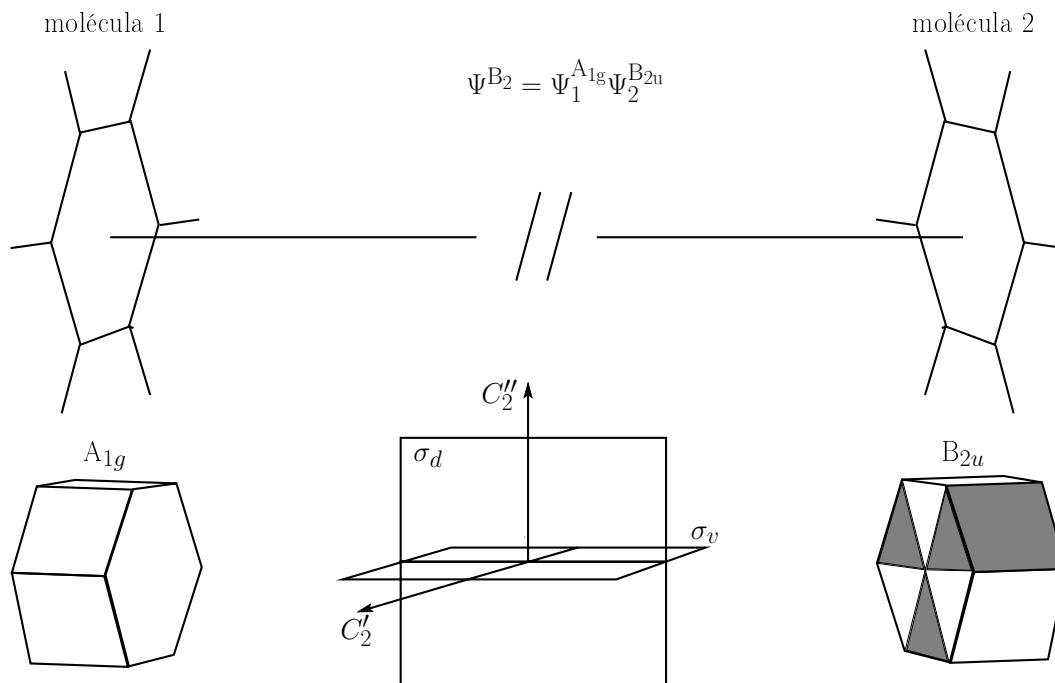


Figura 4.4: Sistema compuesto por una molécula de benceno en un estado electrónico  $A_{1g}$  (molécula 1) y otra en un estado  $B_{2u}$  (molécula 2) separadas por una distancia infinita. No obstante que el grupo puntual de los núcleos es  $D_{6h}$ , las moléculas son distinguibles y la función de onda electrónica es una base para la representación  $B_2$  del grupo  $C_{6v}$ .

del DB solo presenta correlación dinámica, los resultados obtenidos con los métodos CASPT2 y MP2 [94] son similares. Por otra parte, se tiene que la interacción de una molécula  $B_{2u}$  con otra molécula en el estado basal da lugar a dos estados, un  $B_{1g}$ , que corresponde al excímero de benceno y otro  $B_{2u}$ . De igual manera, se tiene que la interacción de una molécula en estado basal con otra  $E_{1u}$  da lugar a estados  $E_{1u}$  y  $E_{1g}$ .

Para explicar esto, considérese una molécula de benceno en un estado electrónico  $B_{2u}$  y otra en un estado electrónico  $A_{1g}$  separadas por una distancia infinita como se muestra en la Figura 4.4. Bajo estas circunstancias, la función de onda del sistema se puede aproximar como

$$\Psi \approx \Psi_1^{A_{1g}} \Psi_2^{B_{2u}}, \quad (4.2)$$

porque el Hamiltoniano del sistema es la suma de los Hamiltonianos de las moléculas individuales ( $\hat{H}^{A \cdots B} \rightarrow 0$  en la ecuación (2.23)) y por tanto su solución equivale al producto de las soluciones del Hamiltoniano de cada molécula. A pesar que el grupo puntual del sistema es  $D_{6h}$ , la función de onda no es una base para una representación irreducible de este grupo, pero sí para la representación  $B_2$  del grupo  $C_{6v}$ . Esto se debe a que las moléculas son distinguibles entre sí, lo que además implica que no es necesario que la función (4.2) sea antisimétrica ante el intercambio de un electrón de la molécula 1 con otro de la molécula 2. Una vez que las

moléculas empiezan a interactuar se vuelven indistinguibles y la función de onda debe ser una base para una representación irreducible de  $D_{6h}$ . Para continuar, considérese el siguiente teorema:

**Teorema 4.2.1 (representaciones irreducibles de un producto directo)** Si  $G = G_1 \otimes G_2$ , entonces las representaciones matriciales irreducibles de  $G$  son el producto directo matricial de las representaciones irreducibles de  $G_1$  y  $G_2$ . [95]

El Teorema 4.2.1 y el hecho que  $D_{6h} = C_{6v} \otimes C_s$ , con  $C_s = \{E, \sigma_h\}$ , implican que los estados posibles que resultan de la interacción son el producto directo de  $B_2$  con  $A'$  y  $A''$ , es decir,  $\Gamma^1 = B_2 \otimes A' = B_{2u}$  y  $\Gamma^2 = B_2 \otimes A'' = B_{1g}$ .

La relación entre las representaciones  $B_2$  de  $C_{6v}$  con  $B_{1g}$  y  $B_{2u}$  de  $D_{6h}$  también se puede deducir a través del teorema de la reciprocidad de Frobenius [96], el cual se enuncia a continuación:

**Teorema 4.2.2 (de la reciprocidad de Frobenius)** Sean  $G$  un grupo,  $H$  un subgrupo de  $G$ ,  $H \subset G$ ,  $\Gamma_H^\alpha$  y  $\Gamma_G^\beta$  representaciones irreducibles de  $H$  y  $G$  respectivamente. Entonces, la frecuencia de  $\Gamma_G^\beta$  en la representación inducida  $\Gamma_H^\alpha \uparrow G$  es igual a la frecuencia de  $\Gamma_H^\alpha$  en la representación subducida  $\Gamma_G^\beta \downarrow H$ .

Si  $G = D_{6h}$ ,  $H = C_{6v}$  y  $\alpha = B_2$ , entonces el Teorema 4.2.2 establece que

$$B_2 \uparrow D_{6h} = B_{1g} \oplus B_{2u}$$

de donde se obtiene, que los estados que se pueden originar a partir de la representación  $B_2$  de  $C_{6v}$  son  $B_{1g}$  y  $B_{2u}$  de  $D_{6h}$ . Estos mismos argumentos se pueden aplicar a la interacción de moléculas en estados  $E_{1u}$  y  $A_{1g}$  para dar lugar a los estados  $E_{1g}$  y  $E_{1u}$  del DB.

Mediante el uso de operadores de proyección se obtiene que

$$\Psi^{B_{1g}} \approx \Psi_1^{A_{1g}} \Psi_2^{B_{2u}} - \Psi_1^{B_{2u}} \Psi_2^{A_{1g}}, \quad (4.3)$$

$$\Psi^{B_{2u}} \approx \Psi_1^{A_{1g}} \Psi_2^{B_{2u}} + \Psi_1^{B_{2u}} \Psi_2^{A_{1g}}. \quad (4.4)$$

La antisimetría con respecto al intercambio de electrones en las ecuaciones (4.3) y (4.4) se obtiene al utilizar el operador de proyección de la representación antisimétrica del grupo simétrico,  $S_n$ . La proyección se puede hacer en dos pasos, primero para el grupo puntual y luego para el grupo simétrico, porque el subgrupo del grupo de simetría que se está considerando es el producto directo de  $D_{6h}$  y el grupo simétrico de perturbaciones de los electrones  $G = D_{6h} \otimes S_n$ .

Existe una analogía con un sistema más familiar, el catión molecular  $H_2^+$ . El estado basal del sistema en el límite de disociación consiste en un átomo de hidrógeno en el estado  $1s$  y un protón, como se muestra en la Figura 4.5(a). La función de onda electrónica es  $\Psi^{\Sigma^+} = 1s_a$  y

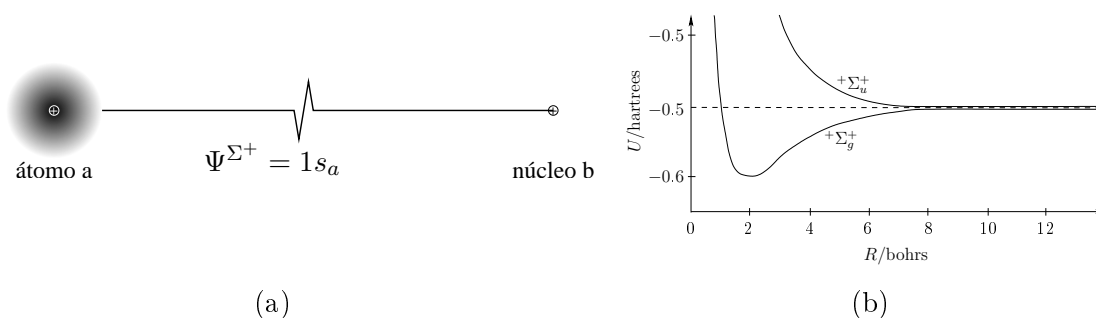


Figura 4.5: (a) Sistema compuesto por un átomo de hidrógeno (átomo a) y un protón (núcleo b) separados por una distancia infinita. La función de onda electrónica del sistema es una base para la representación  $\Sigma^+$  del grupo  $C_{\infty v}$ . (b) Curvas de energía potencial para los dos estados electrónicos de menor energía del  $\text{H}_2^+$ . [97]

es una base para la representación  $\Sigma^+$  del grupo  $C_{\infty v}$ . Como  $D_{\infty h} = C_{\infty v} \otimes C_s$ , los posibles estados que se pueden originar como consecuencia de la formación de  $\text{H}_2^+$ , son  $\Sigma^+ \otimes A' = \Sigma_g^+$  y  $\Sigma^+ \otimes A'' = \Sigma_u^+$  con las correspondientes funciones de onda,

$$\begin{aligned}\Psi^{\Sigma_g^+} &\approx 1s_A + 1s_B \\ \Psi^{\Sigma_u^+} &\approx 1s_A - 1s_B\end{aligned}$$

que son las expresiones análogas a las funciones (4.3) y (4.4) y que se reconocen como los primeros orbitales de enlace y antienlace respectivamente para este sistema. Al respecto, el Teorema 4.2.2 establece que  $\Sigma^+ \uparrow D_{\infty h} = \Sigma_u^+ \oplus \Sigma_g^+$ .

Cuando  $R \rightarrow \infty$ , la energía de ambos estados converge a la de un átomo de hidrógeno  $1s$  y un protón como se muestra en la Figura 4.5(b). De manera semejante, el valor esperado del Hamiltoniano para las funciones (4.3) y (4.4) converge a la suma de las energías de las moléculas  $\text{B}_{2u}$  y  $\text{A}_{1g}$  tal como se muestra en la Figura 4.3.

La aproximación CASPT2 predice un cruce entre los estados  $\text{B}_{2u}$  y  $\text{E}_{1g}$  y que los estados  $\text{B}_{1g}$ ,  $\text{B}_{2u}$ ,  $\text{E}_{1g}$  y  $\text{E}_{1u}$  tienen mínimos locales mientras que las curvas correspondientes a los estados  $\text{B}_{1g}$  y  $\text{B}_{2u}$  son repulsivas al nivel CASSCF. Las curvas obtenidas con esta aproximación se muestran en la Figura 4.6. Esto proporciona evidencia acerca de la importancia de la correlación dinámica en la formación de los excímeros aromáticos.

Las transiciones más importantes en el EB son las excitaciones simples  $\text{E}_{1g} \rightarrow \text{E}_{2g}$  las cuales contribuyen en un 62 % a la función de onda. La siguiente excitación en importancia, también es simple,  $\text{E}_{1u} \rightarrow \text{E}_{2u}$ , con una contribución de 10 %. No obstante, hay una contribución importante de excitaciones superiores: las excitaciones dobles, triples y cuádruples contribuyen en 14 %, 11 % y 2 % respectivamente.



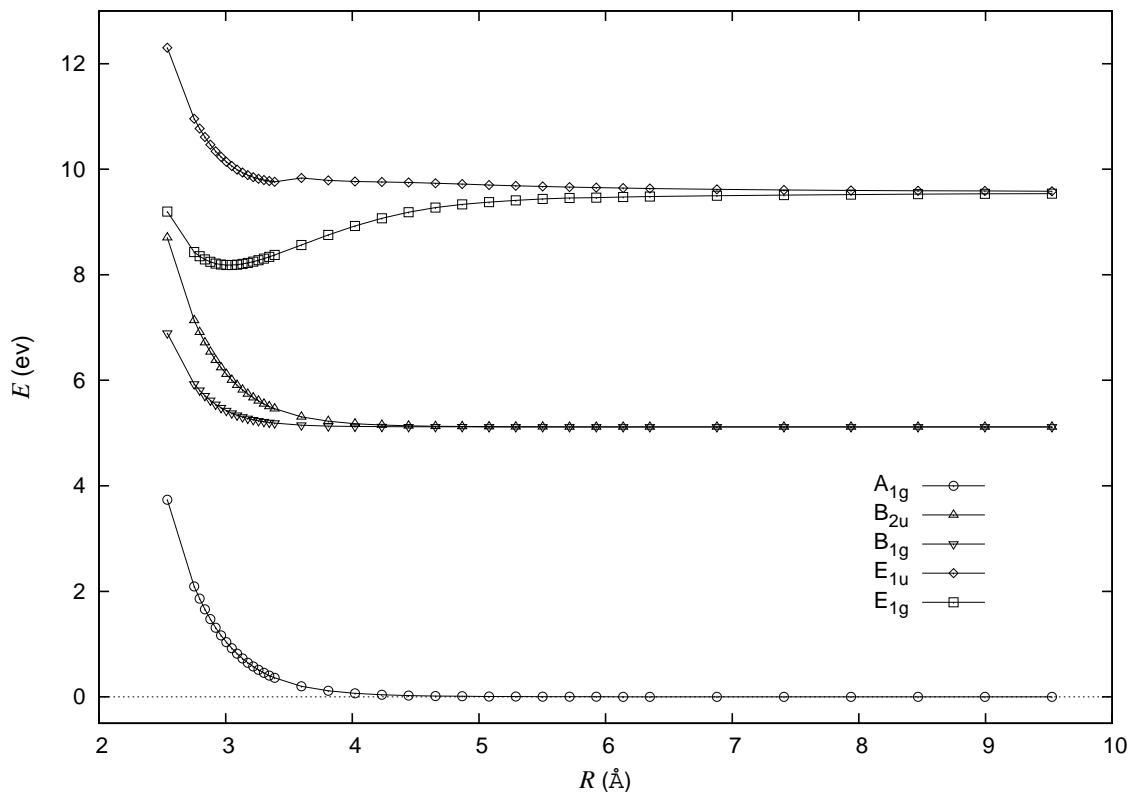


Figura 4.6: Curvas de energía potencial de los primeros estados electrónicos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_{1g}$  y  $E_{1u}$  del dímico de benceno al nivel CASSCF con la base ANO (C,4s3p2d/H,3s2p).

