



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TEÓRICO DEL EFECTO DE LOS GRUPOS FUNCIONALES
PRESENTES EN NAFTALAMIDAS N-SUSTITUIDAS COMO
PROMOTORES DE FOSFORESCENCIA.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

Diego Samuel Jiménez Cisneros



Ciudad Universitaria, CD. MX.

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Castro Martínez Francisco Miguel de Jesús

VOCAL: Profesor: Colmenares Landín Fernando

SECRETARIO: Profesor: Martín del Campo Ramírez Jorge

1er. SUPLENTE: Profesor: Cortés Guzmán Fernando

2° SUPLENTE: Profesor: Ramos Peña Angélica Estrella

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA

CUBÍCULO F-318

FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

SUSTENTANTE (S):



Diego Samuel Jiménez Cisneros

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Fernando Colmenares Landín

Agradecimientos

A mi familia, por su infinito amor y apoyo a lo largo de estos 24 años de vida. No existen las palabras para expresar el profundo compromiso, esfuerzo y dedicación que ustedes me han heredado a través de su tierna sabiduría. Este trabajo es por y para ustedes.

A mi madre, Ixchel Cisneros, por estar siempre y en todo momento. Gracias por dar hasta lo imposible, gracias por resistir en las horas más difíciles, gracias por celebrar los éxitos menos esperados. Gracias por ser siempre auténtica y especial, por enseñarme los valores que me conforman como ser humano. La presente investigación no sería posible sin todo el amor que me has brindado. Gracias.

A mi padre, Cuauhtémoc Jiménez, gracias por ser el soporte que me permitió seguir adelante. Gracias por tus consejos, gracias por tu sacrificio, gracias por ser ejemplo de vida. Llegar a ser una fracción del gran hombre que eres significará el más grande de los honores. Gracias.

A mi hermana, Leilani Jiménez, gracias por ser crecer conmigo, por todas las risas y discusiones, por todos los juegos, por todos los consejos. Ser tu hermano ha sido una responsabilidad que me ha llevado a buscar mejorar cada día, cada instante. Mientras el mundo ardía, siempre has estado ahí. Gracias.

A la familia Rodríguez Cisneros, gracias por acompañarme y ofrecerme su apoyo en distintas manifestaciones a lo largo de los años. Gracias.

A los amigos que he llegado a conocer en el camino y, aun conociéndome, han decidido acompañarme. Gracias a Sandra, Fernando, Emiliano, Karen, Sergio, Nuria, Martín, Jessica, Pryscila y Emmanuel; hemos coincidido en diferentes épocas y, sin embargo, siento que han estado toda mi vida en mi corazón. Gracias.

Particularmente, quiero agradecer a los amigos que me acompañaron durante mi tiempo en la universidad, siendo cómplices de algunas de las aventuras más icónicas ocurridas en los pasillos y salones de la Facultad de Química:

Al Q.A. Axel Márquez, gracias por tu amistad genuina y sincera. Gracias por ser más de lo que se espera en un amigo. El tiempo pasa pero todos los momentos vividos se quedan en la memoria. Gracias.

A la I.Q. Michelle Carsolio, gracias por acompañarme en esta experiencia universitaria. Gracias por estar ahí cuando más lo necesité. Sabes que siempre podrás contar conmigo. Gracias.

Al I.Q. Sebastián Ríos, gracias por todo el trabajo y los logros realizados. Gracias por construir con nuestras diferencias, gracias por acompañarme en los momentos más críticos. Gracias.

Al Q. Nazario Cisneros, gracias por compartir conmigo la carrera de Química. Gracias por ayudar con los ejercicios y con las dudas. Gracias por los momentos en el aula y en el laboratorio. Gracias.

A mi tutor, el Dr. Fernando Colmenares, gracias por el apoyo en la realización del presente trabajo de investigación. Sus propuestas, consejos y experiencias permitieron darle forma a los contenidos que a continuación presentados. Sin su ayuda, esta tesis nunca habría podido realizarse. Gracias.

Al Dr. Alejandro Avilés, gracias por ser una brújula durante los últimos meses. Este trabajo se ve nutrido por muchos de sus comentarios. Gracias.

A mis sinodales, el Dr. Francisco Castro y el Dr. Jorge Martín del Campo, gracias por las observaciones que permitieron enriquecer la tesis aquí presentada.

A todos los docentes con los que coincidí en los distintos grados académicos, gracias por participar en mi formación.

Agradezco el apoyo otorgado mediante el proyecto DGAPA-PAPIIT IN-223220 y a DGCTIC-UNAM por el acceso al uso de recursos de cómputo mediante el proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-066.

Finalmente, quiero agradecer a la **Universidad Nacional Autónoma de México**, ya que me ha permitido expandir mis horizontes académicos, sociales, económicos y políticos.

Gracias.

Gracias.

Gracias.

Por mi raza hablará el espíritu.

Índice

Agradecimientos	3a
1. Introducción	2
1.1 Antecedentes	2
1.2 Objetivos	7
2. Marco teórico	11
2.1 Conceptos básicos de fosforescencia	11
2.1.1 Interacción luz materia	11
2.1.2 Fotoluminiscencia	12
2.1.3 Interacción entre estados de diferente multiplicidad de espín	17
2.2 Fundamentos teóricos	20
2.2.1 Ecuación de Schrödinger	20
2.2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer.....	24
2.2.3 Momento angular de espín y Determinantes de Slater	27
2.2.4 Método variacional	30
2.2.5 Teoría de perturbaciones	34
2.2.6 Aproximación de Hartree-Fock	41
2.2.7 Métodos configuracionales CASSCF y CASPT2.....	44
3. Metodología	49
4. Resultados	52
4.1 Optimización de geometría y evaluación de la energía de las moléculas naftalamidas N-sustituidas	52
4.2 Cálculo de la energía para las asíntotas singulete y triplete de las especies radicales formadas a partir de las naftalamidas N-sustituidas. ..	55
4.3 Curva de recombinación triplete para los fragmentos radicales NNI (\uparrow) + OCH₃ (\uparrow)	59
5. Conclusiones	63
6. Bibliografía	65

1. Introducción

1.1 Antecedentes

La fosforescencia molecular es un fenómeno que últimamente ha recibido gran atención por parte de diferentes grupos de investigación debido a su potencial aplicación en múltiples sistemas de interés general.¹ La comprensión de este fenómeno es crucial para distintas ramas del conocimiento como son el procesamiento de información, la imagenología biológica, la investigación médica y los diodos emisores de luz (LEDS)², entre otros.

En muchos sistemas moleculares de interés fotoquímico, la propiedad de fosforescencia se explica en términos de una transición singulete-triplete a nivel de estados excitados. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la interacción entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín está determinada por la magnitud del acoplamiento espín órbita, el cual es mayor en sistemas en los que participan átomos masivos. Por tanto, la presencia de actividad fosforescente es común en moléculas organometálicas o con presencia de átomos pesados, producto de un mayor acoplamiento espín-orbita. Algunas de las desventajas de usar estos compuestos como entes fosforescentes son su baja estabilidad, alta toxicidad y alto coste. Dicha situación ha generado severas dificultades cuando se

¹ He et al., *White light emission from a single...*, p. 2.

² Zhao et al, *Rational molecular design for achieving...*, p. 592.

pretende aprovechar este tipo de tecnologías, por lo que la búsqueda de alternativas se vuelve imperante. Recientemente se han realizado experimentos en donde se ha podido sintetizar moléculas orgánicas “ligeras” (que no contienen átomos pesados) con la propiedad de fosforescencia.

En 2016, Chen y sus colaboradores³ consiguieron sintetizar moléculas con actividad fosforescente que no incluyen átomos pesados. Específicamente, se realizaron diversos experimentos con moléculas de tipo Naftalamidas N-sustituidas. Los grupos sustituyentes juegan un papel decisivo en lo que respecta a la actividad luminiscente. Para efectos de la presente investigación, nos centraremos en el efecto que tiene la presencia de un grupo donador $-OCH_3$ en la siguiente estructura:

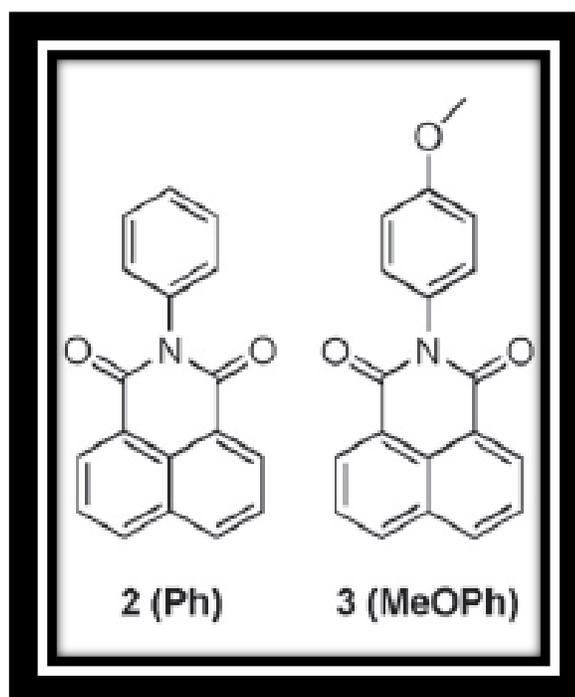


Figura 1. Naftalamidas N-sustituidas sintetizadas por Chen et al.⁴ La única diferencia entre ambas moléculas es la presencia de un sustituyente metoxilo.

³ Cfr. Chen et al., *Vesatile Room-Temperature-Phosphorescent Materials...*

⁴ Extraído de Chen et al., *Vesatile Room-Temperature-Phosphorescent Materials...*, p. 9873.

Los resultados permitieron establecer que la presencia de un sustituyente donador de electrones favorece una disminución en la diferencia energética presente en los estados singulete-triplete (ΔE_{ST}) participantes en el proceso. La fosforescencia es un fenómeno con una relación inversamente proporcional al ΔE_{ST} , por lo que su disminución pudo ser observable y cuantificable. En este sentido, la presencia del grupo metoxilo hizo que la molécula presentara fosforescencia un tiempo 9 veces mayor.⁵

En contraste, la molécula sin el sustituyente solo presentó actividad fluorescente.

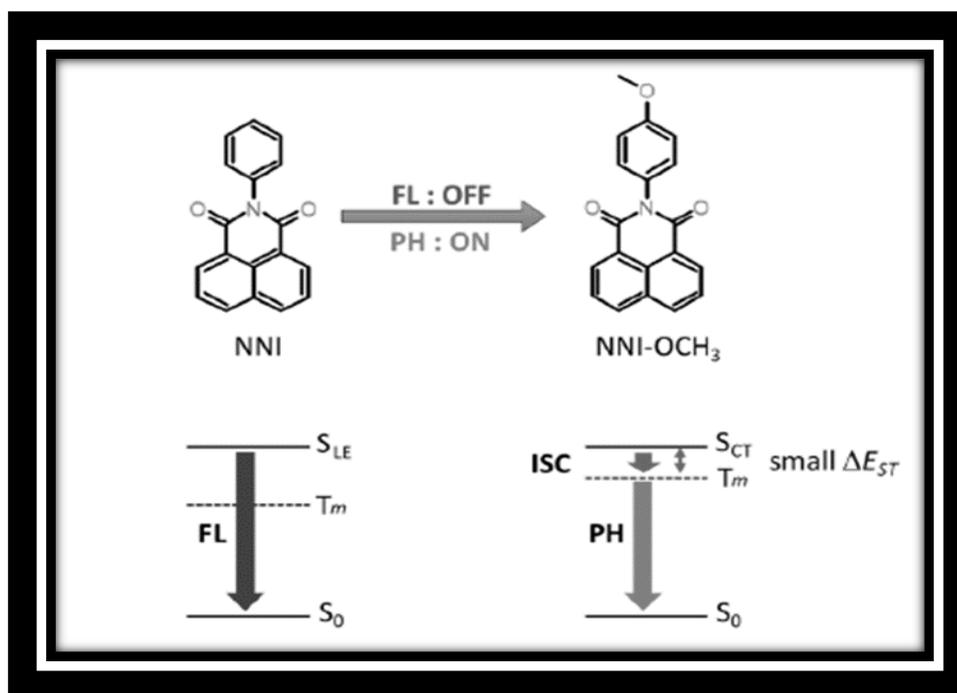


Figura 2. Diagrama de Jablonski⁶ que esquematiza la propuesta de Chen et al. La presencia de un grupo electrodonador promueve la aparición de fosforescencia al disminuir la ΔE_{ST}

⁵ Idem.

⁶ Extraído de Liu et al., *Promoting intersystem crossing...*, p. 1389.

Esto, sumado a las observaciones hechas respecto a otras moléculas sintetizadas durante el experimento, permitió sugerir la importancia de los efectos de transferencia de carga en las moléculas con actividad lumínica.

En un estudio teórico reciente, Liu y sus colaboradores⁷ han intentado explicar la aparición de esta propiedad en términos de la interacción entre estados singulete-triplete excitados. Para esto, han seleccionado un conjunto de cuatro moléculas naftalamidas N-sustituidas con distintos grupos sustituyentes. Específicamente, se seleccionaron dos grupos electrodonadores (-OCH₃ y -OH) y dos grupos electroattractores (-F y -COOH) para realizar un estudio a nivel de teoría DFT.

