



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TEÓRICO DE BENCENO E  
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS  
POLICÍCLICOS DE HASTA 4 ANILLOS  
CONDENSADOS EN ESTADOS  
ELECTRÓNICOS EXCITADOS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICA**

P R E S E N T A:

**MARIA DEL MAR ESTÉVEZ FREGOSO**



MÉXICO, D.F.

2015



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.

## **JURADO ASIGNADO**

### **PROFESORES**

**Presidente:** Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez  
**Vocal:** Dr. Carlos Amador Bedolla  
**Secretario:** Dr. J. Jesús Hernández Trujillo  
**1er. suplente:** Dr. Miguel Ángel Zúñiga Pérez  
**2º suplente:** Dr. Tomás Rocha Rinza

Esta tesis fue desarrollada en:

Departamento de Física y Química Teórica  
Cubículo F-210  
Facultad de Química  
Ciudad Universitaria  
Universidad Nacional Autónoma de México

### **ASESOR**

Dr. J. Jesús Hernández Trujillo

### **SUSTENTANTE**

Maria del Mar Estévez Fregoso

---

# ÍNDICE GENERAL

---

---

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> . . . . .	<b>4</b>
1.1. Objetivos . . . . .	8
<b>2. ANTECEDENTES</b> . . . . .	<b>10</b>
2.1. Fotoquímica . . . . .	10
2.1.1. Generalidades . . . . .	10
2.1.2. Procesos de interacción luz-materia . . . . .	11
2.1.3. Procesos fotofísicos . . . . .	11
2.2. Generalidades de química cuántica . . . . .	13
2.2.1. Postulados de la mecánica cuántica . . . . .	13
2.2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	15
2.2.3. Principio variacional . . . . .	16
2.2.4. Principio de exclusión de Pauli y determinantes de Slater . . . . .	16
2.3. Métodos de estructura electrónica . . . . .	18
2.3.1. Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	18
2.3.2. Correlación electrónica . . . . .	20
2.3.3. Métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente . . . . .	20
2.3.4. Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger . . . . .	22
2.3.5. Teoría de perturbaciones multiconfiguracional . . . . .	24
2.4. Teoría Cuántica de átomos en moléculas (TCAEM) . . . . .	26
2.4.1. Topología de la densidad electrónica . . . . .	26
2.4.2. Campo vectorial gradiente de la densidad electrónica y estructura molecular . . . . .	29
2.4.3. Propiedades derivadas de la TCAEM . . . . .	29
2.4.4. El espacio PCE como medida de similitud cuántica molecular . . . . .	33

<b>3. METODOLOGÍA Y DETALLES COMPUTACIONALES . . . . .</b>	<b>35</b>
3.1. Metodología y detalles computacionales . . . . .	35
<b>4. RESULTADOS . . . . .</b>	<b>38</b>
4.1. Resultados globales . . . . .	38
4.1.1. Energías de excitación . . . . .	38
4.1.2. Propiedades derivadas de la TCAEM . . . . .	41
4.2. Efectos particulares de la excitación electrónica . . . . .	44
4.2.1. Benceno . . . . .	44
4.2.2. Naftaleno . . . . .	46
4.2.3. Antraceno . . . . .	47
4.2.4. Fenantreno . . . . .	49
4.2.5. Pireno . . . . .	51
4.2.6. Tetraceno . . . . .	53
4.2.7. Relación con el modelo de Clar . . . . .	54
4.3. Relación entre energías de excitación y propiedades de la TCAEM . . . . .	59
4.3.1. Modelo 1. Espacio PCE . . . . .	60
4.3.2. Modelo 2. $\Delta\rho_e$ . . . . .	62
4.3.3. Modelo 3. $\Delta\delta(C, C')$ . . . . .	64
<b>5. CONCLUSIONES . . . . .</b>	<b>68</b>
<b>Bibliografía . . . . .</b>	<b>69</b>

---

# INTRODUCCIÓN

---

El estudio del benceno ha sido relevante desde hace casi dos siglos cuando, en 1825, este compuesto fue aislado por Michael Faraday. Desde la propuesta de asignarle una estructura cíclica con enlaces sencillos y dobles alternados, dada por Kekulé (figura 1.1, izquierda), hasta el planteamiento de un híbrido de resonancia (figura 1.1, derecha), el benceno ha sido ampliamente estudiado debido a su gran estabilidad.

En la estructura del híbrido de resonancia los electrones  $\pi$  están deslocalizados en el anillo que forman los átomos de carbono, esta estructura ha servido para explicar muchos hechos experimentales, como la equivalencia de todos los enlaces C-C en el benceno. Al círculo centrado dentro del anillo del híbrido de resonancia se le nombró sexteto aromático y consta de un grupo de 6 electrones  $\pi$  deslocalizados en un anillo; la idea fue propuesta por Ernest C. Crocker en 1922 [1] y se popularizó gracias a Sir Robert Robinson (1925). El círculo como símbolo del sexteto aromático representa la deslocalización de los electrones  $\pi$  en el benceno y la estabilidad energética de los compuestos bencenoides.

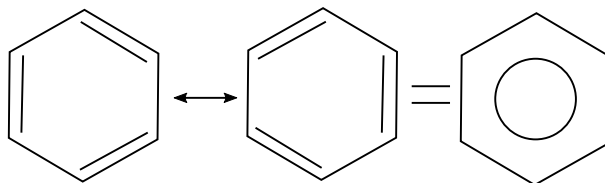


Figura 1.1: Estructuras resonantes de Kekulé (izquierda) comparadas con la estructura del híbrido de resonancia (derecha). El círculo dentro del híbrido de resonancia es llamado sexteto aromático.

En 1972, Eric Clar propuso cómo usar correctamente el concepto del sexteto aromático para compuestos aromáticos de más de un anillo. Así, la estabilidad de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) se representa en términos de cuántos sextetos pueden estar contenidos en un sistema. Esta propuesta es útil puesto que es común que los HAPs se representen erróneamente (figura 1.2) al colocar círculos en cada anillo, implicando la existencia de más electrones de los que realmente hay.

De acuerdo al modelo de Clar no sólo los electrones se deslocalizan, sino que el sexteto completo se desplaza a través del sistema. La construcción de estructuras de acuerdo a este modelo (figura 1.3) obedece ciertas reglas:

- Considerar todas las posibles estructuras resonantes del sistema.
- Identificar los anillos que contienen 6 electrones.
- Cambiar la representación de dobles enlaces conjugados por círculos en aquellos anillos con 6 electrones.
- Superponer todas las estructuras resonantes del sistema, indicando la dirección del “desplazamiento” del sexteto con una flecha. En el caso de tener 2 estructuras de Clar posibles, elegir la que contenga un mayor número de sextetos.

Clar justifica su modelo con un gran número de observaciones experimentales, entre las que destacan los espectros UV [2,3]. Su modelo permite visualizar cómo algunas propiedades características del benceno, como su deslocalización electrónica y la equivalencia de sus enlaces, disminuye en sistemas polibencenoides a medida que se aumenta el número de anillos.

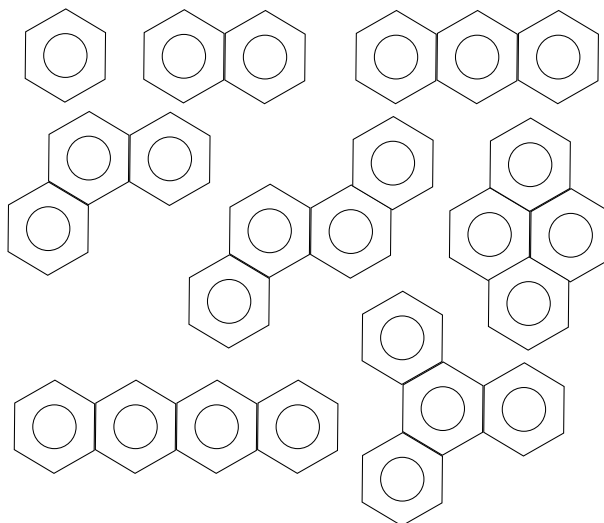


Figura 1.2: Representación incorrecta de los HAPs de acuerdo al modelo de Clar.

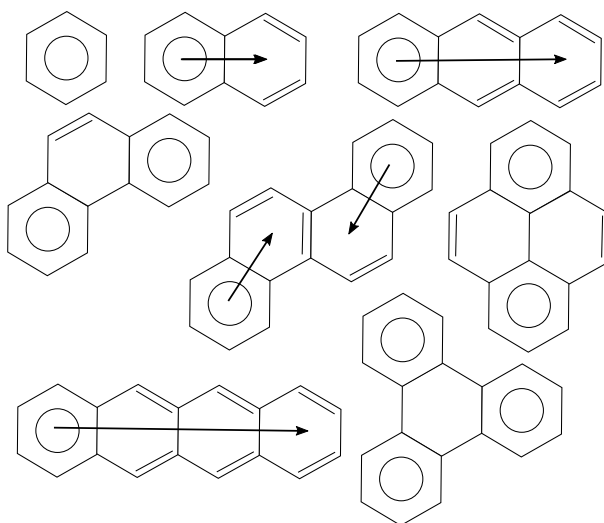


Figura 1.3: Representación correcta de los HAPs de acuerdo al modelo de Clar. 6 de los sistemas esquematizados fueron objeto de estudio en este trabajo.



Los HAPs [4] han sido foco de atención por varias décadas debido a su química y al riesgo tanto ambiental como carcinógeno que algunos de ellos representan [5–7]. Actualmente, existe un interés creciente en esta clase de moléculas debido a que representan los bloques básicos de nanoestructuras como grafeno, nanotubos de carbono y fulerenos [8–10].

Debido a la importancia de los espectros ultravioleta para justificar el modelo de Clar, las energías de excitación obtenidas en esta tesis deben estar bien caracterizadas. El análisis posterior, clave en este trabajo, de los datos calculados permite describir los cambios, en términos de la densidad electrónica, que ocurren en las moléculas estudiadas dada una excitación electrónica.

En las últimas décadas, se han realizado varios estudios teóricos relacionados con la obtención de las energías de excitación (correspondientes a máximos de absorción) de benceno y algunos HAP's; entre los métodos más socorridos para el estudio de estos sistemas se encuentran los semiempíricos, los multiconfiguracionales, cúmulos acoplados y la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo [11–16]. La mayoría de ellos producen resultados comparables con los reportados experimentalmente, siendo el más aproximado la teoría de perturbaciones multiconfiguracional de segundo orden (CASPT2) [17], sin embargo, no existen estudios que utilicen este método para HAPs de más de 2 miembros (sin sustituyentes) [18, 19].

Aunado a la falta de resultados teóricos con métodos suficientemente robustos, se le suma el déficit de estudios teóricos que analicen la densidad electrónica y las propiedades

moleculares de HAPs en sus estados excitados de menor energía, por lo que un estudio con estas características puede aportar información adicional sobre la naturaleza de los estados excitados de estas moléculas.

Existen estudios que consideran algunos HAPs desde un enfoque no-energético, no obstante estos se limitan al estado basal o persiguen un objetivo distinto al análisis *per se* de los HAPs [20–24].

## 1.1. Objetivos

En el presente trabajo se estudian el benceno y HAP's hasta de cuatro miembros en el estado basal y primeros estados excitados para mostrar relaciones en términos energéticos y de propiedades asociadas a la densidad. Las tendencias que se persiguen van en tres direcciones:

- Describir los cambios energéticos y de propiedades asociadas a la densidad electrónica de cada sistema en estados excitados respecto a su estado basal.
- Analizar variaciones energéticas al aumentar el número de anillos en las moléculas estudiadas en estados excitados.
- Observar diferencias en propiedades ligadas a la densidad electrónica al modificar la disposición geométrica de los anillos añadidos en los sistemas en estudio en estados excitados.

El análisis energético se realiza con resultados obtenidos con la teoría de perturbaciones multiconfiguracional de segundo orden (CASPT2), mientras que el estudio de

otras propiedades se efectúa vía el análisis de la densidad desde la perspectiva de la teoría cuántica de átomos en moléculas (TCAEM) desarrollada por Richard F. W. Bader [25,26].

Los objetivos particulares de este trabajo son:

- a) Obtener las transiciones de Franck-Condon de más baja energía de las moléculas estudiadas.
- b) Describir los cambios que ocurren en la densidad electrónica al ocurrir una excitación electrónica.
- c) Encontrar relaciones globales entre distintos descriptores de la TCAEM en estados excitados.
- d) Proponer descriptores basados en la TCAEM que expliquen las energías verticales.
- e) Relacionar los cambios en los descriptores de la densidad electrónica con el modelo de Clar en los compuestos polibencenoides estudiados.

---

## ANTECEDENTES

---

Para entender el proceso de excitación del benceno y los HAPs, se exponen algunos conceptos básicos de fotoquímica. Se abordan brevemente los fundamentos mecano-cuánticos y los métodos de estructura electrónica utilizados en el proyecto y se dan, asimismo, algunas definiciones relevantes de la TCAEM, empleadas en el análisis de la densidad electrónica.

### **2.1. Fotoquímica**

#### **2.1.1. Generalidades**

La fotoquímica es una rama de la química que estudia la interacción entre la materia y la radiación electromagnética y los subsecuentes procesos físicos o químicos derivados de ella.

Los niveles cuantizados de energía en la materia tienen una separación del mismo orden de magnitud que la energía de la luz ultravioleta o visible en transiciones electrónicas; por tanto, cuando la materia absorbe radiación (ultravioleta o visible), sus electrones pueden ser llevados a niveles energéticos más altos produciendo especies excitadas electrónicamente. También la luz está cuantizada. La absorción o emisión de radiación electromagnética ocurre por medio de fotones.

