



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

ESTUDIO TEÓRICO DEL PROCESO DE ESTABILIZACIÓN DE ESTADOS  
TRIPLETE OBTENIDOS POR RADIACIÓN UV A PARTIR DEL ESTADO BASAL  
SINGULETE DE LA 2-TIOCITOSINA

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Jorge Baños Gutiérrez

Dr. Fernando Colmenares Landín  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, OCTUBRE 2022



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**TEMA DE TESIS**

**ESTUDIO TEÓRICO DEL PROCESO DE ESTABILIZACIÓN DE ESTADOS TRIPLETE  
OBTENIDOS POR RADIACIÓN UV A PARTIR DEL ESTADO BASAL SINGULETE DE  
LA 2-TIOCITOSINA**

**T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**Q. JORGE BAÑOS GUTIÉRREZ**



Ciudad de México, octubre 2022

Dedico esta tesis a toda mi querida familia:

A mis padres que siempre me apoyaron en todos mis proyectos y me dieron el aliento necesario para seguir adelante, todo lo que soy es gracias a ustedes. A mi querida hermana por ser la mejor amiga de mi vida, por todo el cariño y amor que me ha ofrecido, no tengo palabras suficientes para expresar lo agradecido que estoy por tu bella amistad. Con especial dedicación a mi abuelita Elvira, sé que te hubiera gustado estar en la presentación de este trabajo.

## Agradecimientos

Manifiesto mis agradecimientos a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por brindarme educación de excelencia con profesores increíbles. Toda mi formación académica fue posible gracias a la UNAM

Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico mediante la beca nacional otorgada durante dos años para la realización de mis estudios de maestría (CVU: 1087460).

Al apoyo otorgado mediante el proyecto DGAPA-PAPIIT IN212322 y a DGTIC-UNAM por el acceso a recursos de cómputo mediante el Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-066.

Deseo agradecer con todo mi corazón a mi asesor, el Dr. Fernando Colmenares Landín por todo el tiempo que me ayudó a responder mis dudas y por la gentileza durante toda mi estancia en su grupo de investigación. También deseo expresar mi agradecimiento con el Doctor Alejandro Avilés Sánchez por su inmensa amabilidad al apoyarme en algunas cuestiones de este proyecto, gracias por compartir tu conocimiento y experiencia conmigo. Gracias amigo.

A mis amigos que estuvieron conmigo durante mi licenciatura y maestría; Bernardo Arturo Salcido, Victoria Godínez, Danna Eden Espinosa, Erick René Hernández, Bryan Ashley Acosta, Celeste Labastida, Anayeli Cano y María Angela Cordero.

A los miembros del Jurado asignado por sus observaciones y comentarios que enriquecieron de manera sustancial este proyecto.

## Resumen

Se realizó el estudio teórico a nivel CASPT2/ANO-S-VDZP en fase gas para las moléculas de tiocitosina y citosina, en el que se aplicó un esquema de reacciones secuenciales de radicales libres para racionalizar el cambio en la multiplicidad de espín que exhibe la tiocitosina y explicar por qué este comportamiento no es observado para la citosina bajo excitación con luz UV en los experimentos de espectroscopia de absorción transitoria de femtosegundos. En este trabajo de investigación se plantea un mecanismo alternativo al utilizado en trabajos anteriores, en los cuales proponen un cruce entre superficies de energía potencial correspondientes a estados electrónicos de diferente multiplicidad.

Para la tiocitosina se calcularon las curvas de formación de radicales que surgen por la abstracción de un átomo de hidrógeno de los grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{NH}$ . En un segundo paso, se planteó la recombinación de los fragmentos con multiplicidad diferente al estado inicial. La clave para realizar este proceso es que las asíntotas obtenidas por el rompimiento homolítico del enlace N-H están degeneradas para la multiplicidad singulete y triplete y se encuentran dentro del intervalo de la energía de la radiación UV empleado experimentalmente.

Para la citosina las asíntotas correspondientes no se encuentran dentro del intervalo de energía utilizada. Por esta razón, no se forma especies radicales y la multiplicidad se conserva después de la excitación con luz UV.

Con los resultados obtenidos se puede inferir que la formación de radicales puede ser una alternativa para explicar el cambio en la multiplicidad de espín en la tiocitosina. Contrario a lo que sucede con la citosina que no se observa dicho cambio en la multiplicidad de espín.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Principios de fotoquímica . . . . .	1
1.1.1. Diagrama de Jablonski . . . . .	2
1.1.2. Reglas de selección . . . . .	3
1.1.3. Acoplamiento espín–orbital e interacción entre estados de diferente multiplicidad de espín ( <i>intersystem crossing</i> ) . . . . .	4
1.2. Espectroscopía de absorción transitoria de femtosegundos . . . . .	6
1.3. Interés . . . . .	7
<b>2. Marco teórico</b>	<b>9</b>
2.1. Estructura electrónica de átomos y moléculas . . . . .	10
2.1.1. Concepto de la superficie de energía potencial . . . . .	10
2.1.2. Puntos estacionarios, coordenada intrínseca de reacción (IRC) y trayectoria de mínima energía . . . . .	10
2.2. Teoría Multiconfiguracional . . . . .	12
2.2.1. Teoría FCI y CI truncado . . . . .	13
2.3. Campo autoconsistente muticonfiguracional (MCSCF) . . . . .	15
2.3.1. Campo autoconsistente en un espacio activo completo CASSCF . . . . .	16
2.4. Teoría perturbacional de varios cuerpos . . . . .	17
2.4.1. Teoría perturbacional de Rayleigh-Schrödinger . . . . .	18
2.4.2. Teoría perturbacional multireferencial . . . . .	21
<b>3. Descripción del proyecto y metodología</b>	<b>24</b>
3.1. Procesos para la tiocitosina y citosina . . . . .	24
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>27</b>
4.1. Resultados para la tiocitosina . . . . .	27
4.2. Resultados para la citosina . . . . .	34
<b>5. Conclusiones</b>	<b>40</b>
5.1. Perspectivas . . . . .	40
<b>6. Apéndice A</b>	<b>41</b>
6.1. Segunda cuantización . . . . .	41
6.1.1. Espacio de Fock . . . . .	41
6.2. Operadores en segunda cuantización . . . . .	41
6.2.1. Matrices de densidad monoeléctronica y bielectrónica . . . . .	44

6.3. Operadores independientes del espín . . . . .	44
6.4. Transformaciones orbitales y operadores exponenciales . . . . .	45

# Introducción

Algunas nucleobases no canónicas exhiben propiedades que son de interés en diferentes aplicaciones. En particular, las tiobases son bases en las que se ha reemplazado un átomo de oxígeno en un grupo carbonilo por un átomo de azufre. Debido a sus propiedades, estas tiobases han utilizado con éxito en fotoquimioterapia [1, 2]. En particular, se ha encontrado que las tiobases son agentes efectivos en la fotoquimioterapia para el tratamiento de cáncer de piel en biopsias de tejido, así como en otras aplicaciones clínicas [3, 4]. En lo que respecta a sus patrones de absorción de radiación, resulta importante resaltar que mientras las bases canónicas regresan en general al estado basal singulete después de la excitación electrónica, la aplicación de radiación a las tiobases conduce en algunos casos a la estabilización de estados triplete [5–7]. Es importante resaltar que este cambio en la multiplicidad de espín no se ha podido explicar todavía en términos de los factores electrónicos y estructurales determinados experimentalmente para estos procesos fotofísicos.

Desde el punto de vista teórico, la aproximación más utilizada para describir este tipo de procesos consiste en tener en cuenta la existencia de cruces entre las superficies de energía potencial correspondientes a estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín (*intersystem crossings*). En particular, Mai *et al.* realizaron un estudio teórico en el que se describe la formación de las estructuras triplete que surgen al irradiar la base 2-tiocitosina con luz ultravioleta, en términos de la interacción entre las superficies de energía potencial del estado singulete obtenido de la excitación inicial y un estado excitado triplete [8]. 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 es el caso de la molécula 2-tiocitosina, por lo que sería poco probable la interacción entre los estados singulete y triplete.

## 1.1. Principios de fotoquímica

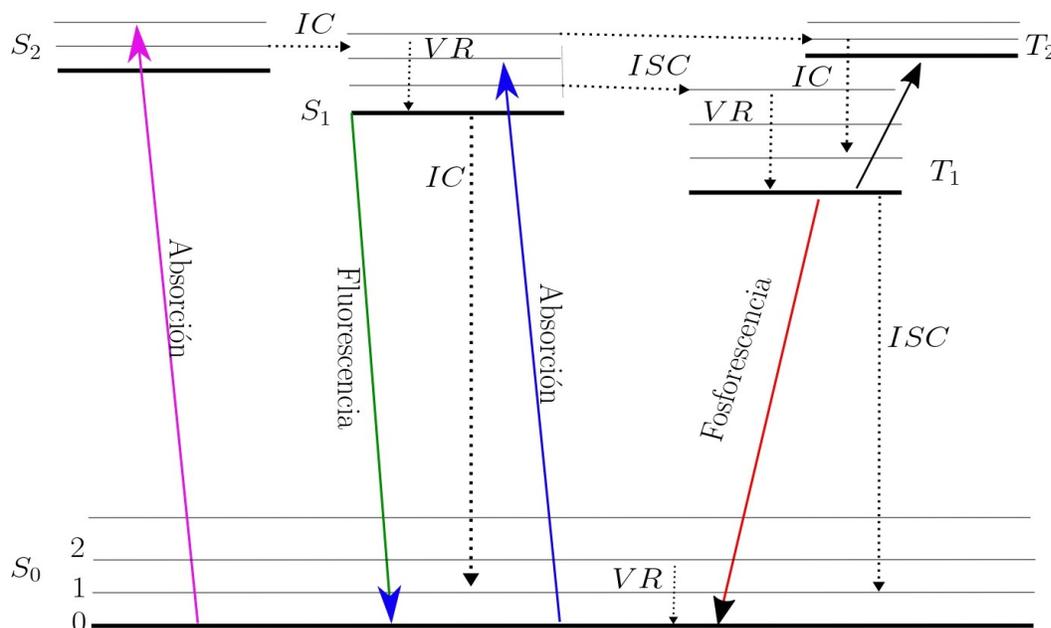
El desarrollo de la espectroscopia atómica y molecular\* a mediados del siglo XX hizo posible abordar muchas cuestiones fundamentales de la respuesta de moléculas poliatómicas complejas cuando interactuaban con la luz. A la par del progreso de la espectroscopia molecular se desarrolló la teoría cuántica y con esto su aplicación a diferentes problemas físicos y químicos, mediante la ecuación de Schrödinger que dictamina la dinámica del sistema. Con este avance, cuya importancia es enorme para la física y la química actual, pero en sus inicios tenía una limitada aplicación a los experimentos espectroscópicos. Hoy en día no es raro que se hagan predicciones de propiedades espectroscópicas y estructurales de moléculas pequeñas que son comparables en precisión a las que se pueden obtener de los experimentos [9].

---

\*La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética con las moléculas.

### 1.1.1. Diagrama de Jablonski

El diagrama de Jablonski (Figura 1.1) ilustra los estados electrónicos de una molécula y las transiciones que se pueden producir entre estos estados, estas transiciones pueden emitir o no luz (procesos radiativos y no radiativos, respectivamente). Se inicia el proceso con la absorción de un fotón con una energía particular por la molécula de interés y dicha molécula excita a uno de sus electrones de un nivel de energía más bajo a niveles de energía mayores. La emisión de luz puede realizarse mediante fluorescencia o fosforescencia, lo cual corresponde a una transición permitida o prohibida por espín\*, respectivamente.



**Figura 1.1:** Diagrama de Jablonski. Las líneas punteadas representa transiciones no radiativas y las líneas continuas representa transiciones radiativas. Las líneas gruesas horizontales son los niveles vibracionales más bajos de cada estado electrónico y las líneas delgadas horizontales son niveles vibracionales más elevados en energía.  $S_0$  es el estado electrónico sigulete basal,  $S_1$  y  $S_2$  son el primer y segundo estado singulete excitado, respectivamente.  $T_1$  y  $T_2$  son el primer y segundo estado triplete excitado, respectivamente.

Los procesos radiativos son la fosforescencia y la fluorescencia. La fosforescencia es un decaimiento por emisión de radiación de un estado excitado que tiene una multiplicidad de espín diferente a la del estado basal y la fluorescencia es un decaimiento por emisión que ocurre de un estado excitado que tiene la misma multiplicidad de espín que el estado basal [10]. Los procesos no radiativos son relajación vibracional, conversión interna y cruce entre sistemas ( $VR$ ,  $IC$ ,  $ISC$  por sus siglas en inglés, respectivamente). La relajación vibracional ocurre cuando la energía depositada por el fotón en el electrón se entrega a otros modos vibracionales como energía cinética. La conversión interna ocurre cuando el electrón excitado pasa de un nivel de vibración en un estado electrónico a otro nivel de vibración en un estado electrónico inferior, sucede entre dos niveles vibracionales de diferentes estados electrónicos. El cruce entre sistemas sucede cuando el electrón cambia de multiplicidad de espín, esta transición al igual que la fosforescencia está prohibida por espín [11].

\*Concepto que se abordará en la sección de Reglas de selección.

### 1.1.2. Reglas de selección

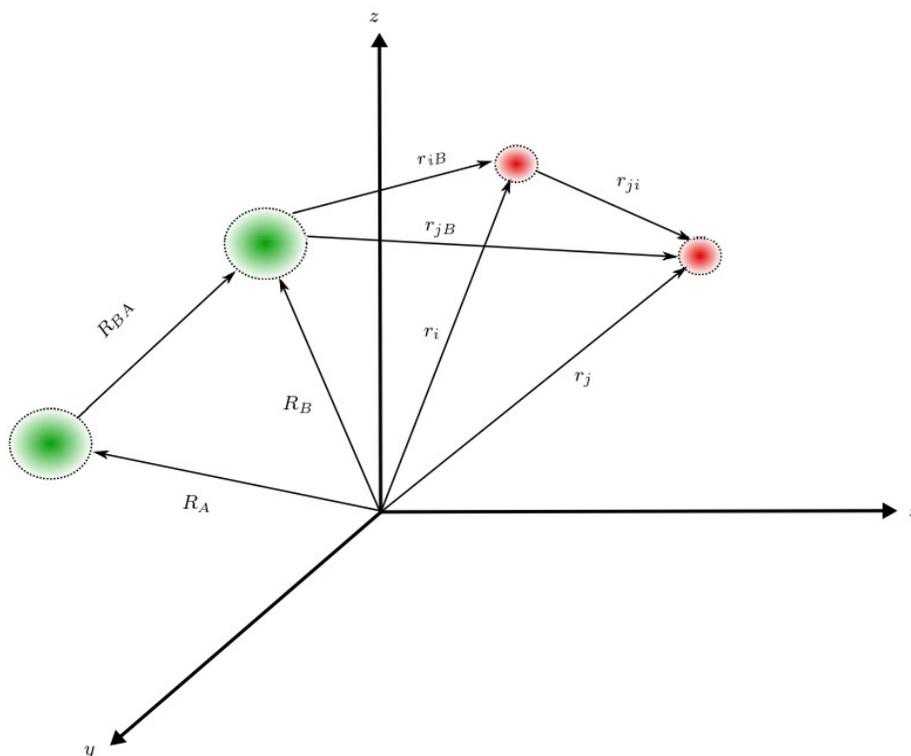
Las reglas de selección que diferencian entre transiciones “*permitidas*” y “*prohibidas*” pueden ser obtenidas de las ecuaciones del momento de transición, donde  $\hat{U}$  es un operador, el cual puede ser el momento dipolar eléctrico, momento dipolar magnético o el momento cuadrupolar eléctrico.

$$U_{i \rightarrow j} = \langle \Psi_i | \hat{U} | \Psi_j \rangle \quad (1.1)$$

La ecuación (1.1) es el momento de transición entre estados moleculares  $i$  y  $j$  descrito por las funciones de onda  $\Psi_i$  y  $\Psi_j$  correspondientes, empleando la notación de Dirac [12]. Una transición prohibida es aquella para la cual su momento de transición es nulo mientras que una transición permitida es aquella para la cual su momento de transición es diferente de cero, aunque en ocasiones la intensidad de la transición puede ser pequeña en las transiciones permitidas. El espín es esencial en la descripción de las partículas como lo son los electrones y protones, se debe incluir *ad hoc* en un tratamiento no relativista de la ecuación de Schrödinger (ecuación (1.2)).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

Para un arreglo de núcleos y electrones como se aprecia en la Figura 1.2, el Hamiltoniano del sistema,  $\hat{H}$ , actúa sobre una función de onda que depende de las coordenadas  $\Psi = \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\})^*$  y en esta ecuación  $E$  es la energía total del sistema.



**Figura 1.2:** Sistema de coordenadas para un sistema de núcleos y electrones.

Para la descripción completa de las partículas (de ahora en adelante sólo trataremos con los electrones) es necesario especificar su espín. El conjunto completo para describir el espín de un

\*Denotamos por  $\mathbf{r}_i$  al vector de posición del  $i$ -ésimo electrón y  $\mathbf{R}_A$  al vector de posición del  $A$ -ésimo núcleo.

electrón son las funciones  $\alpha(\omega)$  y  $\beta(\omega)$ , estas son funciones de la variable de espín  $\omega$ . Un espín-orbital,  $\chi(\mathbf{x})$ , es una función de onda de un electrón que describe su distribución espacial y de espín; donde  $\mathbf{x}$  indica tanto las coordenadas espaciales como las de espín. Para cada orbital espacial,  $\psi(\mathbf{r})$ , se pueden formar dos diferentes espín-orbitales:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ o \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (1.3)$$

### 1.1.3. Acoplamiento espín-orbital e interacción entre estados de diferente multiplicidad de espín (*intersystem crossing*)

Como se mencionó anteriormente, una transición permitida es aquella para la cual el momento de transición es diferente de cero; en el caso de transiciones electrónicas permitidas se debe conservar la multiplicidad de espín (los estados inicial y final deben tener la misma multiplicidad) y con esto prácticamente la absorción de estados singuletes a tripletes es inobservable en el espectro de absorción de compuestos orgánicos sin átomos pesados [13]. Sin embargo, el momento angular de espín y sus componentes no son constantes de movimiento en moléculas no lineales y la clasificación de los estados mediante su multiplicidad es solamente aproximado.

En lo que concierne a la interacción entre estados de diferente multiplicidad de espín, el acoplamiento espín-orbital describe la interacción del momento angular asociado al espín de los electrones y de su movimiento orbital alrededor del núcleo. Es importante mencionar que el acoplamiento espín-orbital es un efecto relativista\* [14]. La interacción entre el momento angular de espín de un electrón y el momento angular orbital del mismo electrón provoca la presencia de un término en el Hamiltoniano, el cual se discute a continuación. La energía potencial del momento magnético moviéndose en un campo electromagnético está dado por [15]:

$$W = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{ef} = \boldsymbol{\mu} \cdot \left( \mathbf{B}_0 - \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{c^2} \right), \quad (1.4)$$

donde  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico,  $\mathbf{v}$  es la velocidad con la que se mueve la partícula y  $\boldsymbol{\mu}$  es el operador de momento magnético de espín. Para un electrón en el átomo de hidrógeno sin campos externos ( $\mathbf{B}_0 = 0$ ) se tiene la siguiente expresión para el operador de momento magnético de espín:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_s = \frac{e\hbar}{2m} \mathbf{S} \quad (1.5)$$

El Hamiltoniano de acoplamiento espín-orbital tiene la forma de:

$$\mathcal{H}_{SO} = \boldsymbol{\mu}_s \cdot \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{v}}{c^2} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}) \quad (1.6)$$

donde la velocidad está relacionada con el momento lineal mediante la expresión  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ . Para fuerzas centrales el campo eléctrico se expresa como:

$$\mathbf{E} = \frac{|E|}{r} \mathbf{r} = \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \mathbf{r} \quad (1.7)$$

---

\*La velocidad de un electrón en un átomo de hidrógeno está en el intervalo de  $10^8$  cm/s, la cual es menos del 1% de la velocidad de la luz. Las correcciones relativistas son pequeñas para este átomo, pero pueden ser apreciables para los electrones internos de átomos pesados.