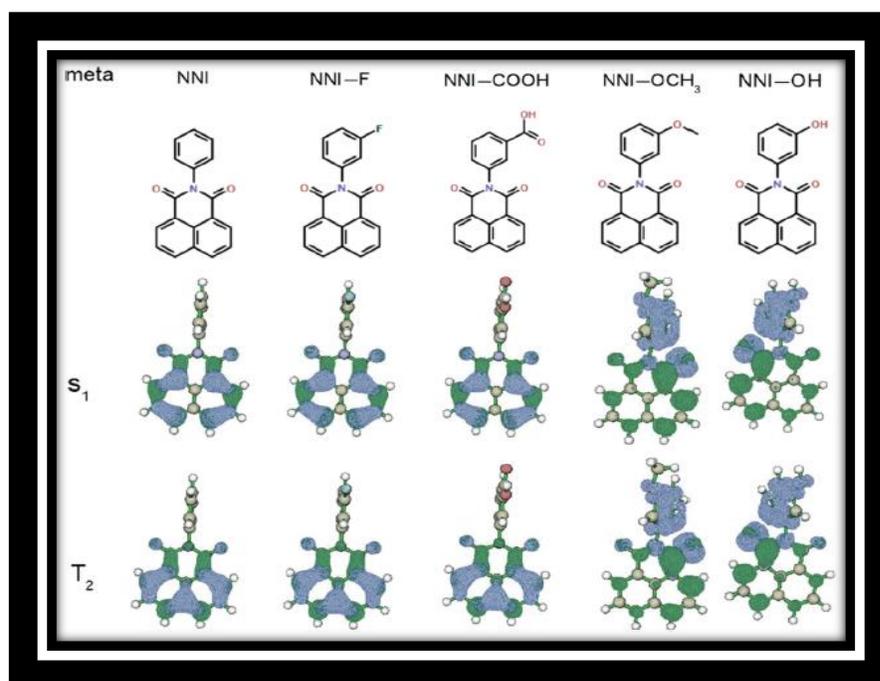


Figura 3. Moléculas estudiadas por Liu et al. con su distribución de hueco de electrón incluida.

⁷ Cfr. Liu et al., *Promoting intersystem crossing ...*

El análisis de los resultados reveló que los grupos electrodonadores favorecen la fosforescencia. Esto no sucedió con los grupos electroattractores, cuyos sustituyentes no modificaron las propiedades luminiscentes de la molécula.

Para explicar el fenómeno, los investigadores propusieron un cruce intersistema como mecanismo mediante el que se lleva a cabo la interacción entre los estados de diferente multiplicidad. Esta aseveración es discutible, puesto que el acoplamiento espín-órbita observado en este tipo de sistemas es mucho menor (1 a 50 cm^{-1}) que los que se encuentran en sistemas con átomos pesados (el cual ronda arriba de los 500 cm^{-1}).⁸

Así, la principal desventaja del enfoque propuesto por estos autores radica en el hecho de que las interacciones espín-órbita que podrían favorecer la interacción entre estados de diferente multiplicidad de espín no son significativas en sistemas constituidos por elementos representativos relativamente ligeros, como son las naftalamidas N-sustituidas, por lo que sería poco probable la conversión entre los estados singulete y triplete que permite la manifestación de la fosforescencia.

⁸ El-Sayed, *Spin-Orbit Coupling and the radiationless process...*, p. 2837.

1.2 Objetivos

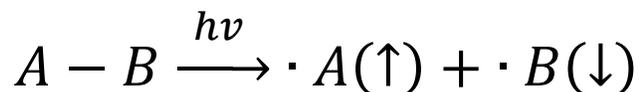
En el presente trabajo se busca presentar una alternativa acorde con la naturaleza de los reactivos mencionados anteriormente.

La hipótesis de trabajo que se consideró en esta tesis es la siguiente:

“Los procesos fotoquímicos ocurridos en moléculas naftalamidas de tipo Naftalamidas N-sustituidas pueden ser descritos por medio de dos reacciones secuenciales de radicales”

El proceso global se compondría de dos reacciones consecutivas, en las cuales se lleva a cabo una ruptura y posterior recombinación de la estructura, teniendo como intermediaria la formación de radicales libres; esto favoreciendo el cambio de multiplicidad de espín:

1. Ruptura



2. Recombinación



ó



en donde la diferencia entre las dos estructuras $A' - B'$ radica en su multiplicidad de espín, la cual no es la misma.

Energéticamente, es posible esquematizar la reacción propuesta de la siguiente forma:

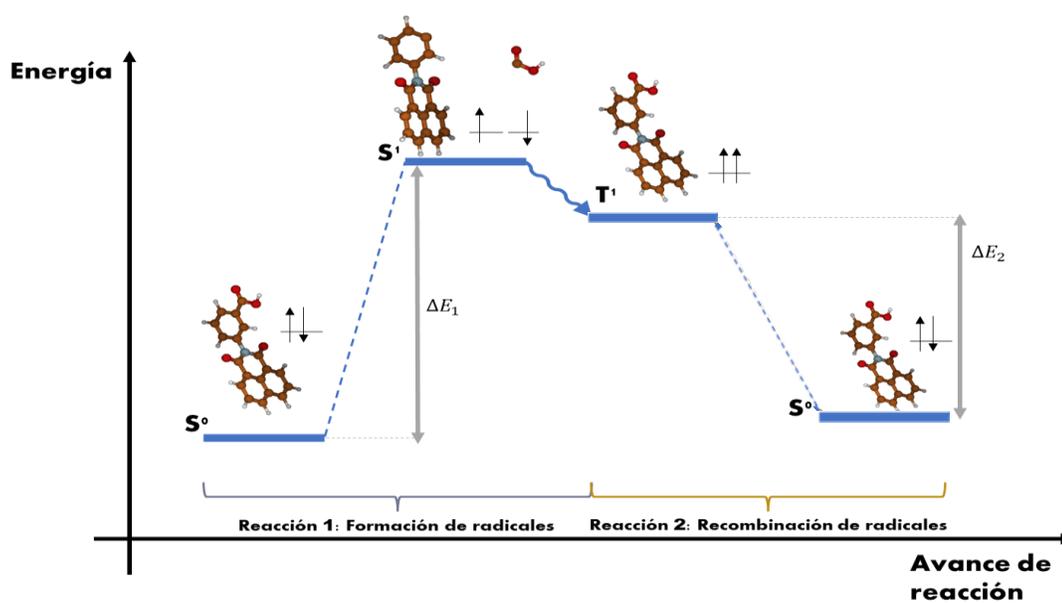


Figura 4. Modelo propuesto en esta investigación.

es decir, en la primera reacción, se lleva a cabo la formación de radicales después de una excitación vía radiación ultravioleta. Durante la segunda reacción, se efectuaría una recombinación que permitiría el cambio en el momento angular de espín asociado a las observaciones experimentales reportadas.

Para confirmar esto, se propone llevar a cabo un estudio teórico a nivel de teoría CASPT-2 del proceso de excitación para las moléculas naftalamidas N-sustituidas con los grupos funcionales electroattractores -F y -COOH, así como con los grupos electrodonadores -OH y -OCH₃, con la finalidad de analizar comparativamente la viabilidad de utilizar un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales que permitan explicar el cambio de multiplicidad singulete-triplete vinculado a la fosforescencia que exhiben estas especies cuando están sustituidas por grupos electrodonadores⁹.

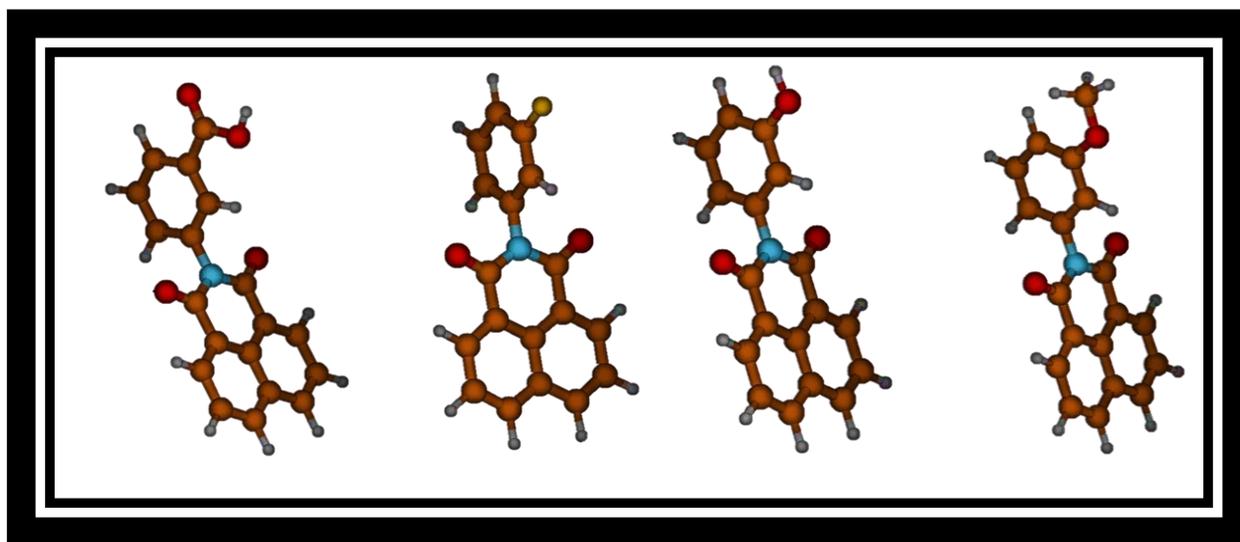


Figura 5. Estructuras de las moléculas estudiadas en la investigación. Notar los sustituyentes electroattractores -COOH y -F, además de los electrodonadores -OH y -OCH₃

⁹ Chen, et. al, Op. Cit.,

Se espera obtener resultados consistentes con los que se han discutido en las investigaciones previamente mencionadas. Específicamente, es deseable que los valores calculados para las asíntotas singulete y triplete se vean modificados en función del sustituyente asignado. La expectativa es que los resultados obtenidos presenten la siguiente tendencia:

- *Electrodonadores: Valores de fragmentos radicales energéticamente asequibles.*
- *Electroattractores: Valores energéticamente altos para las especies radicales.*

la obtención de estos resultados estaría acorde con la propuesta de Chen¹⁰, Liu¹¹ y sus colaboradores.

Previamente, el esquema de dos reacciones secuenciales vía radicales libres ya ha sido utilizado con éxito para describir los cambios de multiplicidad de espín entre los reactivos y productos presentes en diversas reacciones química de interés, sin considerar interacciones entre estados de diferente multiplicidad de espín ^{12 - 14}

¹⁰ Cfr. Chen et al., *Vesatile Room-Temperature-Phosphorescent Materials...*

¹¹ Cfr. Liu et al., *Promoting intersystem crossing ...*

¹² Cfr. Aviles et al., *Explaining the singlet complexes detected for the reaction...*

¹³ G. Castro et al., *Using a non-spin flip model to rationalize the irregular patterns...*, pp. 25115-25121.

¹⁴ Velasquez et al., *Applying a Nonspin-Flip Reaction Scheme to Explain for the Doublet Sulfide Oxides...*

2. Marco teórico

2.1 Conceptos básicos de fosforescencia

2.1.1 Interacción luz materia

Una de las relaciones más importantes en los mecanismos con los que opera la naturaleza es aquella que concierne la interacción entre la luz y la materia. Es posible afirmar que una abrumadora mayoría de los procesos biológicos en este planeta están condicionados por dicha interacción. A través de la historia, el ser humano se ha visto influido por esta notable dependencia, como lo pueden reflejar las múltiples cosmogonías que ha constituido. Figuras como Helios, Tonatiuh, Kinich Ahau, etc. han sido representaciones religiosas que ejemplifican la importancia de la luz en la constitución de las culturas alrededor del mundo. Dentro de la modernidad, la figura lumínica ha entregado la refulgencia necesaria para el desarrollo de las revoluciones científicas. Ya sea la *Optica* de Euclides, el modelo corpuscular de Descartes, Gassendi y Newton, la teoría ondulatoria de Hooke, Huygens y Young, la propuesta electromagnética de Faraday y Maxwell o la revolución cuántica del siglo XX, es posible rastrear la historia del progreso tecnocientífico del ser humano en función de nuestra comprensión del fenómeno lumínico.

Dentro del campo de la química, la relación luz-materia es elemental como herramienta de caracterización de sustancia¹⁵. La espectroscopia ha sabido

¹⁵ Rohatgi-Mukherjee, *Fundamentals of photochemistry*, pp. 2-3.

aprovechar el resultado de las interacciones lumínicas para describir adecuadamente los sistemas moleculares que constituyen a la materia. Pero no solo dentro de la espectroscopia descansa el aprovechamiento de la luz, pues existen reacciones químicas que se ven favorecidas ante la presencia de radiación electromagnética. La fotoquímica es el estudio de los efectos químicos ante la presencia de luz en el sistema¹⁶.

2.1.2 Fotoluminiscencia

Dentro del campo de estudio de la fotoquímica existe un tipo de reacción particularmente interesante: aquellas que no solo absorben radiación, sino que la emiten.

Cuando las moléculas absorben un fotón irradiado, se lleva a cabo una promoción de ésta, desde el estado energético fundamental a un estado excitado. Al no estar en un estado mínimo energético, la molécula debe seguir recibiendo energía para permanecer en dicho estado excitado, de lo contrario tendrá que regresar a su estado anterior¹⁷. Durante esta última transición, la molécula debe de liberar la energía en forma de fotón absorbida inicialmente. Esta emisión por parte de la molécula involucrada se conoce como fotoluminiscencia¹⁸.