A veces, la excitación electrónica produce cambios químicos como la fotosíntesis o la degradación de alguna molécula. En otras ocasiones, el estado electrónicamente excitado puede sufrir una desactivación por procesos físicos, resultando en la emisión de luz (procesos radiativos) o en la conversión del exceso de energía en calor (procesos no radiativos).

Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, la diferencia energética entre estados electrónicos es mucho mayor que entre estados vibracionales y la energía de estos es, a su vez, mucho mayor que la correspondiente a estados rotacionales. Como resultado de ello, se describen los efectos de transiciones electrónicas entre moléculas considerando estados cuantizados electrónicos y vibracionales únicamente, despreciando la diferencia de energía entre estados rotacionales.

### **2.1.2. Procesos de interacción luz-materia**

Existen 3 procesos básicos de interacción luz-materia que pueden inducir una transferencia electrónica entre dos estados energéticos cuantizados.

1. Absorción de luz: Se da si una especie absorbe un fotón cuya energía empata con la brecha energética entre 2 estados electrónicos del sistema.
2. Emisión espontánea: Sucede cuando una especie excitada emite un fotón sin la influencia de otras especies.
3. Emisión estimulada: Ocurre cuando se promueve la emisión de radiación electromagnética, a través de fotones externos.

### **2.1.3. Procesos fotofísicos**

Los núcleos de una molécula, al moverse mucho más lentamente que los electrones, se consideran como fijos durante una transición electrónica. Este principio se conoce como

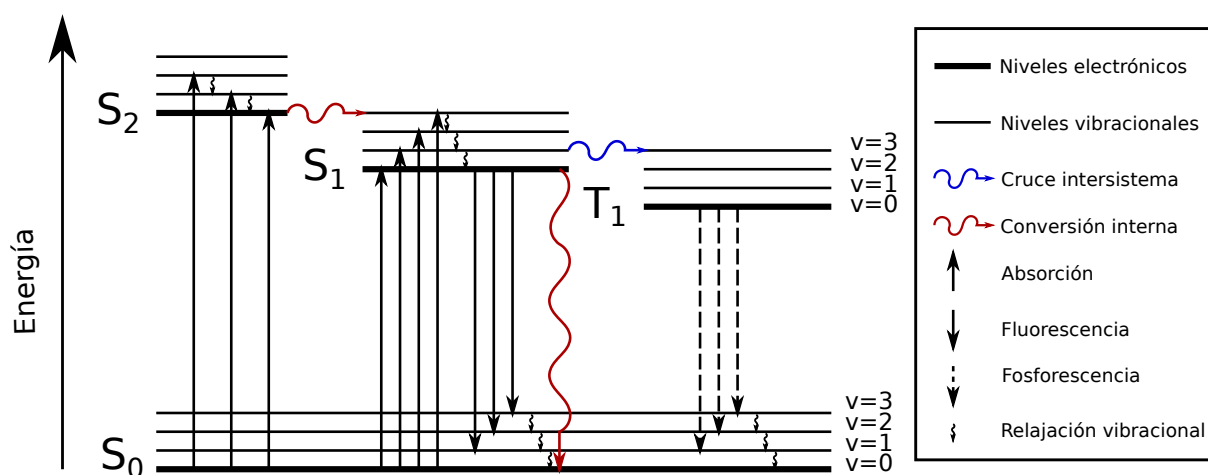


Figura 2.1: Diagrama de Jablonski ilustrando procesos fotofísicos en una molécula.

principio de Franck-Condon y una de sus consecuencias es la representación de una transición electrónica con una flecha vertical (en procesos de absorción de energía, fluorescencia y fosforescencia), como se ilustra en el diagrama de Jablonski de la figura 2.1. En este diagrama se muestran los estados electrónicos de una molécula y sus energías relativas; una transición ocurre dentro de un estado donde los núcleos se encuentran fijos. [27].

- Los estados electrónicos singuletes son denotados por  $S_0$ ,  $S_1$  y  $S_2$  mientras que  $T_1$  representa el primer estado triplete.
- Los niveles vibracionales asociados a cada estado se denotan con  $v=0$ ,  $v=1$ , etc.
- Las transiciones radiativas son esquematizadas con líneas rectas y las transiciones no radiativas con líneas onduladas.

Proceso de relajación/ excitación	Detalles
Absorción de luz	Involucra la absorción de un fotón con energía igual a la diferencia entre dos estados electrónicos que excita a un electrón desde el estado más bajo de energía a uno más alto, produciendo una especie electrónicamente excitada.
Relajación vibracional	Implica transiciones entre estados vibracionales excitados y $v=0$ dado un estado electrónico.
Conversión interna	Incluye transiciones no radiativas entre estados electrónicos de la misma multiplicidad.
Cruce intersistema	Conlleva transiciones no radiativas y prohibidas por espín entre estados isoenergéticos de diferente multiplicidad.
Fluorescencia	Involucra la emisión de luz. Es una transición radiativa entre estados de la misma multiplicidad.
Fosforescencia	Implica la emisión de fotones. Es una transición radiativa prohibida por espín entre estados de distinta multiplicidad.

Tabla 2.1: Descripción de los procesos de relajación ilustrados en la figura 2.1

## 2.2. Generalidades de química cuántica

### 2.2.1. Postulados de la mecánica cuántica

La mecánica cuántica no relativista puede ser expresada en términos de un pequeño número de postulados.

**Postulado 1.** El estado de un sistema mecano-cuántico de un sistema está completamente descrito por una función,  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)$ , dependiente de las posiciones,  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ , y el tiempo,  $t$ , que contiene toda la información disponible de dicho sistema.  $\Psi$  es llamada la función de onda del sistema y se postula que es monovaluada, continua y con primeras derivadas continuas a trozos. Cuando una función de estado describe a un electrón (bajo la aproximación monoeléctronica), comúnmente se le refiere como orbital.

**Postulado 2.** A cada observable en mecánica clásica corresponde un operador hermitiano lineal<sup>1</sup>.

**Postulado 3.** Cuando un sistema es descrito por una función de onda  $\Psi$ ,<sup>2 3</sup> el valor promedio de un observable  $A$  en una serie de mediciones es igual al valor esperado  $a$  de su correspondiente operador  $\hat{A}$ .

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = a \quad . \quad (2.1)$$

**Postulado 4.** También llamado interpretación de Born. La probabilidad de que la partícula sea hallada en un elemento diferencial de volumen  $d\tau$  a un tiempo  $t$ , en un punto  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ , es igual<sup>4</sup> a  $|\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau$ . Se sigue que  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  es una densidad de probabilidad en el sentido de que representa una probabilidad cuando es multiplicada por el volumen  $d\tau$ . La implicación de este postulado es que la función de onda debe ser cuadrático integrable.

**Postulado 5.** La función de onda  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)$  evoluciona en el tiempo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \Psi + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)\Psi, \quad (2.2)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano del sistema correspondiente a su energía total,  $i = \sqrt{-1}$  y  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $m_i$  son las masas de las partículas en el sistema,  $\nabla^2$  es el operador laplaciano y  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)$  es el potencial que actúa sobre el sistema. La ecuación 2.2 es la conocida ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, formulada por Erwin

<sup>1</sup>Un operador hermitiano es aquel que cumple con la igualdad  $\langle m | \hat{A} | n \rangle = \langle n | \hat{A} | m \rangle^*$ , donde  $|m\rangle$  y  $|n\rangle$  son dos estados cualesquiera de un sistema.

<sup>2</sup> $\Psi(r) = \langle r | \Psi \rangle$

<sup>3</sup>Si se usa una función de onda normalizada.

<sup>4</sup>Ver pie de página 3.



Schrödinger en 1926.

Gran variedad de sistemas, como los que atañen a este trabajo, son estudiados correctamente utilizando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo<sup>5</sup>

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi, \quad (2.3)$$

donde  $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  es una función de onda que satisface esta ecuación y es llamada *estado estacionario*.

Aún la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, no tiene solución exacta para la mayor parte de los sistemas. En particular, la ecuación de Schrödinger no tiene solución exacta para sistemas atómicos y moleculares con más de un electrón. Para encontrar soluciones aproximadas se han hecho diversas aproximaciones.

### 2.2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Para superar las dificultades mencionadas anteriormente, se planteó la aproximación de Born-Oppenheimer en 1925, que toma en cuenta la gran diferencia másica entre electrones y núcleos. Así, en lugar de resolver la ecuación de Schrödinger simultáneamente para todas las partículas, se consideran fijas las posiciones de los núcleos y se plantea un Hamiltoniano electrónico,<sup>6</sup>

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.4)$$

para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica en el potencial eléctrico estático proveniente de los núcleos en ese arreglo. En la ecuación 2.4  $A$  es el  $A$ -ésimo núcleo,  $i$  y

<sup>5</sup>A la que se llega haciendo una separación de variables, cuando  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$

<sup>6</sup>El operador hamiltoniano electrónico está escrito en unidades atómicas, donde quedan implícitos  $\hbar$ , la masa del electrón, la carga del protón y la permitividad del vacío.

$j$  son el  $i$  y  $j$ -ésimo electrón, respectivamente.  $N$  el número de electrones,  $M$  el número de núcleos,  $r_{iA}$  es la distancia entre el  $A$ -ésimo núcleo y el  $i$ -ésimo electrón y  $r_{ij}$  es la distancia entre el  $i$ -ésimo y el  $j$ -ésimo electrón.

De esta forma se resuelve la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger de manera independiente para después incluir la contribución correspondiente a la repulsión nuclear [28, 29]:

$$V_{nn} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.5)$$

donde  $R_{AB}$  es la distancia núcleo-núcleo; este término es una constante para una configuración nuclear dada. La energía total incluye, además de la energía electrónica, la constante de repulsión nuclear de la ecuación 2.5,

$$E_{Tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.6)$$

### 2.2.3. Principio variacional

Como una forma de encontrar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger, se establece el principio variacional. Este formula que dada una función de onda aproximada (función de prueba), que satisface las condiciones de frontera, el valor esperado del operador hamiltoniano es una cota superior de la energía exacta del estado basal. Las funciones de prueba frecuentemente son combinaciones lineales de otras funciones parametrizadas<sup>7</sup> [28–30].

### 2.2.4. Principio de exclusión de Pauli y determinantes de Slater

El hamiltoniano electrónico en 2.4 depende únicamente de las coordenadas espaciales de los electrones, sin embargo, para describir completamente a un electrón es necesario

<sup>7</sup> $|\tilde{\phi}\rangle = \sum_{i=1}^N c_n |f_n\rangle$ ,  $c_n$  son parámetros variacionales y  $|f_n\rangle$  funciones parametrizadas

su espín. Esto se hace introduciendo dos funciones de espín ortonormales  $\alpha(\omega)$  y  $\beta(\omega)$ , correspondientes a espín arriba y espín abajo, respectivamente, donde  $\omega$  es una variable de espín. Las variables espaciales y de espín se representan con el vector  $\mathbf{x} = \mathbf{r}, \omega$ .

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad . \quad (2.7)$$

Así, una función de onda de  $N$  electrones se escribe explícitamente como  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ .

Una función de estado para un electrón en una molécula se conoce como orbital molecular. Así, una función de onda monoeléctronica que describe tanto su contribución espacial como de espín se conoce como espín-orbital,

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad . \quad (2.8)$$

El hacer que la función de onda monoeléctronica dependa del espín como en la ecuación 2.8 no resulta suficiente para describir el movimiento electrónico ya que la función de onda completa de estos tiene una simetría definida ante el intercambio de electrones (antisimétrica), por esta razón, se pide adicionalmente que la función de onda cumpla el principio de antisimetría de Pauli.

*Una función de onda multielectronica debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de cualesquiera 2 electrones.*

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad . \quad (2.9)$$

Una manera de escribir una función de onda antisimétrica es usando un determinante.

A este se le denomina *determinante de Slater* y para  $N$  electrones, tiene la siguiente forma:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_n) & \chi_2(\mathbf{x}_n) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}. \quad (2.10)$$

En la ecuación 2.10 las filas del determinante están etiquetadas por los electrones  $1, 2, \dots, N$  y las columnas por los espín-orbitales  $i, j, \dots, k$ . La constante de normalización se basa en que los espín orbitales son ortonormales,  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$ . La antisimetría está dada por las propiedades intrínsecas de un determinante [31–33]<sup>8</sup>.

## 2.3. Métodos de estructura electrónica

### 2.3.1. Aproximación de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock es el primer paso hacia aproximaciones más precisas dentro de los métodos ab-initio. Cuando se busca el mejor conjunto de espín-orbitales según el principio variacional, se llega a un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales que deben satisfacer los espín-orbitales óptimos. Estas ecuaciones son las ecuaciones de Hartree-Fock,

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \epsilon\chi(\mathbf{x}_i), \quad (2.11)$$

donde  $f(i)$  es un operador efectivo de un electrón, llamado el operador de Fock,

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \nu^{HF}(i), \quad (2.12)$$

<sup>8</sup>El intercambio de dos filas cualesquiera, es decir, el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones provoca un cambio en el signo del determinante.

donde  $\nu^{HF}(i)$  es el potencial promedio que experimenta el  $i$ -ésimo electrón debido a la presencia de los otros electrones.

$$\nu^{HF}(i) = \sum_u \mathfrak{J}_u(i) - \mathfrak{K}_u(i) . \quad (2.13)$$

Este potencial suma sobre todos los espín orbitales ocupados, y representa la interacción entre electrones.  $\mathfrak{J}_u(i)$  es el operador de Coulomb y  $\mathfrak{K}_u(i)$  es el operador de intercambio.  $\nu^{HF}$  depende de los espín-orbitales de los otros electrones y debido a esto, las ecuaciones de HF se resuelven iterativamente. Para hacerlo, se utiliza el método de campo autoconsistente (SCF).

La idea del método SCF es proponer espín-orbitales iniciales para calcular el potencial promedio  $\nu^{HF}(i)$  y resolver la ecuación 2.11 para obtener nuevos orbitales con los que calcular un nuevo potencial. Este proceso se repite hasta alcanzar la autoconsistencia<sup>9</sup>.