En la ecuación (1.7)  $U$  es el potencial eléctrico. Con lo que la ecuación (1.6) se expresa de la siguiente manera para fuerzas centrales

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \quad (1.8)$$

pero  $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$  es el momento angular orbital  $\mathbf{L}$ , haciendo que la ecuación (1.8) sea:

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \quad (1.9)$$

Una teoría relativista de un solo electrón no es de gran importancia para aplicaciones en la química, pero es útil como punto de partida. Para un sistema multielectrónico se empieza con la aproximación de Pauli que trata al Hamiltoniano electrónico ( $\widehat{\mathcal{H}}_{el}$ ) como la suma del Hamiltoniano electrostático ( $\widehat{\mathcal{H}}_{es}$ ) más el Hamiltoniano espín-orbital ( $\widehat{\mathcal{H}}_{SO}$ ).  $\widehat{\mathcal{H}}_{es}$  contiene la energía de los estados “independientes de espín” como elementos diagonales;  $\widehat{\mathcal{H}}_{SO}$  representa el operador\* espín-orbital acoplando los grados electrónicos orbitales y los grados de libertad de espín juntos y la mezcla de estados de diferentes multiplicidades.

$$\widehat{\mathcal{H}}_{el} = \widehat{\mathcal{H}}_{es} + \widehat{\mathcal{H}}_{SO} \quad (1.10)$$

El operador de Breit-Pauli [16] supone que el potencial eléctrico (ecuación (1.8)),  $U$ , es puramente Coulombico y que el campo magnético surge del momento intrínseco asociado con el espín electrónico. El operador de espín-orbital de Breit-Pauli se escribe como:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}_{SO}^{BP} = & \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{\hat{r}_{iI}^3} (\hat{\mathbf{r}}_{iI} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \\ & - \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{\hat{r}_{ij}^3} (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \cdot (\hat{\mathbf{s}}_i + 2\hat{\mathbf{s}}_j) \end{aligned} \quad (1.11)$$

donde  $i$  y  $j$  son las etiquetas para los electrones,  $Z_I$  es la carga del núcleo  $I$ . La parte superior de la ecuación (1.11) describe la interacción del momento magnético de espín del electrón  $i$  con el momento magnético que surge de su orbital en el campo del núcleo  $I$ . El miembro inferior de la ecuación (1.11) es una contracción del término de dos electrones relacionado con el movimiento del electrón  $i$  en el campo del electrón  $j$  y los términos que describen el acoplamiento entre el momento magnético de espín del electrón  $i$  y el momento magnético orbital del electrón  $j$  y viceversa. En la ecuación (1.11) está constituida por un producto de operadores que actúa en la parte espacial y otro que actúa en la parte de espín, lo que provoca la interacción entre funciones de onda de los estados involucrados de diferente multiplicidad en la transición. Las transiciones entre estados singuletes a tripletes son prohibidas de acuerdo con la regla de conservación del momento angular de espín. Pero este tipo de transiciones pueden ocurrir mediante un acoplamiento de espín-orbital, esto es, a través de un ISC. Para que pueda realizarse un ISC eficiente, es necesario el acoplamiento entre los dos estados involucrados. El ISC es un proceso no radiativo isoenergético que involucra una transición entre dos estados electrónicos de diferente multiplicidad [17]. Los cambios de espín tienden a estar más estrictamente prohibidos cuando los electrones afectados se localizan en átomos ligeros, y menos cuando están en átomos más pesados como lo son los metales de transición.

\*Cabe recalcar que  $\mathcal{H}_{SO}$  es un operador, por lo que debe tener el acento circunflejo. Se había omitido el acento para coincidir con el texto clásico de electrodinámica [15].

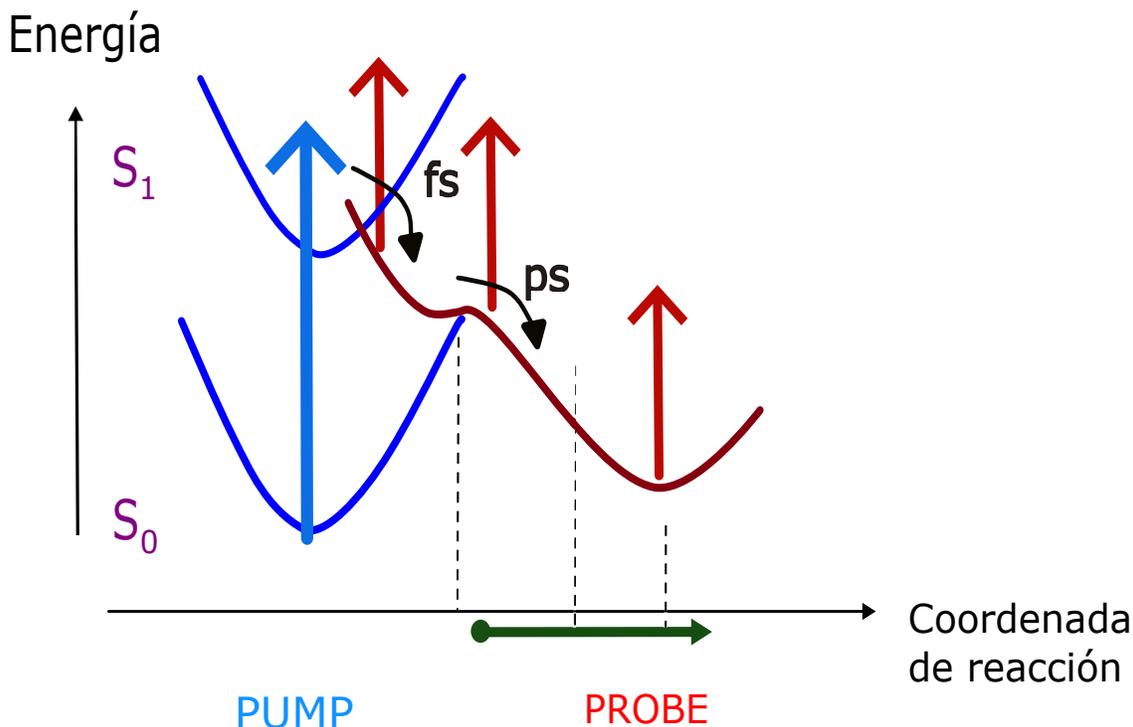
## 1.2. Espectroscopía de absorción transitoria de femtosegundos

Este tipo de espectroscopía se enfoca en la medición de los estados excitados singletes y tripletes, mecanismos de transferencia de electrón y de energía [18]. Los experimentos de espectroscopía de absorción transitoria de femtosegundos (Femto-TAS) involucran dos pulsos láser de femtosegundos (Figura 1.3):

**Pulso pump** Pulso energético monocromático el cual inicia la fotoreacción a estudiar.

**Pulso probe** Pulso débil (amplio o monocromático) a una longitud de onda tal que pueda detectar la molécula original.

El pulso *pump* atraviesa un cierto volumen de la muestra, este pulso *pump* es resonante con una transición electrónica del fotosistema de interés. El pulso *pump* induce la transición de una cierta cantidad de moléculas a sus estados excitados mediante una transición vertical de Franck Condon\*. El pulso *pump* realiza esta transición en un tiempo concreto. El pulso *probe* pasará a través del mismo volumen con cierto tiempo ( $\tau$ ) de retardo después del pulso *pump*.



**Figura 1.3:** Esquema del proceso de la espectroscopía de absorción transitoria de femtosegundos. La flecha azul simboliza el pulso *pump* y las flechas rojas simbolizan los pulsos *probe*. Las curvas azules representan los estados electrónicos singletes y la curva roja representa los diferentes caminos que puede tomar el decaimiento de los estados excitados. La línea verde representa el avance del tiempo y las líneas punteadas las diferentes mediciones del pulso *probe* en ciertos tiempos.

\*Las transiciones entre estados electrónicos ocurren a una escala de tiempo muy breve en comparación al periodo de vibración de una molécula, por lo tanto, los átomos no se reordenarán durante la transición, con esto se esquematizan como transiciones verticales.

El pulso *probe* sondea la absorción de la muestra, la cual es una función de la longitud de onda del pulso *probe* ( $\lambda$ ) y del tiempo de retraso. La señal deseada para la espectroscopia de absorción transitoria se deriva de la medición de los pulsos *probe* de la siguiente manera. La absorbancia  $A(\lambda)$  de cada pulso *probe* está definido mediante la intensidad de la luz incidente y de la luz transmitida,  $I_0(\lambda)$  y  $I(\lambda)$  respectivamente, en la ley de Beer–Lambert [19].

$$A(\lambda) = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (1.12)$$

Experimentalmente, es de interés el cambio en la absorbancia ( $\Delta A(\tau, \lambda)$ ) inducida por el pulso *pump*. Este cambio de la absorbancia está definido como la diferencia entre la absorbancia de la muestra con el pulso *pump* ( $A_p(\tau, \lambda)$ ) y la absorbancia de la muestra sin el pulso *pump* ( $A_u(\lambda)$ ):

$$\Delta A(\tau, \lambda) = A_p(\tau, \lambda) - A_u(\lambda) = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I_p(\tau, \lambda)} - \ln \frac{I_0'(\lambda)}{I_u(\lambda)} \quad (1.13)$$

sin embargo, con frecuencia no se mide las intensidades incidentes de los pulsos *probe* ( $I_0(\lambda)$  y  $I_0'(\lambda)$ ). Se opta por calcular el cambio en la absorbancia en una versión aproximada, esto es, que  $I_0(\lambda)$  y  $I_0'(\lambda)$  sean iguales con lo que se obtiene:

$$\Delta A(\tau, \lambda) = \ln \frac{I_u(\lambda)}{I_p(\tau, \lambda)} \quad (1.14)$$

Si las intensidades del pulso *probe* son iguales y no fluctúan entre las dos medidas, entonces las ecuaciones (1.13) y (1.14) dan el mismo resultado, de no ser así se introduce un error. Por lo tanto, el cambio en la absorbancia con la ecuación (1.14) funciona bien si las intensidades entre mediciones sucesivas están bien correlacionadas [20].

### 1.3. Interés

En el presente trabajo se propone como objetivo llevar a cabo un estudio teórico del proceso de excitación de la base azufrada 2-tiocitosina, con la finalidad de analizar la viabilidad de utilizar un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales para explicar el cambio de multiplicidad observado entre el reactivo singulete y la especie triplete obtenida por excitación con radiación UV, sin considerar interacciones entre estados de diferente multiplicidad de espín. Como se mencionó previamente, diferentes grupos de investigación recurren a la propuesta mecanística que involucra un cruce ente sistema (ISC) entre superficies de energía potencial perteneciente a los estados electrónicos excitados singlete y triplete de las tiobases. El inconveniente de este tipo de descripción es que los efectos del acoplamiento espín-orbital que favorecen la interacción entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín son significativos en moléculas que contienen átomos pesados, pero no en moléculas constituidas por átomos ligeros. Por ejemplo, la constante de acoplamiento espín orbital (SOC) para sistemas que contiene átomos muy másicos (átomos a partir del quinto periodo de la tabla periódica) pueden ser observados alrededor de  $500 \text{ cm}^{-1}$  mientras que para las interacciones que involucran a átomos de menor peso atómico (átomos del primer hasta el tercer periodo de la tabla periódica) el valor de las constantes SOC están en el intervalo de 1 y  $100 \text{ cm}^{-1}$  [21].

Por lo tanto, la conversión singlete-triplete a través de un cruce entre sistemas difícilmente podría permitir explicar la formación ultrarrápida de estados tripletes de larga vida observada cuando las tiobases están expuestas a la irradiación UV. Por lo expuesto anteriormente, en este trabajo se propone un esquema alternativo de reacción basado en la formación y recombinación de especies radicales, para explicar los cambios en la multiplicidad de espín observada para la 2-tiocitosina cuando se expone a radiación UV. Se menciona que este esquema ha sido utilizado en investigaciones previas para describir los cambios de multiplicidad de espín entre los reactivos y productos observados en diferentes reacciones químicas [22–25].

# Marco teórico

La Química cuántica se basa en la aplicación del formalismo de la mecánica cuántica a problemas de interés químico, esto es, a una escala atómica y molecular\*. Sin duda alguna, la Química cuántica ha sido una herramienta formidable para resolver problemas de las diferentes ramas de la Química:

- Fisicoquímica. - Cálculo de propiedades termodinámicas (entropía, capacidad calorífica, etc) de gases para interpretar espectros moleculares.
- Química Orgánica. - Estimar la estabilidad relativa de moléculas, calcular propiedades de intermediarios de reacción, investigar los mecanismos de reacción, analizar y predecir espectros de resonancia magnética nuclear.
- Química Inorgánica. - En la teoría del campo ligante para predecir y explicar las propiedades de iones complejos de metales de transición.
- Química Analítica. - En métodos de espectroscopía, las frecuencias e intensidades de las líneas espectrales pueden ser interpretadas y comprendidas gracias a la aplicación de la mecánica cuántica.

El avance que ha tenido recientemente la Química cuántica ha sido gracias al crecimiento del poder computacional de los ordenadores modernos, con los cuales los cálculos mecano-cuánticos son posibles y con esto resolver problemas que antes habrían sido imposible de abordar. Pero esto no significa que todo esté resuelto, en ocasiones los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos no arrojan respuestas contundentes, pero si una muy buena aproximación a la realidad de los resultados experimentales.

La Química computacional es una rama reciente de la Química. Ésta apareció en los años setenta orientada al estudio de moléculas asistido por computadoras; la esencia de la Química computacional implica el uso de modelos matemáticos y ecuaciones de la física molecular para predecir propiedades químicas y físicas de compuestos mediante el uso de ordenadores. En el texto *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* [26] se propone que la Química computacional tiene como propósito simular de manera numérica estructuras químicas y reacciones, basándose parcial o totalmente en las leyes fundamentales de la física. Siempre se debe comparar los resultados del cálculo con los datos obtenidos en experimentos.

---

\*Objetos cuya escala se encuentra dentro del intervalo de longitud de 1 a 100 nanómetros.

## 2.1. Estructura electrónica de átomos y moléculas

La teoría de la estructura electrónica que se aborda a través de métodos *ab initio*\* se enfoca a la predicción de las propiedades de los sistemas atómicos y moleculares mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano electrónico aplicando ciertas aproximaciones.

### 2.1.1. Concepto de la superficie de energía potencial

La superficie de energía potencial (PES por sus siglas en inglés) es un concepto central en la Química computacional. Para describir una PES se debe tener en mente la aproximación de Born-Oppenheimer [27, 28]. Dicha aproximación se realiza debido a la gran complejidad de resolver la ecuación Schrödinger de muchos cuerpos. Esta aproximación se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más masivos que los electrones<sup>†</sup> por lo que los electrones se ajustan instantáneamente a un cambio adiabático<sup>‡</sup> de las coordenadas de los núcleos. Como consecuencia, es posible desacoplar el movimiento de los electrones y de los núcleos, de manera tal que la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ecuación (1.2)) se puede escribir como:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_{nucl}(\mathbf{R})\Psi_{elec}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

Mediante esta aproximación  $\Psi_{nucl}(\mathbf{R})$  depende de la posición de los núcleos  $\mathbf{R}$  y  $\Psi_{elec}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y de manera paramétrica de las posiciones de los núcleos. Para diferentes arreglos de los núcleos se obtendrá un valor propio diferente del Hamiltoniano del sistema (ecuación (1.2)) y con esto se obtiene una superficie como función del arreglo molecular. Dentro de la superficie de energía potencial se pueden clasificar algunos puntos que cumplen ciertas características que los hacen de suma importancia, estos son los mínimos y los puntos de sillas, cuyas características se abordan en la siguiente sección. Estos puntos están asociados a estructuras esenciales en la descripción de las reacciones químicas [30]. La trayectoria que une a dichos puntos proporciona información del mecanismo de la reacción, debido a que existe una infinidad de trayectorias para unidos dos puntos, pero solo una trayectoria brinda la información requerida para la reacción y es la *trayectoria de mínima energía* o *MEP* por sus siglas en inglés. Si la *MEP* se encuentra en coordenadas ponderadas en masa, se llama la Coordenada de Reacción Intrínseca (*IRC* por sus siglas en inglés) [31].

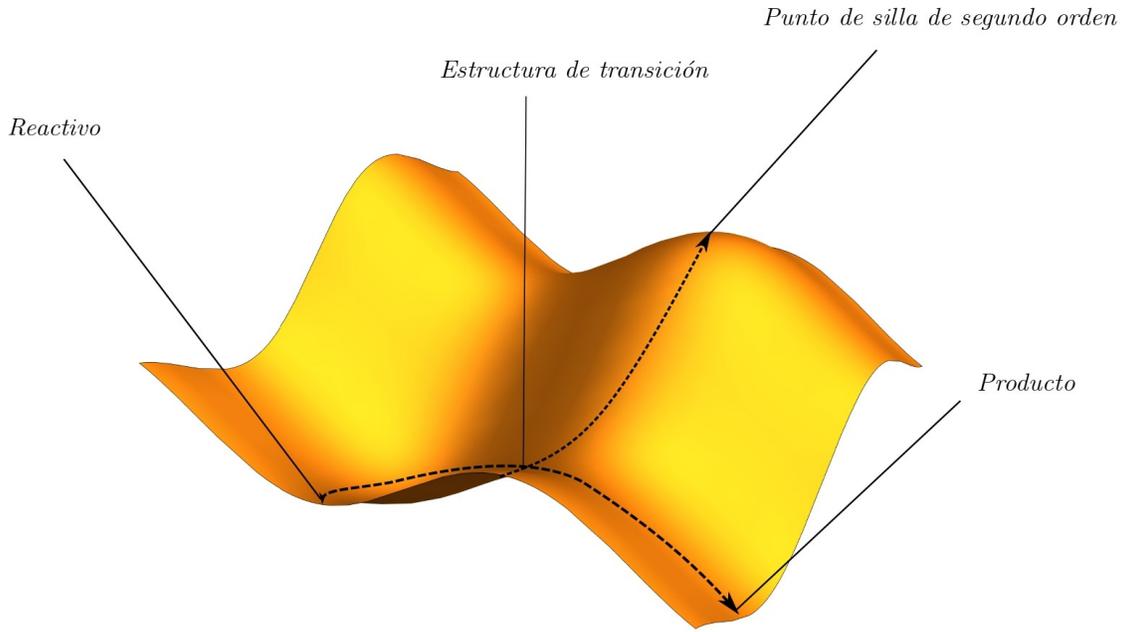
### 2.1.2. Puntos estacionarios, coordenada intrínseca de reacción (IRC) y trayectoria de mínima energía

Al principio de un cálculo se inicia con unas coordenadas y con esta geometría de partida se optimiza de manera tal que se localice un punto estacionario en la superficie de energía potencial [32]. Los puntos estacionarios importantes para describir las reacciones químicas son los mínimos que corresponden a los reactivos y productos y los puntos de silla que corresponden a estructuras de transición (Figura 2.1).

\*Métodos que no incluyen ningún parámetro empírico o semi-empírico en sus ecuaciones, son derivados directamente de principios teóricos sin la inclusión de datos experimentales, dichos métodos son llamados métodos *ab initio*.

<sup>†</sup>La masa en reposo del núcleo en el átomo de hidrógeno (isótopo protio) es 1836 veces mayor que la masa en reposo de un electrón.

<sup>‡</sup>Proviene del teorema adiabático de la mecánica cuántica que afirma que un sistema mecanocuántico sujeto a condiciones externas que cambien gradualmente puede adaptar su forma y por tanto permanece en un estado que le es propio durante todo el proceso [29]. Tiene un significado diferente que en termodinámica.