El mínimo local para el EB bajo la aproximación CASPT2 es demasiado profundo, 0.86 eV, en comparación con el valor experimental, 0.34–0.36 eV [98, 99]. La aproximación CASPT2 también sobrestima la atracción de dos moléculas de benceno en el estado basal y por ello la energía de repulsión es subestimada en la Tabla 4.1. La energía de interacción del EB se reduce considerablemente bajo la corrección CP. La fluorescencia y absorción del EB, la energía de repulsión y la absorción del monómero en el estado basal a los primeros estados  $B_{2u}$  y  $E_{1u}$  son otros parámetros espectroscópicos que se observan en la Figura 4.3. Los valores de estos parámetros corregidos por CP, mostrados en la Tabla 4.1, están en buen acuerdo con los valores experimentales y constituyen una mejora con respecto a los calculados con TDDFT [100].

Las curvas presentadas en la Figura 4.3 apoyan los argumentos que se utilizan para explicar la formación y la fluorescencia de excímeros [27]. Una molécula en el primer estado excitado puede interactuar de manera atractiva con otra molécula en el estado basal con lo que se reduce la energía del sistema. La ausencia de estructura de la fluorescencia del EB y su desplazamiento hacia frecuencias más bajas con respecto a la del monómero, se debe a que la estructura de equilibrio del EB corresponde a una porción repulsiva de la curva de energía potencial del estado basal del DB. Lo anterior se ilustra en el esquema de la Figura 4.7.

Para obtener más información acerca de la importancia del BSSE en el espectro del EB, se estudió el efecto de incrementar y disminuir el conjunto base en el mínimo del estado  $B_{1g}$ .

Tabla 4.1: Comparación entre los valores experimentales y los obtenidos con TDDFT y CASPT2 con y sin la corrección de contrapeso, CP, para los parámetros espectroscópicos del excímero de benceno. Las energías están reportadas en eV.

Parámetro	CASPT2			Experimental
	CASPT2	corregido por CP	TDDFT [100]	
(a) energía de emisión $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$	3.99	4.16	4.29	3.94 [101]
(b) energía de interacción	0.86	0.43	0.46	0.34–0.36 [98, 99]
(c) energía de absorción $B_{1g} \rightarrow E_{1u}$	2.80	2.70	—	2.48 [81]
(d) energía de repulsión	0.12	0.39	0.63	0.42 [99]
(e) absorción del monóme- ro ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$	4.98	4.98	5.40	4.90 [102]
(f) absorción del monóme- ro ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$	6.92	6.92	—	6.96 [102]

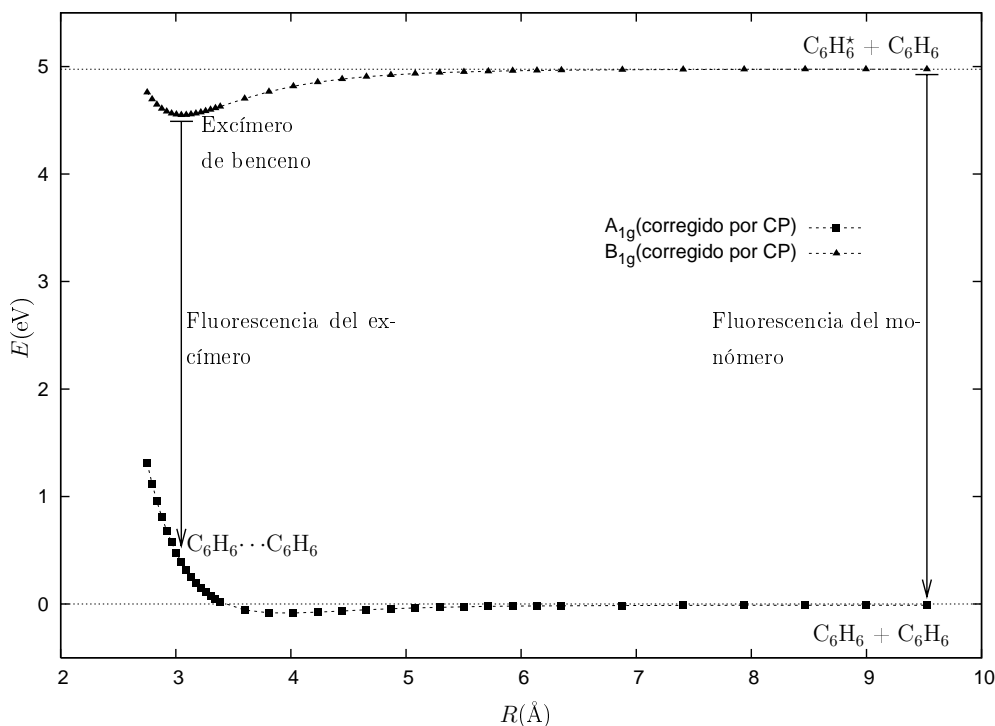


Figura 4.7: Comparación de la fluorescencia del monómero y del excímero de benceno. Las curvas de energía potencial son consistentes con el hecho que la fluorescencia del excímero se presente a una menor frecuencia que la del monómero. La fluorescencia del excímero de benceno no tiene estructura porque la distancia intermolecular en el excímero de benceno corresponde a una porción repulsiva de la curva del estado basal.

Las energías de unión corregidas por el método de contrapeso obtenidas con bases ANO con los esquemas de contracción (C,3s2p1d/H,2s1p) y (C,4s3p2d1f/H,3s2p1d) son 0.36 y 0.51 eV, mientras que los valores de BSSE son 0.60 y 0.28 eV respectivamente. Estos valores se calcularon en el mínimo encontrado con la base (C,4s3p2d/H,3s2p). Las magnitudes relativas del BSSE son las esperadas con el tamaño de la base. La adición de funciones  $f$  y  $d$  centradas sobre el átomo de carbono y los átomos de hidrógeno no cambian substancialmente ( $<0.1$  eV) los valores que se muestran en la Tabla 4.1. Sin embargo, es importante verificar si el mínimo del EB no cambia substancialmente con bases diferentes. Para ello, es necesario obtener las curvas de las Figura 4.3 y 4.6 calculadas con bases distintas a la usada en este trabajo como la base ANO (C,4s3p2d1f/H,3s2p1d) o aug-cc-pVTZ.

Un punto importante en el cálculo de las curvas de energía potencial presentadas en las Figuras 4.3 y 4.6 es que la aproximación CASPT2 no es consistente en tamaño aún cuando las aproximaciones CASSCF y MP2 sí lo son [43]. Para determinar la importancia de este hecho, se obtuvo la diferencia de las energías entre  $(C_6H_6)_2$  en estado  $A_{1g}$  con  $R = 20 \text{ \AA}$  y dos moléculas de benceno en estado basal,

$$E((C_6H_6)_2 A_{1g}) - 2E(C_6H_6 A_{1g}) = -0.379 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = -0.016 \text{ eV}.$$

Este es un error pequeño comparado con las energías relacionadas con la espectroscopía del excímero de benceno. Nuevamente, esto se debe a que la naturaleza del estado basal del dímero de benceno, no es multiconfiguracional y por lo tanto los resultados CASPT2 se aproximan a los del método MP2 que es consistente en tamaño [44]. Sin embargo, la falta de consistencia en tamaño es más importante en la descripción del excímero de benceno,

$$E((C_6H_6)_2 B_{1g}) - E(C_6H_6 A_{1g}) - E(C_6H_6 B_{2u}) = -1.167 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = -0.051 \text{ eV},$$

cuando  $R = 20 \text{ \AA}$ . Esto indica que en la aproximación CASPT2, hay un compromiso entre la adecuada descripción de la correlación dinámica y estática de un estado electrónico y la consistencia en tamaño: la consideración de la correlación dinámica en un sistema multiconfiguracional mediante CASPT2 conduce a problemas de consistencia en tamaño y estos problemas son más severos conforme la correlación estática es mayor.

Dada la precisión de la aproximación CASPT2 con la base ANO (C,4s3p2d/H,3s2p) en la descripción de los parámetros espectroscópicos del EB, esta metodología se utilizó para describir una subvariedad bidimensional de la hypersuperficie de energía potencial del estado  $A''$  de menor energía del DB en geometría  $C_s$ . Las dos correcciones por el método CP descritas al final de la sección 4.1 dan lugar a dos superficies de energía potencial muy similares, tanto cualitativa como cuantitativamente en lo que respecta a sus principales características topológicas. La superficie en la cual la corrección CP se aplica, considerando que el tallo se encuentra

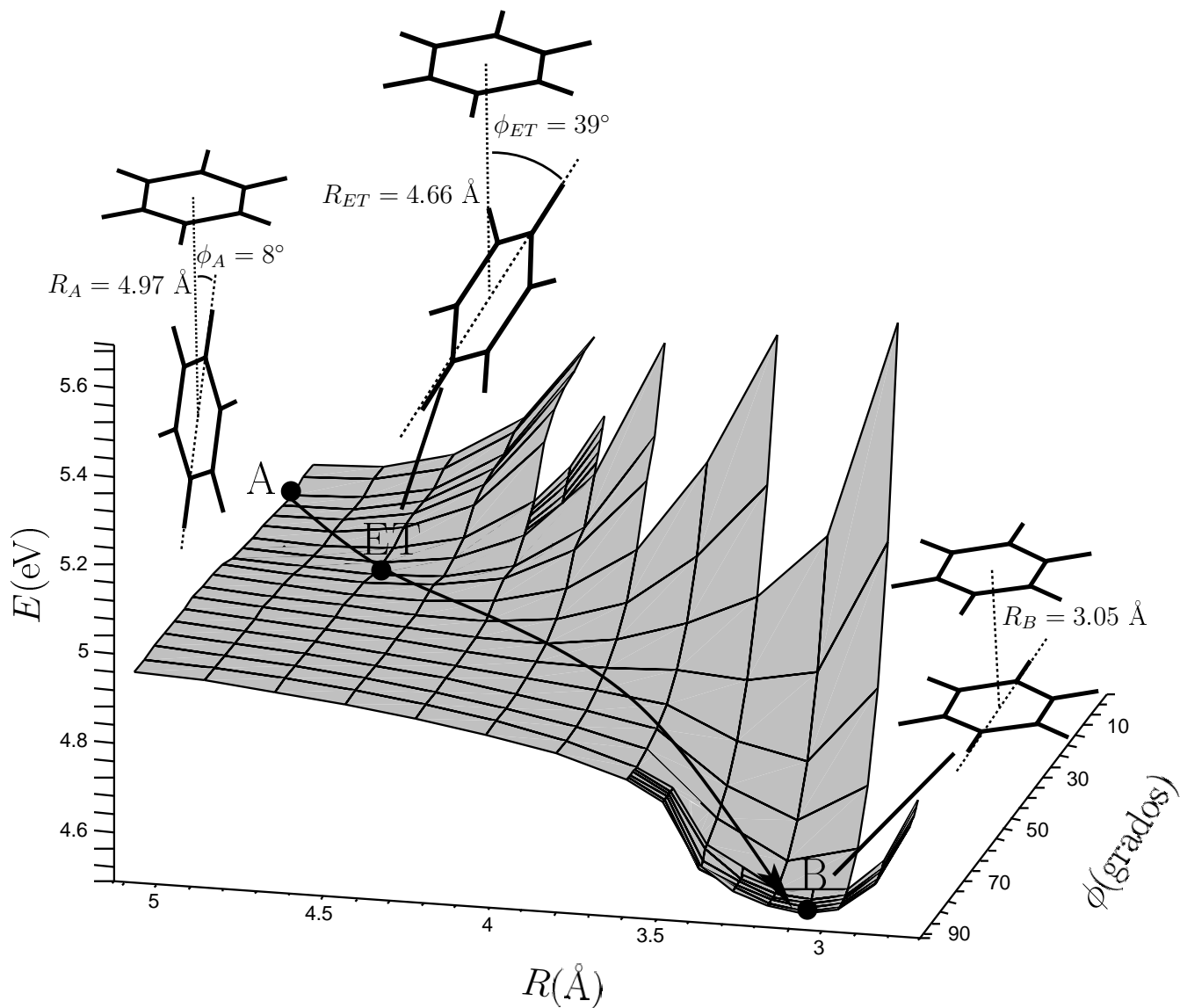
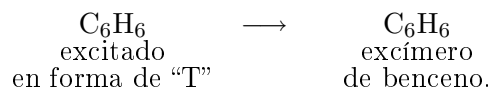


Figura 4.8: Superficie de energía potencial para el primer estado excitado del dímero de benceno, corregida por el método de contrapeso. Los puntos A, B y ET corresponden a una geometría en forma de T donde el tallo está ligeramente inclinado, al excímero de benceno y a un estado de transición entre ellos respectivamente.

en estado excitado, se presenta en la Figura 4.8. El mínimo absoluto en las tres superficies, la que no fue corregida y las dos corregidas por CP, corresponde al EB, en el que los planos de las molécula de benceno son paralelos. En las cercanías de este mínimo, los cambios en  $\phi$  hasta  $5^\circ$  desestabilizan el sistema muy ligeramente. Este resultado es similar al de cálculos TDDFT [100].

En general, los cambios en la distancia afectan más fuertemente la energía que los cambios en el ángulo. Los resultados para ambas correcciones cerca de la geometría de equilibrio del EB son casi idénticos debido a que alrededor de este punto los dos monómeros son prácticamente equivalentes. Sobre las superficies existe otro mínimo local que es mucho menos profundo y que corresponde a un dímero de benceno excitado con una forma de T, en el que el tallo está ligeramente inclinado con  $R = 4.97 \text{ \AA}$  y  $\phi = 8^\circ$ . Entre estos dos mínimos se encuentra un punto de silla con  $R = 4.66 \text{ \AA}$  y  $\phi = 39^\circ$  en ambas superficies corregidas.