En la práctica, las partes espaciales de los espín-orbitales ( $\psi_i$ ) se expresan como combinaciones lineales de  $\Pi$  funciones base conocidas,  $\theta_\mu$ ,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{\Pi} c_{\mu i} \theta_\mu . \quad (2.14)$$

Entonces, el proceso variacional se reduce a optimizar los coeficientes  $c_{\mu i}$ . Este cambio transforma las ecuaciones acopladas de HF en un problema matricial de  $\Pi \times \Pi$

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\mathbf{E} \quad (2.15)$$

---

<sup>9</sup>Los criterios de convergencia establecen que el potencial no debe cambiar y que los coeficientes de los espín-orbitales usados en la construcción del operador de Fock permanezcan constantes entre dos iteraciones sucesivas.

Este conjunto de ecuaciones son conocidas como ecuaciones de Roothaan, donde  $\mathbf{c}$  es la matriz con elementos  $c_{\mu i}$ ,  $\mathbf{F}$  es la matriz de Fock y  $\mathbf{S}$  es la matriz de traslape.  $\mathbf{E}$  es una matriz diagonal  $\Pi \times \Pi$  que contiene las energías orbitales.

### 2.3.2. Correlación electrónica

El método HF introduce a manera de promedio la correlación de intercambio entre electrones, que sólo considera la interacción de electrones con el mismo espín, por ello se dice que el método HF no es correlacionado. La energía HF es una aproximación a la energía exacta no relativista del sistema, la diferencia entre estas energías se conoce como energía de correlación [29, 30],

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF} . \quad (2.16)$$

Al conocer  $E_{corr}$ , se tendría la energía exacta del sistema. Esto es relevante para describir el movimiento de electrones inducido por la repulsión instantánea entre ellos y para ciertos sistemas y procesos que no son descritos adecuadamente con la representación monodeterminantal de la función de onda [34]. La búsqueda de  $E_{corr}$  ha motivado el desarrollo de diversos métodos post Hartree-Fock.

### 2.3.3. Métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente

Los métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente (MCSF) consisten en aproximar la función de onda con una combinación lineal de determinantes<sup>10</sup>, cuyos coeficientes son optimizados simultáneamente con los espín-orbitales de acuerdo al principio variacional,

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\psi_I\rangle . \quad (2.17)$$

<sup>10</sup>También pueden usarse funciones de configuración de estado, que contienen la misma información que los determinantes.

En la ecuación 2.17,  $c_I$  se refiere a los coeficientes de la expansión de determinantes y  $\psi_I$  es cada uno de los determinantes empleados en la expansión.

Las funciones MCSCF son adecuadas para estudiar sistemas con configuraciones donde la correlación estática<sup>11</sup> es significativa.

En el método MCSCF no se procede con el proceso iterativo mencionado en la subsección 2.3.1 debido a que este conduce a una convergencia lenta; la implementación eficiente de MCSCF requiere el uso de métodos de segundo orden [34].

La complicación de este procedimiento radica en la necesidad de seleccionar configuraciones electrónicas adecuadas para la descripción de la función de onda del sistema de interés. El conjunto de estas configuraciones es llamado espacio de configuración.

Una forma ampliamente conocida de realizar un cálculo MCSCF es con un espacio activo completo de campo autoconsistente, CASSCF. Bajo esta aproximación, el espacio de configuración se selecciona dividiendo el espacio orbital en tres sub-espacios:

- *Orbitales inactivos*: Aquellos que están doblemente ocupados en todas las configuraciones.
- *Orbitales activos*: Orbitales ocupados en algunas de las configuraciones que se utilizan para construir el vector de estado CASSCF.
- *Orbitales secundarios*: Orbitales desocupados en todas las configuraciones.

Las configuraciones de esta expansión son obtenidas al distribuir los electrones activos de todas las maneras posibles dentro de los orbitales activos, de manera consistente con

---

<sup>11</sup>Correlación asociada a que, en ciertas circunstancias, la función de onda monorreferencial del estado basal es inadecuada para describir un estado molecular dado.

la simetría espacial y de espín del sistema. En el estado final optimizado, los orbitales activos tienen una ocupación entre 0 y 2.

La selección de los orbitales activos requiere de conocimiento previo acerca del sistema y del proceso químico en estudio <sup>12</sup> [35].

### 2.3.4. Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger

La teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (TPRS) se basa en la división del hamiltoniano de un sistema en dos partes,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}', \quad (2.18)$$

donde  $\hat{H}_0$  es el hamiltoniano sin perturbar, del que se conocen tanto sus funciones,  $\psi_n^0$ , como sus valores propios,  $E_n^0$ ;  $\lambda$  es un parámetro de orden que se puede variar hipotéticamente de 0 a 1 para introducir la perturbación del problema a resolver.

Para encontrar el estado  $|\psi_n\rangle$  y su valor propio asociado  $E_n$ , asumiendo que no hay degeneración, que satisfagan

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

se expande  $|\psi_n\rangle$  y  $E_n$  en series de potencias de  $\lambda$ .

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n'\rangle + \lambda^2|\psi_n''\rangle + \dots \quad (2.20)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots \quad (2.21)$$

Sustituyendo 2.20 y 2.21 en 2.19 y despejando para igualar a 0, se obtiene

<sup>12</sup>Para ahondar en las directivas para seleccionar orbitales activos en distintos sistemas, se recomienda la referencia [35].



$$\left\{ (\hat{H}^0 - E_n^0) + \lambda(\hat{H}' - E_n') - \lambda^2 E_n'' + \dots \right\} \left\{ |\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n'\rangle + \lambda^2|\psi_n''\rangle + \dots \right\} = 0 \quad . \quad (2.22)$$

Cuando la perturbación es pequeña, las ecuaciones 2.20 y 2.21 convergen y se pueden igualar a cero todos los coeficientes de  $\lambda^n$ . Esto se ilustra hasta  $\lambda^2$  en las siguientes ecuaciones,

$$(\hat{H}^0 - E_n^0)|\psi_n^0\rangle = 0 \quad (2.23)$$

$$(\hat{H}^0 - E_n^0)|\psi_n'\rangle + (\hat{H}' - E_n')|\psi_n^0\rangle = 0 \quad (2.24)$$

$$(\hat{H}^0 - E_n^0)|\psi_n''\rangle + (\hat{H}' - E_n')|\psi_n'\rangle - E_n''|\psi_n^0\rangle = 0 \quad . \quad (2.25)$$

Multiplicando las expresiones 2.24 y 2.25, y en general cualquier ecuación con coeficientes de potencias  $\lambda^p$ ,  $p \geq 1$  por  $\langle\psi_n^0|$ , y expandiendo la función de onda a primer orden como

$$|\psi_n'\rangle = \sum_k c_k |\psi_k^0\rangle, \quad (2.26)$$

siendo

$$\langle\psi_n^0|\psi_m^0\rangle = \delta_{ij} \quad \text{y escogiendo la normalización} \quad \langle\psi_n^0|\psi_n\rangle = 1, \quad (2.27)$$

puede demostrarse que las correcciones a la energía son [36]

$$E_n^0 = \langle\psi_n^0|\hat{H}_0|\psi_n^0\rangle \quad (2.28)$$

$$E_n^1 = \langle\psi_n^0|\hat{H}'|\psi_n^0\rangle \quad (2.29)$$

$$E_n^m = \langle\psi_n^0|\hat{H}'|\psi_n^{m-1}\rangle, \quad (2.30)$$

y que la función de onda corregida a primer orden está dada por

$$|\psi'_n\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\psi_k^0\rangle . \quad (2.31)$$

### 2.3.5. Teoría de perturbaciones multiconfiguracional<sup>13</sup>

Surge de aplicar el formalismo general de la teoría de perturbaciones a una función de onda multiconfiguracional, con el objetivo de recuperar parte de la correlación dinámica<sup>14</sup>, añadiendo excitaciones al espacio de referencia.

Una de las teorías de perturbaciones multiconfiguracional más importantes es CASPT [37]. Si la función de referencia corresponde a  $|\psi_{CASSCF}\rangle$  y se consideran solamente correcciones perturbativas de orden dos, el método recibe el nombre de teoría de perturbaciones multiconfiguracional de segundo orden (CASPT2). El espacio de configuraciones se descompone en cuatro subespacios:

- I.  $V_0$ . Espacio unidimensional cuya base es  $|\psi_{CASSCF}\rangle$ .
- II.  $V_k$ . Espacio ortogonal a  $V_0$ , conformado por las configuraciones que forman la función de onda  $|\psi_{CASSCF}\rangle$ .
- III.  $V_{SD}$ . Espacio abarcado por las excitaciones simples y dobles de  $|\psi_{CASSCF}\rangle$ , excluidas de  $V_k$ .
- IV.  $V_{TQ}$ . Espacio generado por las excitaciones de mayor orden, no incluidas en  $V_0, V_k$  y  $V_{SD}$ .

Debido a que las funciones  $V_k$  y  $V_{TQ}$  no interactúan con  $|\psi_{CASSCF}\rangle$  a través del Hamiltoniano total, el hamiltoniano de orden cero,  $\hat{H}_0$

<sup>13</sup>Esta subsección ha sido desarrollada en notación de segunda cuantización.

<sup>14</sup>Correlación debida a la repulsión instantánea entre electrones.

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_k \hat{F} \hat{P}_k + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ} \hat{F} \hat{P}_{TQ}, \quad (2.32)$$

se puede construir de tal manera que la corrección a primer orden,  $|\psi_{CASCF1}\rangle$ , se encuentre dentro de  $V_{SD}$ , con

$$\hat{F} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq} = \sum_{pq} f_{pq} (\hat{a}_{p\alpha}^\dagger \hat{a}_{q\alpha} + \hat{a}_{p\beta}^\dagger \hat{a}_{q\beta}) \quad (2.33)$$

de forma que  $\hat{P}_0 = |0\rangle\langle 0|$  es el operador de proyección en  $V_0$ ;  $\hat{P}_k$ ,  $\hat{P}_{SD}$  y  $\hat{P}_{TQ}$  son los operadores de proyección en  $V_k$ ,  $V_{SD}$  y  $V_{TQ}$  respectivamente.  $\hat{F}$  es el operador generalizado de Fock.  $\hat{E}_{pq}$  es el operador de excitación singulete [36] dado por

$$\hat{E}_{pq} = \hat{a}_{p\alpha}^\dagger \hat{a}_{q\alpha} + \hat{a}_{p\beta}^\dagger \hat{a}_{q\beta} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \quad . \quad (2.34)$$

En la ecuación 2.34  $\sigma$  representa a los eigenvectores  $|\alpha\rangle$  y  $|\beta\rangle$  de la componente  $z$  del momento angular de espín  $\hat{S}_z$ .  $p$  y  $q$  agotan el espacio orbital.

$f_{pq}$  son los elementos de matriz del operador monoeléctrico de Fock,

$$f_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle \psi_0 | \hat{F}_{pq\sigma} | \psi_0 \rangle \quad (2.35)$$

con

$$\hat{F}_{pq\sigma} = \hat{a}_{p\sigma} \left[ \hat{H}, \hat{a}_{q\sigma}^\dagger \right] - \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \left[ \hat{H}, \hat{a}_{q\sigma} \right] \quad . \quad (2.36)$$

$|\psi_{CASPT1}\rangle$  se desarrolla como

$$|\psi_{CASPT1}\rangle = \sum_{j=1}^M c_j |\psi_j\rangle, \quad |\psi_j\rangle \in V_{SD} \quad \text{y} \quad M \geq \dim V_{SD} \quad . \quad (2.37)$$

$c_j$  son las soluciones del sistema de ecuaciones

$$\sum_{j=1}^M c_j \langle \psi_i | \hat{H}_0 - E_0 | \psi_j \rangle = -\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad \text{con } i = 1, \dots, M, \quad (2.38)$$

donde  $E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_0 \rangle$  es la energía de orden cero. Estos sistemas de ecuaciones en general se resuelven iterativamente ya que  $\hat{F}$  posee elementos no diagonales. La corrección a segundo orden de la energía se alcanza una vez obtenida  $|\psi_{CASPT1}\rangle$ , y está dada por la expresión  $E_2 = \langle \psi_0 | \hat{H}' | \psi_{CASPT1} \rangle$ , de acuerdo a la ecuación 2.30.

## 2.4. Teoría Cuántica de átomos en moléculas (TCAEM)

La TCAEM es una teoría con base en la mecánica cuántica que permite definir un átomo y sus contribuciones a las propiedades observables de un sistema en términos de la topología de la densidad electrónica [25, 38].

### 2.4.1. Topología de la densidad electrónica

La densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , es un observable físico con valor definido en cada punto del espacio. A partir de  $\Psi$ , se define como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_N \quad . \quad (2.39)$$

La principal característica topológica de  $\rho(\mathbf{r})$  es exhibir máximos locales en las posiciones nucleares. Matemáticamente,  $\rho(\mathbf{r})$  es un campo escalar y su topología es analizada por su campo vectorial gradiente  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ .

Un punto  $\mathbf{r}_0$  es un mínimo local de la densidad si existe una vecindad  $V$  de  $\mathbf{r}_0$  tal que para todos los puntos de  $\mathbf{r}$  en  $V$ ,  $\rho(\mathbf{r}) \geq \rho(\mathbf{r}_0)$ . De manera análoga,  $\mathbf{r}_0$  es un máximo local de la densidad si existe una vecindad  $V$  de  $\mathbf{r}_0$  tal que para todos los puntos de  $\mathbf{r}$  en

$V, \rho(\mathbf{r}) \leq \rho(\mathbf{r}_0)$ . El punto  $\mathbf{r}_0$  es un extremo local o relativo, si es mínimo local o máximo local. Un punto  $\mathbf{r}_0$  es un punto crítico,  $\mathbf{r}_c$ , de  $\rho$  si  $\nabla\rho(\mathbf{r}_0) = 0$ . Un punto crítico que no es un extremo local se conoce como punto de silla. Todo extremo es un punto crítico [39].

$$\nabla\rho = \frac{\partial\rho}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\mathbf{k} = \mathbf{0} \quad . \quad (2.40)$$

A partir de la segunda derivada de  $\rho(\mathbf{r})$  se puede distinguir un punto crítico como mínimo local, máximo local o punto de silla con ayuda de la matriz hessiana de la densidad evaluada en esos puntos. En su forma diagonalizada, la matriz hessiana provee tres valores propios  $\lambda_1, \lambda_2$  y  $\lambda_3$  ( $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ), que indican la curvatura de  $\rho(\mathbf{r})$  con respecto a los ejes principales de coordenadas. A la traza de la matriz hessiana se le llama laplaciano de la densidad, y se define como

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \quad . \quad (2.41)$$

Los  $\mathbf{r}_c$  de  $\rho(\mathbf{r})$  pueden clasificarse de acuerdo a su rango  $\bar{\omega}$  y su firma  $\sigma$ .  $\bar{\omega}$  es el número de curvaturas distintas de cero de  $\rho(r)$  en  $\mathbf{r}_c$ . Cualquier  $\mathbf{r}_c$  con  $\bar{\omega} < 3$  es inestable con respecto a cualquier perturbación debida al movimiento nuclear.  $\sigma$  es la suma algebraica de los signos de las curvaturas de  $\rho(\mathbf{r})$  en  $\mathbf{r}_c$ . En la tabla 2.2 se indica la clasificación de puntos críticos de  $\rho(\mathbf{r})$  y en la figura 2.2 se muestra una gráfica molecular que señala algunos puntos críticos de  $\rho(\mathbf{r})$ .

El tipo y número de puntos críticos que pueden existir en una molécula obedecen la relación de Poincaré- Hopf:

$$n - e + a - c = 1, \quad (2.42)$$

donde  $n$  indica la cantidad de PCN en la molécula,  $e$  el número de PCE,  $a$  el número de PCA y  $c$  la cantidad de PCC.

$(\bar{\omega}, \sigma)$	Tipo de $\mathbf{r}_c$	Descripción
$(3, -3)$	Nuclear (PCN)	Todas las curvaturas son negativas y $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo local en $\mathbf{r}_c$ .
$(3, -1)$	De enlace (PCE)	Dos curvaturas son negativas y $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo en $\mathbf{r}_c$ dentro del plano definido por los ejes de las curvaturas negativas. $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo en $\mathbf{r}_c$ a lo largo del tercer eje, perpendicular al plano.
$(3, +1)$	De anillo (PCA)	Dos curvaturas son positivas y $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo en $\mathbf{r}_c$ dentro del plano definido por los ejes correspondientes. $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo en $\mathbf{r}_c$ a lo largo del tercer eje, perpendicular al plano.
$(3, +3)$	De caja (PCC)	Todas las curvaturas son positivas y $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo local en $\mathbf{r}_c$ .

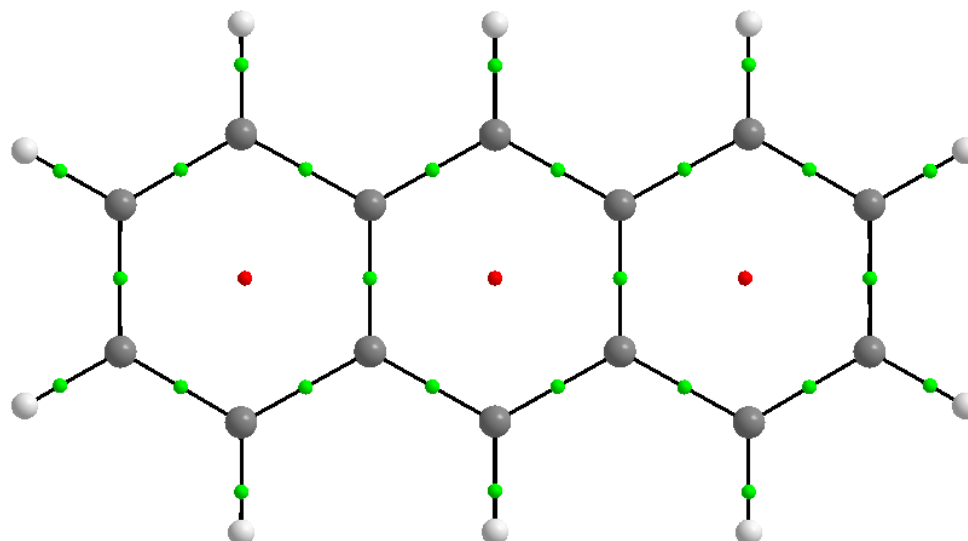
Tabla 2.2: Puntos críticos estables de  $\rho(\mathbf{r})$  con  $\bar{\omega}=3$ .

Figura 2.2: Gráfica molecular del antraceno en estado basal. Los PCN de los átomos de C y H están representados por esferas grises y blancas, respectivamente, los PCE con esferas verdes y los PCA existentes con esferas rojas. Las trayectorias de enlace se ilustran con líneas negras.

### 2.4.2. Campo vectorial gradiente de la densidad electrónica y estructura molecular

Las definiciones asociadas a un átomo en una molécula y su estructura molecular se basan en las líneas de flujo de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Una manera de representar este campo vectorial es a través de sus líneas de flujo.

La región correspondiente a un átomo en una molécula,  $\Omega$ , se delimita por una superficie de flujo cero,  $S(\Omega)$  en el campo vectorial gradiente y se denomina cuenca atómica. En TCAEM un átomo se define como la unión de un núcleo con su cuenca asociada.  $S(\Omega)$  cumple con la condición

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \hat{n}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.43)$$

que implica que  $S(\Omega)$  no es atravesada por las líneas de flujo en alguno de sus puntos. Esta condición es llamada condición de flujo cero y  $\hat{n}(\mathbf{r})$  representa un vector unitario perpendicular a  $S(\Omega)$ . Existe además un par de trayectorias asociadas a un PCE que parten hacia los núcleos ligados; la unión de ambas se conoce como camino de enlace.

Una gráfica molecular se define como el conjunto de líneas de flujo que conectan a los puntos críticos de una geometría.

### 2.4.3. Propiedades derivadas de la TCAEM

La densidad de la propiedad  $A$  se define como

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{2} \int \dots \int [\psi^* \hat{A} \psi + (\hat{A} \psi)^* \psi] d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.44)$$

donde  $\hat{A}$  es un operador monoeléctrico asociado a cierta propiedad física. Una

propiedad atómica se define como la integral de una densidad de propiedad en una cuenca atómica. Si  $\hat{A}$  es monoelectrónico, la propiedad atómica  $A$  es:

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} \rho_A(r) dr \quad . \quad (2.45)$$

Y si  $\hat{A}$  es bielectrónico:

$$A(\Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \hat{A}(r_1, r_2) \rho_2(r_1, r_2) dr_2 dr_1, \quad (2.46)$$

donde  $\rho_2(r_1, r_2)$  es la densidad de probabilidad de pares.

Con ello, el valor promedio del escalar  $A$  para un sistema molecular se obtiene a partir de la suma de las contribuciones atómicas  $A(\Omega)$ .

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega}^{\text{átomos}} A(\Omega) \quad . \quad (2.47)$$

A continuación se describen algunos descriptores de la TCAEM:

- **Laplaciano de la densidad de carga.** Con  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  se puede determinar tanto la concentración local de carga en cualquier punto del sistema  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$ , como la disminución de esta  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$ .
- **Elipticidad de enlace.** En el PCE, las curvaturas negativas miden la extensión en la cual la densidad está concentrada en las direcciones de los vectores propios  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ . La elipticidad entonces, mide también una extensión donde se acumula la densidad, pero ahora en un plano que contiene a la trayectoria de enlace, y se define como:

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad . \quad (2.48)$$



Cuando  $\epsilon = 0$ ,  $\rho(\mathbf{r})$  está simétricamente distribuida en el PCE en las direcciones perpendiculares a la trayectoria de enlace.  $\epsilon$  es una medida del carácter  $\pi$  de un enlace en los HAP's.

- **Densidad de energía.** Se define de la siguiente manera

$$H(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + G(\mathbf{r}), \quad (2.49)$$

dónde  $G(\mathbf{r})$  y  $V(\mathbf{r})$  son densidades locales de energía cinética (positiva en todo lugar del espacio) y potencial (negativa en todo lugar del espacio) electrónicas, respectivamente. La formación de un enlace se asocia a una ganancia en energía molecular, así, en el caso de un enlace covalente  $H(\mathbf{r})$  siempre será negativo por el predominio de  $V(\mathbf{r})$ .

- **Deslocalización electrónica.** Una forma de obtener la deslocalización electrónica  $\delta(\Omega, \Omega')$  para sistemas de capa compartida y capa cerrada es a través de un análisis estadístico de los electrones que resulta posible dado que el conteo de estos en una cuenca no es independiente del conteo electrónico en las demás.

La covarianza está definida por  $cov\langle(A, B)\rangle = \langle AB\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle$  y describe el grado de variación conjunta de datos entre dos conjuntos de ellos A y B. Si se aplica el conteo electrónico dentro de las cuencas, la covarianza se expresa como

$$cov\langle(A, B)\rangle = \int_A \int_B \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - N(A)N(B), \quad (2.50)$$

en donde  $N$  es el número de electrones del sistema y el término  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  corresponde a la matriz de densidad de segundo orden o densidad de pares, que se interpreta como la densidad de probabilidad de que dos electrones estén simultáneamente en las

posiciones  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  independientemente de las posiciones de los demás. La densidad de pares normalmente se divide en una densidad de pares no correlacionados y una parte que incluye los efectos de correlación e intercambio  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \Gamma_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , por lo que la covarianza se reescribe en estos términos de la siguiente forma:

$$\langle cov(A, B) \rangle = \int_A \int_B \Gamma_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -\frac{\delta(A, B)}{2} . \quad (2.51)$$

El término  $\delta$  toma en cuenta la deslocalización electrónica dentro de dos cuencas dado que la covarianza, de donde proviene la definición, describe el grado de variación conjunta de los electrones entre las cuencas A y B. Por ello,  $\delta$  recibe el nombre de índice de deslocalización y provee una medida del comportamiento de pares electrónicos entre dos regiones del espacio molecular.

Usando la aproximación de Müller es posible escribir  $\Gamma_{xc}$  de forma aproximada para una función de onda correlacionada como [40, 41]

$$\Gamma_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\sum_{i=1} \sum_{j=1} \lambda_i^{\frac{1}{2}} \lambda_j^{\frac{1}{2}} \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2), \quad (2.52)$$

donde  $\lambda_i$  y  $\lambda_j$  son los números de ocupación del orbital  $i$  y el  $j$ , respectivamente.

Sustituyendo las expresiones 2.52 en 2.51 y despejando  $\delta(A, B)$  se obtiene

$$\delta(A, B) = 2 \sum_{i,j} \lambda_i^{\frac{1}{2}} \lambda_j^{\frac{1}{2}} S_{ij}(A) S_{ji}(B), \quad (2.53)$$

con  $S_{ij}(\Omega) = S_{ji}(\Omega)$  siendo la integral de traslape de dos orbitales espaciales sobre

la región  $\Omega$ .

La deslocalización electrónica puede entenderse como el número de electrones compartidos deslocalizados entre los átomos  $A$  y  $B$ ; si se usa para el conteo de pares electrónicos compartidos entre dos átomos enlazados, se puede interpretar como un orden de enlace.

#### 2.4.4. El espacio PCE como medida de similitud cuántica molecular

Muchas propiedades evaluadas en el PCE resumen las características del enlace correspondiente, por ejemplo, la densidad electrónica en el PCE,  $\rho_e$ , puede dar una aproximación al orden de enlace. Otro caso es el laplaciano en el PCE,  $\nabla^2\rho_e$ , que distingue entre dos casos límite de enlace; covalente y iónico. Como último ejemplo se encuentra la elipticidad del enlace porque provee una generalización del carácter  $\sigma - \pi$  de un enlace.

Así, la distribución electrónica, su laplaciano y la elipticidad pueden definir un espacio de dimensión 3, siendo cada uno, una componente de un vector de descripción química [42]. La hipótesis básica en la que se trabaja dice que la molécula está completa y precisamente descrita en un espacio abstracto conocido como espacio PCE; como resultado, las medidas de similitud se reducen a mediciones discretas dentro de una métrica sin perder la base mecano-cuántica.

Dos vectores de descripción química pueden compararse por medio de muchas herramientas matemáticas; quizás la más sencilla de ellas es la medida de una distancia Euclidiana en el espacio PCE,

$$d_{ij}(\rho, \nabla^2\rho, \epsilon) = \sqrt{(\rho_{e,i} - \rho_{e,j})^2 + (\nabla\rho_{e,i} - \nabla\rho_{e,j})^2 + (\epsilon_{e,i} - \epsilon_{e,j})^2} . \quad (2.54)$$

En la ecuación 2.54,  $d_{ij}$  denota la distancia entre los PCE's  $i$  y  $j$ . La distancia  $d(A, B)$  entre dos moléculas  $A$  y  $B$  se define entonces como la suma de las distancias entre los PCEs,

$$d(A, B) = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} d_{ij} . \quad (2.55)$$

Mientras menor sea esa distancia, más similares son las dos moléculas comparadas. Para comparar una serie de moléculas congéneres, se incluyen sólo las distancias entre 2 PCEs similares entre las moléculas A y B.