**Figura 2.1:** Superficie de energía potencial. En este gráfico tridimensional se muestran los reactivos, productos, estructuras de transición y puntos de silla de segundo orden, además se muestra las trayectorias de reacción.

Un punto estacionario es aquel en el que la primera derivada de la energía con respecto a las coordenadas generalizadas\* es cero [30]:

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = 0 \quad (2.2)$$

Los puntos estacionarios que son de interés químico son los mínimos y los puntos de silla. Los mínimos y los estados de transición pueden ser caracterizados mediante la matriz *Hessiana* [34]; como ejemplo sea una función  $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$  en coordenadas cartesianas, entonces se tiene que un punto  $(x_0, y_0)$  es un punto estacionario de la función  $f(x, y)$  cuando sus derivadas parciales evaluadas en el punto  $(x_0, y_0)$  son iguales a cero ( $\frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial x} = 0$  y  $\frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial y} = 0$ ), entonces:

- $f(x, y)$  tiene un máximo, si:  $(\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial x^2})(\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial y^2}) - (\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial x \partial y}) > 0$  y  $\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial x^2} < 0$
- $f(x, y)$  tiene un mínimo, si:  $(\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial x^2})(\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial y^2}) - (\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial x \partial y}) > 0$  y  $\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial x^2} > 0$
- $f(x, y)$  tiene un punto de silla, si:  $(\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial x^2})(\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial y^2}) - (\frac{\partial^2 f(x_0, y_0)}{\partial x \partial y}) < 0$

Una optimización de la geometría es un proceso que requiere de la búsqueda de un punto estacionario sobre la PES dada una estructura inicial. Una optimización del estado de transición usualmente se requiere de un algoritmo diferente, debido que es una labor más demandante que encontrar otro tipo de punto estacionario sobre la PES.

---

\*En Mecánica analítica las coordenadas generalizadas son un conjunto de coordenadas curvilíneas independientes, no necesariamente deben tener unidades de longitud [33].

Para el estudio teórico de la *IRC* se tiene que recurrir a teorías post Hartree-Fock [28, 31, 35] debido a que se necesita un desarrollo multiconfiguracional de la función de onda. En el método Hartree-Fock (HF) se trata de manera promedio la interacción electrón-electrón y con esto se obtiene un error en la energía calculada del 0.5% para átomos ligeros [36]. El valor de este error pareciera ser despreciable, pero en términos químicos resulta ser importante hasta del grado de que el valor del error es comparable a la energía de disociación de un enlace químico. En sistemas polielectrónicos existe una repulsión mutua entre electrones, por lo que al aproximarse un electrón con otro debe existir una repulsión, por lo que el movimiento de los electrones se encuentra correlacionado, a este fenómeno se le conoce como correlación electrónica [37]. En el método HF se incluye una cierta correlación electrónica debido a que cumple el principio de exclusión de Pauli [28, 30, 37] que prohíbe que dos electrones ocupen el mismo espín-orbital, cumpliendo así el hueco de Fermi, pero no el hueco de Coulomb\*. La energía asociada a la correlación electrónica es denominada energía de correlación y se define como la diferencia entre la energía exacta no relativista del sistema ( $\mathcal{E}_0$ ) y la energía Hartree-Fock ( $E_0$ ) obtenida en el límite para el cual el conjunto base es completo<sup>†</sup> [27],

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_0 \quad (2.3)$$

La energía de correlación es negativa debido a que la energía Hartree-Fock está por encima de la energía exacta no relativista.

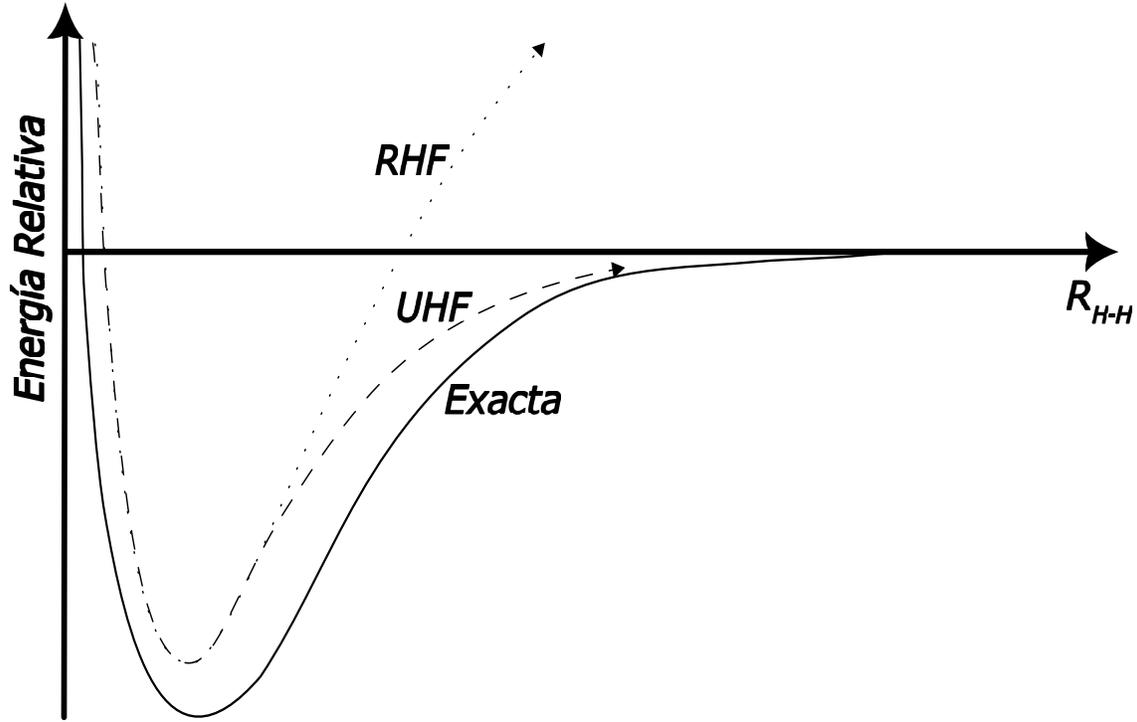
## 2.2. Teoría Multiconfiguracional

La teoría Hartree-Fock para el estudio de la *IRC* sobre la PES es insuficiente debido a su naturaleza mono-configuracional. Para la descripción apropiada de este problema se necesita más de una configuración. Es por esto que se debe recurrir a una función de onda que considere las diferentes configuraciones relevantes en las diferentes regiones de la PES. El ejemplo más sencillo para ilustrar la necesidad de recurrir a una teoría multiconfiguracional es el rompimiento del enlace en la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ). La teoría Hartree-Fock restringida (RHF, por sus siglas en inglés) da una razonablemente buena descripción alrededor de la geometría de equilibrio. En la geometría de equilibrio la teoría RHF da una energía de correlación de 25 kcal/mol (la energía experimental es de 109 kcal/mol y la energía RHF es de 84 kcal/mol). Sin embargo, cuando se elonga el enlace, la teoría RHF falla como se observa en la Figura 2.2, esto debido a que RHF describe el proceso de disociación heterolítica del enlace entre los dos núcleos de hidrógeno ( $H^+ + H^-$ ) mientras que la teoría Hartree-Fock no restringida (UHF, por sus siglas en inglés) da una descripción razonable para la curva de energía potencial, ya que al aumentar la distancia entre los núcleos de hidrógeno se efectúa un rompimiento homolítico del enlace ( $H \cdot + \cdot H$ ). Para la correcta descripción del rompimiento del enlace H-H se debe recurrir a una función de onda que tenga en cuenta las diferentes configuraciones electrónicas del sistema a lo largo de la curva de energía potencial.

---

\*Se denomina hueco de Coulomb al hecho de que la probabilidad de encontrar a dos electrones en el mismo punto debe ser cero. El hueco de Fermi se refiere a que la probabilidad de encontrar a dos electrones con el mismo espín debe ser cero [38].

<sup>†</sup>El límite se alcanza cuando la expansión de cualquier función en una base establecida es infinita.



**Figura 2.2:** Curva de energía potencial para la moléculas de hidrógeno [39]. La figura ilustra el comportamiento de los cálculos a nivel de teoría RHF y UHF.

### 2.2.1. Teoría FCI y CI truncado

La teoría de interacción de configuraciones completo (FCI, por sus siglas en inglés) es probablemente el modelo de Química cuántica más simple, pero sólo se puede realizar en moléculas pequeñas con conjuntos base modestos, debido a la demanda computacional inherente. En la teoría FCI la función de onda electrónica es la combinación lineal de todas las posibles configuraciones que proviene de las excitaciones electrónicas de una función de onda de referencia  $|\Psi_0\rangle$  [40].

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{FCI}\rangle = & c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{I,A} c_I^A |\Psi_I^A\rangle + \sum_{\substack{I<J \\ A<B}} c_{IJ}^{AB} |\Psi_{IJ}^{AB}\rangle \\
 & + \sum_{\substack{I<J<K \\ A<B<C}} c_{IJK}^{ABC} |\Psi_{IJK}^{ABC}\rangle + \sum_{\substack{I<J<K<L \\ A<B<C<D}} c_{IJKL}^{ABCD} |\Psi_{IJKL}^{ABCD}\rangle + \dots
 \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde los índices  $I, J, K, \dots$ , corresponden a espín-orbitales ocupados y  $A, B, C, \dots$ , corresponden a espín-orbitales desocupados (virtuales). La función de onda  $|\Psi_I^A\rangle$  describe la mono-excitación del espín-orbital  $I$  a  $A$ , la función de onda  $|\Psi_{IJ}^{AB}\rangle$  describe una doble excitación de los espín-orbitales  $IJ$  a  $AB$  y así sucesivamente. Es conveniente utilizar funciones de configuración de estado (CSF, por sus siglas en inglés)\* en vez de utilizar determinantes de Slater (SD, por sus siglas en inglés) debido a que estos últimos no son, en general, funciones propias del operador de espín [41] y la expansión podría construir una función de onda con contaminación de espín.

\*Las funciones de configuración de estados son combinaciones lineales de determinantes de Slater. CSF es una función propia de  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$  [27].

Para obtener los parámetros  $c_0, c_I^A, c_{IJ}^{AB}, \dots$ , tenemos que resolver el problema de valores propios FCI. Se puede expresar de una forma más general la ecuación (2.4) como:

$$|\Psi_{FCI}\rangle = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle \quad (2.5)$$

donde la suma se realiza sobre todos los posibles CSF o SD. Los coeficientes  $c_i$  están determinados por la minimización variacional del valor esperado de la energía electrónica:

$$E = \min_c \frac{\langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle}{\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle} \quad (2.6)$$

La forma matricial empleando el método variacional (ecuación (2.6)) tiene la forma de:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (2.7)$$

Los parámetros están contenidos en el vector  $\mathbf{c}$ , la matriz diagonal  $\mathbf{E}$  contiene los valores propios de los diferentes estados electrónicos y la matriz  $\mathbf{S}$  es la matriz de traslape de los vectores de la ecuación (2.5) que se define como:

$$S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \quad (2.8)$$

Si las CFS son ortonormales, entonces la matriz de traslape se convierte en la matriz identidad  $\mathbf{I}$ . Se puede construir la función de onda FCI mediante el formalismo de segunda cuantización (ver Apéndice A).

$$\begin{aligned} |\Psi_{FCI}\rangle = & \left( c_0 + \sum_{I,A} c_I^A a_A^\dagger a_I + \sum_{\substack{I<J \\ A<B}} c_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_B^\dagger a_J a_I \right. \\ & \left. + \sum_{\substack{I<J<K \\ A<B<C}} c_{IJKL}^{ABCD} a_A^\dagger a_B^\dagger a_C^\dagger a_K a_J a_I + \dots \right) |\Psi_0\rangle \end{aligned} \quad (2.9)$$

La mayor dificultad inherente a la teoría FCI es el tamaño de la expansión CI, al aumentar el número de electrones en el sistema aumenta el número de CSF en la función de onda FCI. Una expresión para calcular el número de CSF está dada por la *fórmula de Weyl* [42].

$$N_{CAS} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1} \quad (2.10)$$

En esta fórmula  $N_{CAS}$  es el número de CSF,  $n$  es el número de orbitales ( $2n$  espín-orbitales para un sistema de capa cerrada),  $S$  es el espín total y  $N$  es el número de electrones en el sistema. La ecuación (2.10) no contempla la simetría del sistema, la cual puede reducir significativamente el número de CSF en la expansión de la función de onda FCI. En la práctica significa que existe un límite bastante estricto en el tamaño de este espacio. La experiencia ha mostrado que, este límite se alcanza normalmente para  $n$  alrededor 12-16 orbitales (excepto en sistemas que tienen sólo unos pocos electrones) [43].

Un método para reducir el costo computacional es limitar el número de excitaciones consideradas en la expansión. Para esto, se consideran excitaciones a partir de un determinante de referencia único (SRCI, Single-Reference Configuration Interaction, por sus siglas en inglés) y se incluyen

solamente un número específico de excitaciones. Una extensión directa del SRCI es sustituir la función de onda de determinante de referencia único con una expansión multiconfiguracional (MRCI, Multi-Reference Configuration Interaction, por sus siglas en inglés) [41].

$$|\Psi_0\rangle = \sum_m c_m |\Psi_m\rangle \quad (2.11)$$

En este caso, todas las excitaciones se realizan a partir de cada configuración de referencia  $|\Psi_m\rangle$ ; la función de onda de referencia de la ecuación (2.11) es construida mediante un conjunto selecto de configuraciones. La aproximación MRCI es un modelo de alta precisión cuando las configuraciones más importantes están presentes en la función de onda de referencia.

## 2.3. Campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)

El método MCSCF [44] involucra la optimización simultánea del vector CI y de los coeficientes de los orbitales moleculares (MO). Este modelo puede describir sistemas atómicos y moleculares que presentan estados que están degenerados o cuasi-degenerados, las cuales están presente en estados excitados, birradicales, metales de transición y química de actínidos [45]. La función de onda MCSCF tiene dos conjuntos de parámetros variacionales los cuales son  $\boldsymbol{\kappa}$  y  $\boldsymbol{c}$  que son los coeficientes de los orbitales y los de la expansión CI, respectivamente.

$$|\Psi_0(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{c})\rangle = \exp(-\hat{\kappa}) \sum_m c_m |\Psi_m\rangle \quad (2.12)$$

donde los valores  $c_m$  son los coeficientes de la expansión del vector CI mientras que el operador  $\exp(-\hat{\kappa})$  realiza las transformaciones unitarias de los espín-orbitales (Apéndice A). Esta función de onda se obtiene mediante la minimización variacional del valor esperado de la energía con respecto a los dos conjuntos de coeficientes (ecuación (2.13)).

$$E_{MCSCF} = \min_{\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{c}} \frac{\langle \Psi_0(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{c}) | \hat{H} | \Psi_0(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{c}) \rangle}{\langle \Psi_0(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{c}) | \Psi_0(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{c}) \rangle} \quad (2.13)$$

En este proceso ambos conjuntos de coeficientes, los coeficientes CI y los coeficientes MO son optimizados simultáneamente. Considerando el Hamiltoniano electrónico no relativista (Apéndice A).

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} (\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps}) \quad (2.14)$$

El valor esperado de la energía debido a la normalización de la expansión CI y de que los vectores de estado son vectores propios del operador Hamiltoniano es:

$$E_{MCSCF} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_{pq} h_{pq} D_{pq} + \sum_{pqrs} g_{pqrs} d_{pqrs} \quad (2.15)$$

En la expresión de la energía de la ecuación (2.15) da las claves para la derivación de los métodos de optimización MCSCF, ya que la información acerca de los orbitales moleculares (parámetros de rotación de los orbitales moleculares) está contenida completamente en las integrales monoeléctricas  $h_{pq}$  y bielectrónicas  $g_{pqrs}$ , mientras que las matrices monoeléctricas  $D_{pq}$  y bielectrónicas  $d_{pqrs}$  contiene la información acerca de los coeficientes CI (ver Apéndice A).

Para minimizar variacionalmente la expresión MCSCF se recurre a una expansión en serie de Taylor hasta segundo orden [41] para la cual la energía es una función de un conjunto de parámetros  $\alpha$ .

$$E(\alpha) = E(0) + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial \alpha_i} \right)_0 \alpha_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_i \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right)_0 \alpha_j \quad (2.16)$$

en notación vectorial.

$$E(\alpha) = E(0) + \mathbf{g}^\dagger \alpha + \frac{1}{2} \alpha^\dagger \mathbf{H} \alpha \quad (2.17)$$

El gradiente electrónico es  $\mathbf{g}$  y el Hessiano es  $\mathbf{H}$ , con lo cual el problema es encontrar el conjunto de parámetros  $\alpha$  tal que la energía sea estacionaria ( $\partial E / \partial \alpha_i = 0$ ), por lo que se tiene que resolver la ecuación lineal de forma iterativa.

$$\mathbf{g} + \mathbf{H} \alpha = 0 \implies \alpha = -\mathbf{H}^{-1} \mathbf{g} \quad (2.18)$$

En los cálculos a nivel MCSCF el conjunto de parámetros  $\alpha$  incluyen los coeficientes de los orbitales y los de la expansión CI ( $\kappa$  y  $c$  respectivamente), como se mencionó anteriormente.

### 2.3.1. Campo autoconsistente en un espacio activo completo CASSCF

El método de campo autoconsistente en un espacio activo completo (CASSCF) [46] se parte de la idea de realizar una partición del espacio orbital en tres subconjuntos:

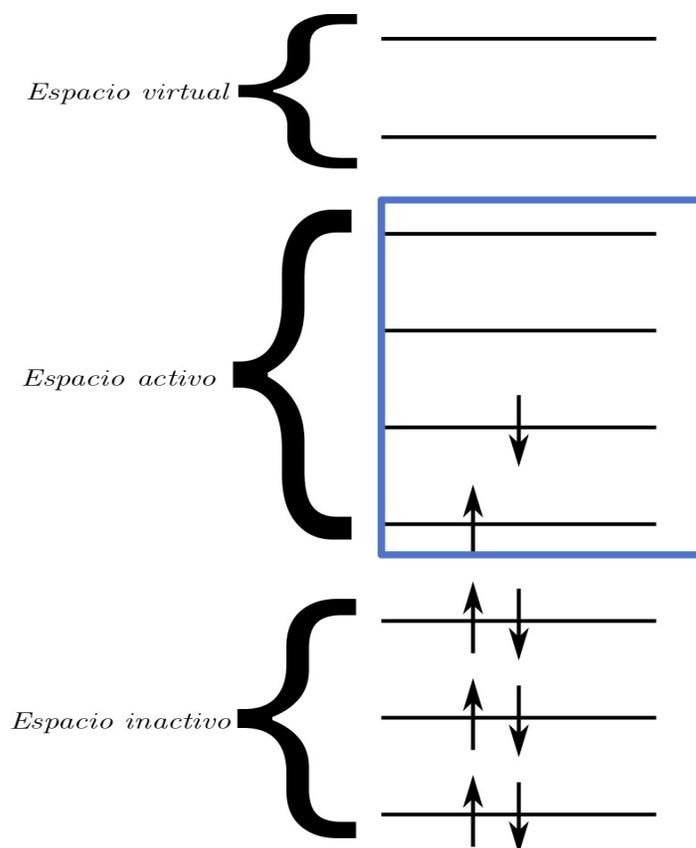
- **Espacio inactivo.** - En el espacio inactivo todos los orbitales están doblemente ocupados.
- **Espacio activo.** - Los electrones y orbitales que pertenecen al espacio activo son los que contribuyen en mayor medida al carácter de configuración múltiple del sistema particular de estudio. No tienen restricción en sus números de ocupación en las configuraciones electrónicas, el número de ocupación de los orbitales en el espacio activo puede ser un número no entero entre 0 y 2.
- **Espacio virtual.** - En el espacio virtual los orbitales permanecen desocupados.