De acuerdo con las superficies corregidas, la energía de activación para la conversión del DB excitado en forma de T al excímero de benceno es 0.02 eV. Con base en la energía electrónica como función de  $R$  y  $\phi$ , es posible generar una trayectoria de reacción para la conversión del mínimo A de la Figura 4.8 al excímero de benceno,



De manera alternativa, dado que existen dos fuentes de trayectorias de gradiente en la superficie de energía potencial y un sumidero para dos de estas trayectorias que empiezan en cada una de las fuentes, se puede aproximar tal trayectoria de reacción de manera cualitativa como se muestra en la Figura 4.8.

### 4.3. Energía electrostática en el excímero de benceno y partición topológica de la densidad de transición

#### 4.3.1. Energía electrostática

Los cambios en los momentos eléctricos atómicos tras la excitación de una molécula de benceno son muy pequeños, de manera tal que las curvas de energía electrostática para la interacción de una molécula en estado basal con otra en estado excitado es repulsiva, y muy similar a la que se presenta para la interacción entre dos moléculas en estado basal como se observa en la Figura 4.9. Luego, la unión del EB no se debe a interacciones electrostáticas entre una molécula en estado basal y otra en estado excitado. Esto es congruente con que las curvas de los estados  $B_{1g}$  y  $B_{2u}$  de menor energía del  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  al nivel CASSCF (Figura 4.6) sean repulsivas.

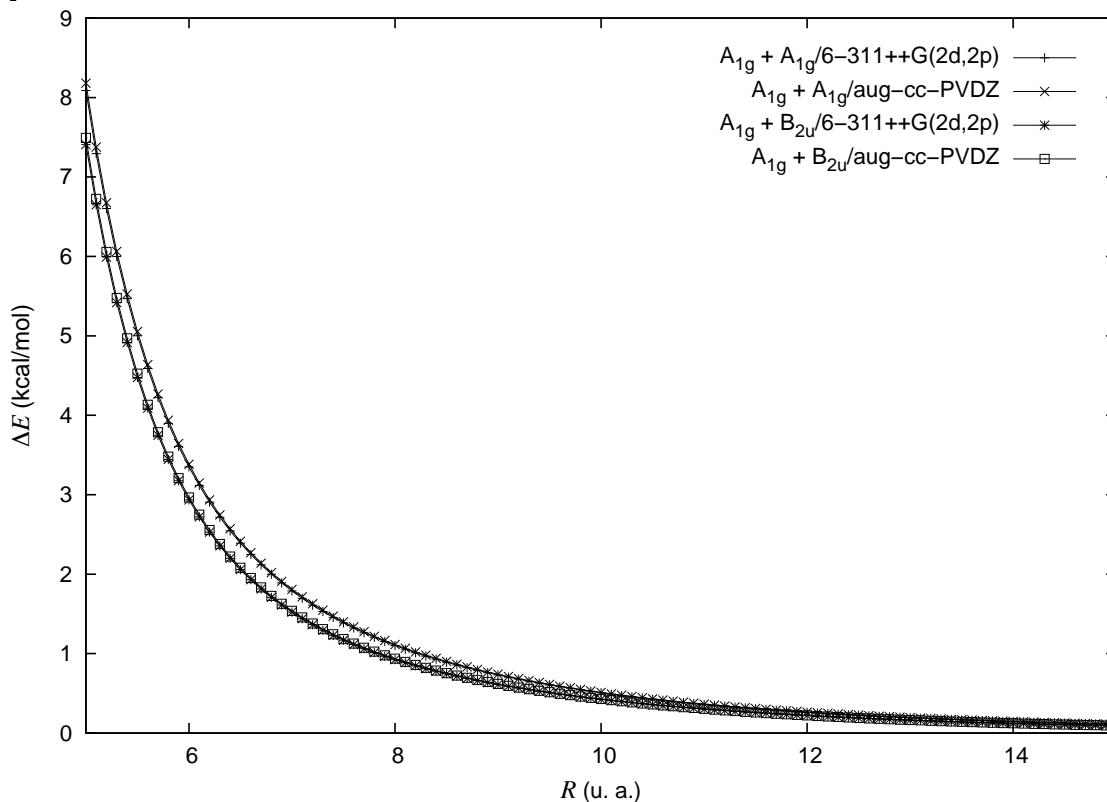


Figura 4.9: Energía electrostática de la interacción de una molécula en el estado basal,  $A_{1g}$ , con otra molécula en el estado basal y con otra en el primer estado excitado  $B_{2u}$  calculadas con el nivel de teoría CASPT2 y las bases orbitales 6-311++G(2d,2p) y aug-cc-pVDZ.

### 4.3.2. Energía de resonancia a partir de la partición topológica de la densidad de transición

En el capítulo 2 se desarrolló la idea que la TAEM proporciona un esquema de partición para llevar a cabo una expansión en multipolos de transición distribuidos de la energía de resonancia en el EB, la cual ya había sido calculada previamente con métodos semiempíricos [103, 104]. Dado que el nivel de teoría CASSCF proporciona valores razonables para los dipolos de transición, se utilizó este método para el cálculo de la energía de resonancia, comenzando por un cálculo del promedio de los estados electrónicos de interés, como se indica en la siguiente subsección.

#### Promedio de estados

Debido a la expresión 2.42, la determinación multipolar de la energía de resonancia implica la realización de integrales de los momentos de la densidad de transición sobre regiones disjun-

tas que cubran todo el espacio de la molécula. La implementación de estas integrales es más simple si las funciones de onda de ambos estados se expanden en una base común de funciones ortonormales. Esto se consiguió mediante la optimización de un promedio de estados dentro de la teoría MCSCF [43]. En este enfoque, los orbitales se determinan mediante la minimización de una energía promedio de los estados involucrados. No obstante que la descripción de los orbitales no es óptima para cada estado, la energía de excitación que se obtuvo es bastante razonable y de mayor importancia para este trabajo, el método proporciona un conjunto ortonormal de orbitales para la expansión de la función de onda de ambos estados,

$$|\Psi_1\rangle = \sum_i C_i^1 |\Phi_i\rangle, \quad (4.5)$$

$$|\Psi_2\rangle = \sum_i C_i^2 |\Phi_j\rangle, \quad (4.6)$$

donde  $|\Phi_i\rangle$  y  $|\Phi_j\rangle$  son determinantes de Slater. Debido a las reglas de Condon y Slater, solamente aquellos productos de determinantes  $|\Phi_i\rangle$  y  $|\Phi_j\rangle$  que difieran en la ocupación de un espín orbital contribuirán a la densidad de transición entre los estados 1 y 2,

$$\rho_{1,2}(\mathbf{r}_1) = N \int \Psi_1^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_2^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N.$$

La densidad de transición que se utilizó para obtener la energía de resonancia se muestra en la Figura 4.10.

### Energía de resonancia en la unión del excímero de benceno

La expansión hasta cuadrupolos de transición de la energía de resonancia trae como resultado un valor muy pequeño,  $0.11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para explicar la separación entre los niveles  $B_{2u}$  y  $B_{1g}$ . La inclusión de octupolos y hexadecapolos resultó en un ligero aumento de la energía de resonancia,  $0.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , pero aún insuficiente. De acuerdo con la ecuación (2.41), uno de los estados electrónicos se desestabiliza, mientras el otro se estabiliza, lo cual no se observa a los niveles CASSCF y CASPT2.

Un análisis detallado de las curvas de energía potencial en la aproximación CASPT2 de los niveles involucrados muestra que ambos estados se estabilizan: el estado de mayor energía tienen un mínimo alrededor de  $4 \text{ \AA}$ . Las curvas al nivel CASSCF de los primeros estados  $B_{1g}$  y  $B_{2u}$  son repulsivas. La pequeñez de los valores de la energía de resonancia, los valores positivos de la energía electrostática y el hecho que la inclusión de la correlación dinámica estabilice ambos estados sugiere que las fuerzas de dispersión son importantes en la unión del EB.

Un efecto que puede ser relevante en el desdoblamiento de los estados  $B_{1g}$  y  $B_{2u}$  es la interacción de los estados de carga-resonancia [105]  $|+^A -^B\rangle$  y  $|-^A +^B\rangle$ . En el primero de estos estados la molécula  $A$  tiene una carga positiva y  $B$  negativa, mientras que  $|-^A +^B\rangle$  representa

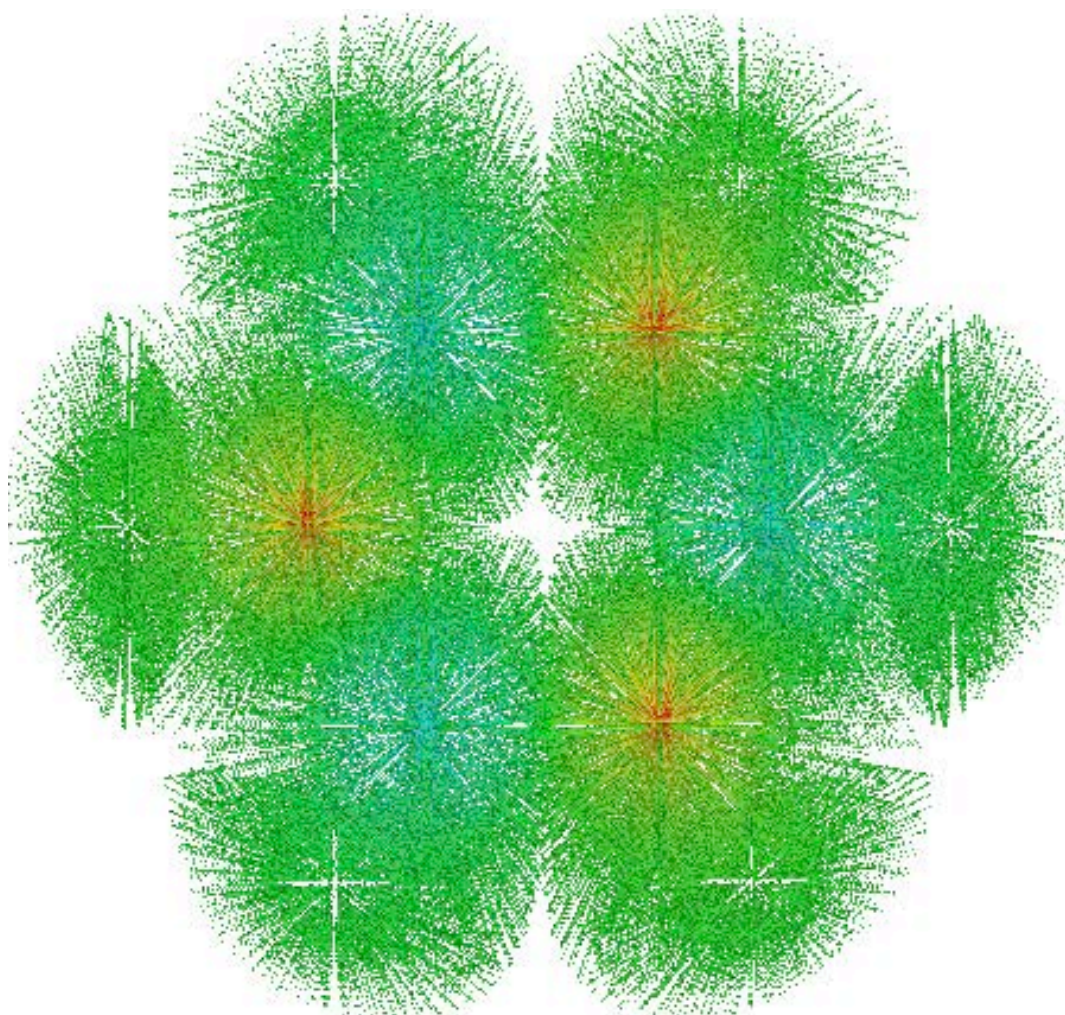


Figura 4.10: Densidad de transición de los estados  $A_{1g}$  y  $B_{2u}$  involucrados en la formación del excímero de benceno. Los colores rojo, azul y verde denotan valores negativos, positivos y cercanos a cero respectivamente.

la situación inversa. Para averiguar si estos estados contribuyen de manera importante a la función de onda del EB, se puede realizar un cálculo de unión-valencia generalizado, GVB, antes de proceder al cálculo de la integral  $\langle +^A -^B | \hat{H}^{A \cdots B} | -^A +^B \rangle$  y comparar su valor con la separación de los estados  $B_{2u}$  y  $B_{1g}$ .



## Capítulo 5

# Conclusiones

Las conclusiones más importantes de este trabajo son:

- Las gráficas moleculares de los complejos  $C_6H_6 \cdots X$  presentan puntos críticos de enlace en la zona intermolecular y trayectorias de enlace que unen a la molécula de benceno con X. En algunos complejos catiónicos se observaron estructuras que están cerca de una variedad catástrofe y por ende de una inestabilidad topológica, aún cuando la geometría del sistema corresponda a un mínimo energético.
- Se observó una transferencia de carga de la molécula de benceno hacia X en casi todos los sistemas estudiados, siendo los átomos de hidrógeno de  $C_6H_6$  los que llevan a cabo tal cesión. La topología de  $\rho(\mathbf{r})$  en la región intermolecular y en la molécula de benceno, los cambios en las propiedades atómicas y la suma de la energía electrostática y de inducción en los sistemas con núcleos metálicos, indican la importancia de la polarización en la interacción de benceno con cationes metálicos. El número de electrones que comparte el benceno con el berilio y los valores de la densidad de energía en los PCEs de estos complejos, sugieren un mayor carácter covalente para ellos en comparación con el resto. En lo que respecta a los cúmulos de los iones amonio, se observó que la presencia de átomos de hidrógeno unidos al átomo de nitrógeno tiene consecuencias importantes en las propiedades topológicas de los puntos críticos intermoleculares. La energía de dispersión es importante en la interacción de los complejos que no contienen núcleos metálicos.
- La metodología CASPT2 junto con la corrección de contrapeso proporciona una descripción adecuada de los parámetros espectroscópicos del excímero de benceno.
- Se determinó que la energía electrostática y la de resonancia no contribuyen de manera apreciable a la unión del excímero de benceno. Esto aunado a las curvas de energía potencial a los niveles de teoría CASPT2 y CASSCF indica que la energía de dispersión es importante en la unión del excímero de benceno.