¹⁶ *Ibíd.*, p. 6.

¹⁷ Para efectos de la presente investigación, se asumirá a la reacción química como aquel proceso termodinámico cuya única característica fundamental será la ruptura y formación de enlaces. Esto es importante pues, como se verá a continuación, la reacción no da como resultado otra sustancia distinta. Puede darse el caso de que solo exista una primer ruptura y posterior reintegración del enlace.

¹⁸ *Ibíd.* p. 10.

Las transiciones de los distintos niveles energéticos que la molécula atraviesa dentro de este proceso pueden ser de dos tipos:

- Transiciones radiativas¹⁹: Transiciones entre dos estados moleculares con distinto nivel energético, absorbiendo y liberando energía en forma de fotones durante el proceso. Estas son las que se han mencionado anteriormente y pueden ser reconocidas empíricamente.
- Transiciones no radiativas²⁰: Transiciones entre dos estados moleculares con distinto nivel energético que no absorben ni liberan energía en forma de fotones durante el proceso.

En gases monoatómicos, es común que la única vía para que este proceso se lleve a cabo es a través de una transición reversa. Sin embargo, en sistemas condensados, pueden existir otros mecanismos en los cuales se lleve a cabo la emisión de luz²¹.

La absorción inicial en este tipo de procesos puede representarse de la siguiente forma:



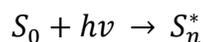
En donde la molécula A experimenta una interacción con luz irradiada, usualmente aquella dentro de las frecuencias ultravioletas, dando como resultado una molécula electrónicamente excitada a través de una transición radiativa. En este tipo de reacciones se presta importante atención a los efectos que éstas

¹⁹ Valeur, *Molecular fluorescence*, p. 23.

²⁰ Rohatgi-Mukherjee, *Op. Cit.*, p. 128.

²¹ *Ibíd.*, p. 127.

tienen en la configuración del momento angular de espín²². En el caso de moléculas que presentan un momento angular de espín singulete, la reacción puede escribirse de la siguiente manera:



En donde S_0 representa a la molécula singulete en su estado basal, a la vez que S_n^* representa a la molécula excitada en su estado energético “ n ”. La mayoría de los fenómenos fotolumínicos que se presentan en la naturaleza no presentan un cambio en la multiplicidad de espín al momento de absorber radiación²³. No es hasta la emisión de ésta donde podemos observar distintos comportamientos que permiten categorizar el fenómeno en tres principales grupos:

- Radiación resonante²⁴: En esta forma de luminiscencia, existe una absorción y emisión simultánea de la energía en forma de fotones, por lo que no existe transiciones energéticas ni cambios constitutivos dentro de la molécula interactuante.
- Fluorescencia²⁵: A diferencia de la radiación resonante, en la fluorescencia se presenta una transición radiativa en donde se absorbe un fotón que excita al átomo o molécula, pasando de un estado singulete a un estado

²² Castellan, *Fisicoquímica*, p. 941.

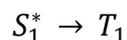
²³ Ídem.

²⁴ Raja, et. al., *Photoluminescence, Phosphorescence and Fluorescence Spectroscopy*, disponible en: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/04%3A_Chemical_Speciation/4.05%3A_Photoluminescence_Phosphorescence_and_Fluorescence_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/4.05%3A_Photoluminescence_Phosphorescence_and_Fluorescence_Spectroscopy)

²⁵ Ídem.

singulete excitado. El electrón del estado excitado conserva el mismo espín, por lo que el retorno al estado basal es permitido y favorece las condiciones para la emisión inmediata del fotón. Esto conduce a que los procesos de emisión y absorción sean percibidos de manera simultánea a nivel macroscópico.

- Fosforescencia²⁶: La relación entre fluorescencia y fosforescencia es bastante cercana, pues comparten el mismo mecanismo de absorción. La principal diferencia entre estos fenómenos radica en la emisión fotónica en la transición del estado excitado a su nivel fundamental. Esta transición radiativa se lleva a cabo entre dos estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín. Después del estado singulete excitado que se alcanza en la absorción fotónica, ocurre una transición no radiativa que produce un cambio en la multiplicidad de espín del electrón interactuante:



En donde S_1^* representa el estado singulete excitado y T_1 el estado triplete.

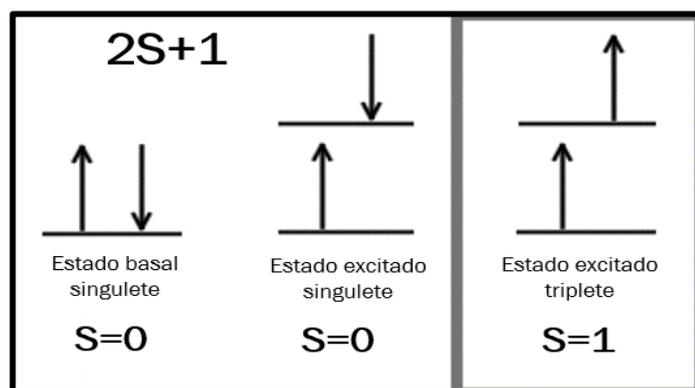


Figura 6. Cambio en la multiplicidad de espín durante el proceso de fosforescencia

²⁶ Ídem.

Normalmente, este estado T_1 es energéticamente más asequible a su predecesor singlete. Sin embargo, el cambio de multiplicidad de espín del electrón provoca que existan transiciones prohibidas al estado basal, lo que favorece una emisión de fotones mucho más lentas (10^3 a 100 s^{-1})²⁷.

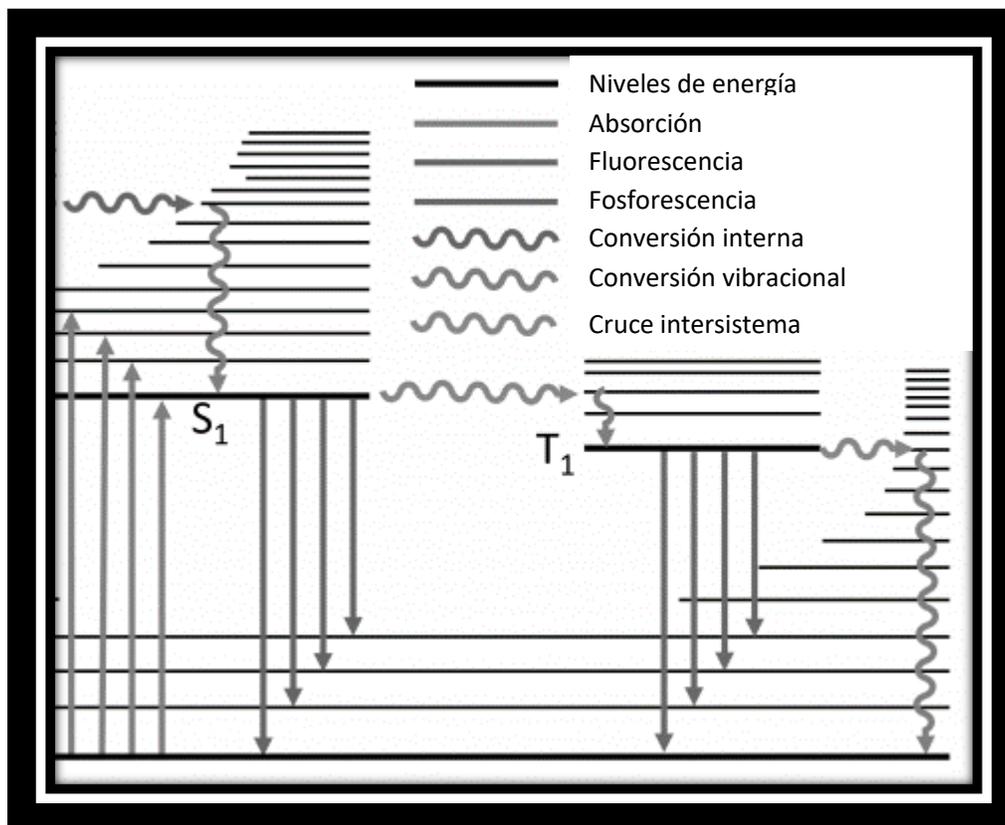
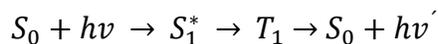


Figura 7. Diagrama de Jablonski²⁸ que esquematiza el proceso de fluorescencia y fosforescencia, así como algunos ejemplos de transiciones no radiativas. Las flechas rectas representan transiciones radiativas, mientras que las ondulantes son tipos de transición no radiativa.

²⁷ Fleming, *Fluorescence Theory*, p. 647.

²⁸ Esquema extraído de <https://www.edinst.com/blog/jablonski-diagram/>

El proceso completo de fosforescencia en una partícula donde ocurre una excitación al primer nivel energético puede ser representado de la siguiente forma:



En donde se puede describir una trayectoria del estado singulete basal S_0 al estado singulete excitado S_1^* debido a la absorción de un fotón a una frecuencia determinada, seguido de una transición no radiativa en la cual se lleva a cabo un cambio en la multiplicidad de espín del electrón participante a estado triplete T_1 , para finalmente regresar al estado basal original S_0 , mediante la emisión de radiación electromagnética.

La energía liberada en forma de fotón por parte de la molécula interactuante puede describirse a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

En donde E_2 representa la energía del estado excitado y E_1 la energía del estado fundamental. La diferencia entre estas dos energías (ΔE) da como resultado la energía del fotón que es emitido en forma de luz.

2.1.3 Interacción entre estados de diferente multiplicidad de espín

Como se ha mencionado anteriormente, el caso de la fosforescencia es especialmente particular debido a la presencia de transiciones no radiativas que

conlleven un cambio de multiplicidad de espín singulete-triplete²⁹. Dichas transiciones son prohibidas dentro de la teoría cuántica no relativista. Esta conversión se lleva a cabo a partir de un mecanismo conocido como cruce intersistema (ISC, por sus siglas en inglés).

El ISC es dependiente de la presencia o ausencia de acoplamiento espín-órbita en los átomos y moléculas. El acoplamiento espín-órbita es un tipo de interacción que se lleva a cabo entre el espín del electrón interactuante y su movimiento orbital alrededor del núcleo. Cuando el electrón se mueve en el campo eléctrico finito del núcleo, la interacción resultante produce un cambio en los niveles energéticos de la molécula, favoreciendo la posibilidad de que exista la transición de singulete a triplete. El acoplamiento espín-orbita puede tener efectos decisivos en diferentes sistemas atómicos o moleculares. Estos efectos pueden observarse en propiedades termodinámicas del sistema, además de la energía y geometría del estado atómico en su estado fundamental.

En la mayoría de los casos estudiados a nivel cuántico, el acoplamiento espín-orbita presenta valores equivalentes a la carga nuclear elevada a su cuarta potencia. Esto hace que el fenómeno sea dependiente de las capas de valencia que presenta el elemento en cuestión³⁰. Dicho de otra manera, este tipo de interacciones es mucho más común en átomos pesados, por lo que el ISC es una característica común de moléculas que contienen elementos inorgánicos y/o halógenos con número atómico alto³¹. Esto es relevante para la presente

²⁹ Fleming, Op. cit., p. 648.

³⁰ Carretero et al., *A Review of Heavy-Atom-Induced Room-Temperature Phosphorescence...*, p. 4.

³¹ Rohatgi-Mukherjee, Op. Cit., p. 145.

investigación, pues la existencia de moléculas ligeras que presentan fosforescencia significa un completo desafío a la explicación mecano-cuántica del fenómeno.

2.2 Fundamentos teóricos

2.2.1 Ecuación de Schrödinger

Dentro de los estudios físicos del movimiento, existe una clara distinción entre la mecánica clásica y la mecánica cuántica. En la primera de ellas, es posible describir la dinámica de los sistemas a partir de las leyes propuestas por Isaac Newton. En contraste, los sistemas microscópicos no siguen este modelo físico; en éstos, se aplica el modelo desarrollado por el físico Erwin Schrödinger. La ecuación propuesta por el matemático austriaco es la base de la mecánica cuántica y su aplicación es esencial para resolver sistemas cuánticos.

Para la construcción del modelo matemático, se establece un primer postulado:

El estado de un sistema está descrito por una función Ψ de las coordenadas y del tiempo. Esta función, llamada función de onda o función de estado, contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Postulamos además que la función Ψ es monoevaluada, continua y cuadráticamente integrable. Para los estados del continuo, se omite el requerimiento de integrabilidad cuadrática.³²

³² Levine, Química Cuántica, p. 186.

Dicha función se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger; por ejemplo, para los sistemas que contienen una partícula que se mueve en una dimensión, la ecuación se escribe de la siguiente forma:

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t)$$

en donde m es la masa de la partícula, $V(x, t)$ es la función asociada a la energía potencial. Por otra parte, la constante Planck reducida, \hbar , es igual a:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Esta ecuación contiene los elementos ondulatorios y corpusculares que se presentan en los fenómenos mecano-cuánticos³³.

Cuando se analiza el caso en donde la energía potencial de una partícula solo depende del espacio, podemos reescribir la expresión como:

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x)$$

Es posible escribir la solución a la ecuación como el producto de una función tiempo por una función espacial³⁴:

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)$$

³³ Cruz-Garriz, *Estructura Atómica*, p. 380.

³⁴ *Ibid.*, p. 13.