En la Figura 2.3 se bosqueja la forma en que se divide el espacio orbital en tres subespacios. Con este método se disminuye el número de las CSF en la expansión CI ya que limita a la función de onda MC ocupando un subconjunto especificado de electrones y orbitales en vez de ocupar todos los electrones en todos los orbitales, como se realiza en los métodos tradicionales SRCI o MRCI [47].

El método CASSCF no puede ser utilizado como “caja negra”\*. Para usar esta aproximación se requiere tener conocimiento sobre el sistema químico bajo estudio para poder escoger los orbitales activos.

---

\*El término caja negra se refiere a cualquier dispositivo, proceso o sistema en el cual la relación entre la entrada de datos y los resultados son conocidos pero cuya infraestructura o funcionamiento interno no se comprende parcial o completamente.



**Figura 2.3:** Diagrama que representa la división de los tres subespacios orbital de una función de onda CASSCF. Las fechas representan a los electrones.

Hay casos en los que es ventajoso utilizar un conjunto mayor de orbitales activos por lo que la dimensión de la función de onda CAS puede llegar a ser demasiado grande y puede ser de interés buscar otros medios de restringir la expansión de la función de onda. Una posibilidad es considerar la partición CAS del espacio orbital de una forma más restringida. La aproximación del espacio activo restringido [48] (RASSCF, por sus siglas en inglés) puede contener muchos más orbitales activos. En el método RASSCF los orbitales activos están divididos dentro de tres secciones, RAS1, RAS2 y RAS3. El espacio RAS1 consiste de los orbitales moleculares que forman parte del espacio inactivo, pero en este caso uno o más agujeros\* están permitidos, los electrones pueden ser excitados a todos los subespacios. El espacio RAS2 es generado mediante una interacción de configuraciones completo (análogo a CASSCF) o quizás se limite hasta dobles excitaciones. El espacio RAS3 que consiste de los orbitales que están desocupados.

## 2.4. Teoría perturbacional de varios cuerpos

El método basado en la teoría de perturbaciones es muy utilizado para el cálculo de la energía de correlación. Este método se basa en la premisa de que el Hamiltoniano exacto se puede dividir en dos, un Hamiltoniano de orden cero más una perturbación [28, 37]. El Hamiltoniano de orden cero se escoge basándose en la ecuación de Schrödinger que pueda ser resuelta (aproximada o exacta-

\*Se refiere al proceso de remover un electrón de un espín-orbital que está ocupado en el estado basal [49].

mente) y la perturbación se escoge de manera tal que modifica muy levemente las propiedades del Hamiltoniano de orden cero [50]. Fue propuesto por Møller y Plesset [51] (abreviado como MP) y mediante el mismo se corregía el método HF aplicando correcciones perturbacionales a segundo orden (MP2) o de orden  $n$  (MP $n$ ). La teoría MP puede ser considerada como un caso especial de la teoría perturbacional de Rayleigh-Schrödinger.

### 2.4.1. Teoría perturbacional de Rayleigh-Schrödinger

Para resolver el problema general de valores propios para el  $n$ -ésimo estado.

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (2.19)$$

El Hamiltoniano exacto  $\hat{H}$ , se puede dividir en dos partes; un Hamiltoniano de orden cero  $\hat{H}^{(0)}$  y una corrección perturbacional de primer orden  $\hat{H}^{(1)}$ .

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (2.20)$$

Como se mencionó previamente el Hamiltoniano de orden cero corresponde al problema de valores propios de la ecuación de Schrödinger (sistema sin perturbación).

$$\hat{H}^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.21)$$

Donde  $|\Psi_n^{(0)}\rangle$  y  $E_n^{(0)}$  son la función propia y el valor propio de orden cero conocidos del Hamiltoniano  $\hat{H}^{(0)}$ , respectivamente. Para los diferentes niveles de la expansión perturbacional [50] se introduce el parámetro  $\lambda$  dentro del operador Hamiltoniano.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} \quad (2.22)$$

Las correcciones de primer orden dependen del parámetro  $\lambda$  de forma lineal; para correcciones de segundo orden la dependencia del parámetro es cuadrática ( $\lambda^2$ ) y así sucesivamente. Cuando  $\lambda = 0$  corresponde al caso no perturbado. Expandiendo la función propia  $|\Psi_n\rangle$  y valor propio  $E_n$  de la ecuación (2.19) en una suma de potencias del parámetro  $\lambda$ , respectivamente:

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.23)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (2.24)$$

$|\Psi_n^{(1)}\rangle$  y  $E_n^{(1)}$  son la función de onda y la energía de primer orden, respectivamente. Sustituyendo las ecuaciones (2.22) y (2.24) dentro de la ecuación (2.19),

$$\begin{aligned} & \left( \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} \right) \left( |\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) \\ & = \left( E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left( |\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Tras juntar los términos con la misma potencia de  $\lambda$  se obtiene la expresión:

$$\begin{aligned}
 & \left( \widehat{H}^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \right) \lambda^0 \\
 & + \left( \widehat{H}^{(0)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + \widehat{H}^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(0)} |\Psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \right) \lambda^1 \\
 & + \left( \widehat{H}^{(0)} |\Psi_n^{(2)}\rangle + \widehat{H}^{(1)} |\Psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)} |\Psi_n^{(2)}\rangle - E_n^{(1)} |\Psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \right) \lambda^2 \\
 & + \mathcal{O}(\lambda^3) = 0
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

$\mathcal{O}(\lambda^3)$  son expresiones correspondientes a términos de tercer orden o de órdenes mayores. El parámetro  $\lambda$  es arbitrario dentro del intervalo cerrado de  $[0,1]$  (cuando  $\lambda = 0$  el sistema se encuentra sin perturbar y cuando  $\lambda = 1$  el sistema se encuentra perturbado), entonces cada coeficiente de la serie de potencias de  $\lambda$  es igual a cero. Así se puede formular las ecuaciones de Rayleigh-Schrödinger:

$$\left( \widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\Psi_n^{(1)}\rangle = -\widehat{H}^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \tag{2.27}$$

$$\left( \widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\Psi_n^{(2)}\rangle = -\widehat{H}^{(1)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\Psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(1)}\rangle \tag{2.28}$$

$$\left( \widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\Psi_n^{(3)}\rangle = -\widehat{H}^{(1)} |\Psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(3)} |\Psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(2)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(2)}\rangle \tag{2.29}$$

Cuando el sistema no está perturbado ( $\lambda = 0$ ) la ecuación (2.26) se convierte en la fórmula (2.21). Para las correcciones de primer orden de la función de onda y de la energía, la ecuación (2.27) se multiplica por la izquierda por  $\langle \Psi_n^{(0)} |$ :

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \left( \widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\Psi_n^{(1)}\rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)}\rangle \tag{2.30}$$

Considerando que la función de onda de orden cero está normalizada  $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)}\rangle = 1$  y con la ecuación (2.23)

$$\langle \Psi_n | \Psi_n^{(0)}\rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \langle \Psi_n^{(1)} | \Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda^2 \langle \Psi_n^{(2)} | \Psi_n^{(0)}\rangle + \dots = 1 \tag{2.31}$$

Este procedimiento es conocido como *normalización intermedia*, es posible así simplificar aún más el primer término de la ecuación (2.30).

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \left( \widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\Psi_n^{(1)}\rangle = \langle \left( \widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)}\rangle = 0 \tag{2.32}$$

Se ha utilizado el hecho que  $\widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}$  es Hermítico y que  $\langle \Psi_n^{(0)} |$  es función propia de  $\widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}$ . Utilizando la ecuación (2.32) la ecuación (2.30) se convierte en:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)}\rangle \tag{2.33}$$

Esta es la expresión para la corrección a primer orden de la energía. De manera similar, se pueden obtener las correcciones de la energía de segundo orden y de órdenes mayores. Las expresiones de la energía para orden cero y las primeras tres correcciones perturbativas a la energía son:

$$E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.34)$$

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.35)$$

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (2.36)$$

$$E_n^{(3)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(2)} \rangle \quad (2.37)$$

Una aproximación usual es expandir la función de onda de primer orden  $|\Psi_n^{(1)}\rangle$  en términos de las funciones propias del Hamiltoniano de orden cero:

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_i c_{ni}^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.38)$$

Los  $c_{ni}^{(1)}$  son los coeficientes de la función de onda de primer orden como una combinación lineal de las funciones propias de  $\widehat{H}^{(0)}$ . Por simplicidad, se utiliza la igualdad  $c_{ni}^{(1)} = c_{ni}$ , con esto, se sustituye la ecuación (2.38) en la ecuación (2.27).

$$\sum_i c_{ni} \left( \widehat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\Psi_i^{(0)}\rangle = -\widehat{H}^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.39)$$

o bien,

$$\sum_i c_{ni} \left( E_i^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\Psi_i^{(0)}\rangle = -\widehat{H}^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.40)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por la izquierda por  $\langle \Psi_m^{(0)} |$ , se obtiene:

$$\sum_i c_{ni} \langle \Psi_m^{(0)} | \left( E_i^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\Psi_i^{(0)}\rangle = -\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.41)$$

o bien,

$$\sum_i c_{ni} \left( E_i^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \delta_{mi} = -\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.42)$$

Todos los términos de la suma del lado izquierdo son igual a cero, excepto cuando  $i = m$ , mientras que el último término en la ecuación 2.42 es igual a cero por ortogonalidad.

$$c_{nm} \left( E_m^{(0)} - E_n^{(0)} \right) = -\langle \Psi_m^{(0)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)}\rangle = -H_{mn}^{(1)} \quad (2.43)$$

Y para  $m \neq n$

$$c_{nm} = \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.44)$$

La matriz es Hermítica cuyo elemento es  $H_{mn}^{(1)}$ , por tanto se cumple que  $H_{mn}^{(1)} = H_{nm}^{(1)}$ . Estos elementos pueden ser evaluados con facilidad ya que la perturbación y las funciones de onda de orden

cero son conocidas. Teniendo una expresión para los coeficientes de primer orden y sustituyendo en la ecuación (2.38) se obtiene:

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m \frac{H_{nm}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \quad (2.45)$$

Esta expresión de la función de onda de primer orden, se puede sustituir en la ecuación (2.36) para obtener la corrección de la energía a segundo orden,

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \\ &= \sum_m \frac{H_{nm}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_m^{(0)} \rangle \\ &= \sum_m \frac{|H_{nm}^{(1)}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Con el procedimiento anterior se puede obtener la corrección de la energía de tercer orden (ecuación (2.37)); primero, la función de onda a segundo orden debe expresarse en términos de los elementos de matriz del Hamiltoniano de primer orden (numerador) y los niveles de energía de orden cero (denominador). La expresión así obtenida se inserta en la ecuación (2.37).

## 2.4.2. Teoría perturbacional multireferencial

El método CASSCF captura un porcentaje de la energía de correlación que no está presente en la teoría HF pero todavía carece de una fracción importante de la energía de correlación necesaria para obtener en muchos casos resultados confiables; a este tipo de correlación se le llama correlación dinámica. Existe dos tipos de correlación: la correlación dinámica y la correlación estática [52].

- correlación estática. - Tipo de correlación que es incluida mediante una superposición de configuraciones.
- correlación dinámica. - Tipo de correlación que toma en cuenta el movimiento instantáneo de los electrones debido a su repulsión mutua mediante la introducción de un conjunto de determinantes formados por excitaciones de la función de onda de orden cero de referencia al espacio virtual.

Es posible construir una expansión perturbativa multiconfiguracional (MRPT $n$ ) a partir de una función de onda MCSCF de orden cero. La función de onda MCSCF de orden cero que se aproxima a la función de onda del estado basal  $|\Psi_0\rangle$  está dada por una expansión de todas las funciones de configuración de estado (CSF)  $|m\rangle$  (ecuación (2.11)). La energía de orden cero se minimiza variacionalmente con respecto a los parámetros de la función de onda, los coeficientes  $c_m$  de la expansión CI y la rotación orbital. La expansión de la ecuación (2.11) puede ser construida de cualquier esquema CI, pero por simplicidad se asume el esquema CAS. Las metodologías basadas en CAS han sido extensivamente aplicadas en una gran cantidad de problemas químicos [53]. Un método basado en MRPT $n$  es la teoría perturbacional del espacio activo completo (CASPT2) [54, 55]. Se empieza dividiendo el espacio de configuraciones en cuatro subespacios:

- El subespacio  $V_0$  contiene todas las configuraciones que describen el estado, que se está estudiando e incluye la función de onda de orden cero (ecuación (2.11)).

- El subespacio  $V_K$ , el cual es ortogonal al  $|\Psi_0^{(0)}\rangle$ .
- El subespacio  $V_{SD}$  generado por todas las excitaciones simple y dobles de  $|\Psi_0^{(0)}\rangle$  al espacio virtual (espacio que contiene a los orbitales desocupados).
- El subespacio  $V_X$  que incluye todas las excitaciones superiores hasta la FCI de  $|\Psi_0^{(0)}\rangle$  que no incluye los subespacios previamente mencionados.

Las excitaciones triples o mayores no interactúan con la función de referencia, por lo que el subespacio  $V_{SD}$  se acopla con el espacio de referencia  $V_0$ . El enfoque más simple para construir el espacio secundario es incluir todo los posibles SDs o CSFs obtenidos mediante la excitación de uno o dos electrones de cada configuración de  $V_0$ , con la cual conduce a un conjunto de ecuaciones lineales que se deben resolver [56]. Sin embargo, este enfoque tiene el inconveniente del incremento significativo del número de parámetros de la función de onda de primer orden a medida que aumenta el número de funciones de referencia. Una alternativa es que la función de onda de primer orden puede ser generada considerando los operadores de excitación (Apéndice A) actuando sobre  $|\Psi_0^{(0)}\rangle$ .

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \sum_{pqrs} C_{pqrs} \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} |\Psi_0^{(0)}\rangle \quad (2.47)$$

Los operadores de excitación están en la representación independiente del espín (ecuación (6.25)). El subespacio  $V_{SD}$  puede ser generado por ocho diferentes tipos de excitaciones que se muestran en la Tabla 2.1, para lo cual los índices  $i, j$  corresponde a los orbitales inactivos,  $t, u, v$  a los orbitales activos y  $a, b$  a los orbitales virtuales.

**Tabla 2.1:** Las ocho clases de excitación para generar la expansión de la función de onda de primer orden. Las excitaciones se realizan mediante los operadores independientes de espín, donde I son los orbitales inactivos, A son los orbitales activos y V son los orbitales virtuales.

Interna	$\hat{E}_{ti} \hat{E}_{uv}  \Psi_0^{(0)}\rangle$ $\hat{E}_{ti} \hat{E}_{uj}  \Psi_0^{(0)}\rangle$	IA $\rightarrow$ AA II $\rightarrow$ AA
Semi-interna	$\hat{E}_{at} \hat{E}_{uv}  \Psi_0^{(0)}\rangle$ $\hat{E}_{ai} \hat{E}_{tu}  \Psi_0^{(0)}\rangle / \hat{E}_{ti} \hat{E}_{au}  \Psi_0^{(0)}\rangle$ $\hat{E}_{ti} \hat{E}_{aj}  \Psi_0^{(0)}\rangle$	AA $\rightarrow$ VA IA $\rightarrow$ VA / IA $\rightarrow$ AV II $\rightarrow$ AV
Externa	$\hat{E}_{at} \hat{E}_{bv}  \Psi_0^{(0)}\rangle$ $\hat{E}_{ai} \hat{E}_{bt}  \Psi_0^{(0)}\rangle$ $\hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj}  \Psi_0^{(0)}\rangle$	AA $\rightarrow$ VV IA $\rightarrow$ VV II $\rightarrow$ VV

Las funciones generadas en la Tabla 2.1 tienen el mismo espín total y la componente z de espín es la misma que la función de referencia [38], este procedimiento de generar funciones para la expansión la función de onda de primer orden se le conoce como *contracción interna*, comparado con la expansión basada en CI reduce dramáticamente el número de amplitudes  $C_{pqrs}$  de la ecuación (2.47) cuando es aplicado a un espacio activo grande. El Hamiltoniano de orden cero CASPT2 es definido mediante la proyección del operador de Fock dentro del espacio de referencia  $V_0$ .

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{P}\hat{F}\hat{P} + \hat{Q}\hat{F}\hat{Q} \quad (2.48)$$

Los operadores de proyección [57] están definidos como  $\hat{P} = |\Psi_0^{(0)}\rangle\langle\Psi_0^{(0)}|$  y  $\hat{Q} = 1 - \hat{P}$ . El operador de Fock de referencia (CASSCF)  $\hat{F}$  tiene la siguiente forma:

$$\hat{F} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (2.49)$$

$$f_{pq} = f_{pq}^I + f_{pq}^A \quad (2.50)$$

$$f_{pq}^I = h_{pq} + \sum_i (2g_{pqii} - g_{piiq}) \quad (2.51)$$

$$f_{pq}^A = \frac{1}{2} \sum_{tu} D_{tu} (2g_{pqtu} - g_{putq}) \quad (2.52)$$

Las matrices de Fock del subespacio activo e inactivo son  $f_{pq}^A$  y  $f_{pq}^I$ , respectivamente y  $D_{tu}$  es el elemento de la matriz de densidad monoeléctronica (ecuación (6.27)). Hay importantes inconvenientes asociados con la aproximación CASPT2 que se deben resaltar. El primero está relacionado con el subespacio  $V_{SD}$ ; este espacio secundario ( $\hat{Q}\hat{F}\hat{Q}$ ) no es diagonal ya que las funciones generadas de la ecuación (2.47) no son ortogonales entre sí, con lo cual las ecuaciones CASPT2 se deben resolver iterativamente. Por otro lado, la formulación específica del operador de Fock podría llevar a singularidades, el cual es la razón primaria del estado intruso\* del método CASPT2. Este problema puede abordarse expandiendo el espacio activo con orbitales adicionales o introduciendo un rompimiento de degeneración<sup>†</sup> en el Hamiltoniano de orden cero.

La naturaleza conceptualmente simple de la teoría MP2 de un solo determinante se pierde una vez que la teoría de perturbación de segundo orden se combina con un Hamiltoniano de orden cero MC. Sin embargo, los cálculos CASPT2 pueden resolver problemas químicos que no se pueden abordar con métodos mono-referenciales, como lo son la disociación de enlaces sencillo o múltiples, el estudio de estados excitados, las intersecciones de las PES, el estudio de los metales de transición y en general, el estudio de especies moleculares con múltiples centros de espín.

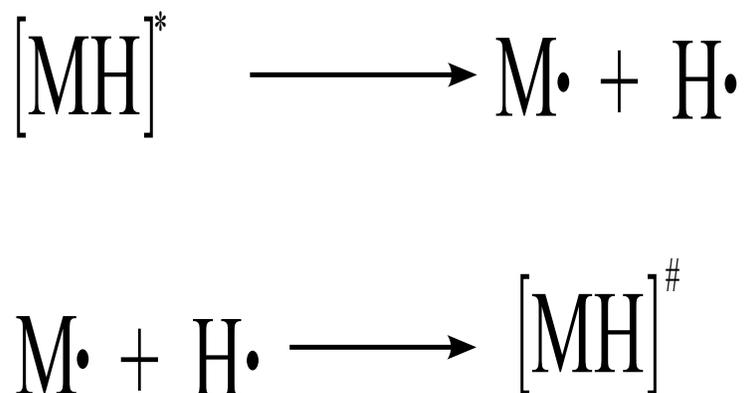
---

\*Los estados intrusos son configuraciones que están débilmente acopladas al estado de interés, estos estados tienen energías similares al valor propio de la función de orden cero ( $\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}$ ) (ecuación (2.27)) haciendo que la función de onda de primer orden tenga singularidades.