---

# METODOLOGÍA Y DETALLES

## COMPUTACIONALES

---

### 3.1. Metodología y detalles computacionales

En el presente trabajo se estudió al benceno y cinco HAPs hasta de cuatro anillos fusionados; el esquema 3.1 muestra los sistemas analizados. Todos los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo utilizando el software MOLCAS 8.0 [43]. Las geometrías de las moléculas en estado basal fueron optimizadas a nivel CASSCF; ninguna geometría fue optimizada en estados excitados ya que el estudio analiza únicamente las transiciones verticales, para las que la geometría en estados excitados es la misma que para los respectivos estados basales.

La obtención de las energías para el estado basal de las moléculas analizadas y 3 de sus respectivos estados excitados se realizaron a nivel CASPT2 debido a que recupera parte de la  $E_{corr}$ , tanto estática como dinámica, y por ello es apropiado para la descripción de estados excitados [34].

Se utilizó una base de orbitales atómicos naturales, ANO, con esquema de contracción (C, 4s3p2d1f/ H, 3s2p1d) [44]. La inclusión de funciones de polarización y difusas es necesaria para que los parámetros espectroscópicos de los distintos sistemas coincidan con los datos experimentales. Además, este tipo de funciones base se ha empleado en la descripción de estados excitados de sistemas  $\pi$  y de espectros electrónicos de otros com-

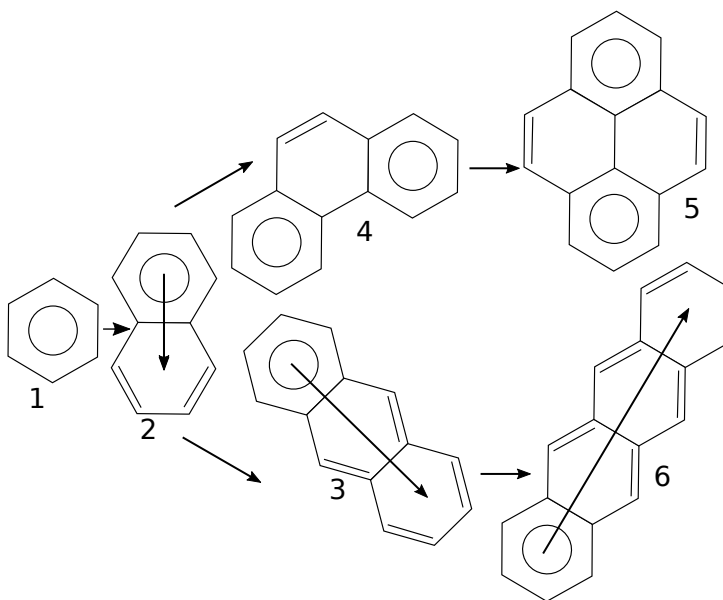


Figura 3.1: Sistemas en estudio acomodados de acuerdo a la forma en que aumentó el número de anillos; lineal o angularmente. Los sistemas en estudio son benceno (1), naftaleno (2), fenantreno (4), antraceno (3), pireno (5) y tetraceno (6). Las etiquetas nombrándolos son utilizadas a lo largo de la tesis.

puestos, con el método CASPT2.

Para construir la función de onda, los espacios activos elegidos variaron de acuerdo al sistema en estudio. En todos los sistemas, excepto en el tetraceno, se contó un electrón activo y se usó un orbital activo por cada orbital  $p_z$  presente en la molécula (que contribuyera al sistema  $\pi$ ) [35]. En el tetraceno se redujo la cantidad de orbitales activos de 18 a 16 puesto que el espacio activo era demasiado grande para ser abordable computacionalmente.

Debido a que se tomó en cuenta el grupo puntual abeliano de todas las moléculas analizadas, se hizo necesario obtener el número de orbitales moleculares de cada representación irreducible, que forman la reducción de la representación con los orbitales  $p_z$ , de cada sistema con la ecuación siguiente:

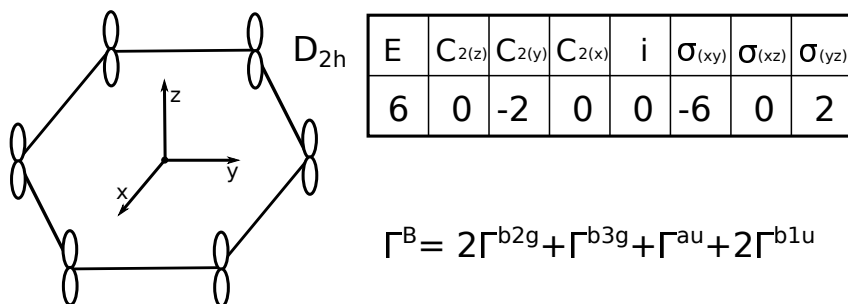


Figura 3.2: Esquema con la reducción de la representación de los 6 orbitales  $p_z$  del benceno al grupo  $D_{2h}$  (el benceno tiene un grupo puntual  $D_{6h}$ , sin embargo se subduce a  $D_{2h}$  porque es el subgrupo abeliano más grande del grupo puntual total). Asimismo se presentan las veces que cada representación irreducible aparece en la representación construida.

$$a_\nu = \frac{1}{|G|} \sum_{i=1}^{|K|} |K_i| \chi_i^{(\nu)*} \chi_i^{red} \quad (3.1)$$

donde  $a_\nu$  cuenta el número de veces que la  $\nu$ -ésima representación,  $\Gamma^\nu$ , está contenida en la representación reducida,  $\Gamma^B$ . Las  $\chi_i$  son los caracteres de las representaciones, mientras que  $|K_i|$  es el número de elementos en cada clase y  $|G|$  es el número de elementos en el grupo puntual. La aplicación de esta ecuación en la metodología se ilustra con un ejemplo en la figura 3.2 [45].

El análisis de la topología de la densidad electrónica a través de la TCAEM se hizo utilizando el programa AIMALL [46]. La información necesaria para este análisis se obtuvo del cálculo a nivel CASPT2 en formato nativo del programa MOLCAS y se convirtió al formato ocupado por el programa AIMALL mediante el programa MOLDEN2AIM [47].

En particular, a través del programa AIMALL, se calcularon las elipticidades, el laplaciano y la densidad en los PCE, así como el índice de deslocalización entre átomos enlazados mediante la aproximación de Müller y las cargas atómicas.

---

## RESULTADOS

---

En este capítulo se presentan y discuten brevemente los resultados obtenidos a partir de las diferencias entre los puntos simples de energía calculados entre el estado basal y los primeros estados excitados singuletes del benceno y otros HAPs hasta de cuatro miembros y sus respectivas integraciones de la densidad electrónica.

Con el fin de hacer esta sección más sencilla se manejan las etiquetas mostradas en la figura 3.1.

Este capítulo consta de varias partes. En primera instancia, se discuten las energías de excitación obtenidas para los distintos compuestos y de ciertas propiedades de la TCAEM asociadas a ellos en los estados electrónicos estudiados para dar un panorama general y, posteriormente, se hace un análisis detallado molécula a molécula examinando distintas propiedades derivadas de la TCAEM. Finalmente, se discute la relación entre las energías de excitación y las propiedades derivadas de la TCAEM.

### 4.1. Resultados globales

#### 4.1.1. Energías de excitación

En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran las diferencias energéticas ( $\Delta E$ ) de los estados excitados respecto al estado basal de los sistemas analizados, así como comparaciones con resultados experimentales. Es importante mencionar la necesidad de estudiar este



molécula	estado	$\Delta E$ Este proyecto		$\Delta E$ experimental
		CASSCF	CASPT2	
1	$^1B_{2u}$	5.00	4.96	4.90 [48]
2	$^1B_{2u}$	4.78	4.17	3.97 [49]
3	$^1B_{2u}$	5.33	3.67	3.38 [50]
4	$^2A_1$	4.12	3.89	3.63 [51]
5	$^1B_{2u}$	3.86	3.63	3.33 [52]
6	$^1B_{2u}$	4.27	3.00	2.71 [51]

Tabla 4.1: Energías de excitación calculadas para el primer estado excitado de las moléculas en estudio comparadas con resultados experimentales. Todas las energías están reportadas en eV.

molécula	estado	$\Delta E$ Este proyecto		$\Delta E$ experimental
		CASSCF	CASPT2	
1	$^1B_{1u}$	7.83	6.35	6.20 [48]
2	$^1B_{3u}$	6.12	4.84	4.45 [49]
3	$^1B_{3u}$	3.85	3.80	3.57 [50]
4	$^1B_1$	5.07	4.44	4.23 [51]
5	$^1B_{3u}$	5.23	4.14	3.71 [52]
6	$^1B_{3u}$	3.91	3.56	3.32 [51]

Tabla 4.2: Energías de excitación calculadas para el segundo estado excitado de las moléculas en estudio comparadas con resultados experimentales. Todas las energías están reportadas en eV.

molécula	estado	$\Delta E$ Este proyecto		$\Delta E$ experimental
		CASSCF	CASPT2	
1	$^1E_{2g}$	8.10	8.15	7.80 [48]
2	$^1B_{1g}$	6.87	5.39	5.28 [49]
3	$^1B_{1g}$	5.63	5.16	4.86 [50]
4	$^2B_1$	6.31	3.46	s.d.d.*
5	$^1B_{1g}$	5.43	4.35	4.11 [52]
6	$^1B_{1g}$	4.93	4.12	4.51 [51]

\* Sin datos experimentales.

Tabla 4.3: Energías de excitación calculadas para el tercer estado excitado de las moléculas en estudio comparadas con resultados experimentales. Todas las energías están reportadas en eV.

conjunto de moléculas, en especial, pero no únicamente, las más grandes y los estados excitados de mayor energía, con un método de alto nivel como CASPT2; esto es evidente en la comparación de las energías a nivel CASSCF calculadas y los valores experimentales

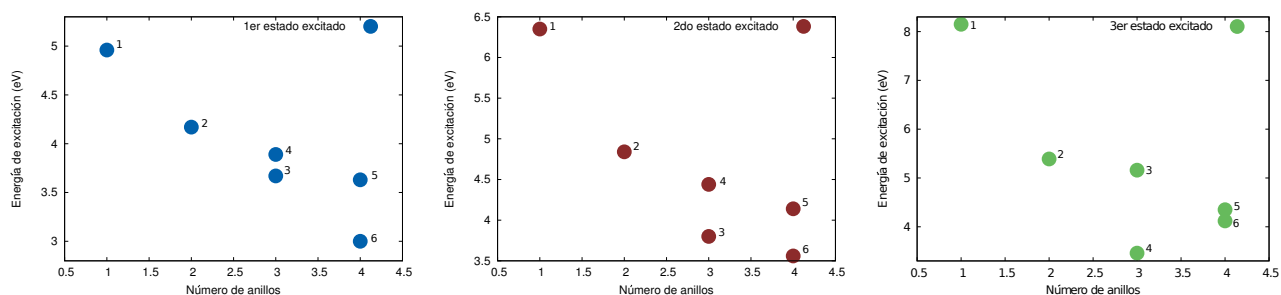


Figura 4.1:  $\Delta E$  a nivel CASPT2 de los estados excitados respecto al basal como función del número de anillos del sistema. Los números dentro de las gráficas indican la molécula a la que corresponde cada punto esquematizado.

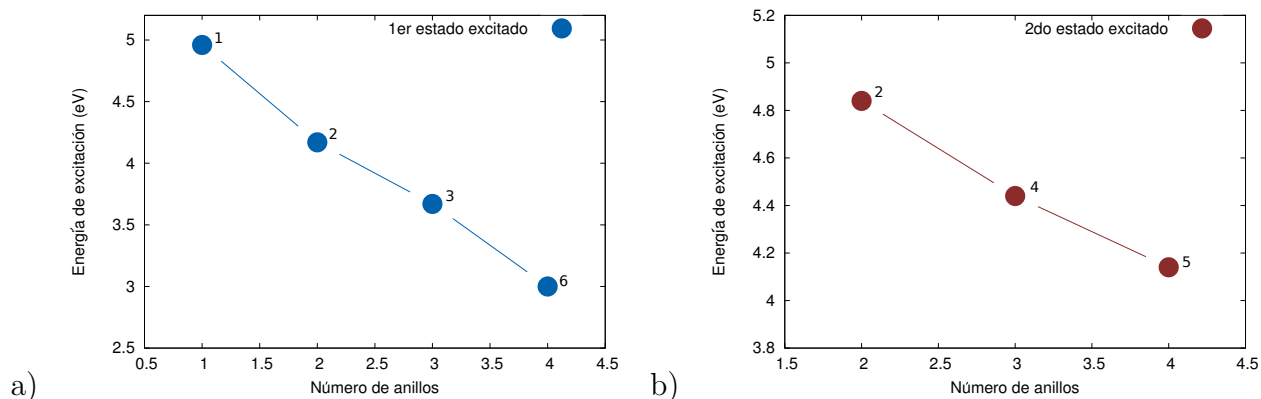


Figura 4.2: Energías de excitación respecto al número de anillos separados en 2 familias; HAPs lineales y HAPs angulares. a) Energía vertical de la primera transición singlete para benceno, naftaleno, antraceno y tetraceno. b) Energía vertical de la segunda transición singlete para naftaleno, fenantreno y pireno.

reportados.

Es importante señalar la disminución en las diferencias energéticas al aumentar el número de anillos de los sistemas, especialmente en el primer y segundo estados excitados. A este efecto se le conoce como efecto de anelación. En la figura 4.1 se observa el desplazamiento que sufre  $\Delta E$  al aumentar el número de anillos, este desplazamiento puede separarse para obtener tendencias más clara en 2 familias; una conteniendo a las moléculas 1, 2, 3 y 6; otra con 2, 4 y 5 (ver figura 3.1), como puede constatarse en la figura 4.2. Un análisis similar es el que realiza Clar con datos experimentales separando a los

sistemas en familias; uno de ellos es el de HAPs lineales y benceno, denominada familia de acenos (figura 4.2 a). En este trabajo se propone una segunda familia formada por las moléculas restantes en estudio y con base en la tendencia energética vista; naftaleno, fenantreno y pireno.