A través de la solución de ecuaciones diferenciales, específicamente el método de separación de variables, podemos resolver ambas partes dando estas ecuaciones:

$$f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

A esta ecuación se le conoce como *Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*, en donde E es una constante con unidades de energía. La constante E representa a la energía total del sistema.³⁵

Otra forma en que se puede encontrar esta ecuación es en término de sus operadores. De acuerdo al segundo postulado de la mecánica cuántica³⁶, a todo observable en la mecánica clásica le corresponde un operador lineal en la mecánica cuántica. En términos de los operadores, la función de onda se puede escribir de esta forma:

$$\hat{H}(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

donde \hat{H} representa al operador Hamiltoniano. Este es un operador lineal que representa al observable concorde a la energía total del sistema. El hamiltoniano contendrá los componentes de ambas energías cinéticas y potenciales³⁷.

³⁵ Ibid., p. 13.

³⁶ McQuarrie, *Quantum Mechanics*. 147.

³⁷ Cruz-Garriz, Óp. Cit., p. 385

De acuerdo con la mecánica cuántica, cuando el observable A está asociado a un operador que conmuta con el operador hamiltoniano, será posible conocer el eigenvalor, o valor propio, a predicho por la propiedad A mediante la ecuación³⁸

$$\hat{A}\Psi_a = a\Psi_a$$

Si el operador \hat{A} no conmuta con \hat{H} , entonces sólo se podrá conocer el valor promedio de la propiedad A , $\langle a \rangle$, mediante la ecuación

$$\langle a \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau}$$

Por otra parte, la función de onda $\Psi(x)$ no tiene un significado físico por sí sola. De acuerdo con el postulado de Born, no es hasta que se calcula el cuadrado del valor de la función cuando obtenemos la densidad de probabilidad $|\Psi|^2$. Esta cantidad representa la función de densidad de probabilidad para encontrar al electrón en una cierta región del espacio³⁹.

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$$

Para los sistemas en donde el operador energía potencial no depende del tiempo, la densidad de probabilidad es de la forma $|\psi|^2$. Este tipo de estados son conocidos como *estados estacionarios*⁴⁰. Esto conduce a que exista una condición de normalización que se escribe como:

³⁸ Ibid., p. 149.

³⁹ Levine, Op. Cit., p. 13.

⁴⁰ Ídem.

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$$

Cuando la función de onda satisface esta condición, se dice que ψ está normalizada⁴¹. Dicho de otra forma, la probabilidad de que se encuentre la partícula en el espacio determinado por la integral es igual a 1, siendo este valor la certeza absoluta de la posición de la partícula.

2.2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Hasta ahora, la solución a la función de onda ha sido discutida en términos monoeléctricos. Sin embargo, los sistemas de interés químico difícilmente se limitarán a dicha condición, siendo parte de sistemas que incluyen múltiples electrones interactuantes entre sí. En estos casos, el desarrollo matemático se multiplica, haciendo que la solución sea considerablemente difícil⁴².

Por ejemplo, para una molécula diatómica, el operador hamiltoniano asociado es el siguiente:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha} \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

en donde las variables i y j representan a los electrones y α y β representan a los núcleos participantes en el sistema. El operador hamiltoniano resultante agrupa a los operadores energía cinética y energía potencial de las interacciones que los

⁴¹ Ídem.

⁴² Cruz-Garriz, Óp. Cit., p. 588.

núcleos y electrones sostienen entre ellos y con sus homólogos, además de un quinto término asociado a las interacciones entre los electrones⁴³.

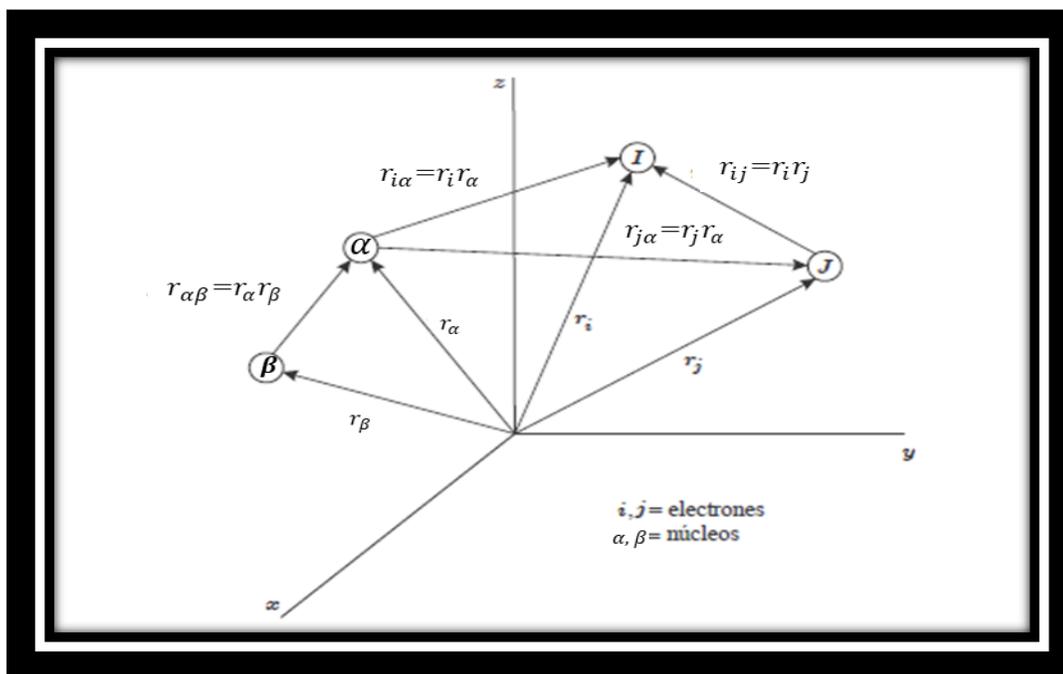


Figura 8. Esquematación de las coordenadas espaciales de un sistema diatómico⁴⁴.

Para este tipo de sistemas se han desarrollado diversas aproximaciones útiles que se acercan a la resolución de la función de onda, como la *Aproximación de Born-Oppenheimer*. Esta aproximación asume que el movimiento de los núcleos atómicos es tan lento cuando se le compara al movimiento electrónico del sistema. Esto permite que los núcleos puedan plantearse como cargas puntuales que no se mueven con respecto a los electrones, lo que permite simplificar la función de onda.

⁴³ Levine, Óp. Cit., p. 359.

⁴⁴ Extraído de Szabo, Óp. Cit., p. 41.

El hamiltoniano resultante se conoce como Hamiltoniano electrónico⁴⁵:

$$\hat{H}_{\text{elec.}}(n) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{kZe^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{ke^2}{r_{ij}}$$

Esta ecuación puede ser formulada a través de la suma de hamiltonianos hidrogenoides sumados al término que relaciona la interacción entre los electrones⁴⁶. Para un sistema de dos electrones:

$$\hat{H}_{\text{elec.}}(n) = \hat{h}_i + \hat{h}_j + \frac{ke^2}{r_{ij}}$$

Si no se considera el término de interacción entre los electrones, el hamiltoniano aproximado tendrá funciones propias asociadas que se pueden expresar como el producto de dos funciones monoeléctricas:

$$\Psi^{\text{aprox.}} = \Psi_i(x_i)\Psi_j(x_j)$$

La aproximación resultante no es más que la suma de las energías de los átomos de hidrogeno que han resultado de la separación de los sistemas diatómicos⁴⁷. Dicho de otra forma, la energía del sistema se puede representar como

$$E^{\text{aprox}} = E_1 + E_2$$

Esta aproximación puede aprovecharse para cualquier sistema de N electrones, por lo que es de suma importancia para la resolución de problemas de aplicación en sistemas atómicos y moleculares.

⁴⁵ Levine, Op. Cit., p. 360.

⁴⁶ Cruz-Garriz, Óp. Cit., p. 594.

⁴⁷ Ibid, p. 591.

2.2.3 Momento angular de espín y Determinantes de Slater

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no contienen información con respecto al espín de la partícula.⁴⁸ Por lo tanto, es imperante que éste sea estudiado de forma adicional en los distintos estados que describen el sistema microscópico.

A partir de las propiedades que presentaba el momento angular orbital, Pauli propuso la existencia de dos números cuánticos asociados al momento angular de espín:

$$S = \sqrt{s(s + 1)}$$

donde s es el número cuántico de espín y toma valores de tipo n y $\frac{n}{2}$. En la naturaleza, es posible clasificar a las partículas en función de su momento angular de espín; este puede ser de un valor entero o semientero. Para el caso de los electrones, éstos entran dentro de la segunda clasificación⁴⁹. Su valor puede ser $s = \frac{1}{2}$ o $s = -\frac{1}{2}$.

Al valor $2s + 1$ se le conoce como multiplicidad de espín. Cada valor determina un estado de espín específico:

⁴⁸ Cruz-Garriz, Óp. Cit., p. 551.

⁴⁹ Ibid. p. 552.

Número cuántico total de espín (s)	Valor propio de $S^2 [S(S + 1)]$	Multiplicidad de espín ($2s + 1$)	Término asociado
0	0	1	Singulete
$1/2$	$3/4$	2	Doblete
1	2	3	Triplete
$3/2$	$15/4$	4	Cuadruplete
2	6	5	Quintuplete

Una de las propiedades de las partículas con espín semientero es que requieren que sus funciones de onda asociadas sean antisimétricas⁵⁰. Esto quiere decir que cumplen con la siguiente expresión:

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, \dots, q_n)$$

este principio también es conocido como *Principio de Pauli*. Este principio establece que “la función de onda de un sistema de electrones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de cualesquiera dos electrones.”⁵¹

La propiedad de antisimetría lleva a una conclusión necesaria. Como los electrones q_1 y q_2 idénticos, se obtiene lo siguiente:

$$\psi(q_1, q_1, \dots, q_n) = -\psi(q_1, q_1, \dots, q_n)$$

⁵⁰ Levine, Op. Cit., p. 282.

⁵¹ Idem.

$$2\psi = 0$$

$$\psi(q_1, q_1, \dots, q_n) = 0$$

La anterior resolución nos permite afirmar que dos electrones con mismo valor de espín no pueden encontrarse en el mismo punto del espacio⁵². Una ampliación de lo anterior permite establecer el Principio de exclusión de Pauli, que establece la imposibilidad de que haya dos o más electrones con los mismos valores para los números cuánticos n , l , m y s .

Una función de onda que satisface la condición de antisimetría puede escribirse como un determinante de Slater. Desarrollado en 1929 por el físico del mismo apellido⁵³, dicho determinante es útil para la descripción de los estados electrónicos de átomos y moléculas polielectrónicas. Para un sistema de N electrones, el determinante adquiere la siguiente forma:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}$$

en donde N es el número de electrones y $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ es el factor de normalización. Dentro del determinante, los valores de una columna representan al mismo espín-orbital y los valores de las filas representan, cada una, al mismo electrón⁵⁴. Al tener el determinante de Slater esta configuración se asegura que, si dos electrones ocupan el mismo espín orbital (haciendo que el determinante posea dos

⁵² Ibid, p. 283.

⁵³ Cfr. Slater, *The theory of Complex Spectra*.

⁵⁴ Szabo, *Modern Quantum Chemistry*, p. 50.

columnas iguales), el determinante valdrá $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$ ⁵⁵. Por otra parte, el intercambiar dos columnas dentro del determinante provocará un cambio de signo⁵⁶. Estas dos características satisfacen el Principio de exclusión de Pauli⁵⁷.

2.2.4 Método variacional

Dentro del corpus metodológico para el tratamiento de sistemas poliatómicos se encuentra el método variacional. Éste es útil para la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en moléculas y átomos con múltiples partículas interactuantes entre sí. Básicamente, el método variacional presenta una aproximación al valor del estado mínimo de energía del sistema a partir de “probar” funciones de onda aproximadas y escoger la más conveniente en función de valor energético⁵⁸.

El estado basal de un sistema descrito por el hamiltoniano \hat{H} tiene una energía E_0 . Si ϕ (conocida como función variacional de prueba) es una función que depende de las coordenadas del sistema y es continua, monoevaluada y cuadráticamente integrable, se puede establecer un teorema que nos permite localizar un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0$$

⁵⁵ Ídem.

⁵⁶ Ídem.

⁵⁷ Ídem.

⁵⁸ Ibid., p. 595.

en el supuesto de que la función ϕ no se halle normalizada, se tendrá que agregar una constante de normalización N .

$$|N|^2 \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0$$

Con el término $N\phi$ y usando el principio variacional se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0$$

$$E_1 \geq E_0$$

A esta función se le conoce como integral variacional.

El procedimiento para obtener cada vez mejores valores para la energía consiste en usar distintas funciones variacionales de prueba, con el objetivo de encontrar los valores de energía más pequeños⁵⁹. De la diferencia entre el valor obtenido y E_0 dependerá la calidad de nuestro cálculo: entre más bajo el valor de energía, se habrá obtenido una mejor función de onda⁶⁰.

En sistemas de interés químico, usualmente se agregan parámetros en la función variacional de prueba, haciéndolos variar para minimizar la integral variacional.⁶¹

Para sistemas poliatómicos es común el uso de funciones variacionales lineales. Estas funciones no son más que combinaciones lineales de una

⁵⁹ Levine, Op. Cit., p. 207.

⁶⁰ Szabo, Op. Cit., p. 32.