<sup>†</sup>En inglés level shift, que incrementa la brecha entre los orbitales ocupados y virtuales, esto ayuda a converger SCF en el caso de sistemas con pequeñas brechas HOMO-LUMO [58, 59]

## Descripción del proyecto y metodología

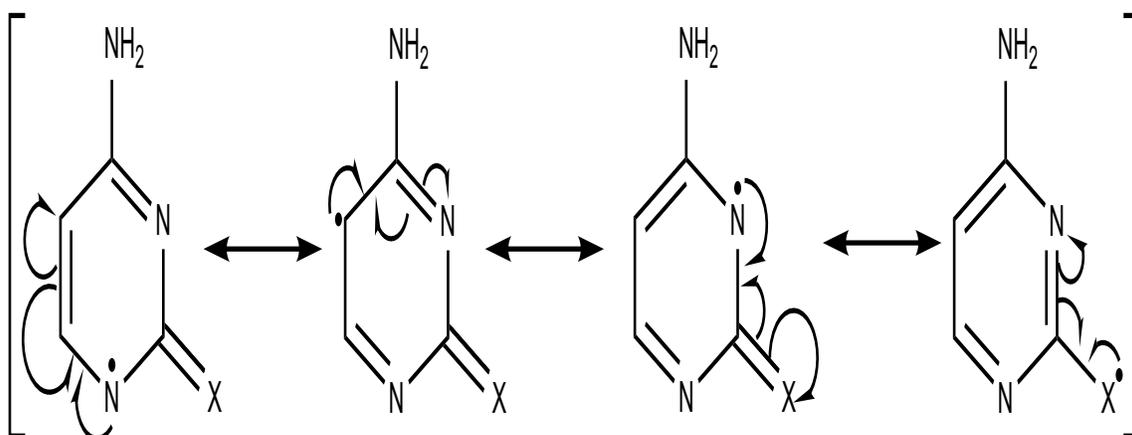
El esquema de radicales propuesto para las reacciones fotoquímicas estudiadas, ha sido utilizado en investigaciones previas para describir el cambio en la multiplicidad de espín entre reactivos y productos [22–25]. Dentro de este esquema, el cambio de multiplicidad viene dado por un proceso fotoquímico en vez de un proceso fotofísico, que surge de la interacción entre los estados excitados a través de conversiones internas y cruce entre sistemas. Dicho esquema se ilustra en la Figura 3.1, el primer paso es la formación de las especies radicales como consecuencia de la ruptura homolítica del enlace debido a la radiación UV. Una vez formados las especies radicales se contempla el segundo paso que es la recombinación radicalaria, lo que conduce al cambio de la multiplicidad de los productos.



**Figura 3.1:** Esquema de la reacción de recombinación radicalaria, donde el producto cambia de multiplicidad con respecto al reactivo. Los símbolos \* y # denotan especies con diferente multiplicidad de espín.

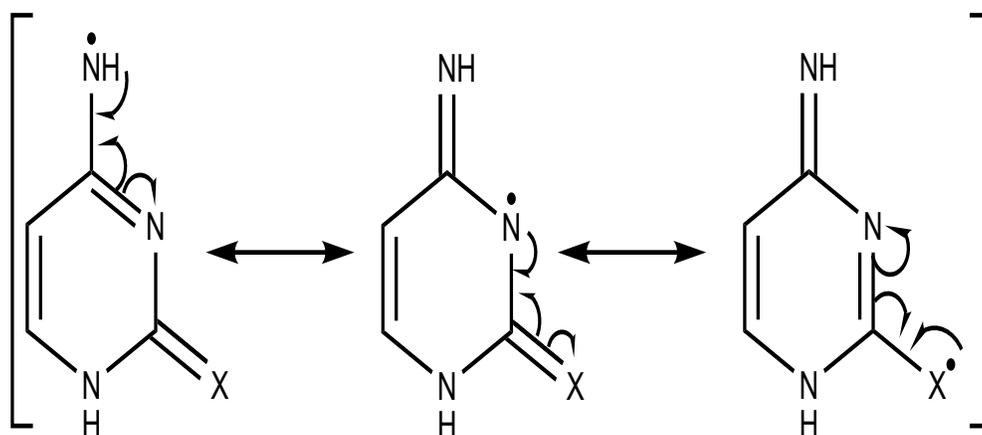
### 3.1. Procesos para la tiocitosina y citosina

Se llevó a cabo un estudio teórico comparativo entre las bases citosina y tiocitosina en fase gas. Para la formación de radicales se llevó a cabo los mismos pasos tanto para la tiocitosina como para la citosina. En un primer paso se estudió el rompimiento homolítico del enlace entre un átomo de hidrógeno y uno de los grupos funcionales de la molécula, ya sea el grupo  $\text{NH}_2$  o del grupo  $\text{NH}$ . En este paso se calcularon las energías de las asíntotas singuletes y tripletes. Cuando el átomo de hidrógeno es sustraído del grupo  $\text{NH}$  se forma la especie  $\text{M}\cdot$  de acuerdo con el esquema presentado en la Figura 3.1. Las estructuras mesoméricas de  $\text{M}\cdot$  para este caso se muestran en la Figura 3.2.



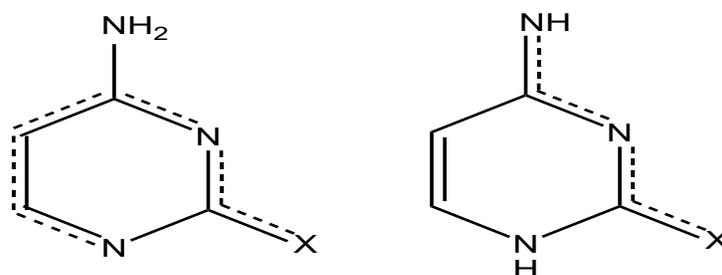
**Figura 3.2:** Estructuras mesoméricas del radical formado al retirar un átomo de hidrógeno del grupo NH. Para el caso de la tiocitosina X representa a un átomo de azufre (S) y para el caso de la citosina X representa a un átomo de oxígeno (O).

En la Figura 3.3 se muestra las estructuras mesoméricas de la especie M· cuando el átomo de hidrógeno es removido del grupo NH<sub>2</sub>. En la figura 3.4 se muestra los híbridos de resonancia que corresponde Figuras 3.2 y 3.3. Cuando se forma el radical por la eliminación de un átomo de hidrógeno el electrón desapareado puede moverse en diferentes sitios de la molécula posibilitando que al recombinarse sea en diferentes posiciones de la molécula, formando así distintos tautómeros.

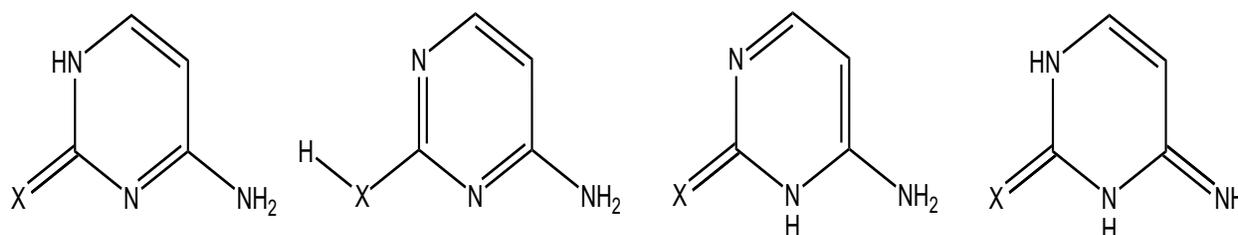


**Figura 3.3:** Estructuras mesoméricas del radical formado al retirar un átomo de hidrógeno del grupo NH<sub>2</sub>. Para el caso de la tiocitosina X representa a un átomo de azufre (S) y para el caso de la citosina X representa a un átomo de oxígeno (O).

En un segundo paso se realizó la recombinación de radicales con lo que se cambió la multiplicidad de espín entre el reactivo y el producto. En este paso se estudió los estados singuletes y tripletes de los cuatro tautómeros de la tiocitosina y de la citosina que se forman en la recombinación radicalaria. Estos tautómeros se muestran en la Figura 3.5. En este paso también se estudiaron los estados de transición pertinentes a cada curva.



**Figura 3.4:** Estructuras de los híbridos de resonancia que se obtienen de extraer un átomo de hidrógeno en las moléculas de la tiocitosina y la citosina. Las líneas punteadas representan la formación parcial de un enlace. Para el caso de la tiocitosina X representa al átomo de azufre (S) y para el caso de la citosina X representa al átomo de oxígeno (O). La estructura de la izquierda corresponde al radical que se forma al remover el átomo de hidrógeno del grupo NH y la estructura de la derecha corresponde al radical que se forma al remover el átomo de hidrógeno del grupo NH<sub>2</sub>.



**Figura 3.5:** Estructuras de los tautómeros empleados en este trabajo. Para el caso de la tiocitosina X representa al átomo de azufre (S) y para el caso de la citosina X representa al átomo de oxígeno (O). Para la tiocitosina se nombraron a los tautómeros de izquierda a derecha como TC1, TC2, TC3 y TC4, respectivamente. Para la citosina se nombraron a los tautómeros de izquierda a derecha como C1, C2, C3 y C4, respectivamente.

Las optimizaciones para cada punto de las curvas de recombinación fueron realizadas a un nivel de teoría CASSCF(14, 10)/ANO-S-VDZP y las energías de las estructuras realizadas fueron evaluadas a nivel CASPT2/ANO-S-VDZP [60, 61]. Para evitar estados intrusos en los puntos estacionarios se recurrió a un *imaginary level shift* de 0.3 a.u. y un desplazamiento IPEA de 0.25 a.u. predeterminado en los cálculos CASPT2. Todos los puntos estacionarios fueron caracterizados como mínimos de energía o como estados de transición a través del cálculo de análisis de frecuencias y mediante este análisis se obtuvieron las correcciones de punto cero vibracional.

El método CASPT2 no es consistente en tamaño (*size-consistency*) por lo que el valor de la energía de las asíntotas formadas por los radicales de las Figuras 3.2 y 3.3 deben de ser igual a la suma de la energía del radical correspondiente más la energía del átomo de hidrógeno. Para verificar que los cálculos de las asíntotas a nivel de teoría CASPT2 describan el proceso de rompimiento homolítico del enlace se realiza la optimización de la geometría y el cálculo de la energía utilizando la metodología descrita para los puntos estacionario y así obtener el valor de la energía de un átomo de hidrógeno al realizar la resta de la energía de la asíntota menos la energía del radical. Se compara el valor obtenido con el valor exacto del átomo de hidrógeno.

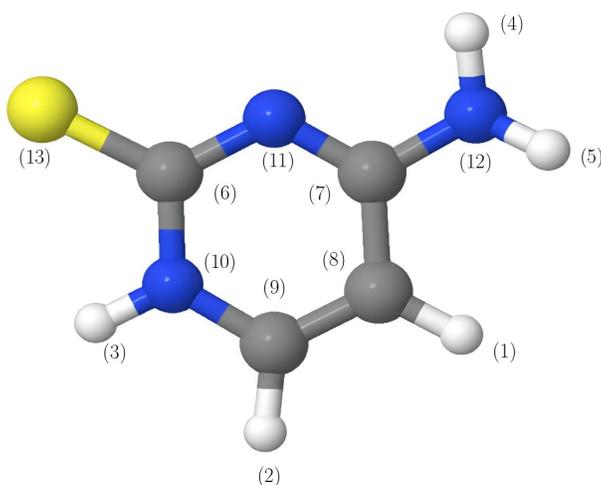
Todos los cálculos se realizaron utilizando el paquete de programas de química cuántica MOL-CAS 8.4. [62]

# Resultados y discusión

## 4.1. Resultados para la tiocitosina

En los experimentos de espectroscopia de absorción transitoria de femtosegundos (Femto-TAS) realizados por Mai *et al.* [8], los autores proponen una ruta de reacciones que involucran un ISC y una intersección cónica (CoIn). El inconveniente de esta propuesta es que el acoplamiento espín-orbital entre estados siguletes y tripletes es de  $170\text{ cm}^{-1}$  [8]. Los autores proponen que al utilizar longitudes de onda dentro del intervalo de 308 nm (UV-B) y 321 nm (UV-A), que corresponde a una energía de 4.03 eV y 3.87 eV, respectivamente se excita la molécula de tiocitosina a su segundo estado excitado singulete, el cual se encuentra a una energía de 3.62 eV por encima del estado basal seguido de una CoIn y un ISC entre estados singulete-triplete. Esta secuencia de pasos permitiría alcanzar el mínimo correspondiente al estado triplete el cual tiene una energía de 2.85 eV por encima del estado basal. De acuerdo con los autores, este mínimo puede estar vinculado al máximo de absorción registrado en la región visible del espectro de absorción a una longitud de onda de 525 nm (2.36 eV).

En este trabajo se plantea una ruta alternativa, la cual implica la formación de radicales y su posterior recombinación, dando así un cambio en la multiplicidad de espín del producto con respecto al reactivo. Para especificar los enlaces en los que se lleva a cabo la disociación homolítica se considera la Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Estructura de la molécula de la tiocitosina que esquematiza la numeración que se va ocupar en este trabajo para especificar entre que átomos se va realizar la recombinación de radicales.

**Tabla 4.1:** Valores calculados para los mínimos de la energía para los tautómeros singletes y tripletes de la tiocitosina. El cero de energía corresponde a la geometría de equilibrio del tautómero  ${}^1TC2$ . Los valores de la energía de los tautómeros ( $\Delta E$ ) incluye la corrección vibracional (ZPE).

Tautómero	ZPE (Hartree)	$\Delta E$ (eV)
${}^1TC1$	0.102291	0.23
${}^1TC2$	0.098170	0.00
${}^1TC3$	0.102006	0.53
${}^1TC4$	0.102496	0.28
${}^3TC1$	0.097261	2.80
${}^3TC2$	0.094389	3.57
${}^3TC3$	0.098649	2.92
${}^3TC4$	0.100562	3.30

La variable que se analizó para cada curva fue la distancia entre los fragmentos radicalarios, para los cuales se realizaron cinco pares de curvas, una curva para la recombinación con multiplicidad singlete y otra curva para la recombinación con multiplicidad triplete. Cada curva tiene un pozo de energía potencial asociado a una estructura de mínima energía. Estos estados están asociados con uno de los cuatro tautómeros estudiados (Figura 3.5). Se obtuvo que el tautómero más estable para la molécula de tiocitosina es el tautómero  $TC2$  de multiplicidad singlete. Este resultado está en concordancia con investigaciones teóricas anteriores [63]. Este estado fue utilizado como referencia. La energía calculada para los estados de mínima energía de ambas multiplicidades se muestra en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.2:** Valores calculados para las asíntotas de cada curva de la tiocitosina de multiplicidad singlete y triplete. El cero de energía corresponde a la geometría de equilibrio del tautómero  ${}^1TC2$ . Los valores de la energía de las asíntotas ( $\Delta E$ ) incluye la corrección vibracional (ZPE).

Curva	ZPE (Hartree)	$\Delta E$ (eV)
a)*	0.087516	4.21
b)*	0.088322	3.44
c)*	0.088322	3.44
d)*	0.087516	4.50
e)*	0.088322	3.44
a)#	0.087516	4.23
b)#	0.088322	3.46
c)#	0.088322	3.46
d)#	0.087516	4.51
e)#	0.088322	3.46

\* multiplicidad singlete.

# multiplicidad triplete.

Las energías calculadas de las asíntotas de multiplicidad singlete y triplete obtenidas para las especies radicales que surgen por la abstracción de un átomo de hidrógeno de los grupos  $NH_2$  y  $NH$  se muestra en la Tabla 4.2. Debido a que CASPT2 no es consistente en tamaño se tiene que

verificar que el valor de la energía de las asíntotas de radicales sea igual a la suma de cada radical que compone al aducto, por lo tanto, se procedió a realizar el cálculo de la energía de los radicales que se forman por la sustracción de un átomo de hidrógeno, dichas estructuras se muestran en la Figura 3.4. El criterio fue calcular la energía del átomo de hidrógeno a partir de la resta del valor de la energía de la asíntota correspondiente menos el valor de la energía del radical obtenido, esto es por el hecho que el átomo de hidrógeno tiene solución analítica para la ecuación de Schrödinger y el valor de la energía es exacta, teniendo un valor numérico de  $-13.60$  eV para su estado basal [64].

**Tabla 4.3:** Valores calculados de las asíntotas de radicales y del radical correspondiente que se obtiene al sustraer un átomo de hidrógeno. El cero de energía corresponde a la geometría de equilibrio del tautómero  ${}^1TC2$ .

Asintota	$\Delta E$ (eV) de la asíntota	$\Delta E$ (eV) del radical	$\Delta E$ (eV) del átomo de hidrógeno
a)*	4.21	18.04	-13.83
b)*	3.44	17.11	-13.67
c)*	3.44	17.11	-13.67
d)*	4.50	18.04	-13.54
e)*	3.44	17.11	-13.67
a)#	4.23	18.04	-13.67
b)#	3.46	17.11	-13.65
c)#	3.46	17.11	-13.65
d)#	4.51	18.04	-13.53
e)#	3.46	17.11	-13.65

\* multiplicidad singulete.

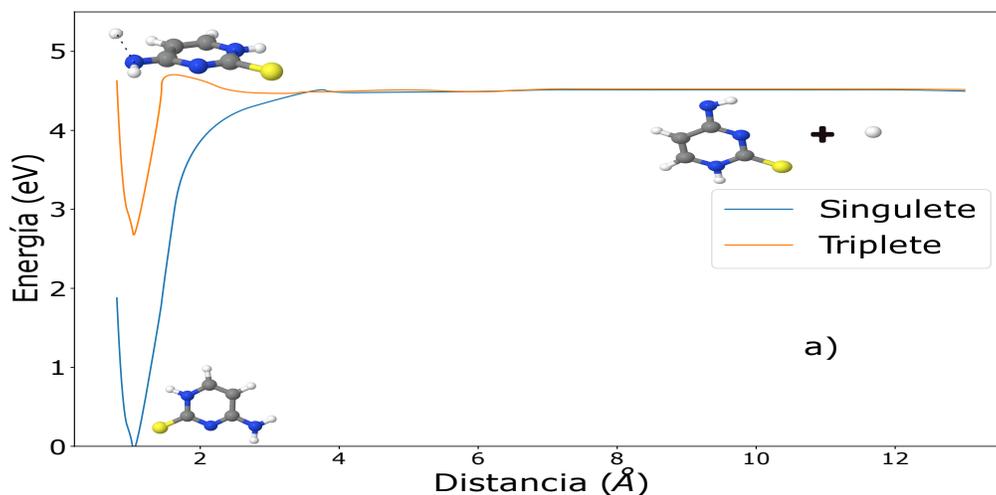
# multiplicidad triplete.

Los valores obtenidos de la energía para el átomo de hidrógeno en su estado basal se muestran en la Tabla 4.3, estos valores difieren por décimas de eV del valor exacto, con lo que reproducen el comportamiento proceso químico que se está contemplando, la formación de radicales. Los valores calculados de la energía de los estados de transición detectados se encuentran en la Tabla 4.4. Para la curva b) no se encontró un estado de transición asociado.

**Tabla 4.4:** Valores calculados para cada estado de transición de las curvas de la tiocitosina. El cero de energía corresponde a la geometría de equilibrio del tautómero  ${}^1TC2$ . Los valores de la energía de los estados de transición ( $\Delta E$ ) incluye la corrección vibracional (ZPE).