## Capítulo 6

# Trabajo futuro

- Obtener la contribución de la energía de dispersión en los sistemas  $C_6H_6 \cdots X$  y el excímero de benceno.
- Realizar el análisis de la topología de la densidad electrónica en sistemas más grandes para observar si se reproducen las mismas tendencias que en los sistemas discutidos en el capítulo 3 y validar su uso como sistemas prototipo.
- Determinar la contribución de la energía de resonancia por transferencia de carga en el excímero de benceno, por medio de cálculos de unión–valencia y la evaluación de la integral  $\langle +^A -^B | \hat{H}^{A \cdots B} | -^A +^B \rangle$ .
- Calcular las curvas de energía potencial de los distintos estados electrónicos del benceno en geometría  $D_{6h}$  con la base ANO y el esquema de contracción (C,4s3p2d1f/H,3s2p1d) y aug-cc-pVTZ para definir los correspondientes cambios en los valores de la fluorescencia, absorción y energía de unión del excímero de benceno. Idem con las las curvas de energía potencial para el dímero en estado basal y excímero de naftaleno con la metodología CASPT2.
- Encontrar un funcional de la densidad y una base orbital que pueda describir adecuadamente la espectroscopía de los excímeros de benceno y naftaleno, con el fin de utilizarlo en un estudio del excímero de antraceno y poder obtener información acerca de la fotodimerización de  $C_{14}H_{10}$ . Dicho funcional también podría ser utilizado en otro estudio del excímero de pireno.

## Apéndice A

# Datos experimentales y computacionales acerca de la energía de interacción y la geometría de los sistemas $C_6H_6 \cdots X$

Las distancias y las energía de interacción están dadas en Å y en kcal·mol<sup>-1</sup> respectivamente.

Complejos con simetría  $C_{6v}$

X	Experimental		MP2/6-311++G**		X	Experimental		MP2/6-311++G**	
	$r^\dagger$	$\Delta E$	$r^\dagger$	$\Delta E$		$r^\dagger$	$\Delta E$	$r^\dagger$	$\Delta E$
Li <sup>+</sup>	—	-38.3 [37]	1.9	-38.2	MgCl <sup>+</sup>	—	62.3 [106]	2.1	-63.9
Na <sup>+</sup>	—	-28.0 [37]	2.4	-23.5	MgCN <sup>+</sup>	—	—	2.1	-64.9
K <sup>+</sup>	—	-19.2 [37]	2.8	-19.2	Ca <sup>2+‡</sup>	—	—	2.4	-77.5
Be <sup>2+‡</sup>	—	—	1.3	-225.3	CaH <sup>+</sup>	—	—	2.5	-37.8
BeH <sup>+</sup>	—	—	1.5	-98.8	CaF <sup>+</sup>	—	—	2.5	-40.1
BeF <sup>+</sup>	—	—	1.5	-103.5	CaCl <sup>+</sup>	—	42.9 [106]	2.5	-43.5
BeCl <sup>+</sup>	—	—	1.5	-99.2	CaCN <sup>+</sup>	—	—	2.5	-43.9
BeCN <sup>+</sup>	—	—	1.5	-110.7	He	3.2 [64]	—	3.3	-0.3
Mg <sup>2+‡</sup>	—	—	2.0	-112.8	Ne	3.5 [64]	—	3.4	-0.6
MgH <sup>+</sup>	—	—	2.1	-53.4	Ar	3.6 [64]	-0.4 [64]	3.5	-1.6
MgF <sup>+</sup>	—	—	2.1	-65.0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	-2.7 [107]	2.3	-4.8

<sup>†</sup>Distancia entre Z, el átomo de X con trayectorias de enlace intermoleculares, y el centro del anillo de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

<sup>‡</sup>La reacción  $M^{2+} + C_6H_6 \rightarrow M^+ + C_6H_6^+$  es exotérmica en fase gaseosa, debido a que el segundo potencial de ionización de M es mayor que el del benceno. Esto trae como consecuencia que los complejos  $C_6H_6 \cdots M^{2+}$  no sean termodinámicamente estables, por lo que son especies difíciles de estudiar en un experimento en fase gaseosa. [106]

## Complejos con los iones amonio

X	Experimental		MP2/6-311++G**	
	$r^\ddagger$	$\Delta E$	$r^\ddagger$	$\Delta E$
$NH_4^+$	---	-19.3 [37]	2.9	-19.1
$CH_3NH_3^+$	---	-18.8 [37]	2.9	-18.6
$(CH_3)_2NH_2^+$	---	---	2.9	-18.5
$(CH_3)_3NH^+$	---	-15.9 [37]	3.0	-19.3
$(CH_3)_4N^+$	---	-9.4 [37]	4.3	-11.3

$^\ddagger r$  es la distancia del átomo de nitrógeno del ión amonio al centro del anillo de la molécula de benceno.

 Complejos con los sistemas  $\pi$  etileno y benceno

X	Experimental		MP2/6-311++G**	
	$r^\ddagger$	$\Delta E$	$r^\ddagger$	$\Delta E$
$C_2H_4$ (a)	---	---	3.0	-2.9
$C_2H_4$ (b)	---	-1.7 [107]	2.5	-3.8
$C_6H_6$ (T)	---	-2.4 [108]	2.5	-5.4
$C_6H_6$ (PD)	---	---	3.7	-7.2

$^\ddagger r$  es la distancia del átomo de hidrógeno puente al centro del anillo en los complejos  $C_6H_6 \cdots C_2H_2$ ,  $C_6H_6 \cdots C_2H_4$  (b) y  $C_6H_6 \cdots C_6H_6$  en forma de "T". Por otro lado,  $r$  representa la distancia de los átomos de hidrógeno puente con los átomos de carbono en  $C_6H_6 \cdots C_2H_4$  (a) y la distancia de los centros de los anillos en  $C_6H_6 \cdots C_6H_6$  paralelo desplazado.

 Complejos con agua y los halógenos  $Cl_2$  y  $Br_2$ 

X	Experimental		MP2/6-311++G**	
	$r^\ddagger$	$\Delta E$	$r^\ddagger$	$\Delta E$
$H_2O$	3.3 [66]	-2.9 [66]	3.2	-4.4
$Cl_2$ (e)	---	---	3.1	-4.6
$Cl_2$ (c)	---	---	3.1	-4.5
$Br_2$ (e)	---	---	3.1	-5.4
$Br_2$ (c)	---	---	3.2	-5.4

$^\ddagger r$  es la distancia entre los centros de masa de agua y el benceno en el complejo  $C_6H_6 \cdots H_2O$ , mientras que en los complejos de  $Cl_2$  y  $Br_2$  es la distancia del plano del anillo al átomo de halógeno con una trayectoria de enlace intermolecular.

## Apéndice B

# Cargas atómicas en los complejos

## $C_6H_6 \cdots X$

Todas las cargas están dadas en unidades atómicas.

Complejos con simetría  $C_{6v}$

X	$C_6H_6$		X	X	$C_6H_6$		X			
	$q(C)$	$q(H)$	$q(X)$		$q(C)$	$q(H)$	$q(X_1)^\ddagger$	$q(X_2)^\ddagger$	$q(X_3)^\ddagger$	$q(X_4)^\ddagger$
Li <sup>+</sup>	-0.088	0.101	0.922	BeH <sup>+</sup>	-0.123	0.148	1.634	-0.790	—	—
Na <sup>+</sup>	-0.071	0.081	0.942	BeF <sup>+</sup>	-0.122	0.149	1.697	-0.868	—	—
K <sup>+</sup>	-0.060	0.071	0.935	BeCl <sup>+</sup>	-0.122	0.149	1.671	-0.829	—	—
Be <sup>2+</sup>	-0.176	0.224	1.717	BeCN <sup>+</sup>	-0.127	0.157	1.686	0.114	-0.980	—
Mg <sup>2+</sup>	-0.143	0.175	1.804	MgH <sup>+</sup>	-0.108	0.122	1.608	-0.693	—	—
Ca <sup>2+</sup>	-0.110	0.148	1.773	MgF <sup>+</sup>	-0.113	0.131	1.759	-0.869	—	—
He	-0.028	0.029	-0.005	MgCl <sup>+</sup>	-0.111	0.130	1.702	-0.811	—	—
Ne	-0.027	0.029	-0.007	MgCN <sup>+</sup>	-0.114	0.132	1.714	0.195	-1.019	—
Ar	-0.028	0.029	-0.006	CaH <sup>+</sup>	-0.087	0.106	1.624	-0.736	—	—
				CaF <sup>+</sup>	-0.087	0.107	1.684	-0.808	—	—
				CaCl <sup>+</sup>	-0.089	0.110	1.634	-0.765	—	—
				CaCN <sup>+</sup>	-0.091	0.113	1.697	0.250	-1.082	—
				C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0.033	0.036	0.181	-0.169	-0.187	0.157

<sup>‡</sup> X<sub>1</sub> es el átomo de X que forma las trayectorias de enlace intermoleculares y que está más cerca del centro del anillo de benceno, X<sub>2</sub> es el átomo de X que está unido a X<sub>1</sub>, por ejemplo en BeCl<sup>+</sup>, X<sub>2</sub> es el cloro; X<sub>3</sub> es el siguiente átomo en distancia al centro del anillo de benceno, etcétera.

Complejos con los iones  $NH_4^+$ ,  $CH_3NH_3^+$ ,  $(CH_3)_2NH_2^+$ 

X	$C_6H_6$			X				
	$q(C_1)$	$q(C_2)$	$q(H)$	$q(N)$	$q(H^{**})$	$q(H^*)$	$q(C)$	$q(H)$
$NH_4^+$	-0.049	-0.065	0.074	-1.064	0.501	0.487	—	—
$CH_3NH_3^+$	-0.047	-0.060	0.071	-1.053	0.473	0.460	0.285	0.092
$(CH_3)_2NH_2^+$	-0.042	-0.057	0.066	-1.020	0.456	—	0.259	0.084

En el benceno  $C_1$  representa a los dos carbonos más alejados de los hidrógenos puente,  $C_2$  al resto. Mientras que en X,  $H^{**}$  simboliza a los hidrógenos puente,  $H^*$  a los hidrógenos unidos al nitrógeno que no son puente y H a los hidrogenos de los grupos metilo.

Complejos con los iones  $(CH_3)_3NH^+$  y  $(CH_3)N^+$ 

X	$C_6H_6$		X				
	$q(C)$	$q(H)$	$q(N)$	$q(H^*)$	$q(C_1)$	$q(C_2)$	$q(H)$
$(CH_3)_3NH^+$	-0.050	0.063	-1.033	0.452	0.272	—	0.077
$(CH_3)_4N^+$	-0.041	0.049	-1.019	0.096	0.256	0.269	0.072

$H^*$  simboliza a los hidrógeno puente,  $C_1$  y  $C_2$  a los carbonos de los grupos metilo: en el complejo  $C_6H_6 \cdots (CH_3)_4N^+$ ,  $C_2$  es el carbono del grupo metilo más alejado del anillo aromático. H representa los hidrogenos de los grupos metilo.

Complejos con  $C_2H_4$  y  $C_6H_6$ 

X	$C_6H_6$		X			
	$q(C)$	$q(H)$	$q(H^*)$	$q(C_1)$	$q(C_2)$	$q(H)$
$C_2H_4$ (a) <sup>†</sup>	-0.029	0.031	0.030	-0.052	-0.061	0.020
$C_2H_4$ (b) <sup>†</sup>	-0.029	0.032	0.043	-0.056	-0.060	0.019
$C_6H_6$ (T) <sup>‡</sup>	-0.030	0.034	0.050	-0.032	—	0.025
$C_6H_6$ (PD) <sup>‡</sup>	-0.026	0.026	—	-0.026	—	0.026

<sup>†</sup> En los complejos con etileno,  $C_1$  es el carbono de  $C_2H_4$  más cercano al anillo de benceno, mientras que  $C_2$  es el más alejado.

<sup>‡</sup> En  $C_6H_6 \cdots C_6H_6$  en forma de T, se considera que X es el tallo. Las cargas de todos los átomos de carbono son muy similares.

En los complejos  $C_2H_4$  (a),  $C_2H_4$  (b) y  $C_6H_6$ (T),  $H^*$  representa al hidrógeno puente y H al resto de los hidrógenos en X.

Complejos con los halógenos  $Cl_2$  y  $Br_2$ 

X	$C_6H_6$			X	
	$q(C_1)$	$q(C_2)$	$q(H)$	$q(X_1)$	$q(X_2)$
$Cl_2$ (e) <sup>†</sup>	-0.034	-0.027	0.033	0.000	-0.028
$Br_2$ (e) <sup>†</sup>	-0.039	-0.026	0.036	0.007	-0.041
$Cl_2$ (c) <sup>‡</sup>	-0.037	0.027	0.034	0.000	-0.028
$Br_2$ (c) <sup>‡</sup>	-0.044	0.028	0.036	0.007	-0.040

<sup>†</sup> En los complejos en los que la trayectoria de enlace intermolecular tiene como uno de sus extremos un punto crítico de enlace de la molécula de benceno,  $C_1$  representa a los dos átomos de carbono más cercanos al halógeno y  $C_2$  al resto.

<sup>‡</sup> En los complejos donde la trayectoria de enlace intermolecular termina en un átomo de carbono,  $C_1$  representa al carbono más cercano a X y  $C_2$  al resto.

En todos los complejos  $X_1$  representa al átomo de halógeno más cercano a la molécula de benceno, mientras que  $X_2$  al más alejado.