⁶¹ Levine, Op. Cit., p. 207.

cantidad n de funciones ϕ_i (llamadas funciones de base) asociadas a parámetros a_i que minimicen la integral variacional. Estas funciones de base deben satisfacer las condiciones límite del problema⁶². Se espera que, dada una función que dependa en el conjunto de parámetros propuestos, sus valores propios sean función de los mismos.

$$\psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + \dots + a_n\phi_n = \sum_{i=1}^n a_i\phi_i$$

La integral del cuadrado de la función ψ se expresa como:

$$\int \psi^*\psi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k \int \phi_j^* \phi_k d\tau$$

Por otra parte, se hace uso de la integral de solapamiento:

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

que representa el grado de traslape existente entre dos funciones de base.

Retomando el numerador de la función integral variacional en el caso de funciones variacionales lineales es:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k \int \phi_j^* \hat{H} \phi_k d\tau$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$$

⁶² Ibid., p. 216.

Dado a que se presenta un operador hamiltoniano \hat{H} y funciones ϕ reales, se puede asumir que:

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij}$$

En el caso de una integral variacional X se puede expresar como

$$X = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

A continuación se debe minimizar la energía de X . Para esto, se requiere cumplir la condición:

$$\frac{\partial X}{\partial a_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Por medio de un determinante secular y seleccionando los parámetros variacionales es posible minimizar el valor de la integral variacional:

$$\det(H_{ij} - S_{ij}X) = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}X & H_{12} - S_{12}X & \dots & H_{1n} - S_{1n}X \\ H_{21} - S_{21}X & H_{22} - S_{22}X & \dots & H_{2n} - S_{2n}X \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}X & H_{n2} - S_{n2}X & \dots & H_{nn} - S_{nn}X \end{vmatrix} = 0$$

este determinante nos permite obtener una ecuación algebraica de grado n en la incógnita X .⁶³ Ordenando los valores de forma creciente, obtenemos que

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n$$

⁶³ Levine, Op. Cit., p. 219.

En contraste, al ordenar los valores energéticos del sistema:

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n \leq E_{n+1} \leq \dots$$

A partir del teorema de variaciones, sabemos que $E_1 \leq X_1$. Esto puede demostrarse para todos los casos⁶⁴, es decir:

$$E_1 \leq X_1, \quad E_2 \leq X_2, \quad E_3 \leq X_3, \dots, \quad E_n \leq X_n,$$

el teorema variacional lineal nos permite obtener valores límite superiores que funcionan como aproximaciones a las energías de los estados más bajos del sistema⁶⁵

Solo utilizando un conjunto de funciones de base infinitas sería posible representar de forma exacta un sistema polieletrónico; esto implica que el uso de bases finitas no conduce al valor exacto de la energía⁶⁶. El valor obtenido se aproximará más al valor exacto en la medida en que la base utilizada sea más grande. El aumento en dicha base tiene consecuencias prácticas, al aumentar los costos computacionales en la resolución del problema.

2.2.5 Teoría de perturbaciones

Una de las técnicas utilizadas en el estudio de sistemas cuánticos cuya ecuación de Schrödinger no puede resolverse de forma exacta es el método de perturbaciones. La premisa básica es describir el sistema de interés en términos

⁶⁴ Cfr. Macdonald, Phys. Rev. 43, p. 830.

⁶⁵ Levine, Op. Cit., p. 219.

⁶⁶ Ibid., p. 305.

de las funciones y valores propios conocidas de un sistema semejante más simple.⁶⁷

Para conocer las funciones de onda del sistema de interés Ψ_n

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

se establece primeramente un sistema de orden cero con soluciones conocidas:

$$\hat{H}^0\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^0$$

El sistema con operador \hat{H}^0 es el sistema sin perturbar, mientras que \hat{H} representa al sistema perturbado. Se espera que ambos sistemas sean lo más semejantes posible para que la diferencia entre los operadores hamiltonianos \hat{H}^0 y \hat{H} sea mínima, dando como consecuencia lógica valores propios suficientemente aproximados entre sí. La diferencia de los operadores \hat{H}' se conoce como perturbación y se expresa de la siguiente forma

$$\hat{H}' \equiv \hat{H} - \hat{H}^0$$

Para llevar a cabo la relación entre la función de onda principal y la función de orden cero se adicionan gradualmente las perturbaciones al sistema no perturbado hasta alcanzar condiciones cercanas a la función de onda principal⁶⁸. La forma en que esto se realiza es introduciendo un parámetro λ en el hamiltoniano \hat{H}' , haciendo que la ecuación se reescriba de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}'$$

⁶⁷ Levine, Op. Cit., p. 242.

⁶⁸ Idem.

El valor de λ es 0 cuando no existe perturbación, mientras que valdrá 1 cuando sea una perturbación completa. El elemento λ no es más que una herramienta de contabilidad que permite identificar el orden en el que nuestra ecuación perturbada es válida. El exponente del parámetro significará el orden de la ecuación, así λ será una corrección de primer orden, λ^2 será una corrección de segundo orden, y sucesivamente⁶⁹.

La función de onda para el sistema perturbado será entonces:

$$\hat{H}\Psi_n = (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\Psi_n = E_n\Psi_n$$

en donde todos los términos dependerán del parámetro λ .

Con el parámetro λ , Ψ_m y E_m se desarrollan en series de potencias:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k\Psi_n^{(k)}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)}$$

$$k = 1, 2, 3, \dots$$

Llamamos a los valores $E_n^{(k)}$ y $\Psi_n^{(k)}$ correcciones de orden k , los cuales tenderán a converger a $\lambda=1$. Esta técnica es adecuada cuando las perturbaciones que se van agregando son pequeñas, ya que fácilmente permiten una convergencia. Se asume que los primeros términos basten para poder alcanzar una buena aproximación a la energía.⁷⁰ Dichas perturbaciones deberán de ser evaluadas

⁶⁹ McQuarrie, Op. Cit., p. 399.

⁷⁰ Ibid., p. 244.

para la energía E_n desde la corrección de primer orden ($E_n^{(1)}$) hasta la corrección orden n ($E_n^{(k)}$).

Tomando en cuenta las ecuaciones anteriores, podemos decir que los términos sucesivos en la serie habrán de decrecer su importancia con respecto a los de primeros órdenes.

Sustituyendo las series energéticas y de función de onda en la ecuación de Schrödinger, obtenemos la siguiente expresión:

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}^1)(\Psi_n^{(0)} + \lambda^1 \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda^1 E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)})(\Psi_n^{(0)} + \lambda^1 \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots)$$

los dos lados de la ecuaciones pueden ser vistos como una expansión en λ por lo que, reagrupando, obtenemos esta expresión:

$$\begin{aligned} &(\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}) + (\hat{H}^0 \Psi_n^{(1)} + \hat{H}^1 \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)})\lambda \\ &+ (\hat{H}^0 \Psi_n^{(2)} + \hat{H}^1 \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)})\lambda^2 + \dots = 0 \end{aligned}$$

Ya que λ es un parámetro arbitrario, podemos separar cada uno de los coeficientes

$$(\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}) = 0 \quad \text{(Orden cero)}$$

$$(\hat{H}^0 \Psi_n^{(1)} + \hat{H}^1 \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)})\lambda = 0 \quad \text{(Primer orden)}$$

$$(\hat{H}^0 \Psi_n^{(2)} + \hat{H}^1 \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)})\lambda^2 = 0 \quad \text{(Segundo Orden)}$$

esta misma estructura se da para ecuaciones de tercer orden y sucesivos.

Como se mencionó anteriormente, las ecuaciones de orden cero no sufren de ninguna perturbación y tienen una solución conocida. Dichas condiciones

permiten que se pueda utilizar como base para obtener las perturbaciones de primer orden a los términos $E_n^{(1)}$ y $\Psi_n^{(1)}$ ⁷¹. Reacomodando los términos de la ecuación para perturbaciones de primer orden obtenemos que:

$$\hat{H}^0 \Psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(1)} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}$$

Al multiplicar e integrar esta ecuación con el término Ψ_n^* resulta la siguiente expresión⁷²:

$$\int \Psi_n^{(0)*} (\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} d\tau + \int \Psi_n^{(0)*} \hat{H}^{(1)} \Psi_n^{(0)} d\tau = \int \Psi_n^{(0)*} \Psi_n^{(0)} d\tau$$

$$(\Psi_n^{(0)} | \hat{H}^0 - E_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)}) + (\Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)}) = E_n^{(1)} (\Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)})$$

Usando la propiedad de hermiticidad del operador \hat{H}^0 , el valor del primer término resulta cero. Por otra parte, al normalizar $\Psi_n^{(0)}$ obtenemos la unidad. La ecuación resultante es entonces:

$$(\Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)}) = E_n^{(1)} = \int d\tau \Psi_n^{(0)*} \hat{H}^{(1)} \Psi_n^{(0)}$$

El término $E_n^{(1)}$ representa la corrección de primer orden para $E_n^{(0)}$ ⁷³.

Considerando la corrección de primer orden, la energía se expresa como:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + (\Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)})$$

⁷¹ Levine, Óp. Cit., p. 244.

⁷² Ambas expresiones son la misma: por comodidad, usaremos la segunda (notación braket).

⁷³ McQuarrie, Op. Cit., p. 400.

En el caso de las correcciones de perturbación a segundo orden, se utiliza un método distinto⁷⁴. En primer lugar, se incluye la corrección de primer orden con su respectivo coeficiente, permitiendo que el único valor desconocido sea $\Psi_n^{(1)}$. Dicha función se expresa como una combinación lineal de sus funciones homologas de orden cero, dando una ecuación con coeficientes a_i que permiten obtener Ψ_i^0 :

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_j a_{nj} \Psi_j^{(0)}$$

Al sustituir la expansión dentro de la ecuación de primer orden, y multiplicando por Ψ_n^* obtenemos

$$\sum_j a_{nj} \Psi_k^0 \left(\Psi_k^{(0)} | \hat{H}^0 - E_n^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \right) = E_n^{(1)} \left(\Psi_k^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \right) - \left(\Psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \right)$$

En los casos en que k y m sean iguales, la descripción se reduce a la perturbación de primera orden mencionada con anterioridad. De no ser el caso, se obtiene la siguiente ecuación:

$$a_{nk} = \frac{\left(\Psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \right)}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)} \right)} = \frac{\hat{H}_{kn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$\hat{H}_{kn}^{(1)} = \left(\Psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \right) = \int \Psi_k^{(0)*} \hat{H}^{(1)} \Psi_n^{(0)} d\tau$$

Con estas ecuaciones resulta plausible calcular todos los valores de los coeficientes a_{km} a excepción del a_{nm} . Luego de condiciones de normalización y

⁷⁴ Ibid., p. 424.

estableciéndose exclusivamente en el primer orden de λ el valor de a_{nm} será de

0. La función de onda a primer orden resultante es la siguiente:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{j \neq n} \frac{\hat{H}_{jn}^{(1)} \Psi_n^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)}$$

Con esto ya conocemos $\Psi_n^{(1)}$ y nos es posible determinar la energía de segundo orden usando su función homóloga. Para realizarlo, es necesario sustituir las ecuaciones anteriores en la ecuación para la perturbación de segundo orden:

$$\Psi_n^{(2)} = \sum_s b_{ns} \Psi_s^{(0)}$$

llevando a cabo la sustitución, multiplicando por $\Psi_m^{(0)*}$ e integrando obtenemos

$$b_{nm} E_m^{(0)} + \sum_{j \neq n} a_{nj} H_{mj}^{(1)} = b_{nm} E_m^{(0)} + a_{nm} E_n^{(1)} + \delta_{nm} E_n^{(2)}$$

Haciendo $n=m$ y aprovechando que $a_{nm} = 0$, entonces:

$$E_n^{(2)} = \sum_{j \neq n} \frac{\hat{H}_{nj}^{(1)} \hat{H}_{jn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

el valor energético a través del segundo orden es:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$$

2.2.6 Aproximación de Hartree-Fock

Como ya se ha mencionado en el presente texto, la resolución de funciones de onda para sistemas de varias partículas interactuantes es especialmente difícil, por lo que, en la práctica, se recurre a métodos aproximados como vía de resolución. En sistemas atómicos y moleculares para los que las funciones de onda se expresan en términos de espín-orbitales, es posible hacer uso del método de Hartree-Fock⁷⁵.

La característica fundamental del método de Hartree-Fock (también llamado Método de Campo Autoconsistente) es que se describe el movimiento de cada uno de los electrones en términos del campo promedio que generan los electrones restantes⁷⁶. Se asume que la función de onda del sistema es antisimétrica y, por tanto, se expresa como un determinante de Slater⁷⁷. Mediante este método, se pretende obtener los mejores espín-orbitales (de un electrón) por medio del método variacional.

Para llegar a las ecuaciones de Hartree-Fock, es necesario partir del operador hamiltoniano para un sistema de un átomo con 2N-electrones y su determinante de Slater asociado. La energía está dada por la siguiente expresión:

$$E = \langle \Psi(1,2, \dots, 2N) | \hat{H} | \Psi(1,2, \dots, 2N) \rangle = \int \dots \int dr_1 d\sigma_1 \dots dr_{2N} d\sigma_{2N} \Psi^*(1,2, \dots, 2N) \hat{H} \Psi(1,2, \dots, 2N)$$

la expresión anterior puede ser escrita de la siguiente forma:

⁷⁵ *Ibíd.*, p. 608.

⁷⁶ Cruz-Garriz, *Óp. Cit.*, p.597.

⁷⁷ Levine, *Op. Cit.*, pp. 302-303.