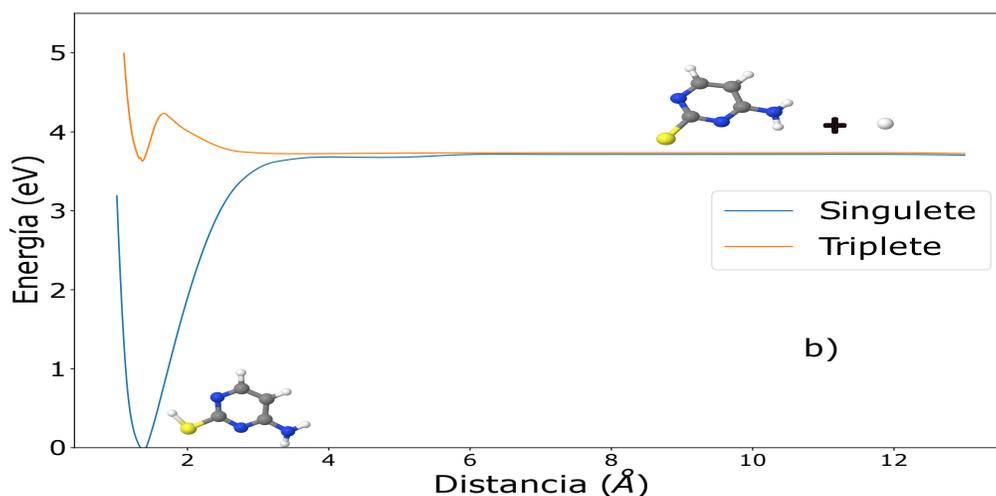
Curva	ZPE (Hartree)	$\Delta E$ (eV)
a)	0.090638	4.48
b)	—	—
c)	0.091151	3.93
d)	0.091407	4.82
e)	0.091221	3.85

La primera curva que se analizó concierne al inciso a), la cual se obtuvo mediante la ruptura del grupo  $\text{NH}_2$  ( $\text{N}(12)\text{-H}(5)$ ), esta curva se muestra en la Figura 4.2. El mínimo de esta curva corresponde al tautómero  $TC1$ . El mínimo para el estado triplete se alcanza después de vencer una barrera de 0.25 eV.

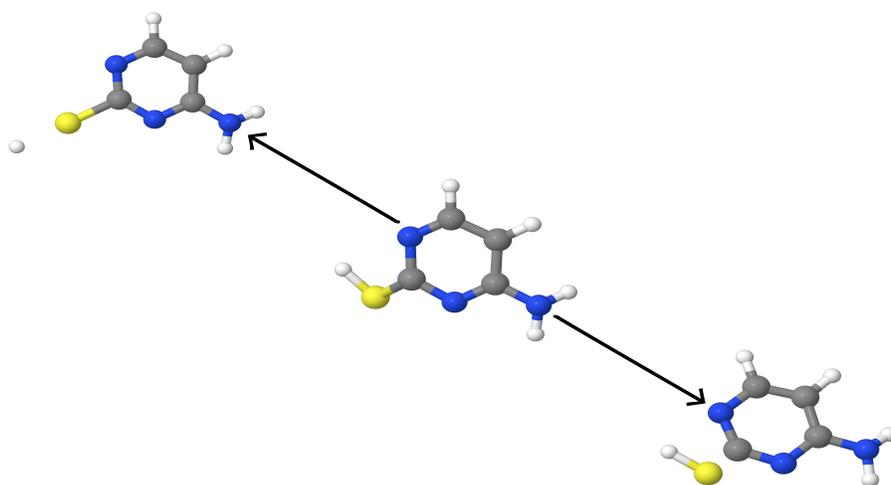


**Figura 4.2:** Curva de recombinación de radicales etiquetada con el inciso a). En la curva se presenta el perfil energético y la geometría del aducto ( $TC1$ ), del estado de transición de multiplicidad triplete y los radicales que forman la asíntota.

La segunda curva corresponde al inciso b) y se obtuvo mediante la ruptura del grupo  $\text{NH}$  para recombinarse con el átomo de azufre ( $\text{S}(13)\text{-H}(3)$ ), este proceso de recombinación se muestra en la Figura 4.3. El mínimo energético de esta curva corresponde a la estructura  $TC2$ . No fue posible localizar el estado de transición debido a que existe otro canal de radicales libres que corresponde a la ruptura homolítica del enlace  $\text{SH}$  con el anillo pirimidínico ( $\text{S}(13)\text{-C}(6)$ ), esto se muestra en la Figura 4.4.

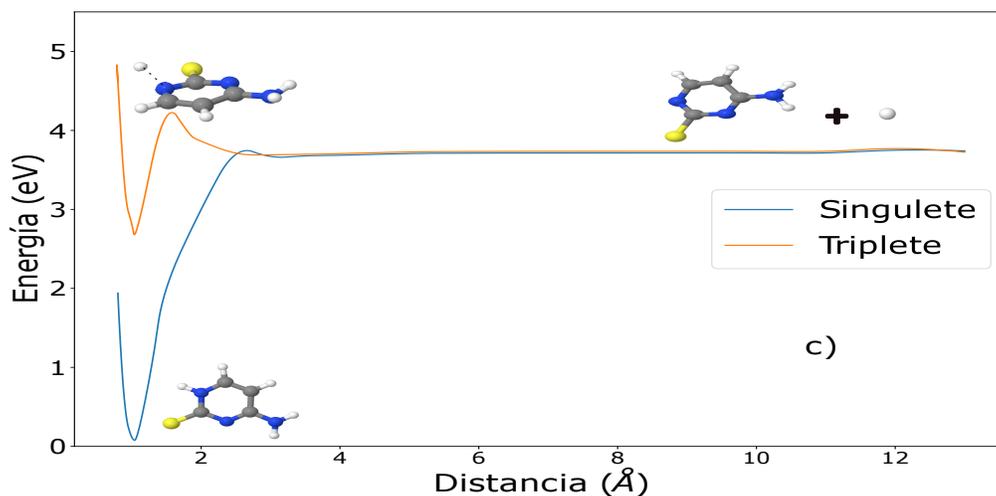


**Figura 4.3:** Curva de recombinación de radicales etiquetada con el inciso b). En la curva se presenta el perfil energético y la geometría del aducto ( $TC2$ ) y los radicales que forman la asíntota.



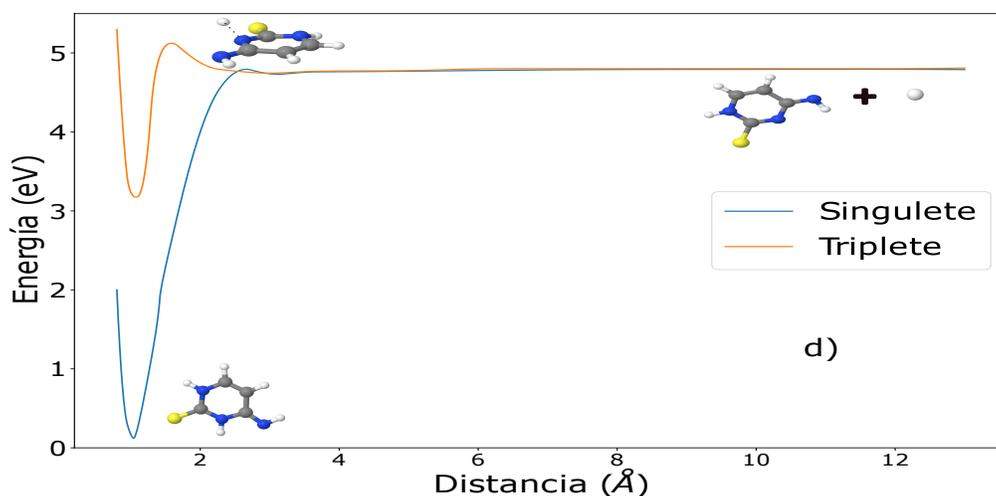
**Figura 4.4:** Los dos diferentes canales de recombinación de radicales posibles en la curva b) de recombinación radicalaria con multiplicidad triplete.

La tercera curva corresponde al inciso c) y se obtuvo mediante la ruptura del grupo NH para recombinarse con el átomo de nitrógeno (N(10)–H(3)), en la Figura 4.5 se muestra el perfil energético de la recombinación de radicales. El mínimo energético corresponde a la estructura *TC1*. El mínimo para el estado triplete se alcanza después de superar una barrera de 0.48 eV.



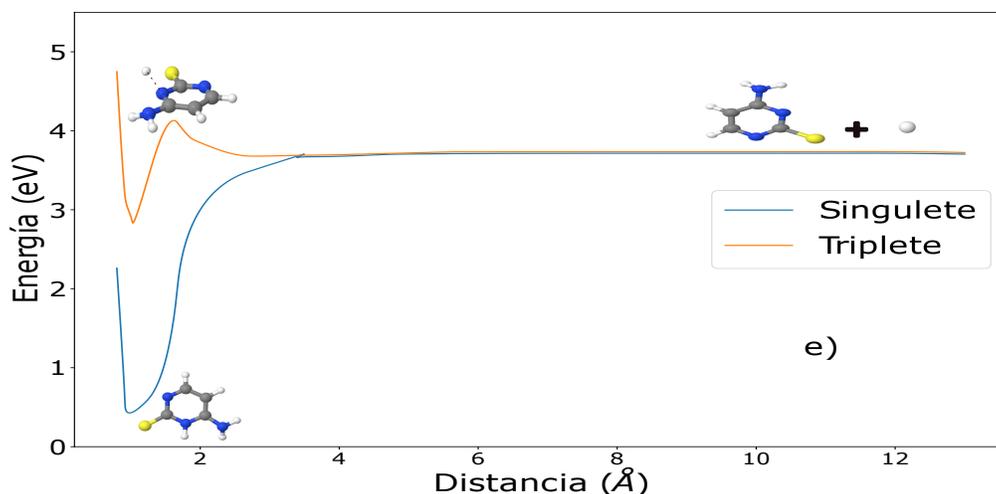
**Figura 4.5:** Curva de recombinación de radicales etiquetada con el inciso c). En la curva se presenta el perfil energético y la geometría del aducto (*TC1*), del estado de transición de multiplicidad triplete y los radicales que forman la asíntota.

La cuarta curva corresponde al inciso d) y se obtuvo mediante la ruptura del grupo NH<sub>2</sub> para recombinarse con el átomo de nitrógeno adyacente (N(11)–H(4)), esta curva se muestra en la Figura 4.6. El mínimo energético corresponde a la estructura *TC4*. El estado de transición está a 0.30 eV por encima de la asíntota.



**Figura 4.6:** Curva de recombinaón de radicales etiquetada con el inciso d). En la curva se presenta el perfil energético y la geometría del aducto (*TC4*), del estado de transición de multiplicitad triplete y los radicales que forman la asintota.

La quinta curva concierne al inciso e) y se obtuvo mediante la ruptura del grupo NH para combinarse con el átomo de nitrógeno adyacente al grupo  $\text{NH}_2$  ( $\text{N}(11)\text{-H}(3)$ ), el perfil energético de este proceso se muestra en la Figura 4.7. En este caso, el mínimo energético corresponde a la estructura *TC3*. El estado de transición se encuentra a 0.39 eV por encima de la asintota de radicales.

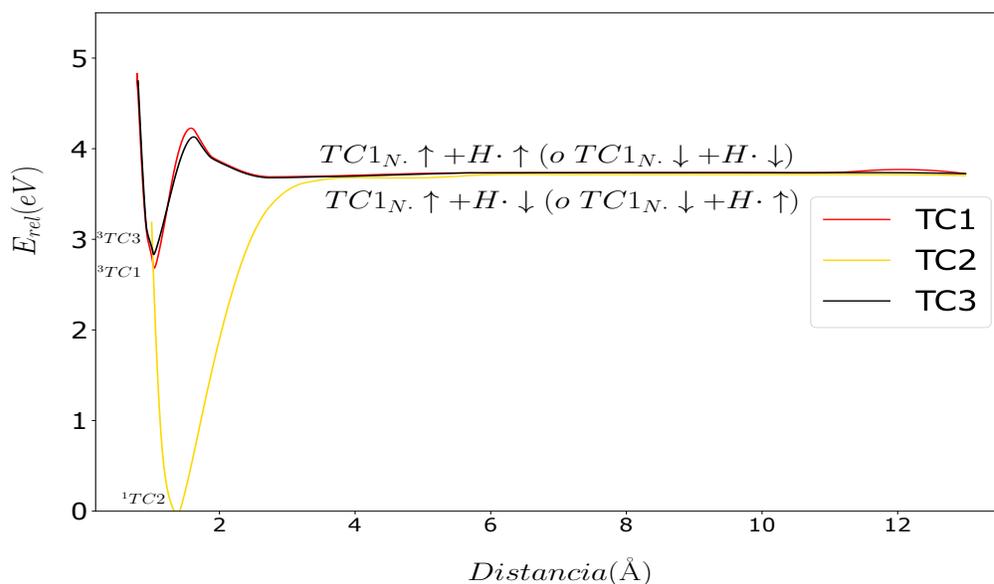


**Figura 4.7:** Curva de recombinaón de radicales etiquetada con el inciso e). En la curva se presenta el perfil energético y la geometría del aducto (*TC3*), del estado de transición de multiplicitad triplete y los radicales que forman la asintota.

Las curvas de relevancia son los incisos b), c) y e) debido a que, para las mismas, la energía de los fragmentos radicales está dentro del intervalo de energía suministrada por la radiación UV-A y UV-B usada por Mai *et al.* para obtener el espectro de absorción transitoria de femtosegundos [8]. Para la curva con el inciso c) sus asintotas singuletes y tripletes están casi a la misma energía y sólo difieren por 0.02 eV, su coeficiente en la expansión CASSCF es de 0.969 para ambos casos y sólo difieren en el espín (espín arriba o espín abajo) del electrón desapareado del átomo de hidrógeno.

Por lo tanto, la recombinación de radicales puede surgir de ambos canales de diferente multiplicidad. La curva e) sus asíntotas singuletes y tripletes difieren solamente por 0.02 eV, su coeficiente en la expansión CASSCF es de 0.969 para ambos casos, por lo que la recombinación de los fragmentos radicales puede ocurrir a través de ambos canales de espín.

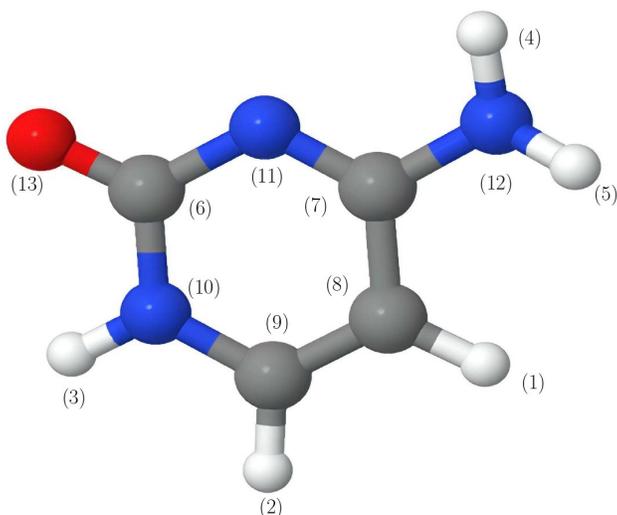
Usando el esquema de la reacción de dos pasos, en el cual primero suponemos que el estado singulete de los fragmentos radicales es alcanzado vía el rompimiento homolítico del enlace nitrógeno-hidrógeno del grupo NH. Para la reacción de recombinación, se consideran las asíntotas de más baja energía singulete y triplete las cuales son degeneradas y tienen configuraciones electrónicas que varían solamente en el electrón desapareado del átomo de hidrógeno (espín arriba o espín abajo), por lo que la recombinación puede llevarse a cabo por ambas multiplicidades, esto se muestra en la Figura 4.8. La recombinación a través del canal triplete conduce a la formación de las estructuras *TC1* y *TC3*. El canal que surge del ataque del átomo de hidrógeno al átomo de azufre y forma el grupo tiol (no se muestra en la Figura 4.8) da lugar a un estado totalmente repulsivo. Los valores de energía para estos pozos potenciales son muy cercanos a los reportados por Mai *et al.* para las vías que conducen a la formación de estados de triplete mediante la consideración de un cruce entre sistemas entre estados electrónicos singulete y triplete de la 2-tiocitosina (2.85 eV y 3.02 eV) [8]. De acuerdo con las contribuciones dominantes calculadas para la función de onda CASSCF en los pozos potenciales, el carácter de ambos estados del triplete se puede asignar como  ${}^3n_s\pi^*$ . Por lo tanto, pueden ser responsable de la energía máxima que aparece en el rango visible de los espectros de absorción transitorios reportado [8].



**Figura 4.8:** Esquema para la propuesta de recombinación de radicales de la tiocitosina.

## 4.2. Resultados para la citosina

Las curvas de recombinación radicalaria para la citosina fueron obtenidas de la misma forma que la tiocitosina por la abstracción de un átomo de hidrógeno perteneciente a los grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{NH}$  formando así fragmentos radicales. La variable que se analizó para cada curva fue la distancia entre los fragmentos radicalarios y para los cuales se realizaron cinco pares de curvas, un par para la recombinación singlete y otro par para la recombinación triplete, para especificar que enlace se rompió se va a ocupar como referencia la siguiente figura (Figura 4.9), siguiendo la numeración utilizada también para la tiocitosina.



**Figura 4.9:** Estructura de la molécula de la citosina que esquematiza la numeración que se va ocupar en este trabajo para especificar entre que átomos se va realizar recombinación de radicales.

**Tabla 4.5:** Valores calculados para los mínimos de la energía para los tautómeros singletes y tripletes de la citosina. El cero de energía corresponde a la geometría de equilibrio del tautómero  $^1C2$ . Los valores de la energía de los tautómeros ( $\Delta E$ ) incluye la corrección vibracional (ZPE).

Tautómero	ZPE (Hartree)	$\Delta E$ (eV)
$^1C1$	0.104618	0.12
$^1C2$	0.104493	0.00
$^1C3$	0.104452	0.41
$^1C4$	0.104656	0.12
$^3C1$	0.096267	3.29
$^3C2$	0.100395	3.82
$^3C3$	0.100848	3.50
$^3C4$	0.100735	2.98

De los cálculos se obtuvo que el tautómero más estable corresponde al tautómero  $C2$  con multiplicidad singlete, este resultado está en concordancia con investigaciones teóricas anteriores [65]. Esta estructura fue utilizada como referencia. Las energías calculadas para las estructuras de ambas

multiplicidades se encuentran en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.6:** Valores calculados para las asíntotas de cada curva de la citosina de multiplicidad singulete y triplete. El cero de energía corresponde a la geometría de equilibrio del tautómero  ${}^1C2$ . Los valores de la energía de las asíntotas ( $\Delta E$ ) incluye la corrección vibracional (ZPE).

Curva	ZPE (Hartree)	$\Delta E$ (eV)
a)*	0.089094	4.26
b)*	0.089393	4.18
c)*	0.089393	4.18
d)*	0.089094	4.47
e)*	0.089393	4.18
a)#	0.089094	4.26
b)#	0.089393	4.20
c)#	0.089393	4.20
d)#	0.089094	4.48
e)#	0.089393	4.20

\* multiplicidad singulete.

# multiplicidad triplete.

Los valores obtenidos para las especies radicales que surgen por la abstracción de un átomo de hidrógeno de los grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{NH}$  se encuentran en la Tabla 4.6. Se procedió a realizar el cálculo de la energía del átomo de hidrógeno para verificar que los valores de las asíntotas sean confiables al igual que se hizo en el caso de la tiocitosina.

**Tabla 4.7:** Valores calculados de las asíntotas de radicales y del radical correspondiente que se obtiene al sustraer un átomo de hidrógeno. El cero de energía corresponde a la geometría de equilibrio del tautómero  ${}^1C2$ .

Asintota	$\Delta E$ (eV) de la asíntota	$\Delta E$ (eV) del radical	$\Delta E$ (eV) del átomo de hidrógeno
a)*	4.26	18.13	-13.87
b)*	4.18	17.78	-13.60
c)*	4.18	17.78	-13.60
d)*	4.47	18.13	-13.66
e)*	4.18	17.78	-13.60
a)#	4.26	18.13	-13.87
b)#	4.20	17.78	-13.58
c)#	4.20	17.78	-13.58
d)#	4.48	18.13	-13.65
e)#	4.20	17.78	-13.58

\* multiplicidad singulete.