#### 4.1.2. Propiedades derivadas de la TCAEM

La figura 4.3 muestra la relación entre la densidad electrónica en el PCE ( $\rho_e$ ) con otras propiedades derivadas de la TCAEM como el laplaciano de la densidad electrónica en el PCE ( $\nabla^2\rho_e$ ), la densidad de energía electrónica ( $H_e$ ) y el índice de deslocalización Carbono-Carbono ( $\delta(C, C')$ ). Para realizar este análisis sólo se consideraron los enlaces C-C ya que las propiedades correspondientes a los enlaces C-H no presentan cambios considerables en las transiciones verticales.

A través de este estudio se encuentra que todos los descriptores del enlace asociados al PCE están fuertemente correlacionados entre sí. Así, como era de esperarse, si la densidad electrónica en el PCE aumenta; el laplaciano de la densidad electrónica se volverá más negativo indicando una concentración local de la densidad en ese punto del espacio y la densidad de energía se hará igualmente más negativa señalando una contribución dominante de la densidad de energía potencial  $V(r)$  apuntando a la existencia de un enlace más covalente. Ninguna de estas tendencias se ve afectada por la excitación electrónica que se propone en este proyecto, pues se conservan tanto en el estado basal como en los primeros estados excitados [53].

Llama la atención la figura 4.3 a), donde se observa que los puntos graficados para el estado basal se encuentran, en general, más arriba que los correspondientes a los estados excitados; así, para un mismo valor de densidad, el laplaciano es ligeramente más negativo en los estados excitados, sugiriendo que hay una mayor concentración local de la densidad

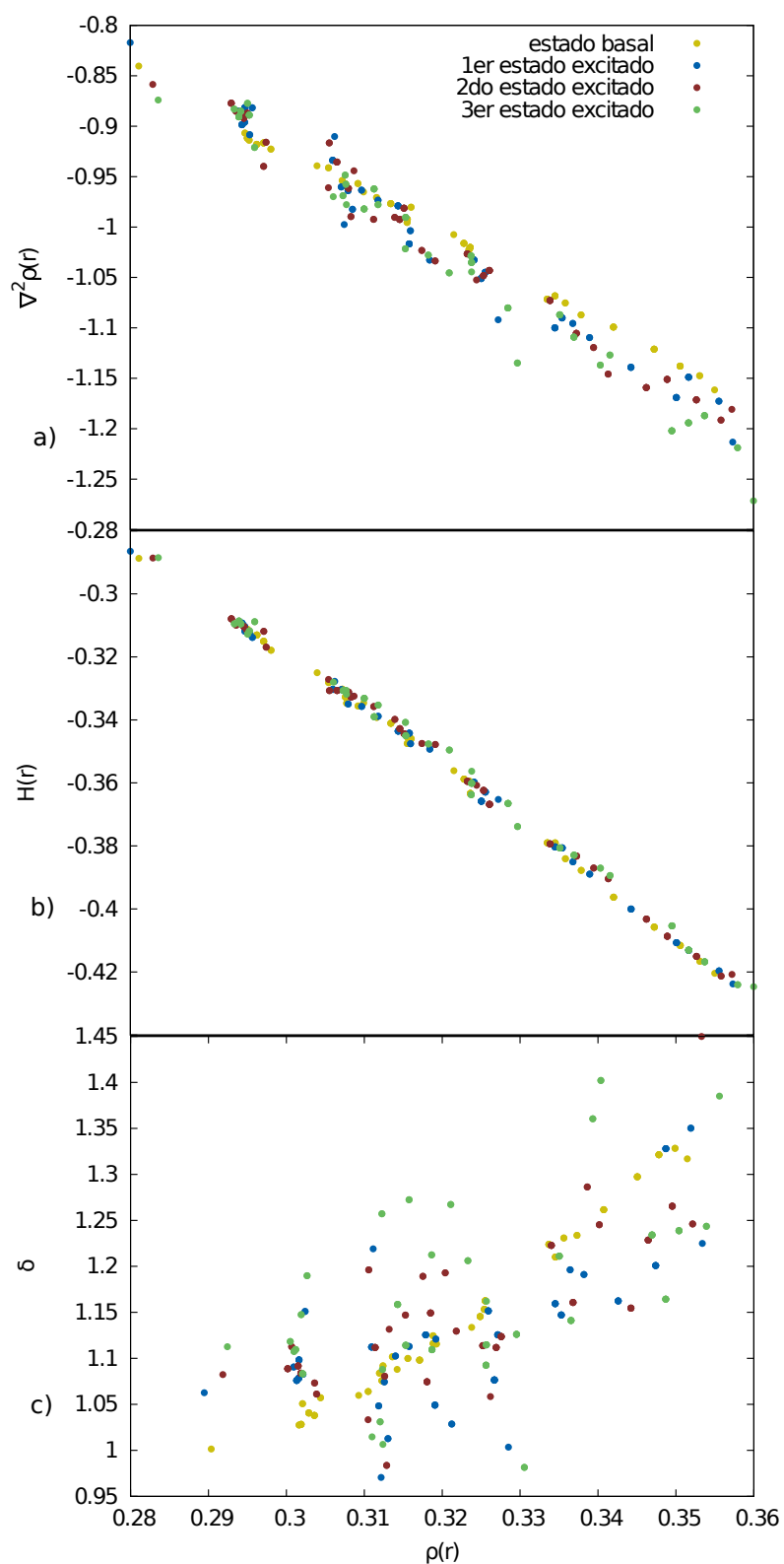


Figura 4.3: Dependencia de a) laplaciano en el PCE, b) la densidad de energía en el PCE y c) la deslocalización entre pares enlazados de carbono respecto a la densidad electrónica en el PCE.

electrónica al aumentar la densidad en el PCE en los estados excitados de las moléculas estudiadas. Esto es particularmente cierto a valores grandes de densidad.

La deslocalización electrónica tiene una naturaleza distinta a las propiedades medidas en el PCE. La figura 4.3 c) es distinta a la a) y a la b) pues las transiciones electrónicas estudiadas son  $\pi \rightarrow \pi^*$ . La deslocalización electrónica provee información diferente al de las demás propiedades estudiadas, por el simple hecho de que estas últimas no se ven modificadas dada una excitación electrónica; esto se debe a que son medidas en el PCE, es decir, que no toman en cuenta interacciones fuera de ese punto.

La correlación existente entre la densidad electrónica en el PCE y la deslocalización entre pares enlazados (figura 4.3 c)) no es tan clara pues los datos se encuentran muy dispersos. De forma general se observa un aumento de la deslocalización, es decir, mayor cantidad de electrones compartidos entre 2 átomos enlazados al aumentar la densidad electrónica, que indica una mayor estabilización del enlace. Haciendo una distinción de los datos graficados del estado basal respecto a aquellos de los estados excitados es notable que la dispersión de los primeros es menor.

La dispersión de los datos pertenecientes a los estados excitados sugiere que en estos no siempre ocurrirá que un aumento de la densidad electrónica en el PCE conduzca a una mayor cantidad de electrones compartidos entre átomos enlazados. De forma análoga, los datos de deslocalización electrónica entre átomos enlazados se encuentran dispersos al ser graficados con propiedades como el laplaciano en el PCE y la densidad energética en el PCE, ambos íntimamente relacionados con la densidad electrónica en el PCE; esto señala a su vez que, en estados excitados, una estabilización del enlace dado un valor más negativo de laplaciano y de densidad energética, no implica un mayor número de pares

electrónicos compartidos entre átomos enlazados pues  $\delta(C, C')$  depende de la matriz de densidad de segundo orden.

## 4.2. Efectos particulares de la excitación electrónica

En esta sección se discuten las particularidades de los estados electrónicos examinados de cada molécula estudiada. Cabe mencionar que en este análisis sólo se presentan valores para ciertos enlaces, conectándose el resto de ellos por operaciones de simetría. La nomenclatura usada para referirse a los enlaces  $C - C$  de cada molécula, se encuentra definida en las figuras a lo largo de esta sección.

### 4.2.1. Benceno

En la figura 4.4 se observan los cambios en la densidad electrónica que ocurren con el proceso de excitación para 3 estados excitados distintos.

Para el primer estado excitado se observa una disminución de la densidad en el sistema  $\pi$  mientras que la densidad aumenta dentro del anillo en el plano de la molécula, así como arriba y abajo de cada enlace C-H. En el proceso correspondiente al segundo estado excitado, la densidad electrónica también decrece en el sistema  $\pi$  de la molécula

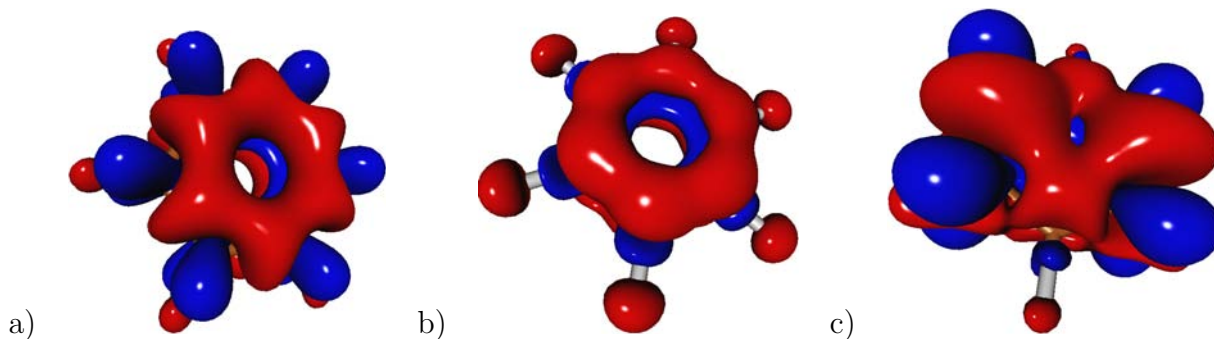


Figura 4.4: Isosuperficies de diferencias de  $\rho(\mathbf{r})$ .  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0.001$  (en azul) y  $-0.001$  (en rojo) u.a. para benceno en la geometría del estado basal para los procesos de excitación a)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$ , b)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$  y c)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1E_{2g}$ .

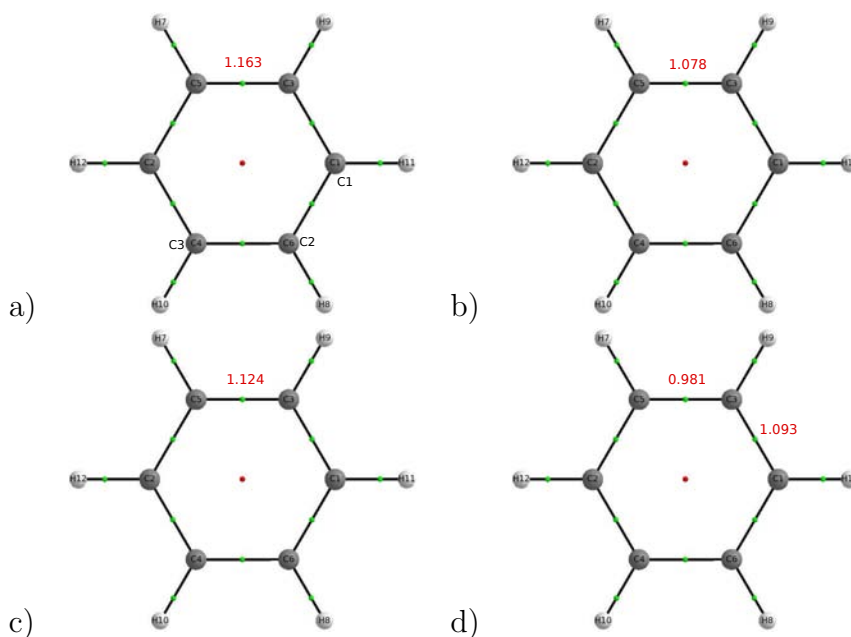


Figura 4.5: Deslocalización electrónica entre átomos de carbono enlazados de benceno en a) estado basal, b) primer estado excitado, c) segundo estado excitado y d) tercer estado excitado. En la figura a) se asignan etiquetas a algunos carbonos.

y aumenta en el plano de esta. Para el tercer estado excitado se observa una pérdida de la simetría del benceno en términos de la densidad, pasando de ser un sistema  $D_{6h}$  a un sistema  $D_{2h}$ ; esto se debe a que la función de onda es una base para una representación degenerada. Nuevamente la densidad del sistema  $\pi$  disminuye mientras que en el plano molecular incrementa.

Estos resultados son complementarios a los valores de deslocalización entre átomos enlazados para los distintos estados electrónicos mostrados en la figura 4.5. En esta puede verse cómo los valores del índice de deslocalización se reducen del estado basal a los distintos estados excitados; observándose una pérdida de la simetría en el tercer estado excitado, indicando una alternancia en el orden de enlace y con ello, una disminución de la aromaticidad.