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$I_j = \int dr_1 \psi_j^*(r_1) \hat{h}_j(r_1) \psi_j(r_1)$$

$$J_{ij} = \int \int dr_1 dr_2 \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j(r_1)$$

$$K_{ij} = \int \int dr_1 dr_2 \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j(r_1)$$

En la ecuación energética aparece un factor de 2, producto a la consideración de un sistema de capa cerrada con $2N$ electrones, uno de ellos descrito por una función de espín α y otro una función β . Por otra parte, las integrales J_{ij} se denominan Integrales de Coulomb y las integrales K_{ij} se conocen como integrales de intercambio si $i \neq j$.⁷⁸

La integral I_j depende de las coordenadas espaciales para un solo electrón debido a que \hat{h}_j es un operador monoeléctrico. Como el hamiltoniano electrónico solo incluye operadores para uno o dos electrones, no aparecen integraciones para las coordenadas de tres o más electrones.⁷⁹

Los orbitales espaciales faltantes $\psi_i(r_i)$ se obtendrán aplicando la aproximación de método variacional a los valores energéticos

$$\hat{F}(r_1) \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad i = 1, 2, \dots, N$$

⁷⁸ McQuarrie, Op. Cit., p.454.

⁷⁹ Ibid., p. 455.

el valor propio ϵ_i de esta función de onda se conoce como la energía del orbital de Hartree-Fock⁸⁰. El operador asociado \hat{F} , llamado operador de Fock, está dado por:

$$\hat{F}(r_1) = \hat{h}_j(r_1) + \sum_j^N [(2\hat{J}_j(r_1) - \hat{K}_j(r_1))]$$

$$\hat{h}_j = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}$$

Después de multiplicar la función de onda $\psi_i^*(r_1)\psi_i(r_1)$, integrar sobre (r_1) y utilizando la definición del operador de Fock, podemos obtener la expresión para la energía del orbital molecular i :

$$\epsilon_i = I_j + \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$E = \sum_{i=1}^N (I_i + \epsilon_i)$$

A este conjunto de ecuaciones se les conoce como ecuaciones de Hartree-Fock⁸¹.

Los orbitales de Hartree-Fock pueden ser representados como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas como funciones de base.⁸² Este método permite que la ecuación de Schrödinger

⁸⁰ Szabo, Óp. Cit., p. 134.

⁸¹ Ibíd., p. 556.

⁸² Levine, Op. Cit., p. 303.

resultante pueda resolverse mediante el álgebra matricial; esto es útil para llevar a cabo cálculos computacionales que faciliten el desarrollo del proceso, permitiendo el estudio de moléculas cada vez más complejas.

Una de las desventajas del método de Hartree-Fock es que no se toman en cuenta las interacciones instantáneas que ocurren entre los electrones interactuantes del sistema. Dicha correlación debe introducirse de forma adicional a las funciones de Hartree Fock ya que el método de campo autoconsciente sólo se toma en cuenta las interacciones de electrones con el mismo espín.

La energía de correlación es la diferencia entre la energía no relativista exacta y la energía límite de Hartree-Fock para un conjunto de base dado⁸³:

$$E_{corr} = E_{no-rel} - E_{HF}^0$$

Para obtener valores aproximados a esta energía de correlación se han diseñado diferentes estrategias. Una de ellas son los métodos multiconfiguracionales.

2.2.7 Métodos configuracionales CASSCF y CASPT2

En los métodos multiconfiguracionales las funciones que describen a los estados electrónicos del sistema se expresan como una expansión de múltiples determinantes de la función de onda. Para usar estos métodos se introduce el concepto de espacio activo, que se define como aquellos determinantes que se

⁸³ McQuarrie, Op. Cit., p. 643.

pueden formar a partir de n electrones distribuidos en m orbitales moleculares restringidos por las reglas de antisimetría y multiplicidad de espín⁸⁴.

La elección de espacio activo en un sistema polielectrónico no es trivial, sino que requiere de un análisis de los componentes del fenómeno, específicamente los electrones y orbitales que interactúan directamente en el proceso a estudiar⁸⁵. Por ejemplo, en los procesos donde se lleva a cabo una reacción química, el espacio activo debe cubrir los orbitales moleculares que participen en el rompimiento y formación de enlaces.

En los métodos configuracionales encontramos tres tipos de orbitales: activos, inactivos y virtuales. Los primeros son aquellos que se localizan dentro del espacio activo; aquí se incluyen los electrones y orbitales que habrán de participar activamente en el fenómeno a estudiar. Los segundos son orbitales doblemente ocupados que no participan en la reacción química. Los terceros son orbitales vacíos en el determinante de referencia Hartree-Fock.

⁸⁴ Townsend, *Post-Hartree-Fock methods*, p. 87.

⁸⁵ *Idem*.

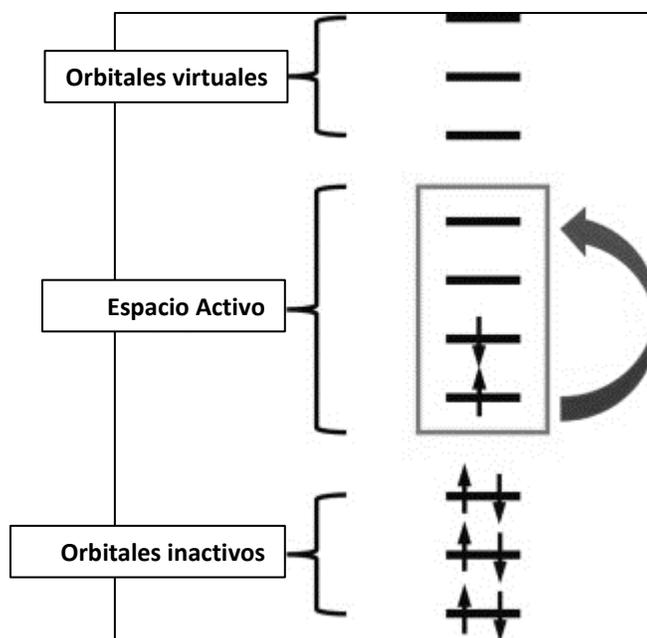


Figura 9. Esquemización del método configuracional SCF⁸⁶.

El más popular es el método de Espacio Activo Completo en un Campo autoconsciente (CASSCF, por sus siglas en inglés). En este método, la función de onda incluye todas las configuraciones del sistema en las que se mantienen los orbitales inactivos doblemente ocupados y se distribuyen los electrones de los orbitales activos en todas las combinaciones posibles, siempre y cuando cumplan las reglas de espín⁸⁷. El conjunto CSF que expande la función de onda es:

$$\Phi_{CASSCF} = \sum_v C_v |\Psi_v\rangle$$

⁸⁶ Extraído de Townsend, *Op. Cit.*, p. 87.

⁸⁷ Young, *Computational Chemistry*, p. 25.

La función de onda tipo CASSCF es útil para múltiples sistemas de interés químico ya sea capa abierta o capa cerrada en sus estados basal o excitado. Adicionalmente, los avances tecnológicos han permitido que se pueda aplicar esta técnica en moléculas relativamente grandes.

En contraste, una de las mayores desventajas que presenta este método es el número máximo de electrones y orbitales activos, que ronda alrededor de los 18.⁸⁸ Esto genera que los resultados tengan un cierto grado de incertidumbre dependiente del sistema a estudiar. Otro de los problemas es la inclusión limitada de la correlación dinámica. Esto puede ser corregido parcialmente al usar una extensión del método CASSCF, el Espacio Activo completo Teoría de Perturbaciones a Segundo Orden (CASPT2, por sus siglas en inglés).

El método CASPT2 fue planteado por Andersson y Roos⁸⁹ y contempla dos aspectos fundamentales: primeramente, se describe el estado de interés a nivel CASSCF. La función de onda obtenida es posteriormente usada como referencia en un tratamiento de perturbaciones de segundo orden, permitiendo así que se tomen en cuenta los efectos de la correlación dinámica.

Las ecuaciones asociadas al método CASPT2⁹⁰ se presentan a continuación:

$$\sum_{I,Q} A_{PQ}^{(KL)} t_Q^{(L)} = u_P^{(K)}$$

⁸⁸ Townsend, *Op. Cit.*, p. 87.

⁸⁹ *Cfr.* Andersson y Roos, *Multiconfigurational Second order perturbation theory*.

⁹⁰ Roos et al., *Multiconfigurational Quantum Chemistry*, p. 151.

$$A_{PQ}^{(KL)} = \left\langle \Psi^{(0)} \left| \left(\hat{X}_P^{(K)} \right)^+ (\hat{H}_0 - E_0) \hat{X}_Q^{(L)} \right| \Psi^{(0)} \right\rangle$$

$$u_P^{(K)} = - \left\langle \Psi^{(0)} \left| \left(\hat{X}_P^{(K)} \right)^+ \hat{H} \right| \Psi^{(0)} \right\rangle$$

Donde K y L son índices del tipo de excitación, P y Q son índices de excitaciones individuales, \hat{X} es el operador de excitación y A es la matriz asociada al sistema.

El método CASPT2 ha demostrado ser útil en diversas aplicaciones en el campo de la química cuántica⁹¹. Especialmente, este método ha mostrado ser de utilidad en el cálculo de estructuras moleculares en sus estados basal y en sus estados excitados. Asimismo, el método CASPT2 puede ser útil para el estudio de procesos fotoquímicos⁹², como el que se contempla en la presente investigación.

⁹¹ Pulay, *A perspective on the CASPT2 Method*, p. 3278.

⁹² Andersson et. al, *Op. Cit.*, p. 105.

3. Metodología

Se realizaron cálculos químico-cuánticos CASSCF-CASPT2 para las naftalamidas N- sustituidas con los grupos funcionales -F, -OH, -COOH y -OCH₃. Estos cálculos se realizaron utilizando las bases gaussianas ANO-S-VDZP⁹³ optimizadas por Pierloot, B. Dumez. Todos los cálculos se llevaron a cabo utilizando el paquete de programas Molcas.⁹⁴

El trabajo realizado puede dividirse en tres grandes rubros:

1. Optimización de geometría para el estado basal de cada una de las moléculas investigadas a nivel CASSCF y reevaluó de la energía de las estructuras optimizadas a nivel CASSCF-CASPT2. Adicionalmente, se calculó la energía de los posibles estados excitados singulete y triplete que pudieron obtenerse por excitación mediante radiación electromagnética a partir del estado singulete de las naftalamidas N-sustituidas. Para la realización de los cálculos, se tomaron como punto de partida las coordenadas reportadas por Liu y sus colaboradores.⁹⁵ Específicamente, se seleccionaron las coordenadas del estado basal y del estado excitado de cada molécula, las cuales fueron reoptimizadas a nivel de teoría CASSCF y la energía de cada estructura optimizada fue revaluada a nivel

⁹³ Pierloot et al., *Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets...* pp. 87-114.

⁹⁴ Diseñado por B.O. Roos, Lund University. Disonible en: <https://www.molcas.org/>

⁹⁵ Liu et. al, *Supporting Information...*, p. S10 – S31.

CASPT2. Se realizó un trabajo exploratorio que permitiera definir el espacio activo adecuado para estudiar los orbitales involucrados en la ruptura homolítica ocurrida durante la reacción.

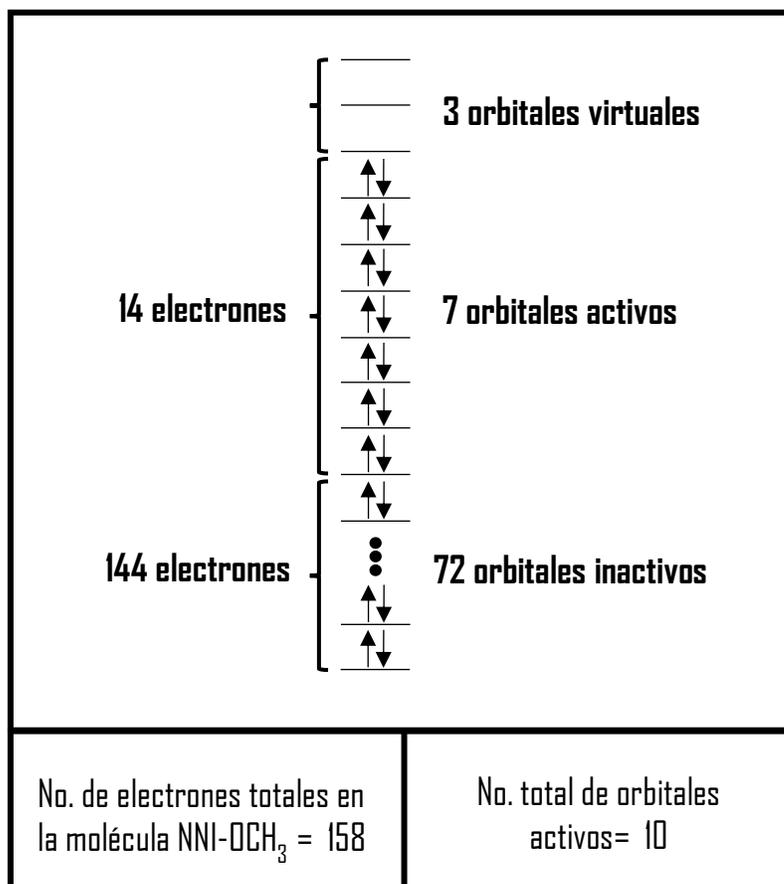


Figura 10. Diagrama del espacio activo utilizado para la molécula NNI-OCH₃

Finalmente, se calcularon las energías de los estados basales y excitados investigados de cada una de las naftalamidas sustituidas, a partir de las coordenadas correspondientes a los estados singulete basal o singulete excitado. Es importante mencionar que, en lo que respecta al diseño de la estrategia metodológica, esta parte de la investigación es similar a la propuesta en los artículos de referencia, por lo que los resultados

obtenidos pueden servir como punto de comparación entre los niveles de teoría utilizados.