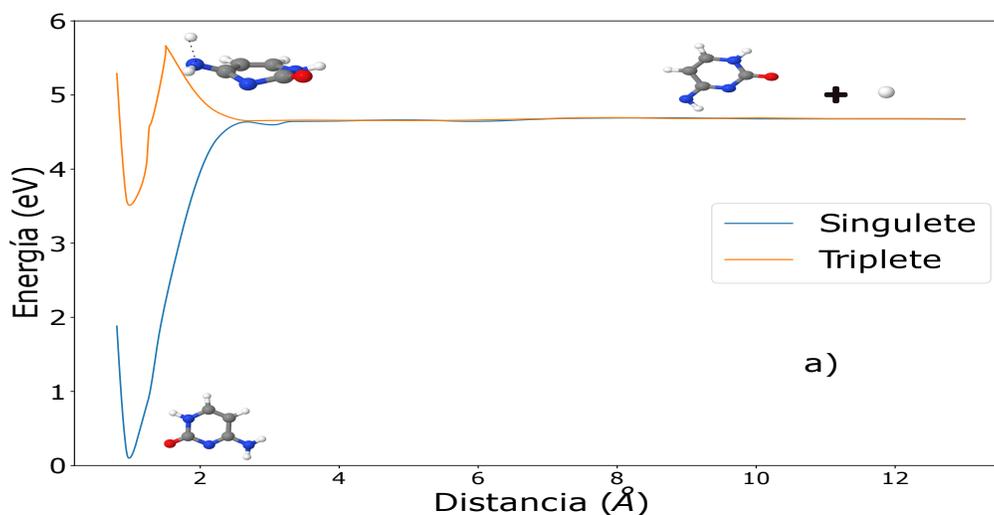
# multiplicidad triplete.

Como se observa en la Tabla 4.7 los valores obtenidos para el átomo de hidrógeno presentan un comportamiento semejante al caso de la tiocitosina, por lo que los valores de las asíntotas son confiables y describe el rompimiento homolítico del enlace. La energía de los estados de transición detectados se encuentra en la Tabla 4.8.

**Tabla 4.8:** Valores calculados para cada estado de transición de las curvas de la citosina. El cero de energía corresponde a la geometría de equilibrio del tautómero  ${}^1C2$ . Los valores de la energía de los estados de transición ( $\Delta E$ ) incluye la corrección vibracional (ZPE).

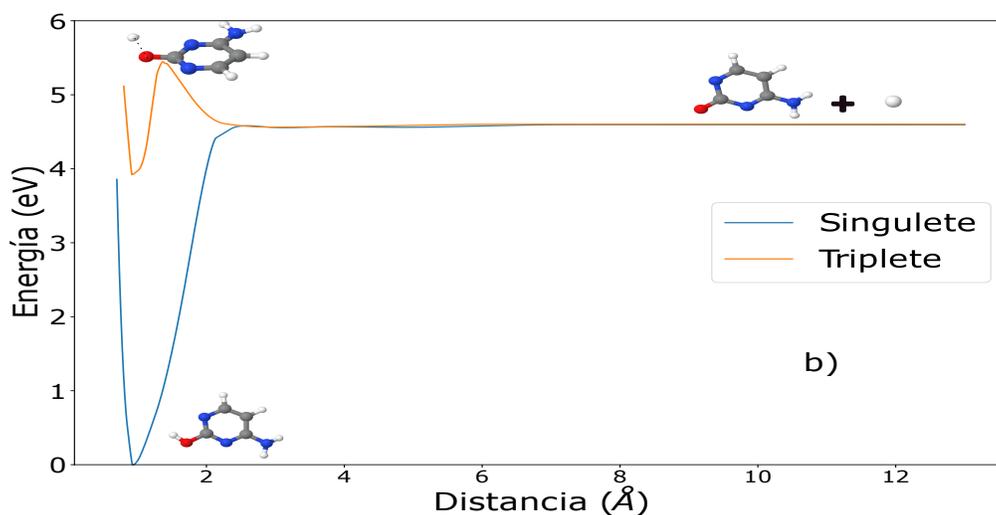
Curva	ZPE (Hartree)	$\Delta E$ (eV)
a)	0.092517	5.26
b)	0.091033	5.08
c)	0.092015	4.72
d)	0.092053	5.02
e)	0.092251	4.62

Para explicar por qué en la citosina no muestra una eficiente población del estado triplete en comparación de la tiocitosina se realizó el mismo estudio de recombinación de radicales de dos pasos utilizados en la tiocitosina en comparación del planteamiento de los autores. La primera curva concierne al inciso a) que se obtuvo mediante la ruptura del grupo  $\text{NH}_2$  ( $\text{N}(12)\text{--H}(5)$ ). El mínimo de esta curva corresponde al tautómero  $C1$ . El mínimo para el estado triplete se alcanza después de vencer una barrera de 1.00 eV.



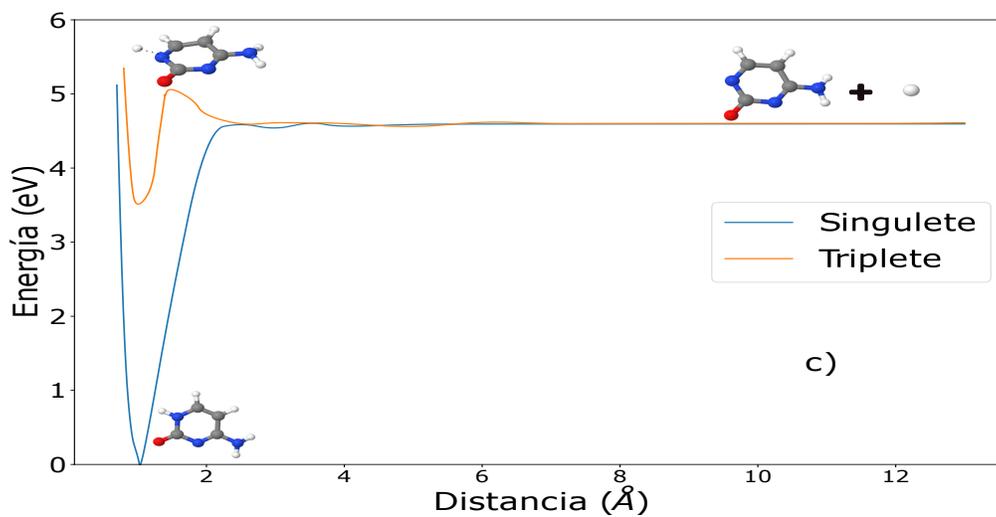
**Figura 4.10:** Curva de recombinación de radicales etiquetada con el inciso a). En la curva se presenta el perfil energético y la geometría del aducto ( $C1$ ), del estado de transición de multiplicidad triplete y los radicales que forman la asíntota.

La segunda curva corresponde al inciso b) y se obtuvo mediante la ruptura del grupo  $\text{NH}$  para recombinarse con el átomo de oxígeno ( $\text{O}(13)\text{--H}(3)$ ). El mínimo energético de esta curva corresponde a la estructura  $C2$ . El mínimo para el estado triplete se alcanza después de vencer una barrera de 0.88 eV.



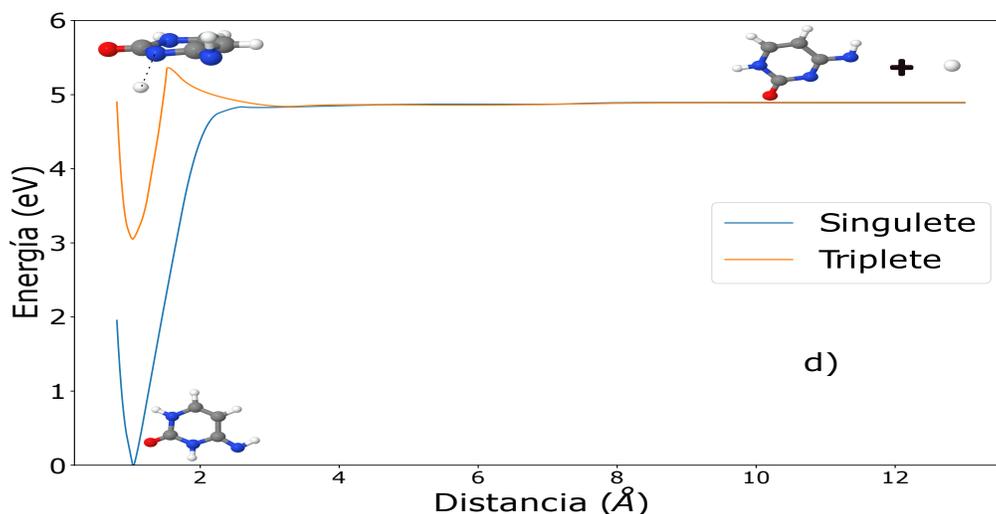
**Figura 4.11:** Curva de recombinación de radicales etiquetada con el inciso b). En la curva se presenta el perfil energético y la geometría del aducto (C2), del estado de transición de multiplicidad triplete y los radicales que forman la asíntota.

La tercera curva corresponde al inciso c) y se obtuvo mediante la ruptura del grupo NH para recombinarse con el átomo de nitrógeno (N(10)–H(3)). El mínimo energético corresponde a la estructura C1. El mínimo para el estado triplete se alcanza después de superar una barrera de 0.52 eV.



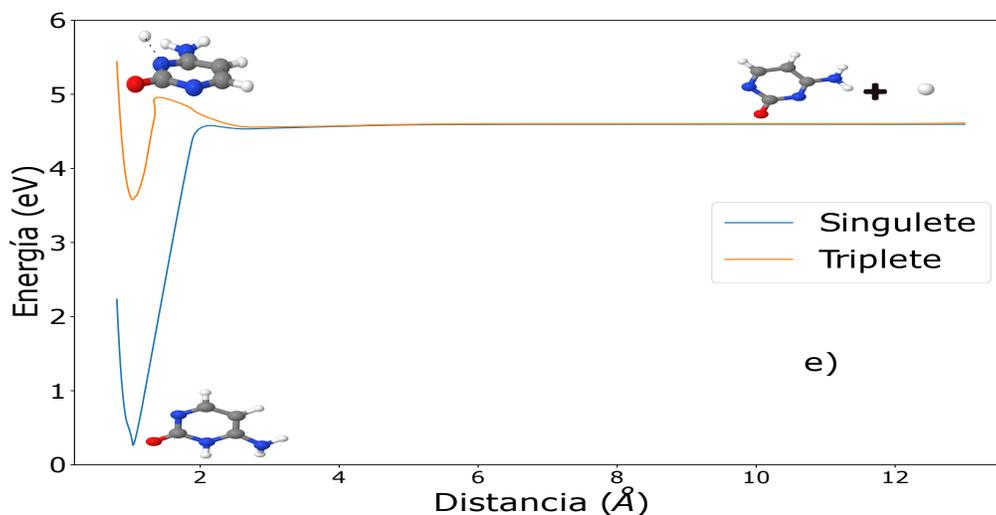
**Figura 4.12:** Curva de recombinación de radicales etiquetada con el inciso c). En la curva se presenta el perfil energético y la geometría del aducto (C1), del estado de transición de multiplicidad triplete y los radicales que forman la asíntota.

La cuarta curva corresponde al inciso d) y se obtuvo mediante la ruptura del grupo  $\text{NH}_2$  para recombinarse con el átomo de nitrógeno adyacente ( $\text{N}(11)-\text{H}(4)$ ). El mínimo energético corresponde a la estructura  $C4$ . El estado de transición está a 0.54 eV por encima de la asíntota.



**Figura 4.13:** Curva de recombinaçión de radicales etiquetada con el inciso d). En la curva se presenta el perfil energético y la geometría del aducto ( $C4$ ), del estado de transición de multiplicidad triplete y los radicales que forman la asíntota.

La quinta curva concierne al inciso e) y se obtuvo mediante la ruptura del grupo  $\text{NH}$  para combinarse con el átomo de nitrógeno adyacente al grupo  $\text{NH}_2$  ( $\text{N}(11)-\text{H}(3)$ ). En este caso, el mínimo energético corresponde a la estructura  $C3$ . El estado de transición se encuentra a 0.42 eV por encima de la asíntota de radicales.



**Figura 4.14:** Curva de recombinaçión de radicales etiquetada con el inciso e). En la curva se presenta el perfil energético y la geometría del aducto ( $C3$ ), del estado de transición de multiplicidad triplete y los radicales que forman la asíntota.

Al igual que en la tiocitosina, las curvas tercera y quinta se forma un enlace NH pero en el caso de la citosina sus asíntotas son mayores a 4.03 eV, que es la cota superior de la energía empleada en los experimentos realizados por Mai *et al.* Esto se observa en los datos de las asíntotas de radicales de la Tabla 4.6. Los resultados obtenidos en la molécula de citosina muestran que todas las asíntotas de radicales no son alcanzables en los experimentos realizados por Mai *et al.*, esto es debido a que no se utiliza las longitudes de onda adecuadas para la formación de radicales y así pueda realizarse la recombinación radicalaria, proceso que sí ocurre en la tiocitosina. Los resultados obtenidos de la citosina confirman que la propuesta radicalaria es válida para la tiocitosina y para la citosina.

# Conclusiones

El esquema de formación de radicales para la tiocitosina y la citosina se estudió mediante cálculos a nivel de teoría CASSCF/CASPT2. Este esquema permite explicar el hecho de que los estados triplete de la tiocitosina sean observados cuando esta molécula es irradiada con luz UV mientras que para la citosina sólo ocurre un decaimiento no radiactivo al estado basal. La característica clave del modelo propuesto es que los canales singlete y triplete que emergen de especies radicales obtenidas por abstracción del átomo de hidrógeno de estas moléculas evolucionan independientemente entre sí a los productos singlete y triplete, respectivamente (como debería esperarse para las reacciones que involucran moléculas constituidas solamente por átomos ligeros).

Con esta propuesta, no es necesario considerar interacciones entre estados de diferente multiplicidad de espín mediante el concepto de ISC; además, que el modelo propuesto explica los máximos en el espectro de absorbancia transitoria. Presumiblemente, la realización de estudios adicionales que confirmen la formación de hidrógeno molecular y el dímero obtenido a partir de los fragmentos radicalarios azufrados de la 2-tiocitosina podrían a validar el esquema de reacción planteado en este trabajo.

## 5.1. Perspectivas

Con la realización de este trabajo teórico se pueda deslumbrar posibles mecanismos que expliquen no solamente el cambio en la multiplicidad de espín de la tiocitosina sino que pueda servir para otras tiobases que presenten este comportamiento.

# Apéndice A

## 6.1. Segunda cuantización

El principio de antisimetría es un postulado que debe cumplir todas las partículas fundamentales con números cuánticos de espín semienteros, como lo son los electrones [38]. Este principio es independiente de la ecuación de Schrödinger. La segunda cuantización es un formalismo en el cual la propiedad de antisimetría de la función de onda es transferida a las propiedades algebraicas de ciertos operadores, introducida por el físico Paul M. Dirac [66]. Este formalismo provee un elegante conjunto de herramientas para el desarrollo e implementación de métodos químicos cuánticos estándar y novedosos. La notación que se ocupará en esta tesis es la planteada por Helgaker *et al.* [67].

### 6.1.1. Espacio de Fock

Una alternativa para representar un determinante de Slater (SD) es mediante un vector de número de ocupación (ON).

$$|\Psi_m\rangle = |\mathbf{m}\rangle = |m_1, m_2, \dots, m_M\rangle, \quad m_I = \begin{cases} 1 & \text{si el espín-orbital } I \text{ está ocupado} \\ 0 & \text{si el espín-orbital } I \text{ está desocupado} \end{cases} \quad (6.1)$$

donde  $M$  es el número de todos los espín-orbitales, el intercambio de dos columnas en un SD cambia el signo de la función de onda. Esto mismo sucede cuando se intercambia dos números de ocupación que difieren por un espín-orbital.

$$|\dots, m_I, m_J, \dots\rangle = -|\dots, m_J, m_I, \dots\rangle \quad (6.2)$$

El espacio vectorial completo generado por los posibles vectores ON dado un número de  $M$  espín-orbitales es conocido como *espacio de Fock* [68] y contiene  $2^M$  vectores ON. Para un sistema con  $N$  electrones se utiliza un subespacio vectorial del espacio de Fock,  $F(M, N)$  que contiene a todos los vectores que se obtiene distribuyendo los  $N$  electrones en los  $M$  espín-orbitales. Un caso especial de un vector ON es el cual no tiene electrones y es llamado *estado vacío*.

$$|vac\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_M\rangle, \quad \langle vac|vac\rangle = 1 \quad (6.3)$$

## 6.2. Operadores en segunda cuantización

Se puede expresar todos los operadores en segunda cuantización en términos de los dos tipos de operadores elementales [69] que son nombrados como los operadores de creación y aniquilación.

El *operador de creación*  $\hat{a}_P^\dagger$  (se omitirá el acento circunflejo) es un operador que al actuar sobre un espín-orbital vacío con un número de ocupación  $k_P = 0_P$ , este crea un electrón en el espín-orbital  $P$ , si el espín-orbital  $P$  está ocupado (número de ocupación  $k_P = 1_P$ ) entonces la salida sera un valor de cero.

$$a_P^\dagger |m_1, m_2, \dots, 0_P, \dots, m_M\rangle = \Gamma_P^{\mathbf{m}} |m_1, m_2, \dots, 1_P, \dots, m_M\rangle \quad (6.4)$$

$$a_P^\dagger |m_1, m_2, \dots, 1_P, \dots, m_M\rangle = 0 \quad (6.5)$$

El factor de fase  $\Gamma_P^{\mathbf{m}}$  asegura la conexión entre los formalismos de primera y segunda cuantización\*,

$$\Gamma_P^{\mathbf{m}} = \prod_{Q=1}^{P-1} (-1)^{m_Q} \quad (6.6)$$

$\Gamma_P^{\mathbf{m}}$  es igual a  $+1$  para un número par de espín-orbitales ocupados antes del espín-orbital  $P$  ( $Q < P$ ) y  $-1$  para un número impar de espín-orbitales ocupados antes del espín-orbital  $P$ . La ecuación (6.5) cumple con el principio de exclusión de Pauli. La forma general del operador de creación es:

$$a_P^\dagger |\mathbf{m}\rangle = \delta_{m_P 0} \Gamma_P^{\mathbf{m}} |m_1, m_2, \dots, 1_P, \dots, m_M\rangle \quad (6.7)$$

El operador adjunto del operador de creación es conocido como *operador de aniquilación*  $a_P$ . Este operador aniquila un electrón.

$$a_P |\mathbf{m}\rangle = \delta_{m_P 1} \Gamma_P^{\mathbf{m}} |m_1, m_2, \dots, 0_P, \dots, m_M\rangle. \quad (6.8)$$

Algunas relaciones importantes entre estos operadores son las siguientes:

$$\left[ a_P, a_Q \right]_+ = 0 \quad (6.9)$$

$$\left[ a_P^\dagger, a_Q^\dagger \right]_+ = 0 \quad (6.10)$$

$$\left[ a_P^\dagger, a_Q \right]_+ = \delta_{PQ} \quad (6.11)$$

Podemos representar un SD con un vector ON, dicho vector puede ser expresado como un producto (una cadena) de operadores de creación actuando sobre el estado vacío sin referirse explícitamente a los espín-orbitales desocupados.

$$|\mathbf{m}\rangle = \left[ \prod_{P=1}^M (a_P^\dagger)^{m_P} \right] |vac\rangle, \quad (6.12)$$

---

\*En el libro de Lancaster and Blundell [70] hace una definición fácil, clara y precisa de la diferencia entre primera y segunda cuantización:

- Primera cuantización. - partículas que se comportan como ondas.
- Segunda cuantización. - ondas que se comportan como partículas.