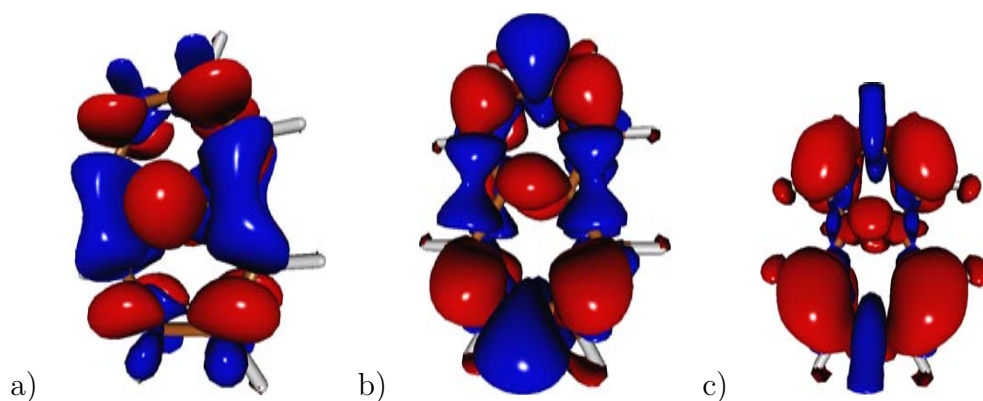


Figura 4.6: Isosuperficies de la diferencia de  $\rho(\mathbf{r})$ .  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0.001$  (en azul) y  $-0.001$  (en rojo) u.a. para naftaleno en la geometría del estado basal para el proceso de excitación a)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$ , b)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$  y c)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1g}$ .

#### 4.2.2. Naftaleno

De la figura 4.6 es notable que para el proceso de excitación del estado basal al primer estado excitado, la densidad electrónica del sistema  $\pi$  decrece en los alrededores de  $C_2 - C_3$  y en el enlace  $C_4 - C_5$  mientras que aumenta en los enlaces  $C_3 - C_4$  (ver figura 4.7 a) ). Una tendencia similar se observa para el proceso que involucra al segundo estado excitado, observándose un aumento en la densidad electrónica en los enlaces  $C_1 - C_2$ . Para el proceso de excitación hacia el tercer estado excitado singulete la reducción de la densidad en el sistema  $\pi$  es general en toda la molécula excepto para los enlaces  $C_1 - C_2$ .

La información que proporcionan las isosuperficies de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  coincide con la dada por la deslocalización electrónica entre átomos enlazados de la figura 4.7 al aumentar esta en los carbonos enlazados más internos ( $C_4$  y  $C_5$ ) y reducirse en los demás, comparando b) y a) para el primer estado excitado. La misma concordancia se observa en el segundo estado excitado, incrementando la deslocalización ahora también en los carbonos externos ( $C_1$  y  $C_2$ ). Para el tercer estado excitado en particular se ve un aumento considerable en la deslocalización para los átomos de carbono externos ( $C_1$  y  $C_2$ ).



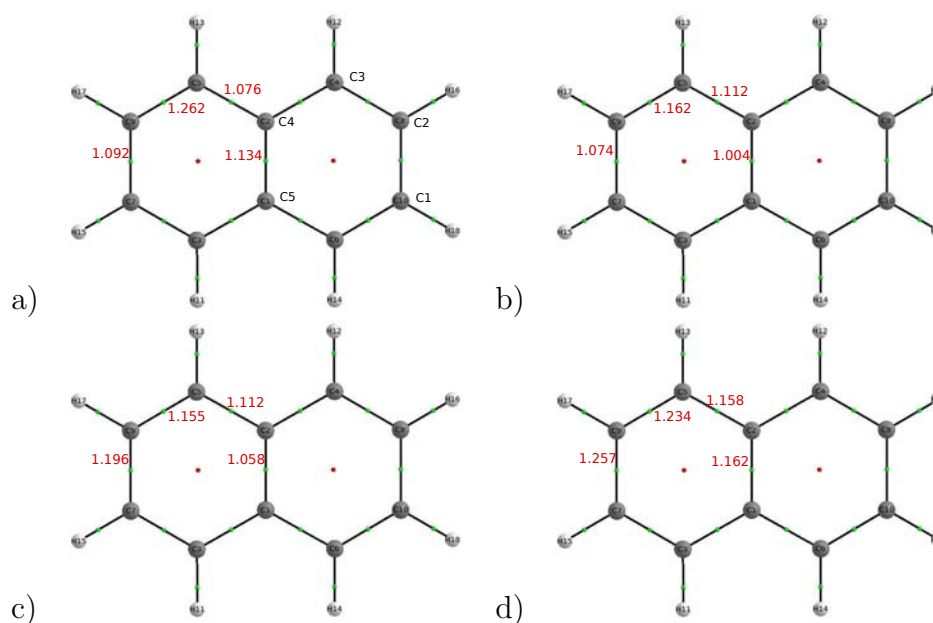


Figura 4.7: Deslocalización electrónica entre átomos enlazados de carbono en el naftaleno para a) estado basal, b) primer estado excitado, c) segundo estado excitado y d) tercer estado excitado. En la figura a) se muestran etiquetas para algunos átomos de carbono.

### 4.2.3. Antraceno

En la figura 4.8 se observa para la primera excitación de antraceno que la densidad electrónica del sistema  $\pi$  disminuye en el anillo central y crece y decrece de forma alterada en los anillos externos; en los enlaces  $C_3 - C_4$  y  $C_1 - C_2$ . Para la segunda excitación también es notable una disminución de  $\rho(\mathbf{r})$  en el anillo central, pero en este caso sin observarse un aumento de la densidad en los enlaces  $C_1 - C_2$ . Al ir del estado basal al tercer estado excitado, la disminución de densidad en el sistema  $\pi$  del anillo central se conserva, observándose un incremento de la densidad en las periferias de los enlaces  $C_3 - C_4$  y  $C_1 - C_2$ . Tanto en b) como en c) la reducción electrónica en el anillo central excluye a los átomos  $C_6$ .

Respecto a la deslocalización electrónica entre átomos enlazados de la figura 4.9, se observa en todos los estados excitados (b, c y d) relativo al basal (a), una reducción de la

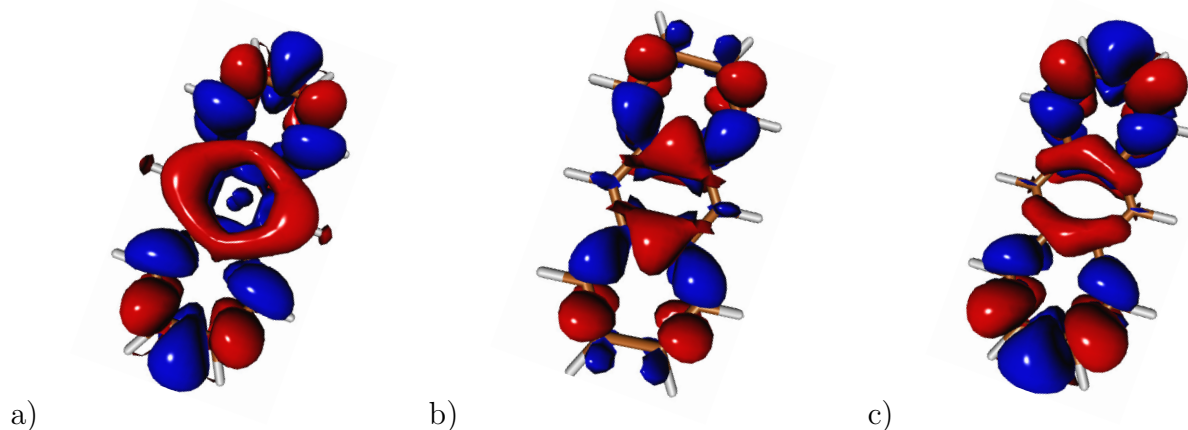


Figura 4.8: Isosuperficies de la diferencia de  $\rho(\mathbf{r})$ .  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0.001$  (en azul) y  $-0.001$  (en rojo) u.a. para antraceno en la geometría del estado basal para el proceso de excitación a)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$ , b)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$  y c)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1g}$ .

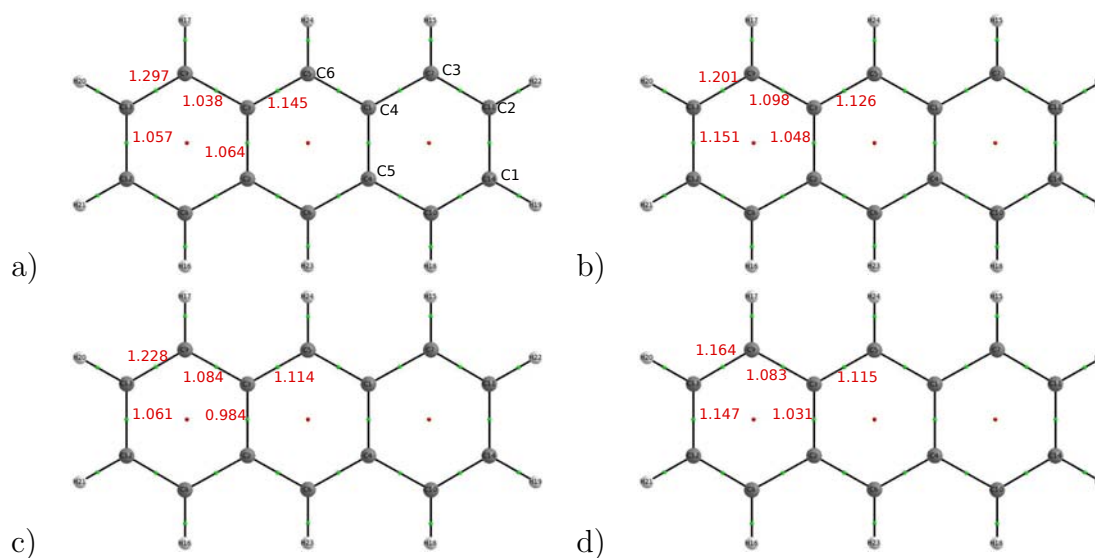


Figura 4.9: Deslocalización electrónica entre átomos enlazados de carbono en el antraceno para a) estado basal, b) primer estado excitado, c) segundo estado excitado y d) tercer estado excitado. En la figura a) se muestran etiquetas para algunos átomos de carbono.

deslocalización electrónica en el anillo central. Para el primer y tercer estado excitados hay un aumento en la densidad en enlaces C-C alternos ( $C_3-C_4$  y  $C_1-C_2$ ), mientras que para el segundo estado excitado sólo hay un aumento significativo en el enlace  $C_3-C_4$ . Además, para el segundo estado excitado, hay diferencias notables en los índices de deslocalización de los anillos periféricos, que sugiere un decremento en la aromaticidad de los anillos en la periferia. Todos estos resultados son consistentes con las isosuperficies de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ .

#### 4.2.4. Fenantreno

Con base en las isosuperficies de la figura 4.10 se puede deducir el comportamiento de la densidad electrónica en el proceso de excitación. Para la transición hacia el primer estado excitado, las diferencias más notables se dan en el anillo central donde, en el sistema  $\pi$  de la molécula, la densidad electrónica aumenta en enlaces  $C_4-C_9$  y  $C_5-C_7$  mientras que decrece en los enlaces  $C_7-C_8$  y  $C_4-C_5$ ; en los anillos periféricos la densidad electrónica del sistema  $\pi$  sólo mengua alrededor de los enlaces  $C_2-C_3$  y  $C_1-C_6$ . Para el proceso de excitación al segundo estado excitado, la disminución de la densidad electrónica del sistema  $\pi$  se da a lo largo de todos los enlaces  $C-C$ , exceptuando el enlace  $C_7-C_8$  y sus periferias, donde aumenta ostensiblemente; hay un crecimiento de la densidad electrónica en los enlaces del plano molecular. Para la excitación hacia el tercer estado excitado, se observa una disminución de densidad electrónica en el sistema  $\pi$  a lo largo de la molécula y un incremento de la densidad cerca de los enlaces, en el plano molecular.

El análisis de los valores de deslocalización de la figura 4.11 empata con el realizado para las isosuperficies de  $\Delta\rho$  para el primer estado excitado. Contrastando la figura b) con la a) se observa una pérdida de la deslocalización en enlaces alternos del anillo central, mientras que se observa una disminución de la deslocalización entre los carbonos  $C_2-C_3$ , y  $C_1-C_6$ . Al comparar la figura c) con la a) se observa un incremento en la deslocalización especialmente grande en los carbonos enlazados  $C_7-C_8$ , no obstante el aumento en

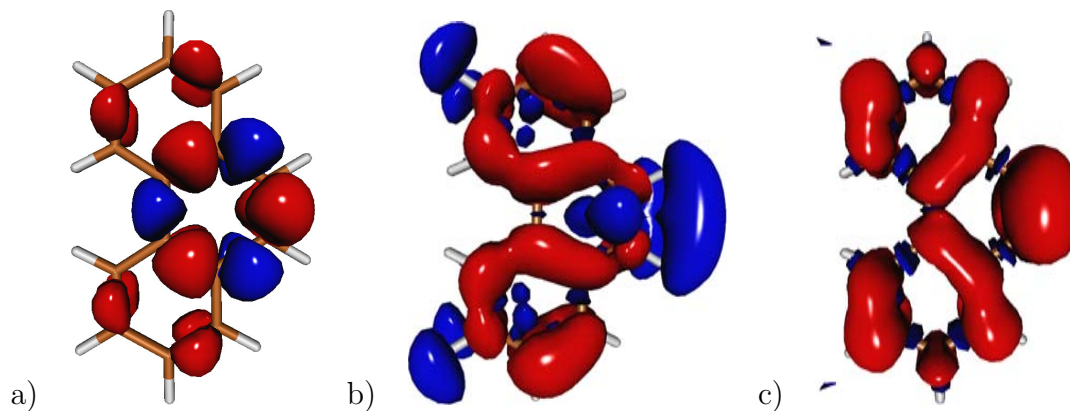


Figura 4.10: Isosuperficies de la diferencia de  $\rho(\mathbf{r})$ .  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0.001$  (en azul) y  $-0.001$  (en rojo) u.a. para fenantreno en la geometría del estado basal para el proceso de excitación a)  ${}^1A_1 \rightarrow {}^2A_1$ , b)  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$  y c)  ${}^1A_1 \rightarrow {}^2B_1$ .