2. Siguiendo una metodología similar, se calcularon las energías CASPT2 de las asíntotas singulete y triplete correspondientes a las especies radicales que se forman por ruptura homolítica del enlace que une a cada grupo sustituyente con la naftalamidas. Adicionalmente, para la molécula NNI-OCH₃, se calculó la energía de los fragmentos radicales formados por el rompimiento de los enlaces O-CH₃ y OCH₂-H.
3. Para los radicales NNI-O + CH₃ formados a partir de la molécula NNI-OCH₃ se calculó la curva de recombinación de los mismos a través del canal triplete, con la finalidad de explorar la existencia de especies estables que puedan explicar el fenómeno de la fosforescencia observado cuando esta molécula es sometida a radiación electromagnética. Esta curva se obtuvo mediante cálculos CASSCF de optimización parcial de geometría a diferentes distancias fijas de los fragmentos. La geometría de la estructura del mínimo detectado en esta curva se optimizó sin restricciones de simetría a nivel CASSCF y se revaluó su energía mediante un cálculo de punto simple CASPT2.

Para las naftalamidas sustituidas con los grupos restantes, (-F, -COOH y -OH) el estudio se limitó a la optimización cálculo de energía y cálculo de las asíntotas singulete y triplete.

4. Resultados

4.1 Optimización de geometría y evaluación de la energía de las moléculas naftalamidas N-sustituidas

Para la elección del espacio activo inherente a los cálculos CASSCF-CASPT2 realizados para las diferentes moléculas investigadas se consideraron dos criterios de selección. Dado el tamaño de las moléculas, los costes computacionales resultaron elevados, por lo que se optó por un espacio activo que no comprometiera la convergencia de los cálculos realizados. Sin embargo, también se aseguró que el espacio activo incluyera los orbitales participantes en la ruptura y formación de enlaces. Estos dos factores combinados dieron como resultado la elección de un espacio activo formado por 14 electrones en 10 orbitales activos (14,10). Esto quiere decir que se utilizaron 4950 CSF (*configuration state functions*) para describir los estados singulete; para los casos triplete, el número de configuraciones fue de 6930.

La elección de un espacio activo más grande permite obtener valores energéticos más confiables. Para el caso de la molécula NNI-OCH₃ el cálculo de la energía a nivel CASPT2 arrojó los siguientes resultados:

Espacio Activo	No. Configuraciones (CSF)	Energía (u.a.)
(4,4)	20	-1009.482
(6,6)	175	-1009.479
(8,8)	1764	-1009.474
(10,10)	19404	-1009.475
(14,10)	4950	-1009.478

Tabla 1. Número de configuraciones a diferentes espacios activos.

Se puede observar que las configuraciones (CSF's) aumentan considerablemente conforme se incrementa el número de electrones y orbitales en el espacio activo; esto repercute a su vez en el tiempo requerido para llevar a cabo los cálculos.

Para la optimización de geometría de las estructuras estudiadas, se utilizaron como punto de partida las coordenadas obtenidas por Liu y sus colaboradores⁹⁶. Específicamente, se consideraron las coordenadas correspondientes a los estados singulete basal y excitado de las cuatro naftalamidas sustituidas investigadas para ser reoptimizar su geometría a nivel CASSCF. La energía de las estructuras resultantes se revaluó a nivel CASPT2.

Los resultados obtenidos nos permiten comparar de manera efectiva el uso de los niveles de teoría previamente mencionados frente a la propuesta metodológica de Liu et al. En la siguiente tabla se muestran las diferencias de energía obtenidas:

⁹⁶ Liu et. al, *Supporting Information...*, p. S10 – S31.

	Diferencia obtenida (ΔE) (kcal/mol)	Diferencia del artículo de referencia ⁹⁷ (ΔE) (kcal/mol)
NNI-COOH (⁰ S)	92.1	90.1
NNI-COOH (¹ S)	85.2	79.3
NNI-F (⁰ S)	91.5	90.1
NNI-F (¹ S)	84.1	79.3
NNI-OCH3 (⁰ S)	91.5	90.1
NNI-OCH3 (¹ S)	69.7	70.3
NNI-OH (⁰ S)	91.5	90.1
NNI-OH (¹ S)	68.5	70.1

Tabla 2. Diferencias de energía entre el estado excitado y el estado basal de cada una de las especies estudiadas.

Las diferencias energéticas entre el estado basal y el estado excitado se encuentran alrededor de las 90 kcal/mol. En cuanto a la estructura del estado excitado, la diferencia energética es aproximadamente de 70 kcal/mol para moléculas con sustituyentes electrodonadores; para moléculas con sustituyentes electroattractores, la diferencia energética es cercana a las 85 kcal/mol.

En general, existe un buen acuerdo entre los resultados obtenidos en este trabajo y los publicados previamente por Liu y colaboradores; sólo en un caso la diferencia entre los valores mostrados en la tabla es cercana a 6 kcal/mol (para los casos restantes es menor a 2 kcal/mol).

⁹⁷ Liu et. al, *Promoting intersystem crossing*, p. 1390.

4.2 Cálculo de la energía para las asíntotas singulete y triplete de las especies radicales formadas a partir de las naftalamidas N-sustituidas.

Para el cálculo de las asíntotas singulete y triplete de los fragmentos radicales se consideraron en cada caso las especies que se forman por ruptura homolítica del enlace que une al grupo sustituyente con la naftalamida. Adicionalmente, para la molécula NN1-OCH₃ se calculó la energía de los fragmentos radicales formados por el rompimiento de los enlaces O-CH₃ y OCH₂-H.

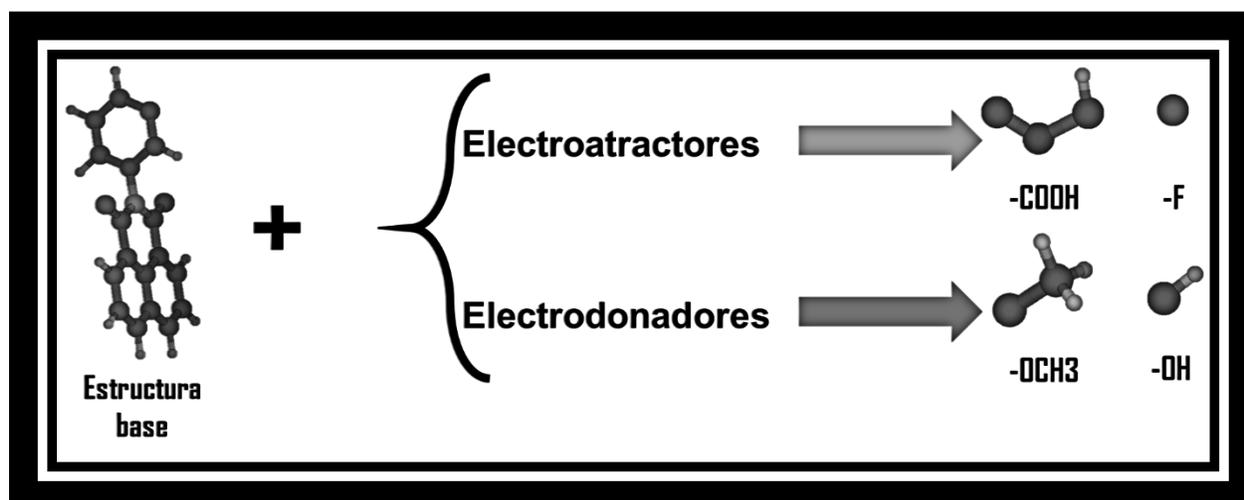


Figura 11. Estructuras radicalarias obtenidas por ruptura homolítica del enlace que une al grupo funcional con la naftalamida.

Esta selección se hizo con base al criterio químico y a los valores de energía más bajos. Los valores que se obtuvieron se encuentran en la siguiente tabla:

Molécula	Radicales	ΔE Basal-Singulete (kcal/mol)	ΔE Singulete-Triplete (kcal/mol)
NNI-F	NNI + F	123.0	-0.5
NNI-COOH	NNI + COOH	120.1	-1.0
NNI-OCH ₃	NNI-O + CH ₃	69.6	-1.3
	NNI-OCH ₂ + H	96.5	0.9
NNI-OH	NNI-O + H	86.6	0.3
	NNI + OH	114.0	-0.5

Tabla 3. Energía de las asíntotas singulete y triplete de las especies radicales formadas.

Como puede notarse en la Tabla 3, las diferencias de energía entre los estados singulete y triplete de los fragmentos radicales son mínimas. Estos estados varían únicamente en el espín del fragmento sustituyente. Debido a que los valores energéticos de los sistemas moleculares no dependen del momento angular de espín, los valores de las asíntotas singulete y triplete deberían ser iguales. Las pequeñas variaciones en la energía que se ha obtenido se pueden explicar debido a la cantidad finita de determinantes en la función de onda CASSCF. La asignación de un espacio activo que no tienda a infinito condiciona el número de configuraciones (singulete=4950, triplete=6930), lo que hace que los valores de energía no sean idénticos. Teóricamente, esto se lograría realizando el cálculo con un número infinito de funciones base.

Aún con lo anterior, las diferencias entre las asíntotas singulete y triplete poseen una magnitud entre 0.5 y 1.0 kcal/mol, lo que nos permite afirmar la presencia de orbitales cuasidegenerados. Como se discutirá más adelante, esto último puede

favorecer la formación y recombinación de los fragmentos radicales a través de ambas multiplicidades de espín.

Por otra parte, se puede observar que los valores energéticos dependen de la naturaleza del sustituyente involucrado. Esto es importante en el contexto de las determinaciones experimentales realizadas sobre este tipo de sistemas. De acuerdo con el experimento de Chen y colaboradores, la frecuencia máxima de radiación empleada fue de 369 nm, lo que equivale a 77.5 kcal/mol⁹⁸. Los fragmentos radicales con una energía mayor a este límite no se formarían en las condiciones experimentales utilizadas por Liu y colaboradores. Así, mientras que los grupos electrodonadores mantuvieron valores energéticos asequibles que rondaban entre las 70 – 80 kcal/mol, los grupos electroattractores presentaron valores arriba de las 120 kcal/mol. Los valores obtenidos para estos últimos imposibilitan el desarrollo de una reacción que presente efecto de fosforescencia bajo las condiciones experimentales a las que se efectuaron las determinaciones.⁹⁹ Dicho de otra manera, existe una relación entre el efecto del sustituyente y la presencia de actividad fosforescente.

En los casos de las moléculas NNI-OCH₃ y NNI-OH, se estudió el rompimiento homolítico de dos enlaces adicionales. Como puede observarse en la Tabla 3, la selección de los radicales resulta crucial al momento de la descripción del sistema. Para el sistema NNI-OCH₃, se esperaba que se formaran las especies radicales NNI-O + CH₃ a las condiciones experimentales utilizadas por Liu y

⁹⁸ Extraído de Chen et al., *Vesatile Room-Temperature-Phosphorescent Materials...*, p. 9873.

⁹⁹ Cfr. Chen et al., *Vesatile Room-Temperature-Phosphorescent Materials...*, p. 9872.

colaboradores, mientras que no sería viable obtener las especies $\text{NNI-OCH}_2 + \text{H}$, pues la energía de estos fragmentos es casi 18 kcal/mol mayor que la correspondiente a los fragmentos $\text{NNI-O} + \text{CH}_3$.

4.3 Curva de recombinación triplete para los fragmentos radicales $\text{NNI}(\uparrow) + \text{OCH}_3(\uparrow)$

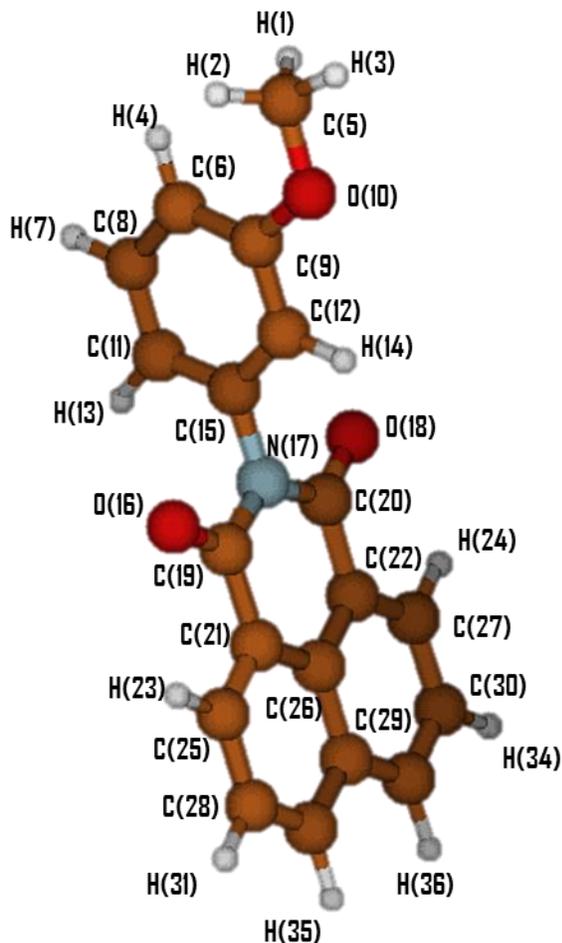


Figura 12. Molécula de NNI-OCH_3

De las naftalamidas sustituidas investigadas sólo para la molécula NNI-OCH_3 se ha determinado experimentalmente la propiedad de fosforescencia.¹⁰⁰ En la Figura 12 se muestra la estructura de esta molécula. El estudio de los fragmentos radicales obtenidos a partir de la estructura NNI-OCH_3 resulta entonces de

¹⁰⁰ Cfr. Referencia 3 de este documento.

particular interés para analizar la viabilidad de un mecanismo de radicales para explicar la fosforescencia que exhibe esta naftalamida.