Complejo  $C_6H_6 \cdots H_2O$ 

	$C_6H_6$				$H_2O$		
	ipso	orto	meta	para	$q(H^*)$	$q(O)$	$q(H)$
$q(C)$	-0.040	-0.033	-0.033	-0.038	0.573	-1.153	0.563
$q(H)$	0.040	0.040	0.037	0.034	---	---	---

$H^*$  es el hidrógeno puente

## Apéndice C

Artículo “The nature of the benzene–cation interactions from the topology of the electron distribution” correspondiente a la primera etapa del proyecto de tesis doctoral



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Chemical Physics Letters 422 (2006) 36–40

**CHEMICAL  
PHYSICS  
LETTERS**
[www.elsevier.com/locate/cplett](http://www.elsevier.com/locate/cplett)

# The nature of benzene–cation interactions from the topology of the electron distribution

Tomás Rocha-Rinza, Jesús Hernández-Trujillo \*

*Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F. Mexico*

Received 20 December 2005; in final form 8 February 2006  
Available online 23 February 2006

## Abstract

A theoretical analysis of complex formation of benzene with alkaline and alkaline-earth cations is presented. Two types of molecular structures are found from the topology of the electron density,  $\rho(\mathbf{r})$ . Charge redistribution upon complex formation is accounted for by the properties of  $\rho(\mathbf{r})$  and the quantum topological atoms, revealing the differences between alkaline and alkaline-earth complexes. The long-range energy, calculated with multipoles of the atoms in a complex, allows to conclude that polarization plus charge transfer are essential to recover the ab initio interaction energies for alkaline cations, whereas for the other complexes additional effects such as covalent bonding are also relevant.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Non-covalent interactions involving aromatic rings and cations have a transcendental role in diverse biological and chemical recognition phenomena such as cation transport across membranes [1,2], conformation of molecules in solid-state systems, [3,4] protein structure and acidity of amino acids [5,6]. Major sources for the understanding of these interactions have been crystallographic analysis and thermodynamic measurements for host–guest relationships in solution [7,8], complex formation in the gas phase [9–12] and theoretical calculations [13,14]. The main motivation for studying  $C_6H_6$  complexed with alkaline and alkaline-earth cations, these latter either bare or attached to an anion, originates from the importance of the interaction between aromatic rings and these species in biochemical systems such as ion channels. [15] In this regard, the analysis of the topology of  $\rho(\mathbf{r})$  and  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  under the formalism of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [16] has provided valuable insight on the study of non-

covalent interactions such as those in hydrogen bonded [17,18] and van der Waals complexes [19,20].

The aim of this work is to study the nature of the interactions involved in the stabilization of a series of benzene–cation complexes by means of the topology of the electron density,  $\rho(\mathbf{r})$ , the evolution of molecular structure and the changes of the properties of the quantum topological atoms. Complex formation between benzene, taken as a prototype of aromatic molecules, and the following cations is analyzed:  $X = Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, BeY^+, MgY^+, CaY^+$  (where  $Y^- = H^-, F^-, Cl^-, CN^-$ ). In addition, using the multipole moments of the atoms corresponding to the electron distribution in the complexes, we propose a simple manner for calculating both the electrostatic energy and the polarization plus charge transfer effects in a given system.

## 2. Computational details

The MP2/6-311++G(d,p) electronic structure method was used for the full geometry optimizations and to compute the wavefunctions of the complexes of interest because the basis set superposition error has been found to be unimportant for this type of systems at this level of

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [trocharinza@yahoo.com.mx](mailto:trocharinza@yahoo.com.mx) (T. Rocha-Rinza), [jesus.hernandez@correo.unam.mx](mailto:jesus.hernandez@correo.unam.mx) (J. Hernández-Trujillo).

calculation [13,15]. Topological properties of  $\rho(\mathbf{r})$  and of the atoms in the molecules were calculated with the AIM-PAC set of programs [21] and visual representations of the molecular graphs were obtained using the AIM2000 software [22].

Electrostatic energies including up to quadrupole–quadrupole interactions were computed with standard perturbation theory formulae [23]. Multipole expansions including up to octupole–octupole or hexadecapole–hexadecapole contributions were used in test cases ( $X = \text{Li}, \text{K}, \text{Ca}$  and  $\text{Be}$  containing cations) and do not show a significant improvement in the correlation between the long-range and ab initio energies, provided the multipole moments of the atoms in the complex are used. The calculated electrostatic interaction energies were tested in some cases with those obtained with the ORIENT program [24] and the agreement found was of the order of 0.04 kcal/mol.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Topological properties of $\rho(\mathbf{r})$

The molecular graphs characterizing the structure of the benzene– $X$  complexes are analyzed. All of them belong to one of the two types I and II displayed in Fig. 1a and b, respectively. In all cases, there are six C– $X$  bond paths with a bond critical point (bcp) each, representing the bonding interactions linking the two monomers, a feature already reported [14] for  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . All complexes, except those involving  $\text{Be}$ , are type I and exhibit: (1) the ring critical point (rcp) of the aromatic benzene ring, (2) a set of rcps associated to the C– $X$ –C rings, and (3) a cage critical point (ccp) connecting the aromatic rcp with the C– $X$ –C rcps. These features are illustrated in Fig. 1a.

The beryllium-containing complexes have a type II molecular structure in which the rcp of the aromatic system and the ccp of the cage structure are not present (Figs. 1b and 2). The transition from structure I to II occurs through a fold-catastrophe, shown in Fig. 1c, in which the aromatic rcp and the ccp merge when the cation is displaced toward the benzene molecule along the  $C_6$  symmetry axis and disappear at shorter separations. The distance between the

cation and the aromatic ring centroid at the minimum in the potential energy surface (PES) is smaller for systems involving  $\text{Be}$ . The interaction is so favorable (see the ab initio interaction energies in Table 3) that the monomers approach each other along the  $C_6$  symmetry axis surpassing the fold-catastrophe to acquire a type II molecular structure. Because the beryllium nucleus is an attractor for every point on the symmetry axis, its atomic basin crosses the benzene plane, as shown in Fig. 2.

Attaching an anion to  $\text{Be}^{2+}$  reduces the interaction energy and increases the benzene–cation distance; the minimum in the PES for a given  $\text{BeY}^+$  cation is expected to be closer to the catastrophe manifold than in the  $\text{C}_6\text{H}_6\text{--Be}^{2+}$  complex. Moreover,  $\text{BeY}^+$  groups were shifted from their equilibrium geometry along the  $C_6$  symmetry axis away from the benzene ring. It was found that, the larger the atomic charge of the beryllium atom in  $\text{BeY}^+$ , the farther the minimum of the PES from the catastrophe manifold. In particular, the minimum in the PES of  $\text{C}_6\text{H}_6\text{--BeH}^+$  is only 0.15 Å away from the catastrophe manifold, nearly coinciding with a structural instability [16]. An interesting question for future investigation is to find an anion  $\text{Y}^-$  such that the same  $\text{C}_6\text{H}_6\text{--BeY}^+$  intermolecular arrangement corresponds both to the fold-catastrophe and the local energy minimum.

Table 1 shows  $\rho(\mathbf{r})$ , its Laplacian,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , and the electronic energy density [25],  $H(\mathbf{r})$ , at the C– $X$  bcps of selected benzene–cation complexes. Values for the rcp and ccps are

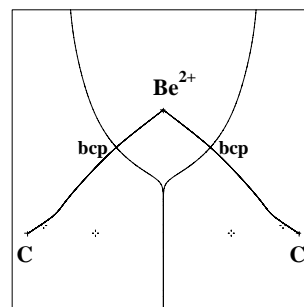


Fig. 2. C–Be bond paths and intersection of the corresponding interatomic surfaces with a  $\sigma_v$  symmetry plane of the  $\text{C}_6\text{H}_6\text{--Be}^{2+}$  complex.

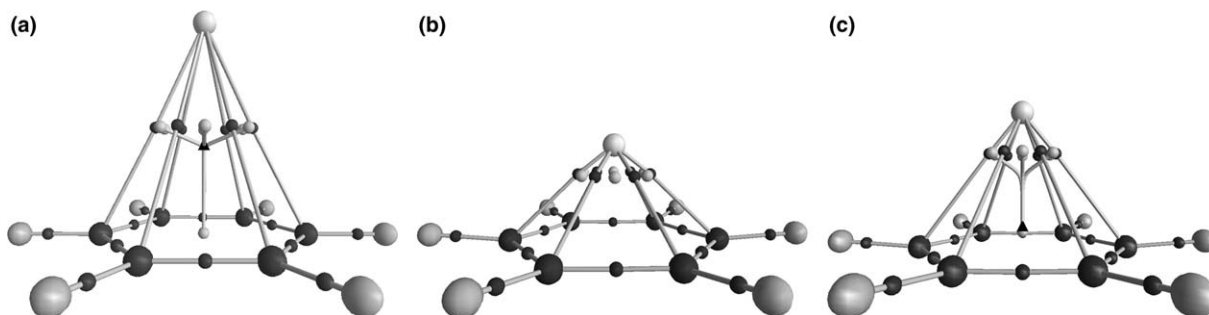


Fig. 1. Molecular graphs of complexes  $\text{C}_6\text{H}_6\text{--}X$  for (a)  $X = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{MgY}^+$  and  $\text{CaY}^+$ ; (b)  $X = \text{Be}^{2+}, \text{BeY}^+$ ; and (c) structural catastrophe for  $\text{C}_6\text{H}_6\text{--Be}^{2+}$ . Small black and gray spheres denote bond and ring critical points, respectively; black triangle in (a) and (c) indicates the cage critical point.

Table 1  
 Topological properties at C–X bond critical points of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>–X complexes<sup>a</sup>

Cation	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$
Li <sup>+</sup>	0.0159	0.0878	0.0031
Na <sup>+</sup>	0.0095	0.0477	0.0021
K <sup>+</sup>	0.0096	0.0376	0.0017
Be <sup>2+</sup>	0.0538	0.1980	–0.0146
Mg <sup>2+</sup>	0.0244	0.1125	0.0016
Ca <sup>2+</sup>	0.0216	0.0781	0.0014

<sup>a</sup> Atomic units used throughout.

not reported because they exhibit a similar behavior as the bcps. Even though  $\rho(\mathbf{r})$  becomes rather shallow around the intermolecular bcps, several topological features can be identified. As a general trend, the stronger the interaction, the larger  $\rho(\mathbf{r})$  at the C–X bcps, and the attachment of an anion to alkaline-earth cations decreases the magnitude of these scalar fields at the bcps. It is also observed that  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$  in the C–X binding region corresponds to closed shell interactions for which Pauli exclusion principle prevents local charge accumulation [26]. In addition,  $\rho(\mathbf{r})$  at the M–Y<sup>+</sup> bcp decreases in all cases, and to a greater extent for BeF<sup>+</sup>, in contrast to an increase at the C–N bcp. The differing behavior of the beryllium complexes with respect to the other cations is also apparent from the negative energy densities at the C–X bcp due to the greater strength of the interaction in these systems. As for the changes in the benzene molecule,  $\rho(\mathbf{r})$  decreases at the C–C bcps in all cases and increases at the C–H bcps, these change being more pronounced for larger interaction energies.

### 3.2. Atomic properties

Relevant changes in the atomic properties during C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>–X complex formation are illustrated in Table 2 for selected cations. In all cases, charge transfer occurs from benzene to the cation with a concomitant stabilization of the latter that can be as large as 0.467 a.u. (290 kcal/mol) in the beryllium system. This charge redistribution is accompanied by a volume reduction of benzene and, in most cases, by a destabilization of this molecule. It is also observed that in all cases the C atoms gain electron density and, with the exception of K<sup>+</sup>, CaH<sup>+</sup>, CaF<sup>+</sup> and CaCl<sup>+</sup>, they contribute to the stabilization of the complex. In addition, H atoms always lose electron population, become less stable and are the source of charge transfer from the aromatic

molecule to the cation. Table 2 shows that charge transfer is larger for benzene–alkaline-earth complexes.

The number of electrons a cation X shares with benzene,  $\delta(X, C_6H_6)$ , is computed by the integration of the Fermi hole density over the basins of the cation and the benzene molecule and is reported in Table 2. In the complexes with alkaline atoms, the small number of electrons shared is typical of closed shell interactions [16,27]. In addition, alkaline-earth cations share with benzene more than twice the number of electrons compared to alkaline cations, corresponding to polar interactions, an intermediate situation between shared (covalent) and unshared interactions.

The shift of the centroid of  $\rho(\mathbf{r})$ , measured from the variation in the atomic dipole moments,  $-\Delta\mu(\Omega)$ , indicates the direction of electron polarization. Carbon atoms are greatly polarized toward the cation and hydrogen atoms polarize to a lesser extent in the direction of C–H bond. Such a behavior is highly correlated with the interaction energy, as shown in Fig. 3. The polarization of the metallic atoms is rather small compared with that experienced by the atoms in benzene and does not display a clear trend. In the case of non-monoatomic cations, a significant portion of the charge flow is directed away from the benzene ring. Interestingly, the C atom in the ciano group always loses electron density and becomes destabilized and the nitrogen atom of the same group exhibits the opposite behavior.

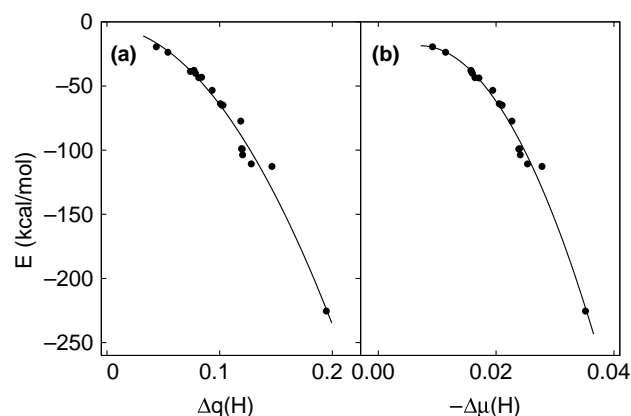


Fig. 3. Ab initio interaction energy vs.  $\Delta q(H)$  and vs. the projection of  $-\Delta\mu(H)$  along the benzene C–H line. The correlation coefficients of the quadratic fits are 0.9884 and 0.9925, respectively.

 Table 2  
 Variation of atomic charge and energy of X, C, H upon complex formation, and number of electrons shared between X and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>a</sup>

X	$\Delta q(X)$	$\Delta E(X)$	$\Delta q(C)$	$\Delta E(C)$	$\Delta q(H)$	$\Delta E(H)$	$\delta(X, C_6H_6)$
Li <sup>+</sup>	–0.078	–0.07739	–0.061	–0.02786	0.074	0.03058	0.182
Na <sup>+</sup>	–0.058	–0.07241	–0.045	–0.01699	0.054	0.02274	0.155
K <sup>+</sup>	–0.065	–0.19929	–0.034	0.00891	0.044	0.01914	0.204
Be <sup>2+</sup>	–0.283	–0.46695	–0.147	–0.06748	0.195	0.08545	0.532
Mg <sup>2+</sup>	–0.196	–0.34681	–0.114	–0.03541	0.146	0.06330	0.410
Ca <sup>2+</sup>	–0.227	–0.38675	–0.081	–0.00768	0.119	0.05172	0.500

Reference values: for isolated C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,  $q(C) = -0.029$ ,  $E(C) = -37.99095$ ,  $q(H) = 0.029$ ,  $E(H) = -0.60795$ ; for the cations,  $E(Li^+) = -7.235840$ ,  $E(Na^+) = -161.664317$ ,  $E(K^+) = -599.16153$ ,  $E(Be^{2+}) = -13.61039$ ,  $E(Mg^{2+}) = -198.82333$ ,  $E(Ca^{2+}) = -676.301145$ .