En el formalismo de segunda cuantización los operadores monoeléctricos son expresados de la siguiente manera.

$$\hat{f} = \sum_{PQ} f_{PQ} a_P^\dagger a_Q \quad (6.13)$$

Los parámetros numéricos  $f_{PQ}$  son idénticos a los elementos de matriz en primera cuantización.

$$f_{PQ} = \int \chi_P^*(\mathbf{x}) \hat{f}^c(\mathbf{x}) \chi_Q(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (6.14)$$

El superíndice  $c$  en la ecuación anterior indica que el operador está en la representación de coordenadas en primera cuantización, estos operadores cumplen con las reglas de Slater-Condon\*, mismas que se cumple en primera cuantización y no agrega nueva física, pero facilita los cálculos evitando así el tedioso manejo de álgebra matricial.

Los operadores bielectrónicos expresados en segunda cuantización tiene la siguiente forma,

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{PQRS} g_{PQRS} a_P^\dagger a_R^\dagger a_S a_Q \quad (6.15)$$

Los parámetros numéricos  $g_{PQRS}$ , como se mencionó con los parámetros monoeléctricos, son idénticos a los elementos de matriz en primera cuantización, pero esta vez se evalúan con una integral doble,

$$g_{PQRS} = \iint \chi_P^*(\mathbf{x}_1) \chi_R^*(\mathbf{x}_2) \hat{g}^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \chi_Q(\mathbf{x}_1) \chi_S(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (6.16)$$

Con estos elementos expuestos de cómo expresar los operados en segunda cuantización se puede escribir el Hamiltoniano electrónico no relativista ocupando la aproximación de Born-Oppenheimer (vista en la subsección 2.1.1) mediante el formalismo de segunda cuantización, el cual es expresado de la siguiente manera.

$$\hat{H} = \sum_{PQ} h_{PQ} a_P^\dagger a_Q + \frac{1}{2} \sum_{PQRS} g_{PQRS} a_P^\dagger a_R^\dagger a_S a_Q + h_{nuc} \quad (6.17)$$

Los tres términos de la ecuación 6.17 (en unidades atómicas) son.

$$h_{PQ} = \int \chi_P^*(\mathbf{x}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_X \frac{Z_X}{r_X} \right) \chi_Q(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (6.18)$$

$$g_{PQRS} = \iint \chi_P^*(\mathbf{x}_1) \chi_R^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_Q(\mathbf{x}_1) \chi_S(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (6.19)$$

$$h_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{X \neq Y} \frac{Z_X Z_Y}{R_{XY}} \quad (6.20)$$

---

\*Las reglas de Slater-Condon [71] indican el resultado de calcular los elementos de matriz entre dos determinantes de Slater y los operadores monoeléctricos y bielectrónicos [27].

Los índices  $X$  y  $Y$  denotan núcleos con carga nuclear  $Z_X, Z_Y$ . La distancia interelectrónica es  $r_{12}$ , la distancia entre un electrón y el núcleo  $X$  es  $r_X$  y  $R_{XY}$  es la distancia entre los núcleos  $Y$  y  $X$ . El término  $h_{nuc}$  es el correspondiente a la energía de repulsión entre los núcleos, el cual se le añade como una simple suma debido al desacoplamiento del movimiento entre los electrones y los núcleos mediante la aproximación de Born-Oppenheimer.

### 6.2.1. Matrices de densidad monoeléctronica y bielectrónica

Para realizar cálculos de estructura electrónica es necesario recurrir a unas matrices importantes llamadas *matrices de densidad* [27, 28, 45] las cuales se definen como:

$$\bar{D}_{PQ} = \langle \Psi_0 | a_P^\dagger a_Q | \Psi_0 \rangle, \quad (6.21)$$

$$\bar{d}_{PQRS} = \langle \Psi_0 | a_P^\dagger a_R^\dagger a_S a_Q | \Psi_0 \rangle. \quad (6.22)$$

$\bar{D}_{PQ}$  es la matriz de densidad monoeléctronica y  $\bar{d}_{PQRS}$  es la matriz de densidad bielectrónica. La barra encima de las matrices de densidad representa que actúan sobre una base de espín-orbitales.

## 6.3. Operadores independientes del espín

En el cálculo de los operadores monoeléctronicos y bielectrónicos se ha recurrido al uso de espín-orbitales como base para efectuar dichos cálculos, sin embargo, es más conveniente poder representar estos operadores separando la parte espacial y la parte de espín de tales espín-orbitales. Para esto recurrimos a los operadores independientes del espín monoeléctronicos y bielectrónicos.

$$\hat{f} = \sum_{pq} f_{pq} \sum_{\sigma} a_{p\sigma}^\dagger a_{q\sigma} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (6.23)$$

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \sum_{\sigma\tau} a_{p\sigma}^\dagger a_{r\tau}^\dagger a_{s\tau} a_{q\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \left( \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps} \right) \quad (6.24)$$

En estas ecuaciones se han sustituido los productos de los operadores de creación y aniquilación de las ecuaciones 6.13 y 6.15 por sumas sobre las funciones de espín  $\sigma$  y  $\tau$  e introduciendo con esto al operador de excitación  $\hat{E}_{pq}$  que tiene la siguiente forma.

$$\hat{E}_{pq} = a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} \quad (6.25)$$

Con la definición del operador de excitación se puede reescribir el Hamiltoniano electrónico de la ecuación 6.17 en el formalismo de segunda cuantización, pero sin expresar de forma explícita el espín.

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \left( \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps} \right) + h_{nuc} \quad (6.26)$$

De manera similar se puede reescribir las matrices de densidad monoeléctronicas (ecuación 6.21) y bielectrónicas (ecuación 6.22) por matrices de densidad independientes de spin.

$$D_{pq} = \langle \Psi_0 | \widehat{E}_{pq} | \Psi_0 \rangle, \quad (6.27)$$

$$d_{pqrs} = \langle \Psi_0 | \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs} - \delta_{qr} \widehat{E}_{ps} | \Psi_0 \rangle. \quad (6.28)$$

## 6.4. Transformaciones orbitales y operadores exponenciales

Las transformaciones unitarias convierten un conjunto de orbitales moleculares en otro nuevo conjunto:

$$\phi' = U\phi \quad (6.29)$$

Donde  $\phi$  es un vector renglón que contiene los orbitales originales,  $\phi'$  es el vector orbital transformado y  $U$  es una matriz unitaria:

$$U^\dagger U = \mathbf{1} \quad (6.30)$$

Al realizarse la transformación lineal se crean nuevos operadores de creación y de aniquilación. Los operadores de creación y aniquilación originales ( $a_i^\dagger$ ,  $a_i$ ) se relacionan con los nuevos operadores correspondientes ( $a_i'^\dagger$ ,  $a_i'$ ) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} a_i'^\dagger &= \sum_j a_j^\dagger U_{ji} \\ a_i' &= \sum_j a_j U_{ji} \end{aligned} \quad (6.31)$$

La ecuación 6.31 puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} a_i'^\dagger &= e^{-\kappa} a_i^\dagger e^\kappa \\ a_i' &= e^{-\kappa} a_i e^\kappa \end{aligned} \quad (6.32)$$

Recordando que  $\kappa$  es un operador y que se ha omitido el acento circunflejo para los operadores a lo largo de este texto por comodidad. El operador  $\kappa$  es anti-Hermítico,  $\kappa^\dagger = -\kappa$  sabiendo que  $(e^{-\kappa})^\dagger = e^\kappa$ , la demostración se puede realizar mediante una expansión de Taylor y agrupando términos. Debido a esto el operador  $e^\kappa$  es una transformación unitaria se cumple la ecuación 6.32 para el cambio de base, relacionando a  $U = e^{-\kappa}$  y  $U^\dagger = e^\kappa$  [72].

Una vez establecido las expresiones de los operadores de creación y aniquilación en la nueva base de espín-orbitales procedemos a aplicar para expresar a un SD en la nueva base. Para esto primero aplicamos una secuencia de operadores de creación en términos de la nueva base al estado vacío (ecuación 6.3).

$$\begin{aligned} |\mathbf{m}'\rangle &= a_i'^\dagger a_j'^\dagger a_k'^\dagger \dots |vac\rangle = e^{-\kappa} a_i^\dagger e^\kappa e^{-\kappa} a_j^\dagger e^\kappa e^{-\kappa} a_k^\dagger e^\kappa \dots |vac\rangle \\ &= e^{-\kappa} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger \dots |vac\rangle = e^{-\kappa} |\mathbf{m}\rangle \end{aligned} \quad (6.33)$$

La última igualdad muestra el efecto de la transformación unitaria sobre un SD. Como se mencionó antes  $U = e^{-\kappa}$  que es la transformación de la ecuación 6.29 que es la rotación de los espín-orbitales

# Bibliografía

- [1] Natalie R. Attard and Peter Karran. UVA photosensitization of thiopurines and skin cancer in organ transplant recipients. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11(1):62–68, Nov 2012.
- [2] S. W. Pridgeon, R. Heer, G. A. Taylor, D. R. Newell, K. O’Toole, M. Robinson, Y.-Z. Xu, P. Karran, and A. V. Boddy. Thiothymidine combined with uva as a potential novel therapy for bladder cancer. *British Journal of Cancer*, 104(12):1869–1876, Jun 2011.
- [3] Emilios Gemenetzidis, Oksana Shavorskaya, Yao-Zhong Xu, and Giuseppe Trigiante. Topical 4-thiothymidine is a viable photosensitizer for the photodynamic therapy of skin malignancies. *Journal of Dermatological Treatment*, 24(3):209–214, 2013. PMID: 22007698.
- [4] Adrian G Hugo. *Photodynamic Therapy: Fundamentals, Applications and Health Outcomes*. Nova Science Publishers, Incorporated, 2015.
- [5] Carlos E. Crespo-Hernández, Boiko Cohen, Patrick M. Hare, and Bern Kohler. Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids. *Chemical Reviews*, 104(4):1977–2020, 2004. PMID: 15080719.
- [6] Angelo Giussani, Javier Segarra-Martí, Daniel Roca-Sanjuán, and Manuela Merchán. *Excitation of Nucleobases from a Computational Perspective I: Reaction Paths*, pages 57–97. Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [7] Marvin Pollum, Lara Martínez-Fernández, and Carlos E. Crespo-Hernández. *Photochemistry of Nucleic Acid Bases and Their Thio- and Aza-Analogues in Solution*, pages 245–327. Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [8] Sebastian Mai, Marvin Pollum, Lara Martínez-Fernández, Nicholas Dunn, Philipp Marquetand, Inés Corral, Carlos E. Crespo-Hernández, and Leticia González. The origin of efficient triplet state population in sulfur-substituted nucleobases. *Nature Communications*, 7(1):13077, 2016.
- [9] J.M. Hollas. *Modern Spectroscopy*. Wiley, 2004.
- [10] P. Atkins and T. Overton. *Shriver and Atkins’ Inorganic Chemistry*. OUP Oxford, 2010.
- [11] W.W. Parson. *Modern Optical Spectroscopy: With Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry*. Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [12] P.A.M. Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics*. Comparative Pathobiology - Studies in the Postmodern Theory of Education. Clarendon Press, 1981.

- 
- [13] Aron. Kuppermann, Wayne M. Flicker, and Oren A. Mosher. Electronic spectroscopy of polyatomic molecules by low-energy, variable-angle electron impact. *Chemical Reviews*, 79(1):77–90, Feb 1979.
- [14] Paul Adrien Maurice Dirac and Ralph Howard Fowler. The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 117(778):610–624, 1928.
- [15] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 2012.
- [16] Thomas J. Penfold, Etienne Gindensperger, Chantal Daniel, and Christel M. Marian. Spin-vibronic mechanism for intersystem crossing. *Chemical Reviews*, 118(15):6975–7025, 2018. PMID: 29558159.
- [17] A.D. McNaught, A. Wilkinson, International Union of Pure, and Applied Chemistry. *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*. IUPAC Chemical Data Series. Blackwell Science, 1997.
- [18] C. Rulliere. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Advanced Texts in Physics. Springer New York, 2007.
- [19] J.Z. Román and A.R. Rodríguez. *Espectroscopia atómica y molecular*. Fuera de colección Out of series. Pearson Educación, 2003.
- [20] Ahmed H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(24):5660–5694, 2000.
- [21] Ran Liu, Xing Gao, Mario Barbatti, Jun Jiang, and Guozhen Zhang. Promoting intersystem crossing of a fluorescent molecule via single functional group modification. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(6):1388–1393, 2019.
- [22] Alejandro Avilés, Ana E. Torres, Perla B. Balbuena, and Fernando Colmenares. Explaining the singlet complexes detected for the reaction  $Zr(^3F) + CH_3CH_3$  through a non-spin flip scheme. *Journal of Molecular Modeling*, 24(1):12, Dec 2017.
- [23] Guadalupe Castro and Fernando Colmenares. Using a non-spin flip model to rationalize the irregular patterns observed in the activation of the C–H and Si–H bonds of small molecules by CpMCO (M = Co, Rh) complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:25115–25121, 2017.
- [24] Iván Flores, Ana E. Torres, and Fernando Colmenares. Rationalizing the low-spin products observed for the reactions  $M + CH_3CN$  (M=V, Nb,Ta) through a non-spin flip scheme. *ChemistrySelect*, 2(11):3216–3222, 2017.
- [25] Carlos Velásquez, Ana E. Torres, Jorge M. Seminario, and Fernando Colmenares. Applying a nonspin-flip reaction scheme to explain for the doublet sulfide oxides  $SMO_2$  observed for the reactions of  $SO_2$  with  $V(^4F)$ ,  $Nb(^6D)$ , and  $Ta(^4F)$ . *Journal of Nanotechnology*, 2018:9802369, Apr 2018.
- [26] J.B. Foresman, A.E. Frisch, and Inc Gaussian. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Incorporated, 1996.
-

- 
- [27] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 2012.
- [28] E. Lewars. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and. Springer, 2003.
- [29] J.J. Sakurai and J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2020.
- [30] C.J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley, 2013.
- [31] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2017.
- [32] H. Bernhard Schlegel. Exploring potential energy surfaces for chemical reactions: An overview of some practical methods. *Journal of Computational Chemistry*, 24(12):1514–1527, 2003.
- [33] M.Y.Y. Martínez. *Mécanica analítica*. Prensas de ciencias. UNAM, Facultad de Ciencias, 2007.
- [34] M.B. Moráis. *Cálculo diferencial en varias variables: problemas y cuestiones tipo test resueltos*. Alfaomega, 2012.
- [35] Esper Dalgaard and Poul Jørgensen. Optimization of orbitals for multiconfigurational reference states. *The Journal of Chemical Physics*, 69(8):3833–3844, 1978.
- [36] G. Cuevas and F. Cortés. *Introducción a la química computacional*. Ciencia en el nuevo milenio : monografías de las redes latinoamericanas de ciencias. Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [37] I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. Pearson Education, 2013.
- [38] J.A. Bort. *Química teórica y computacional*. Ciències Experimentals. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2001.
- [39] W. Koch and M.C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley, 2015.
- [40] R.E. Christoffersen. *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics*. Springer Advanced Texts in Chemistry. Springer New York, 2013.
- [41] S.M. Blinder and J.E. House. *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*. Developments in Physical & Theoretical Chemistry. Elsevier Science, 2018.
- [42] H. Eyring. *Theoretical Chemistry Advances and Perspectives V2*. Number v. 2. Elsevier Science, 2012.
- [43] Björn Roos. The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations. *Advances in Chemical Physics*, 69:399–445, 2007.
- [44] Jürgen Hinze and Clemens C. J. Roothaan. Multi-Configuration Self-Consistent-Field Theory. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 40:37–51, 02 1967.
-

- 
- [45] M. Shukla and J. Leszczynski. *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis*. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics. Springer Netherlands, 2008.
- [46] Björn O. Roos, Peter R. Taylor, and Per E.M. Sigbahn. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chemical Physics*, 48(2):157–173, 1980.
- [47] L. Piela. *Ideas of Quantum Chemistry: Volume 1: From Quantum Physics to Chemistry*. Elsevier Science, 2020.
- [48] Per Åke Malmqvist, Björn O. Roos, and Bernd Schimmelpfennig. The restricted active space (RAS) state interaction approach with spin–orbit coupling. *Chemical Physics Letters*, 357(3):230–240, 2002.
- [49] M.L. Cohen and S.G. Louie. *Fundamentals of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2016.
- [50] E. Chacón. *Apuntes del curso de mecánica cuántica de Marcos Moshinsky*. Las Prensas de Ciencias, 2008.
- [51] Chr. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 46:618–622, Oct 1934.
- [52] Krishnan Raghavachari and James B. Anderson. Electron correlation effects in molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12960–12973, 1996.
- [53] K Hirao. *Recent Advances in Multireference Methods*. WORLD SCIENTIFIC, 1999.
- [54] Kerstin Andersson, Per Aake. Malmqvist, Bjoern O. Roos, Andrzej J. Sadlej, and Krzysztof. Wolinski. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(14):5483–5488, Jul 1990.
- [55] Kerstin Andersson, Per-Åke Malmqvist, and Björn O. Roos. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *The Journal of Chemical Physics*, 96(2):1218–1226, 1992.
- [56] Haruyuki Nakano. Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions. *The Journal of Chemical Physics*, 99(10):7983–7992, 1993.
- [57] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford series in optical and imaging sciences. Oxford University Press, 1999.
- [58] Péter Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration. *Chemical Physics Letters*, 73(2):393–398, 1980.
- [59] P. Pulay. Improved scf convergence acceleration. *Journal of Computational Chemistry*, 3(4):556–560, 1982.
-

- 
- [60] Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2):1007–1023, 1989.
- [61] David E. Woon and Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. the atoms aluminum through argon. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1358–1371, 1993.
- [62] Francesco Aquilante, Jochen Autschbach, Rebecca K. Carlson, Liviu F. Chibotaru, Mickaël G. Delcey, Luca De Vico, Ignacio Fdez. Galván, Nicolas Ferré, Luis Manuel Frutos, Laura Gagliardi, Marco Garavelli, Angelo Giussani, Chad E. Hoyer, Giovanni Li Manni, Hans Lischka, Dongxia Ma, Per Åke Malmqvist, Thomas Müller, Artur Nenov, Massimo Olivucci, Thomas Bondo Pedersen, Daoling Peng, Felix Plasser, Ben Pritchard, Markus Reiher, Ivan Rivalta, Igor Schapiro, Javier Segarra-Martí, Michael Stenrup, Donald G. Truhlar, Liviu Ungur, Alessio Valentini, Steven Vancoillie, Valera Veryazov, Victor P. Vysotskiy, Oliver Weingart, Felipe Zapata, and Roland Lindh. Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table. *Journal of Computational Chemistry*, 37(5):506–541, 2016.
- [63] Yevgeniy Podolyan, Leonid Gorb, Alvin Blue, and Jerzy Leszczynski. A theoretical investigation of tautomeric equilibria and proton transfer in isolated and hydrated thiocytosine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 549(1):101–109, 2001.
- [64] T. Engel, W.J. Hehre, and P.J. Reid. *Quantum Chemistry and Spectroscopy*. Pearson, 2012.
- [65] Gábor Bazsó, György Tarczay, Géza Fogarasi, and Péter G. Szalay. Tautomers of cytosine and their excited electronic states: a matrix isolation spectroscopic and quantum chemical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:6799–6807, 2011.
- [66] Isaiah Shavitt. *The Graphical Unitary Group Approach and Its Application to Direct Configuration Interaction Calculations*, pages 51–99. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1981.
- [67] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley, 2014.
- [68] Josef Paldus. Group theoretical approach to the configuration interaction and perturbation theory calculations for atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, 61(12):5321–5330, 1974.
- [69] J. Avery. *Creation and Annihilation Operators*. Advanced book program. McGraw-Hill, 1976.
- [70] T. Lancaster, S.J. Blundell, and S. Blundell. *Quantum Field Theory for the Gifted Amateur*. OUP Oxford, 2014.
- [71] P.R. Surjan. *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry: An Elementary Introduction*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [72] S. Axler. *Linear Algebra Done Right*. Undergraduate Texts in Mathematics. Springer International Publishing, 2014.
-