Una primera condición para que un mecanismo de este tipo pueda ocurrir ya fue discutida en la sección anterior y está relacionada con el hecho de que las especies radicales sean energéticamente asequibles en el intervalo de radiación electromagnética empleado experimentalmente. En particular, la energía de los fragmentos NNI-O + CH₃ (69.6 kcal/mol) está por debajo la energía de radiación máxima empleada en la investigación original (77.5 kcal/mol)¹⁰¹.

La segunda condición es que una vez formados los fragmentos radicales provenientes del estado basal singulete de la molécula NNI-O-CH₃, estos fragmentos se recombinen en una segunda reacción para formar la estructura triplete. Para justificar la existencia del canal triplete, se considera el siguiente argumento: como es igualmente probable que los fragmentos radicales formados tengan espín NNI-O (\uparrow) + CH₃ (\downarrow) o NNI-O (\downarrow) + CH₃ (\uparrow); entonces, la recombinación de los fragmentos con espines opuestos conducirá a la formación de la estructura singulete original a través de una trayectoria no radiativa, mientras que la recombinación de los fragmentos con el mismo espín, NNI-O (\uparrow) + CH₃ (\uparrow) o NNI-O (\downarrow) + CH₃ (\downarrow) conducirá a la formación de una estructura triplete. De ser estable, esta estructura triplete tendrá una energía mayor que la correspondiente al estado basal singulete, por lo que podría participar en el

¹⁰¹ Extraído de Chen et al., *Vesatile Room-Temperature-Phosphorescent Materials...*, p. 9873.

fenómeno de la fosforescencia. En la figura 12 se muestra la curva de recombinación para la formación de la estructura triplete.

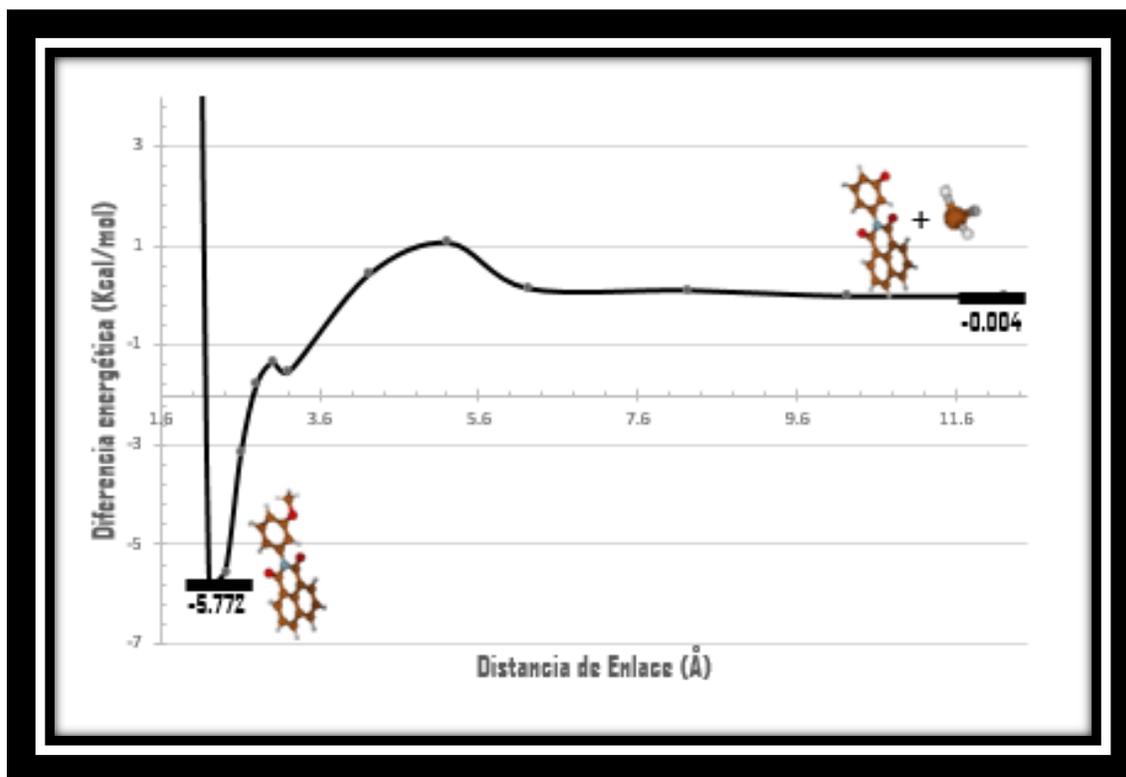


Figura 12. Curva de recombinación para el sistema $\text{NNI} (\uparrow) + \text{OCH}_3 (\downarrow) \rightarrow \text{NNI-OCH}_3 (\uparrow\uparrow)$

se puede observar que el sistema forma un pozo de potencial a una distancia de enlace de alrededor de 2.01 Å, lo que nos permite asegurar que, en efecto, existe una trayectoria en la cual los radicales se recombinan para formar una estructura triplete estable.

La curva presenta algunos puntos en donde la energía es mayor a lo esperado para una transición suave. Esto puede deberse a que el carbono del radical metilo puede tener interacciones con toda la estructura de la naftalamida. En cualquier caso, estas interacciones no son significativas frente a la estabilidad

obtenida para la estructura triplete resultante de la recombinación de los fragmentos radicales.

De acuerdo con los resultados obtenidos resulta viable explicar el fenómeno de la fosforescencia que ocurre cuando se irradia a la molécula NNI-OCH₃ en términos de la formación y recombinación de los fragmentos radicales NNI-O + CH₃. La recombinación a través del canal triplete conduce a la formación de una estructura estable que pudiera estar vinculada a la fosforescencia que exhibe esta naftalamida cuando es sometida a radiación electromagnética.

5. Conclusiones

Con base en los resultados anteriormente mencionados, podemos concluir lo siguiente:

- Es viable explicar la fosforescencia que exhibe la naftalamida NNI-OCH₃ en términos de la formación de las especies radicales NNI-O + CH₃ (obtenidas por radiación electromagnética a partir del estado basal singulete de la naftalamida) y su posterior recombinación a través del canal de multiplicidad triplete. La estabilización de la estructura triplete obtenida mediante este esquema de reacción permite explicar el fenómeno de la fosforescencia sin necesidad de considerar la interacción entre estados de diferente multiplicidad de espín mediante un cruce intersistema (intersystem crossing), lo cual es consistente con el hecho de que en la molécula NNI-OCH₃ no hay elementos masivos que pudieran favorecer un acoplamiento espín-órbita significativo.
- Con base a los resultados obtenidos es posible confirmar la hipótesis propuesta por Liu y colaboradores en cuanto a la importancia del sustituyente en el proceso de fosforescencia para las moléculas naftalamidas N-sustituidas. Mientras que los grupos electroattractores (-F, -COOH) presentan valores energéticos altos, los grupos

electrodonadores (-OCH₃, -OH) pueden promover la fosforescencia debido a sus valores energéticos asequibles.

6. Bibliografía

- Andersson, Kerstin; Björn O. Roos (1995). *Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory*. En Yarkony, David R. (Ed.), *Modern Electronic Structure Theory*, pp. 55-109, World Scientific.
- Avilés, Alejandro; Ana E. Torres; Perla B. Balbuena; Fernando Colmenares (2018). *Explaining the singlet complexes detected for the reaction $Zr(^3F) + CH_3CH_3$ through a non-spin flip scheme*. *Journal of Molecular Modeling*, 24:12, <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3562-y>
- Bañares, Luis (Febrero 2019). *Unexpected intersystem crossing*. *Nature Chemistry*, Vol. 11, pp. 103-108
- Castellan, Gilbert W. (1987). *Fisicoquímica*. 2^{da} edición, México: Addison-Wesley Iberoamericana.
- Chang, Raymond (2010). *Química*. 10^{ma} edición, México: Mc Graw Hill.
- Chen, X., Xu, C., Wang, T., Zhou, C., Du, J., Wang, Z., Xu, H., Xie, T., Bi, G., Jiang, J., Zhang, X., Demas, J.N., Trindle, C., Luo, Y., & Zhang, G. (2016). *Versatile Room-Temperature-Phosphorescent Materials Prepared from N-Substituted Naphthalimides: Emission Enhancement and Chemical Conjugation*. *Angewandte Chemie*, 55 34, 9872-6.
- Cruz-Garriz, Diana; José A. Chamizo; Andoni Garriz (1986). *Estructura Atómica: Un Enfoque Químico*. México: Fondo educativo interamericano.

- El-Sayed, M.A. (1963). *Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics*. J. Chem. Phys. 38, 2834, doi: 10.1063/1.1733610.
- Fleming, Karen G. (2017). *Fluorescence Theory*. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 3^{ra} edición, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00357-5>
- He, Zikai; Weijun Zhao; Jacky W.Y. Lam; Qian Peng; Huili Ma; Guodong Liang; Zhigang Shuai; Ben Zhong Tang (2017). White light emission from a single organic molecule with dual phosphorescence at room temperature. *Nat Commun* 8, 416, <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00362-5>
- Kafle, Bhim Prasad (2020). *Molecular luminescence spectroscopy*. Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry, Elsevier, pp. 269-296, ISBN 9780128148662.
- Levine, Ira N. (2001). *Química Cuántica*. 5^{ta} edición. Madrid: Pearson.
- Liu, Ran; Xing Gao; Mario Barbatti; Jun Jiang; Guozhen Zhang (2019). *Promoting Intersystem crossing of a Fluorescent Molecule via Single Functional Group Modification*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 10 (6), pp. 1388-1393, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b00286
- Liu, Ran; Xing Gao; Mario Barbatti; Jun Jiang; Guozhen Zhang (2019). *Supporting Information: Promoting Intersystem crossing of a Fluorescent Molecule via Single Functional Group Modification*. The Journal of Physical

Chemistry Letters, 10 (6), pp. 1388-1393, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b00286

- Mai, S., Pollum, M., Martínez-Fernández, L. *et al.* *The origin of efficient triplet state population in sulfur-substituted nucleobases.* *Nat Commun* 7, 13077 (2016). <https://doi.org/10.1038/ncomms13077>
- Marx, Dominik; Jürg Hutter (2009). *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory And Advanced Methods*. Cambridge: Cambridge University Press
- McQuarrie, Donald A. (2008). *Quantum Chemistry*. 2^{da} edición, California: University Science Books.
- Pierloot, Kristine; Birgit Dumez; Per-Olof Widmark; Björn O. Roos; (1995). *Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. IV. Medium size basis sets for the atoms* *h-kr.* *Theor. Chim. Acta*, 90:87-114.
- Pulay, Peter (2011). *A Perspective on the CASPT2 Method*. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol 111, pp. 3273–3279, DOI 10.1002/qua.23052
- Raja, P. M. V.; Andrew Barron. (Marzo 2021). *Photoluminescence, Phosphorescence, and Fluorescence Spectroscopy*. Rice University. <https://chem.libretexts.org/@go/page/55883>
- Rohatgi-Mukherjee, K.K. (1978). *Fundamentals of Photochemistry: A Halsted Press book*. Calcuta: New Age International.

- Roos, Björn O.; Roland Lindh; Per Åke Malmqvist; Valera Veryazov; Per-Olof Widmark (2016). *Multiconfigurational Quantum Chemistry*. New Jersey: Wiley.
- S/A. *What is a Jablonski Diagram (Perrin-Jablonski Diagram)?*. Edinburgh Instruments, <https://www.edinst.com/blog/jablonski-diagram/>
- Segura Carretero, Antonio; Alfonso Salinas Castillo, Alberto Fernández Gutiérrez (2005). *A Review of Heavy-Atom-Induced Room-Temperature Phosphorescence: a Straightforward Phosphorimetric Method*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 35:1, pp. 3-14, DOI: 10.1080/10408340590947871
- Szabo, Attila; Neil S. Ostlund (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola: Dover Publications.
- Townsend, Jacob; Justin K. Kirkland; Konstantinos D. Vogiatzis (2019). *Post-Hartree-Fock methods: configuration interaction, many-body perturbation theory, coupled-cluster theory*. *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813651-5.00003-6>
- Valeur, Bernard (2001). *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Alemania: Wiley-VCH.
- Young, David C. (2001). *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. Nueva York: Wiley-Interscience.

- Zhao, Weijun; Zikai He; Jacky W.Y. Lam; Qian Peng; Huili Ma; Zhigang Shuai; Gongxun Bai; Jianhua Hao; Ben Zhong Tang (2016). *Rational Molecular Design for Achieving Persistent and Efficient Pure Organic Room-Temperature Phosphorescence*. Chem, Volume 1, Issue 4, pp. 592-602, ISSN 2451-9294, <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.08.010>.