<sup>a</sup> Atomic units used throughout.

### 3.3. Electrostatic and polarization contributions to the interaction energy

QTAIM atomic multipoles have been proved [28–30] to be suitable for the calculation of the electrostatic energy involved in A–B complex formation and have been applied to describe aromatic interactions [31]. Two sets of calculations were conducted in this work: (1) the atomic multipoles of the isolated A and B monomers were used to obtain a value for the electrostatic energy,  $E_e$ , and (2) the atomic multipoles of A and B in the complex, obtained with the corresponding wavefunction, yielded a long-range energy,  $E_{e+p}$ , which is proposed here to account for the charge redistribution upon complex formation. The results obtained for the  $C_6H_6-X$  complexes, including up to quadrupole–quadrupole contributions (Q–Q) and the corresponding ab initio interaction energies are presented in Table 3.

$E_e$  values computed with up to Q–Q terms using the isolated monomer atomic multipoles, do not show a definite trend when fitted vs the ab initio interaction energies. Notice also that  $E_e$  is a positive quantity for those complexes involving the Be cation, a situation that does not change when up hexadecapole–hexadecapole contributions are included.

In contrast, the interaction is better described if the multipole moments of the atoms in a complex are used instead. Fig. 4 shows the existing correlation between  $E_{ab\text{ initio}}$  and  $E_{e+p}$  using up to Q–Q terms. Note that in the present study not only polarization but charge transfer, evidenced by the  $\Delta q$  values given in Table 2, is also taken into account.

The interaction energies reported prevent to assign a dominant electrostatic character often attributed [7] to this type of complexes and help to solve the discussion [15,32] on the relative relevance of polarization and charge trans-

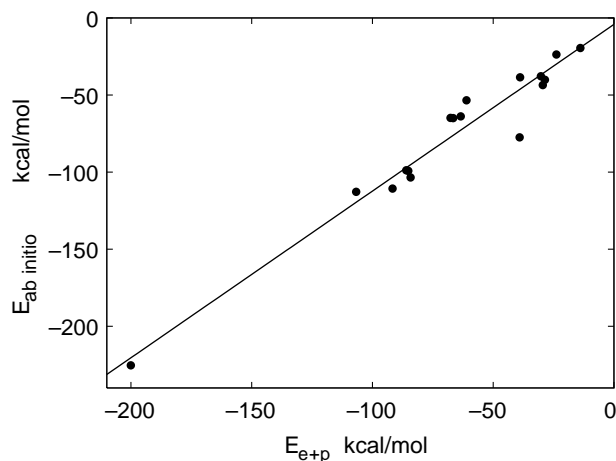


Fig. 4. Ab initio interaction energies for complexes  $C_6H_6-X$  vs.  $E_{e+p}$ . (linear fit with  $R = 0.9739$ ).

fer in complex stabilization: in general, the linear fit of  $E_{e+p}$  vs  $E_{ab\text{ initio}}$  supports the interpretation of both charge transfer and induction being active for these cation–aromatic interactions because  $E_{e+p}$  recovers an important part (87% in average) of the ab initio interaction energy. However, for the complexes with alkaline-earth cations, in particular those involving Be, other effects must be taken into account, such as the relatively large number of electrons that alkaline-earth cations share with the benzene molecule which evidences the increase of the covalent character of their complexes.

### 4. Concluding remarks

The topology of  $\rho(\mathbf{r})$ , the changes of the properties of the atoms in the molecules, the delocalization of Fermi hole and the expansion of the long-range energy (whenever the multipole moments of the quantum topological atoms in the complexes are used) allow for a detailed description of the interaction between a benzene molecule and alkaline and alkaline-earth cations. The complexes between benzene and alkaline cations are essentially of a closed shell type with a dominant role of the electrostatic plus polarization contributions. Those with alkaline-earth cations involve a greater covalent character, as accounted for by the greater number of electrons shared between benzene and these cations and by the large fraction of the ab initio energy not included in the long-range expansion. In particular, beryllium-containing cations induce changes on the electronic distribution of benzene to an extent that the molecular structure of the complexes, dictated by the topology of  $\rho(\mathbf{r})$ , is different from that with the other cations.

### Acknowledgements

This work was supported by DGAPA-UNAM (project IN101306). We thank DGSCA-UNAM for the use of the supercomputer Berenice32 and T. R.-R. gratefully acknowledges CONACyT-México for financial support.

Table 3

Ab initio, electrostatic, and electrostatic plus polarization energies of  $C_6H_6-X$  complexes<sup>a</sup>

X	$E_{ab\text{ initio}}$	$E_e$	$E_{e+p}$
Li <sup>+</sup>	−38.482	−12.816	−38.841
Na <sup>+</sup>	−23.752	−13.106	−23.843
K <sup>+</sup>	−19.502	−11.134	−13.918
Be <sup>2+</sup>	−225.337	16.423	−200.052
BeH <sup>+</sup>	−98.826	6.417	−86.008
BeF <sup>+</sup>	−103.497	4.286	−84.228
BeCl <sup>+</sup>	−99.209	6.394	−85.166
BeCN <sup>+</sup>	−110.669	8.373	−91.671
Mg <sup>2+</sup>	−112.813	−26.907	−106.760
MgH <sup>+</sup>	−53.424	−15.757	−61.082
MgF <sup>+</sup>	−64.974	−18.748	−66.559
MgCl <sup>+</sup>	−63.851	−17.302	−63.454
MgCN <sup>+</sup>	−64.866	−18.206	−67.700
Ca <sup>2+</sup>	−77.460	−26.935	−39.056
CaH <sup>+</sup>	−37.821	−17.534	−30.253
CaF <sup>+</sup>	−40.094	−18.513	−28.597
CaCl <sup>+</sup>	−43.530	−18.723	−29.451
CaCN <sup>+</sup>	−43.917	−19.526	−31.618

<sup>a</sup> Values given in kcal/mol.

**References**

- [1] D. Parker, M. Rosser, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1995) 85.
- [2] G.W. Gokel, O. Murillo, *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 425.
- [3] K. Aoki, K. Murayama, H. Nishiyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 2221.
- [4] E.S. Meadows, S.L.D. Wall, L.J. Barbour, G.W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 3092.
- [5] A.M. de Vos, M. Ultsch, A.A. Kossiakoff, *Science* 255 (1992) 306.
- [6] S. Lund-Katz, M.C. Phillips, J.P.S.V.K. Mishra, G.M. Anantharamaiah, *Biochemistry* 34 (1995) 9219.
- [7] J.C. Ma, D.A. Dougherty, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1303.
- [8] E.A. Meyer, R.K. Castellano, F. Diederich, *Ang. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1210.
- [9] R.H. Staley, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5920.
- [10] B.C. Guo, J.W. Purnell, J.A.W. Castleman, *Chem. Phys. Lett.* 168 (1990) 155.
- [11] J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kebarie, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1814.
- [12] A. Gappev, R.C. Dunbar, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4084.
- [13] K.S. Kim, P. Tarakeshwar, J.Y. Lee, *Chem. Rev.* 100 (2000) 4145.
- [14] E. Cubero, M. Orozco, F.J. Luque, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 315.
- [15] Y.-H. Cheng, L. Liu, Y. Fu, R. Cheng, X.-S. Li, Q.-X. Guo, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 11215.
- [16] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, New York, 1990.
- [17] M.T. Carroll, C. Chang, R.F.W. Bader, *Mol. Phys.* 63 (1988) 387.
- [18] M.T. Carroll, R.F.W. Bader, *Mol. Phys.* 65 (1988) 695.
- [19] V. Subramanian, D. Sivanesan, J. Padmanabhan, N. Lakshminarayanan, T. Ramasami, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 111 (1999) 369.
- [20] R.G.A. Bone, R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10892.
- [21] F. Biegler-König, R.F.W. Bader, T.-H. Tang, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 317.
- [22] F. Biegler-König, J. Schönbohm, *J. Comput. Chem.* 23 (2002) 1489.
- [23] A.J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, New York, 1996.
- [24] A.J. Stone, A. Dullweber, M.P. Hodges, P.L.A. Popelier, D.J. Wales, *Orient: A Program for Studying Interactions between Molecules* (version 4.5), University of Cambridge, 2005.
- [25] D. Cremer, E. Kraka, *Ang. Chem. Int. Ed.* 23 (1984) 627.
- [26] R.J. Gillespie, P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Densities*, Oxford University Press, New York, 2001.
- [27] X. Fradera, M.A. Austen, R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 304.
- [28] G. Jansen, C. Hattig, B.A. Hess, J.G. Ángyán, *Mol. Phys.* 88 (1996) 69.
- [29] D.S. Kosov, P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 7339.
- [30] P.L.A. Popelier, L. Joubert, D.S. Kosov, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 8254.
- [31] S. Pérez-Casas, J. Hernández-Trujillo, M. Costas, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4167.
- [32] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 10414.

## Apéndice D

Artículo “A theoretical study of singlet low–energy excited states of the benzene dimer” correspondiente a la segunda etapa del proyecto de tesis doctoral



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Chemical Physics Letters 426 (2006) 268–272

CHEMICAL  
PHYSICS  
LETTERS

[www.elsevier.com/locate/cplett](http://www.elsevier.com/locate/cplett)

## A theoretical study of singlet low-energy excited states of the benzene dimer

Tomás Rocha-Rinza<sup>a,b</sup>, Luca De Vico<sup>a</sup>, Valera Veryazov<sup>a</sup>, Björn O. Roos<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Theoretical Chemistry, Chemical Centre, P. O. Box 124, S-221 00 Lund, Sweden

<sup>b</sup> Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar. Ciudad Universitaria, 04510 México D. F. México

Received 28 February 2006; in final form 24 May 2006

Available online 9 June 2006

### Abstract

The singlet ground and low-energy excited states of the benzene dimer in  $D_{6h}$  geometry are characterized using second order multireference perturbation theory (CASPT2). The counterpoise-corrected spectroscopic parameters of the benzene excimer are in quantitative agreement with experiment. The same method was used to compute a submanifold of the potential energy hypersurface of the first excited state of the benzene dimer, exhibiting two local minima in addition to a saddle point between them. This study demonstrates the suitability of CASPT2 to describe the benzene excimer and suggests that the method can be used to describe weak intermolecular interactions involving excited states.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Aromatic excimers, AE, are dimeric species that are stable only in an excited electronic state. They play a pivotal role in several photochemical processes including photodimerization and photolysis in rigid matrices [1]. The analysis of AE fluorescence has several applications. For instance, in material science it is used to study interactions within polymer materials [2] and to monitor processes carried out during photoinitiated polymerization [3]. In qualitative and quantitative analysis, it has been applied to quantify putrescine and cadaverine in seafood [4], and to identify electron-deficient molecules, giving it a potential use to detect explosives containing nitro-compounds [5]. In combustion science there is evidence that AE fluorescence in flames indicates aggregation of polycyclic aromatic hydrocarbons, which is an important step in soot formation [6].

These applications have motivated both experimental and theoretical studies aimed at understanding both spec-

troscopy and structure of AE. A major part of the knowledge about AE comes from spectroscopic measurements in the condensed phase, mainly in solution and the crystalline state [7] but also in adsorbates [8] and dispersed microcrystals [9]. In these studies, the appearance of a structureless, concentration-dependent and red-shifted fluorescence band is characteristic of an excimer [7]. More recently, the dynamics of formation of AE [10] and the nature, bound or repulsive, of the corresponding potential energy surfaces [11] can be investigated by spectroscopy of expanded supersonic jets using pump-probe techniques. Almost all computational studies on AE have been carried out using semi-empirical and singles configuration interaction, CIS, methodologies [12–15] in spite of the insufficiencies of these methods in describing excited states [16,17] and weak intermolecular interactions. Despite the sometimes questionable behaviour of time-dependent density functional theory, TDDFT, in calculations of excitation energies [16] Amicangelo's results are in reasonable agreement with experiment for several spectroscopic parameters of the benzene excimer, BE [18].

The excited states of aromatic molecules have near degeneracies in the  $\pi$  electron system [17] and the dynamic

\* Corresponding author. Fax: +46 46 222 4543.

E-mail address: [bjorn.roos@teokem.lu.se](mailto:bjorn.roos@teokem.lu.se) (B.O. Roos).

electron correlation is fundamental for both the calculation of transition energies [16] and the description of weak van der Waals interactions [19]. The multireference perturbative method CASPT2 [20] takes into account these correlation effects, and has been successfully applied in studies of the electronic spectra of a large number of aromatic molecules [21]. The suitability of CASPT2 to study excited states of aromatic molecules makes it potentially useful for the description of AE. In the present contribution, we investigate this by characterizing the potential energy curves of the benzene dimer, BD, in its ground state,  $A_{1g}$ , and the singlet low-energy excited states  $B_{2u}$ ,  $E_{1u}$  and  $E_{1g}$  in  $D_{6h}$  geometry. In addition, one submanifold of the potential energy hypersurface for the lowest  $A''$  state of BD in a  $C_s$  geometry was computed in order to investigate the experimentally observed process [10]



The results demonstrate the adequacy of the CASPT2 method to describe the lowest excited states of BD and they lend support to the idea that this approach can be used to investigate intermolecular interactions in the excited state.

## 2. Computational details

All calculations were carried out by using the Molcas 6.2 system [22] and an Atomic Natural Orbital, ANO, basis set with the contraction scheme (C,4s3p2d/H,3s2p). This orbital basis was chosen since ANO basis sets are known to be most suitable for the study of different regions of the electronic spectrum [16] and their use with the CASPT2 provides accurate results for the transition energies of the benzene molecule [17]. The newly developed IPEA modification of the zeroth order Hamiltonian was used throughout [23]. The active space comprised the six  $\pi$  valence orbitals of both benzene molecules and twelve electrons. The geometry of both monomers was fixed to the experiment [24] in all calculations. This approximation is reasonable because a full geometry optimization at the described level of theory of BE within the  $D_{6h}$  geometry did not substantially change the geometry of the monomers. The used degrees of freedom are shown in Fig. 1. For the potential energy curves in  $D_{6h}$  geometry, the distance between the monomers was varied from 2.7 to 9.5 Å in increments ranging from 0.04 to 1 Å. The grid for the potential energy surface involved changes in  $R$  and  $\theta$  of 0.2 Å and  $5^\circ$  respectively, while the minima and the saddle point were searched by varying  $R = 0.1$  Å and  $\theta = 1^\circ$  in the vicinity of these points. The importance of Basis Set Superposition Error, BSSE, in the study of weak intermolecular interactions is well-known [25], and it was taken into account by the counterpoise method, CP [26]. For this purpose, the energies of a benzene molecule in the lowest  $B_{2u}$  and  $E_{1u}$  states were calculated in presence of ghost orbitals, in

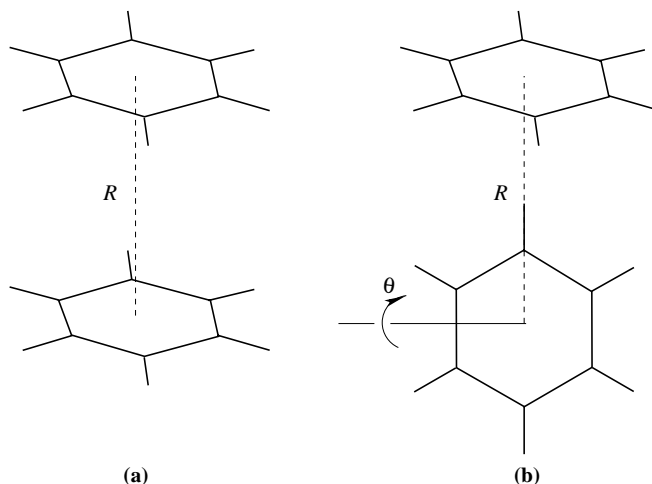


Fig. 1. Degrees of freedom for (a) the potential energy curves for the lowest  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_{1g}$  and  $E_{1u}$  singlet states of the benzene dimer in  $D_{6h}$  geometry and (b) the potential energy surface of  $A''$  of the benzene dimer in  $C_s$  geometry. The values  $\theta = 0^\circ$  and  $\theta = 90^\circ$  correspond to a  $D_{6h}$  and a  $C_{2v}$  T-shaped geometries respectively.

consistency with the fact that an excimer is formed due to the attractive interaction between a molecule in an excited state and another in ground state. By referring the energy of all species to the energy of two ground-state monomers at infinite separation, the CP-corrected energy of an excited state  $(C_6H_6)_2^*$  of BD is

$$E(\text{CP}) = E^{\alpha\cup\beta}[(C_6H_6)_2^*] - \{E^{\alpha\cup\beta}[C_6H_6^*] + E^{\alpha\cup\beta}[C_6H_6]\} + E^\alpha[C_6H_6^*] - E^\alpha[C_6H_6]$$

In this equation  $(C_6H_6)_2^*$  results from the interaction of  $C_6H_6^*$  with  $C_6H_6$  and Xantheas notation [27] is used throughout:  $E^\sigma[A]$  stands for the energy of species  $A$  using basis set  $\sigma$ . This procedure is equivalent to the one used by Pecul et al. in their study of excited states of  $Be_2$  [28]. In virtue of the non-equivalence of the monomers in the potential energy surface, it is necessary to consider two cases for CP correction, each corresponding to either the top or the stem of the T-shaped dimer being in the first excited state.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Potential energy curves for ground and low energy excited states of BD in $D_{6h}$ geometry

The potential energy curves for the parallel BD in the ground state,  $A_{1g}$ , and low-energy excited states  $B_{1g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_{1u}$ , and  $E_{1g}$  are presented in Fig. 2. Since the nature of the ground state is not multiconfigurational, CASPT2 results for  $A_{1g}$  are similar to those found with MP2 approximation reported elsewhere [33]. For the excited states curves, it is observed that the interaction of a ground state benzene molecule with an excited  $B_{2u}$  gives rise to two excited states of BD belonging to the representations  $B_{1u}$



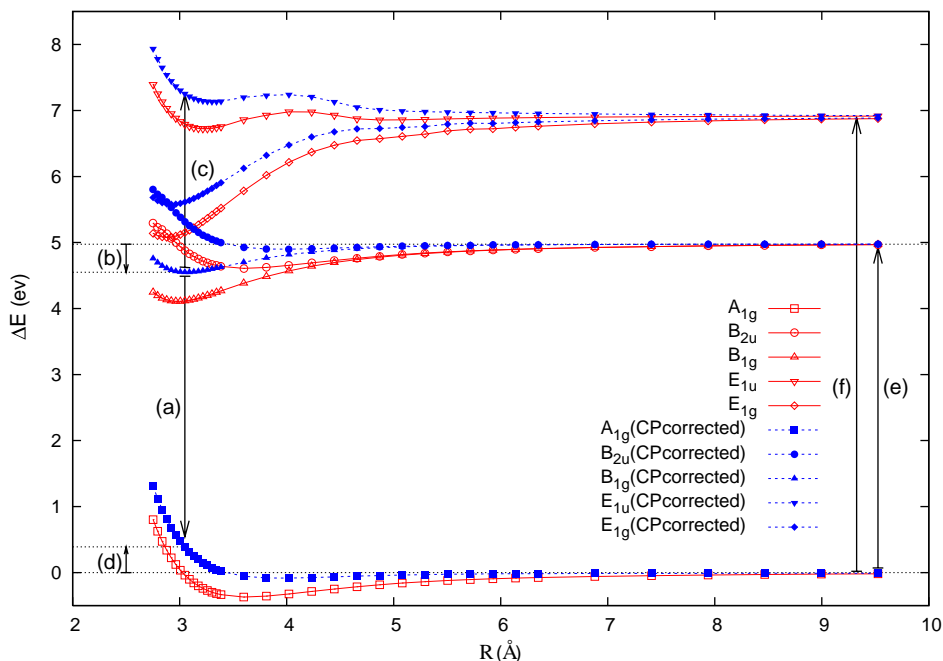


Fig. 2. Potential energy curves for the ground and some low energy excited states of the benzene dimer. The parameters used for comparison between theory and experiment are (a) emission, (b) binding, (c) absorption and (d) repulsion energy of the benzene excimer, in addition to (e)  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$  and (f)  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$  monomer absorption energies.

and  $B_{1g}$ . In the long range limit where benzene molecules do not interact with each other, the Hamiltonian of the total system is just the sum of the Hamiltonians of the isolated units and the wavefunction is

$$\Psi = \Psi_1^{A_{1g}} \Psi_2^{B_{2u}} \quad (2)$$

where the subindex and superindex refer to the number of the molecule and the electronic state respectively. In Eq. (2), there is no need to antisymmetrize with respect to the interchange of electrons in different molecules since they are not interacting, and moreover they are distinguishable, since they are in different electronic states. This implies that even though the point group of the nuclear framework is  $D_{6h}$ , the wavefunction (2) does not belong to any irreducible representation of this point group, but rather to the  $B_2$  representation of  $C_{6v}$ . As soon as both molecules interact, they become undistinguishable and the wavefunction belongs to an irreducible representation of the point group  $D_{6h} = C_{6v} \otimes C_s$ . Hence, the possible states for BD are given by the direct product of the representation  $B_2$  with the irreducible representations of the  $C_s$  point group, that is  $B_{2u}$  and  $B_{1g}$  of  $D_{6h}$  with

$$\Psi^{B_{1g}} \approx \Psi_1^{A_{1g}} \Psi_2^{B_{2u}} - \Psi_1^{B_{2u}} \Psi_2^{A_{1g}} \quad (3)$$

$$\Psi^{B_{2u}} \approx \Psi_1^{A_{1g}} \Psi_2^{B_{2u}} + \Psi_1^{B_{2u}} \Psi_2^{A_{1g}} \quad (4)$$

Antisymmetry is implicit in these equations. Similar considerations follow for the interaction of  $E_{1u}$  and  $A_{1g}$  molecules giving rise to  $E_{1g}$  and  $E_{1u}$  states of BD. The interaction between a  $B_{1u}$  and  $A_{1g}$  molecules would give rise to  $B_{1u}$  and  $B_{2g}$  states of BD. Neither of these states

has been observed. This is why the  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$  monomer transition is not considered in the present study. The CASPT2 approximation predicts a crossing of the  $E_{1g}$  and  $B_{2u}$  states and that the states  $B_{1g}$ ,  $E_{1g}$  and  $E_{1u}$  have local minima, while all these states but  $E_{1g}$  are repulsive at the CASSCF level of theory (curves not shown). This evidences the importance of dynamic correlation in the interaction between the monomers comprising BE and other low-energy excited states of BD. Correlation is important also in the calculation of excitation energies as has been pointed out in the benzene monomer [17]. This has important consequences in the study of the spectrum of the BE. For example the CASSCF excitation energy for the monomer transition  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  is in good agreement with experiment while the transition  $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$  is too high [17]. This makes the BE absorption energy  ${}^1B_{1g} \rightarrow E_{1u}$  be overestimated (4.70 eV) as well. The lacking of a minimum in the  $B_{1g}$  state and the omission of dispersive forces by CASSCF have as consequences that the BE emission energy  $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$  and the repulsion energy of the BE are also overrated: 4.46 eV and 0.95 eV. (See Table 1 for the experimental values).

The depth of the CASPT2 local minima is drastically reduced by the CP correction, which is necessary in order to get results in agreement with experiment, specially for the binding energy of BE. The CP correction affects in a different magnitude the considered electronic states,  $A_{1g}$

<sup>1</sup> Calculated at the BE geometry predicted by CASPT2, since the CASSCF  $B_{1g}$  curve is repulsive.

Table 1

Comparison between CASPT2 and experimental values (in eV) for selected spectroscopic parameters of the benzene excimer

Parameters	CASPT2	CASPT2 (CP-corrected)	TDDFT [18]	Experimental
(a) Emission energy ( $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$ )	3.99	4.16	4.29	3.94 [29]
(b) Binding energy	0.86	0.43	0.46	0.34–0.36 [30,31]
(c) Absorption energy ( $B_{1g} \rightarrow E_{1u}$ )	2.80	2.70	–	2.48 [10]
(d) Repulsion energy	0.12	0.39	0.63	0.42 [31]
(e) $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ monomer absorption energy	4.98	4.98	5.40	4.90 [32]
(f) $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ monomer absorption energy	6.92	6.92	–	6.96 [32]

having the smallest correction while the states  $B_{1g}$  and  $E_{1g}$  have the largest BSSE in the region around the excimer. This reveals the importance of BSSE in the description of the spectrum of BE. In Table 1, a comparison between experimental and theoretical values for the parameters highlighted in Fig. 2 is presented. It is noted that all the CP-corrected values are in good agreement with experiment and all of them are improved with respect to TDDFT [18].

In order to get further insight of the importance of BSSE in the study of the spectrum of the BE, the effect of increasing and decreasing the basis set in the local minimum of  $B_{1g}$  was investigated. The CP-corrected binding energies predicted with the (C,3s2p1d/H,2s1p) and (C,4s3p2d1f/H,3s2p1d) ANO basis sets are 0.36 and 0.51 eV while the BSSE are 0.60 and 0.28 eV respectively. These values were calculated at the geometry of the BE found with the use of the contraction scheme (C,4s3p2d/H,3s2p). The relative magnitudes of BSSE are those expected with respect to the size of the basis set. The addi-

tion of  $f$  and  $d$  functions centered on the carbon and hydrogen atoms respectively does not change in a significant manner ( $< 0.1$  eV) the values shown in Table 1. The local minima for  $B_{1g}$ ,  $E_{1g}$  and  $E_{1u}$  are located at 3.05, 2.92 and 3.30 Å respectively, for the CP-corrected curves. The first of these values is smaller than the one obtained by TDDFT (3.15 Å) and both are in accordance with the experimental evidence based in volume contractions and excimer fluorescence from crystalline structures suggesting that the distance between rings of AE is in the range 3–3.5 Å [7]. The curves in Fig. 2 constitute further evidence for the arguments used to explain BE fluorescence: after one molecule is excited into the first excited state, it can interact attractively with another molecule in the ground state reducing the energy of the system, [18,34] while the red-shifted and structureless fluorescence of the excimer with respect to the monomer is accounted by the excimer's equilibrium structure corresponding to a repulsive portion of the ground state potential energy curve ((a) in Fig. 2).

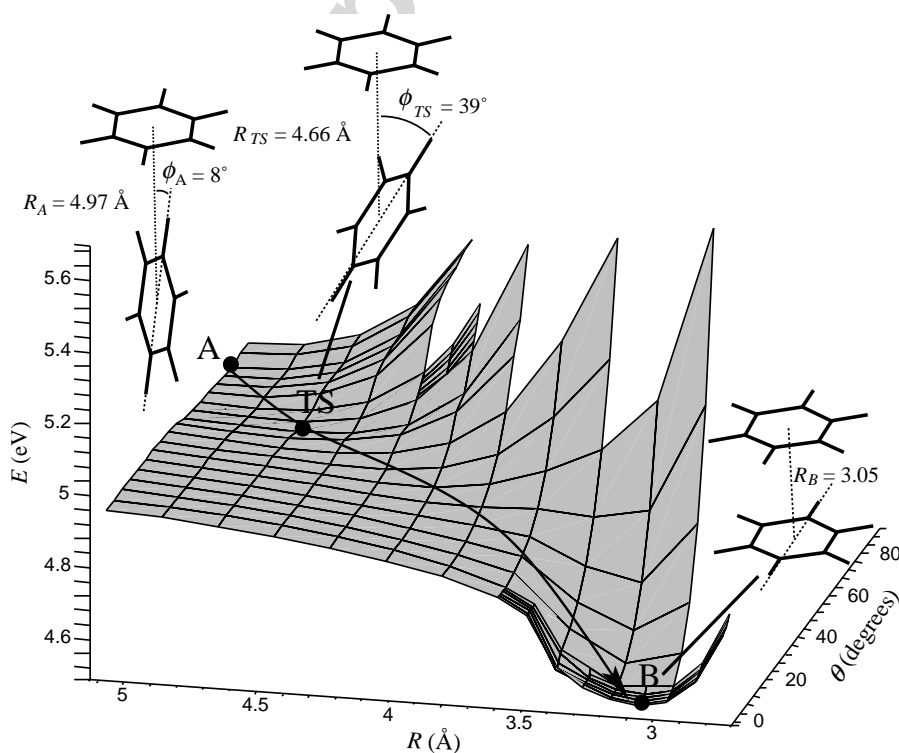


Fig. 3. Counterpoise-corrected potential energy surface. Points A, B and TS correspond to a tilted excited T-shaped benzene dimer, the benzene excimer and the transition state between them while  $\phi$  is the complementary angle of  $\theta$ .

### 3.2. Potential energy surface for $A''$ state

Given the suitability of the CASPT2 method with the ANO basis set and the chosen active space in the calculation of the spectroscopic parameters of BE described in Subsection 3.1, this methodology was used to describe a submanifold of the potential energy hypersurface corresponding to the lowest  $A''$  state of BD. Both CP corrections (end of Section 2) were applied in the whole surface, resulting two surfaces very similar both qualitatively and quantitatively regarding their topological features. The surface in which the CP correction is applied considering the stem in the excited state is presented in Fig. 3. For the uncorrected and both CP-corrected surfaces, the absolute minimum in energy is found to belong to the  $D_{6h}$  point group but changes in  $\theta$  until  $5^\circ$  destabilize the system only very slightly as already predicted by TDDFT [18]. In fact, changes in the distance between the two monomers affect far more strongly the energy than changes in  $\theta$ . This minimum corresponds to the BE. The results for both CP corrections near the BE equilibrium energy are almost identical due to the near equivalence of both monomers around this point. There is another far more shallow local minimum in the surface corresponding to a tilted T-shaped excited state with  $R = 4.97 \text{ \AA}$  and  $\theta = 82.0^\circ$ . Between these two minima there is a saddle point, at  $R = 4.66 \text{ \AA}$  and  $\theta = 51^\circ$  in both corrected surfaces. The activation energy for the conversion of the excited T-shaped BD into the BE is 0.02 eV for the CP corrected surfaces, which is lower than the experimental value 0.11 eV [35]. Given that there are two sources of gradient trajectories in the potential energy surface and a sink for two trajectories starting at these sources, it is possible to schematize a qualitative reaction path for process (1) as presented in Fig. 3.

### 4. Concluding remarks

The multireference perturbative method CASPT2 was used to characterize the ground and low-energy excited states of BD in  $D_{6h}$  geometry. The spectroscopical parameters calculated from CP-corrected curves are in quantitative agreement with experiment. A submanifold of the potential energy surface of the  $A''$  state was also described, and is shown to exhibit two local minima corresponding to BE and a tilted excited T-shaped BD as well as a saddle point between them.

### Acknowledgements

The authors acknowledge Lunarc at Lund University and DGSCA-UNAM for computational resources. T.R.-R. gratefully acknowledges CONACyT-Mexico for finan-

cial support and Dr. Renato Lemus Casillas, M.Sc. Francesco Aquilante and M.Sc. Asbjørn Holt for their aid in the use of Molcas 6.2 system and valuable discussion.

### References

- [1] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* 30 (2001) 248, and references therein.
- [2] P. Kujawa, B.B. Raju, F.M. Winnik, *Langmuir* 21 (2005) 10046.
- [3] J. Pączkowski, D.C. Neckers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 31 (1993) 841.
- [4] H.S.M. Rupp, C.R. Anderson, *J. Chromatogr. A* 1094 (2005) 60.
- [5] K.-S. Focsaneanu, J.C. Scaiano, *Photochem. Photobiol. Sci.* 4 (2005) 817.
- [6] J.H. Miller, *Proc. Comb. Inst.* 30 (2005) 1381.
- [7] T. Förster, *Ang. Chem. Inter. Ed.* 8 (1969) 333, and references therein.
- [8] T. Fujii, E. Shimizu, *Chem. Phys. Lett.* 137 (1987) 448.
- [9] T. Seko, K. Ogura, Y. Kawakami, H. Sugino, H. Toyotama, J. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* 291 (1998) 438.
- [10] T. Hirata, H. Ikeda, H. Saigusa, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 1014.
- [11] H. Saigusa, E.C. Lim, *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 171.
- [12] M.S. Gudipati, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9750.
- [13] A.L.L. East, E.C. Lim, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 8981.
- [14] G.D. Scholes, K.P. Ghiggino, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4580.
- [15] R.G. Sadygov, E.C. Lim, *Chem. Phys. Lett.* 225 (1994) 441.
- [16] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 729 (2005) 99, and references therein.
- [17] B.O. Roos, K. Andersson, M.P. Fülcher, *Chem. Phys. Lett.* 192 (1992) 5.
- [18] J.C. Amicangelo, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 9174.
- [19] K.S. Kim, P. Tarakeswar, J.Y. Lee, *Chem. Rev.* 100 (2000) 4145.
- [20] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1218.
- [21] B.O. Roos, K. Andersson, M.P. Fülcher, P.-Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, in: I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), *Advances in Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics*, Vol. 93, John Wiley & Sons, New York, 1996, pp. 219–331.
- [22] G. Karlström et al., *Comp. Mater. Sci.* 28 (2003) 222.
- [23] G. Ghigo, B.O. Roos, P.-Å. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.* 396 (2004) 142.
- [24] J. Gauss, J.F. Stanton, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2865.
- [25] F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* 94 (1994) 1873.
- [26] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [27] S.S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 8821.
- [28] M. Pecul, M. Jaszuński, H. Larsen, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 3671.
- [29] T. Azumi, S.P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3131.
- [30] R.B. Cundall, D.A. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 68 (1972) 1133.
- [31] F. Hirayama, S. Lipski, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1939.
- [32] E.N. Lassetre, A. Skerbele, M.A. Dillon, K.J. Roos, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 5066.
- [33] P. Hobza, H.L. Selzle, E.W. Schlag, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18790.
- [34] N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, 1991.
- [35] T.A. Gregory, W.P. Helman, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 377.

# Bibliografía

- [1] Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143.
- [2] Lewis, G. N. *J. Amer. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762.
- [3] Stone, A. J. *The theory of intermolecular forces*; Oxford University Press: New York, 1996.
- [4] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*; Academic Press: Sidney, 1985.
- [5] [http://www.jpl.nasa.gov/solar\\_system/water/water\\_index.html](http://www.jpl.nasa.gov/solar_system/water/water_index.html).
- [6] Fyfe, M. C. T.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393.
- [7] Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vögtle, F., Eds.; *Comprehensive supramolecular chemistry*; Pergamon: Oxford: U.K., 1996.
- [8] Lehn, J.-M. *Ang. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.
- [9] Desiraju, G. R. *Comprehensive supramolecular chemistry*. In ; Pergamon: Oxford: U.K., 1996.
- [10] Lehn, J.-M. *Ang. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304.
- [11] Pérez-Casas, S.; Hernández-Trujillo, J.; Costas, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4167.
- [12] Ripmeester, J. A.; Wright, D. A.; Fyfe, C. A.; Boyd, R. K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1978**, *74*, 1164.
- [13] Duncan, W. A.; Swinton, F. L. *J. Chem. Soc. Trans. Farad. Soc.* **1966**, *62*, 1082.
- [14] Kim, K. S.; Tarakeshwar, P.; Lee, J. Y. *Chem. Rev.* **2000**, 4145.
- [15] Tanford, C. *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*; John Wiley & Sons: United States of America, 1980.
- [16] Aoki, K.; Murayama, K.; Nishiyama, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2221.

- [17] Parker, D.; Rosser, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 85.
- [18] Gokel, G. W.; Murillo, O. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 425.
- [19] de Vos, A. M.; Ultsch, M.; Kossiakoff, A. A. *Science* **1992**, *255*, 306.
- [20] Lund-Katz, S.; Phillips, M. C.; V. K. Mishra, J. P. S.; Anantharamaiah, G. M. *Biochemistry* **1995**, *34*, 9219.
- [21] Russell, G. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2977.
- [22] Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 120.
- [23] Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651.
- [24] Dougherty, D. A. *Science* **1996**, *271*, 163.
- [25] Mu, T.-W.; Lester, H. A.; Dougherty, D. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6850.
- [26] Burley, S. K.; Petsko, G. A. *Science* **1985**, *229*, 23.
- [27] Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: Sausalito, CA, 1991.
- [28] Förster, T. *Ang. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 333 y las referencias citadas.
- [29] Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and spectroscopy: and introduction to vibrational and electronic spectroscopy*; Dover C. Publications: United States of America, 1982.
- [30] Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J.-P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43 y las referencias citadas.
- [31] Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J.-P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248 y las referencias citadas.
- [32] Ferguson, J.; Mau, W.-H. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 377.
- [33] (Rupp), H. S. M.; Anderson, C. R. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1094*, 60.
- [34] Focsaneanu, K.-S.; Scaiano, J. C. *Photochem. and Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 817.
- [35] Pączkowski, J.; Neckers, D. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 841.
- [36] Miller, J. H. *Proc. Comb. Inst.* **2004**, *30*, 1381.

- [37] Ma, J. C.; Dougherty, D. A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
- [38] Bader, R. F. W. *Atoms in molecules*; Oxford University Press: New York, 1990.
- [39] Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314.
- [40] Scheiner, S. *Hydrogen bonding: a theoretical perspective*; Oxford University Press: New York, 1997.
- [41] Steiner, T. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48 y las referencias citadas.
- [42] Bader, R. F. W.; Bayles, D.; Heard, G. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10095.
- [43] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular electronic-structure theory*; John Wiley & Sons: England, 2004.
- [44] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure*; Dover C. Publications: United States of America, 1996.
- [45] Roos, B. O.; Widmark, P.-O., Eds.; *European Summerschool in Quantum Chemistry*; Chemical Centre Printshop: Lund, Suecia, 2003.
- [46] Roos, B. O.; Borin, A.; Gagliardi, L. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1469.
- [47] Serrano-Andrés, L.; Merchán, M. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2005**, *729*, 99.
- [48] Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- [49] Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
- [50] Jansen, G.; Hattig, C.; Hess, B. A.; Ángyán, J. G. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 69.
- [51] Kosov, D. S.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7339.
- [52] Popelier, P. L. A.; Joubert, L.; Kosov, D. S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8254.
- [53] Gronert, S. *J. Amer. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10258.
- [54] Carroll, M. T.; Bader, R. F. W. *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 695.
- [55] Carroll, M. T.; Chang, C.; Bader, R. F. W. *Mol. Phys.* **1988**, *63*, 387.
- [56] Koritsanszky, T. S.; Coppens, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583.
- [57] Kurosh, A. G. *Curso de álgebra superior*; Editorial Mir: Moscu, 1977.
- [58] Biegler-Könning, F.; Bader, R. F. W.; Tang, T. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.

- [59] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*; Wiley-VCH: Germany, Segunda edición ed.; 2000.
- [60] Wang, Y.; Werstiuk, N. H. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 379.
- [61] Poston, T.; Stewart, I. *Catastrophe theory and its applications*; Dover Publications Inc.: New York, 1990.
- [62] Cheng, Y.-H.; Liu, L.; Fua, Y.; Chen, R.; Li, X.-S.; Guo, Q.-X. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11215.
- [63] Lee, J. Y.; Lee, S. J.; Choi, H. S.; Cho, S. J.; Kim, K. S.; Ha, T.-K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 67.
- [64] Hobza, P.; Bludský, O.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 335.
- [65] Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Fujii, A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10163.
- [66] Feller, D. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7558 y las referencias citadas.
- [67] Smith, W. B. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 347.
- [68] Frisch, M. J. *et al.* "Gaussian 03, Revision D.01", 2004.
- [69] Biegler-Könning, F.; Schönbohm, J. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1489.
- [70] Stone, A. J.; Dullweber, A.; Hodges, M. P.; Popelier, P. L. A.; Wales, D. J. "Orient: A program for studying interactions between molecules (version 4.5)", 2005.
- [71] Purcell, E. M. *Electricity and Magnetism. Berkeley Physics Course Volume 2*; McGraw-Hill Publishing Company: New York,.
- [72] Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A. *Chemical bonding and molecular geometry: from Lewis to electron densities*; Oxford University Press: New York, 2001.
- [73] Cubero, E.; Orozco, M.; Luque, F. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 315.
- [74] Geerlings, P.; Proft, F. D.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
- [75] Smith, D. R. *Variational Methods in Optimization*; Dover Publications Inc.: Mineola, 1998.
- [76] Goldstein, H. *Classical Mechanics*; Addison-Wesley: New York, 1950.
- [77] Stone, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 233.

- [78] Stone, A. J.; Alderton, M. *Mol. Phys.* **1985**, *56*, 1047.
- [79] Marques, M. A. L.; Gross, E. K. U. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 427.
- [80] Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009.
- [81] Hirata, T.; Ikeda, H.; Saigusa, H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1014.
- [82] Gudipati, M. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9750.
- [83] East, A. L. L.; Lim, E. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8981.
- [84] Scholes, G. D.; Ghiggino, K. P. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4580.
- [85] Sadygov, R. G.; Lim, E. C. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *225*, 441.
- [86] Schutz, M.; Brdarski, S.; Widmark, P. O.; Lindh, R.; Karlstrom, G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4597.
- [87] Markovich, G.; Chesnovsky, O.; Kaldor, U. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6201.
- [88] Roeselová, M.; Jacoby, G.; Kaldor, U.; Jungwirth, P. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 309.
- [89] Roos, B. O.; Andersson, K.; Fülcher, M. P. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 5.
- [90] Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Computational Material Science* **2003**, *28*, 222.
- [91] van Duijneveldt, F. B.; van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M.; van Lenthe, J. H. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873.
- [92] Boys, S. F.; Bernardi, F. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1489.
- [93] Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8821.
- [94] Hobza, P.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. *J. Amer. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3500.
- [95] Tinkham, M. *Group and theory and quantum mechanics*; Dover Publications Inc.: New York, 2003.
- [96] Smirnov, V. P.; Evarestov, R. A.; Tronc, P. *Phys. Solid State* **2003**, *45*, 1440.
- [97] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Prentice Hall: USA, 5th ed.; 1999.
- [98] Cundall, R. B.; Robinson, D. A. *J. Chem. Soc. Far. Trans. 2* **1972**, *68*, 1133.



- [99] Hirayama, F.; Lipski, S. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 1939.
- [100] Amicangelo, J. C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9174.
- [101] Azumi, T.; McGlynn, S. P. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3131.
- [102] Lassetre, E. N.; Skerbele, A.; Dillon, M. A.; Roos, K. J. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 5066.
- [103] Vala, M. T.; Hillier, I. H.; Rice, S. A.; Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 23.
- [104] Azumi, T.; McGlynn, P. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1675.
- [105] Ferguson, J. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 957.
- [106] Gapeev, A.; Dunbar, R. C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4084.
- [107] Shibasaki, K.; Fujii, A.; Mikami, N.; Tsuzuki, S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 753.
- [108] Grover, J. R.; Walters, E. A.; Hui, E. T. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3233.