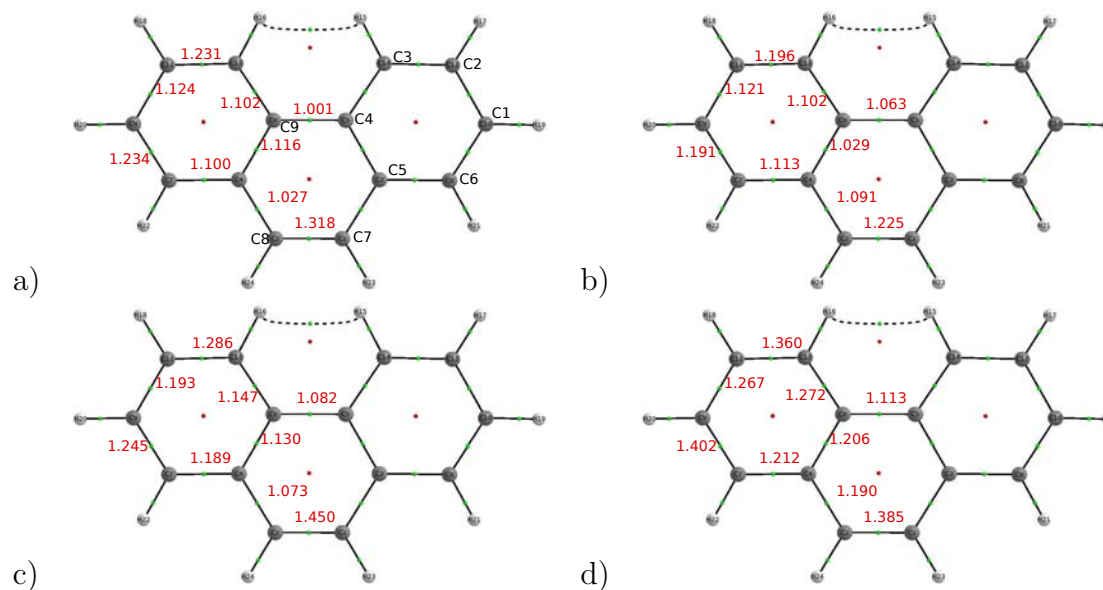


Figura 4.11: Deslocalización electrónica entre átomos enlazados de carbono en el fenantreno para a) estado basal, b) primer estado excitado, c) segundo estado excitado y d) tercer estado excitado. En la figura a) se muestran etiquetas para algunos átomos de carbono.

deslocalización se da en todos los enlaces  $C - C$  de la molécula. Un caso similar sucede al comparar la figura d) con la a), donde el aumento en la deslocalización se da, igualmente, en todos los enlaces  $C - C$  de la molécula.

En la molécula de fenantreno, para el segundo y tercer estado excitado respecto al basal, no hay una relación clara entre los cambios de deslocalización y las isosuperficies de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ .

#### 4.2.5. Pireno

En la isosuperficie de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  para el primer estado excitado del pireno de la figura 4.12 se puede observar una disminución en la densidad electrónica del plano  $\pi$  de los enlaces  $C_3 - C_4$  del pireno; asimismo hay una disminución en los enlaces  $C - C$  externos;  $C_1 - C_2$   $C_6 - C_7$ . Hay un aumento en la densidad electrónica del sistema  $\pi$  en el enlace central de la molécula ( $C_4 - C_5$ ) y en los enlaces  $C_3 - C_6$ . Para el segundo estado excitado, las isosuperficies muestran una disminución de la densidad del sistema  $\pi$  en los anillos externos; esta disminución ocurre en enlaces  $C_2 - C_3$  y  $C_3 - C_4$ ; la densidad también se ve menguada alrededor de los enlaces  $C_6 - C_7$ . La densidad incrementa en el sistema  $\pi$  en el enlace central,  $C_4 - C_5$ , y en los enlaces  $C_3 - C_6$ . Para el tercer estado excitado ocurre una alternancia entre decrecimiento y aumento de la densidad en el sistema  $\pi$  del pireno; incremento en  $C_1$ ,  $C_3 - C_6$  y  $C_3 - C_4$  y reducción en  $C_2 - C_3$  y  $C_6 - C_7$ .

Analizando la deslocalización electrónica, en la figura 4.13 b) correspondiente al 1er estado excitado, puede advertirse un aumento en la deslocalización entre  $C_4$  y  $C_5$ , así como entre  $C_3$  y  $C_6$  y una reducción de la deslocalización entre los átomos enlazados que rodean al  $C_4 - C_5$ , relativo al estado basal (figura 4.13 a)). En el segundo estado excitado (figura 4.15 c)) se observa, al igual que en el primer estado excitado, un incremento en la deslocalización entre los átomos  $C_4$  y  $C_5$ ,  $C_3$  y  $C_6$  y una disminución de la

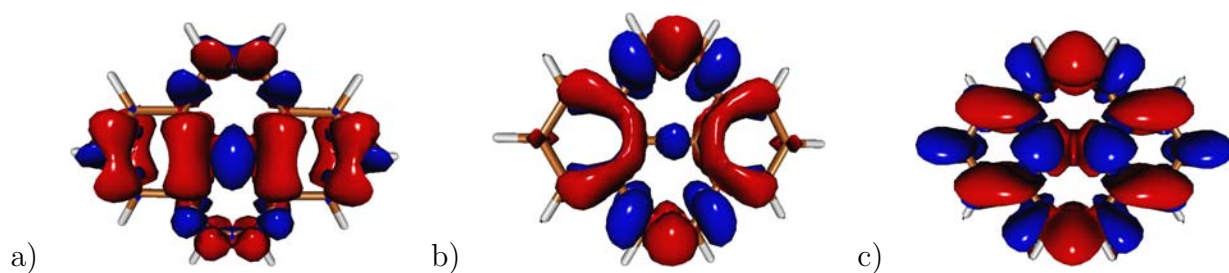


Figura 4.12: Diferencias de isosuperficies de  $\rho(\mathbf{r})$ .  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0.001$  (en azul) y  $-0.001$  (en rojo) u.a. para pireno en la geometría del estado basal para el proceso de excitación a)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$ , b)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$  y c)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1g}$

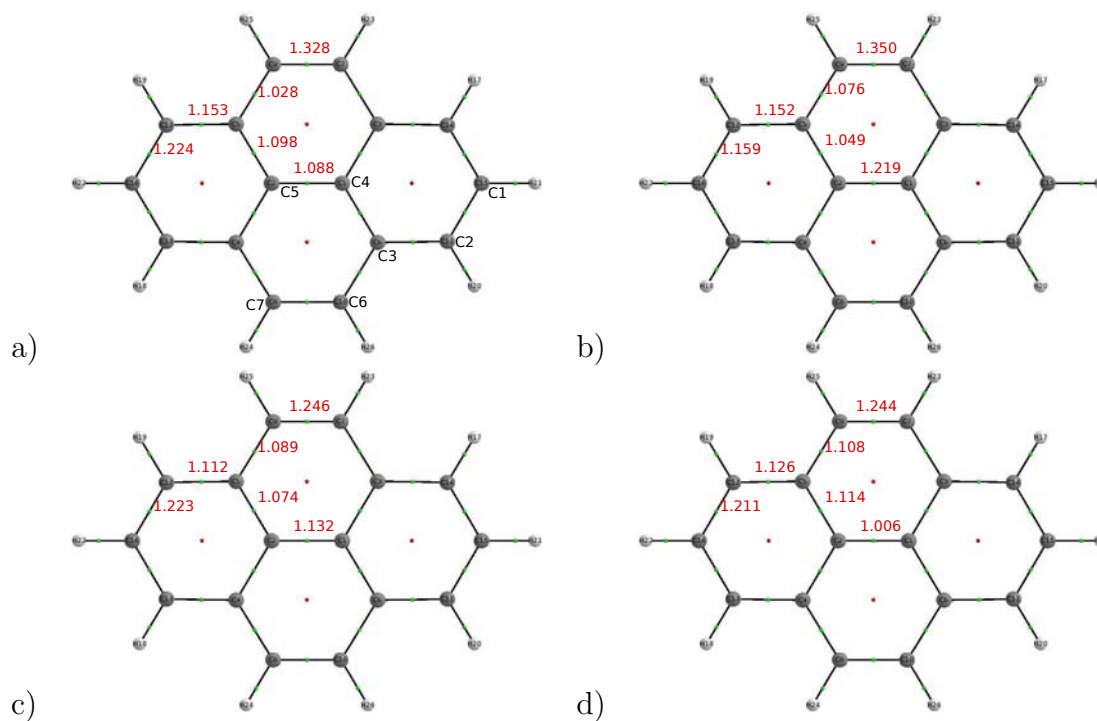


Figura 4.13: Deslocalización electrónica entre átomos enlazados de carbono en el pireno para a) estado basal, b) primer estado excitado, c) segundo estado excitado y d) tercer estado excitado. En la figura a) se muestran etiquetas para algunos átomos de carbono.

deslocalización entre los átomos enlazados que rodean al  $C_4 - C_5$  seguido de una reducción en la deslocalización entre los átomos  $C_2$  y  $C_3$  (y todos los relacionados con ellos por simetría). En la figura 4.13 d) para el 3er estado excitado se observa un incremento en los índices de deslocalización electrónica entre los átomos  $C_3$  y  $C_4$  y entre  $C_3$  y  $C_6$ ; ocurre un decremento en los índices de deslocalización respecto al estado basal entre los átomos  $C_4$  y  $C_5$ ,  $C_6$  y  $C_7$ ,  $C_2$  y  $C_3$  y entre  $C_1$  y  $C_2$ . Todos los cambios en deslocalización electrónica concuerdan con las isosuperficies de densidad de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ .

#### 4.2.6. Tetraceno

En la figura 4.14 a) se observa un decremento en la densidad electrónica del sistema  $\pi$  en el enlace central de la molécula ( $C_7 - C_8$ ), en los enlaces  $C_4 - C_5$  y sobre los carbonos  $C_1$  y  $C_3$ ; la densidad electrónica del sistema  $\pi$  crece en los enlaces  $C_6 - C_7$  y  $C_3 - C_4$ . En el 2do estado excitado, figura b), se advierte una alternancia de incremento y disminución de la densidad respecto al estado basal, disminuyendo en  $C_7 - C_8$ ,  $C_4 - C_6$  y  $C_2 - C_3$  y aumentando en  $C_6 - C_7$ ,  $C_3 - C_4$  y  $C_1 - C_2$ . Para el 3er estado excitado, figura c), la tendencia de la figura b) se conserva con excepción de los enlaces  $C_6 - C_7$ , que no sufren cambios con el proceso de excitación.

Los índices de deslocalización electrónica entre carbonos enlazados se encuentran en la figura 4.15, donde se observa que, con respecto al estado basal (figura a), los índices de deslocalización en el primer estado excitado (figura b) aumentan apreciablemente para los pares  $C_6 - C_7$ ,  $C_3 - C_4$  y  $C_1 - C_2$  y disminuyen en los pares  $C_7 - C_8$ ,  $C_4 - C_5$  y  $C_4 - C_6$ . En el segundo estado excitado (figura c) se depletan  $C_7 - C_8$ ,  $C_4 - C_6$  y  $C_2 - C_3$  mientras que se incrementan  $C_6 - C_7$ ,  $C_3 - C_4$  y  $C_1 - C_2$ . Para el último estado excitado estudiado (figura d), las tendencias del 2do estado se conservan exceptuando el par  $C_6 - C_7$  que no sufre modificaciones sustanciales. Cabe mencionar que para el segundo y tercer estado excitado, el índice de deslocalización del enlace con mayor carácter doble en la molécula

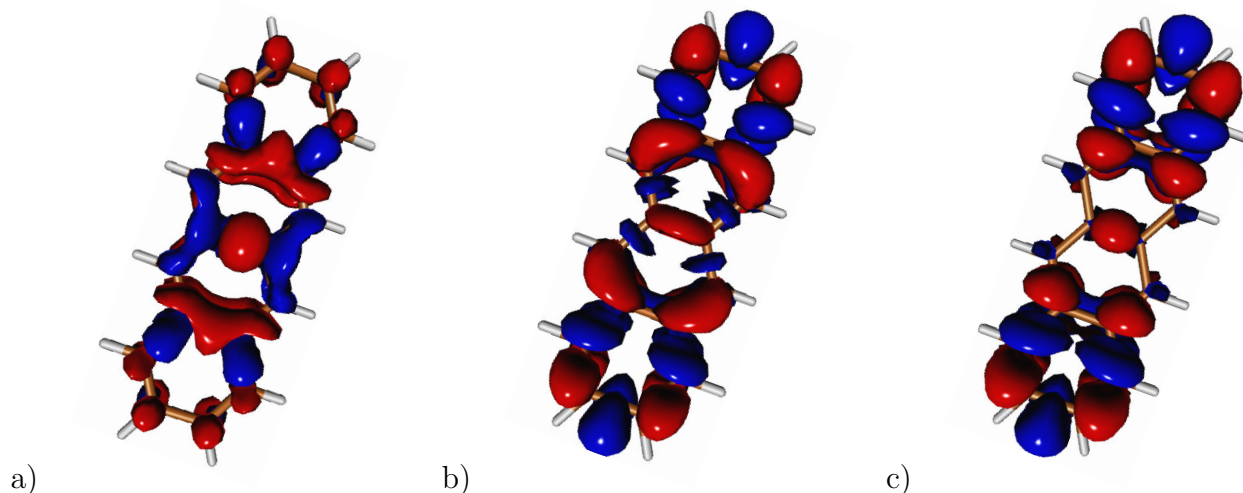


Figura 4.14: Diferencias de isosuperficies de  $\rho(\mathbf{r})$ .  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0.001$  (en azul) y  $-0.001$  (en rojo) u.a. para tetraceno en la geometría del estado basal para el proceso de excitación a)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$ , b)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$  y c)  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1g}$

$(C_2 - C_3)$ , disminuye.

#### 4.2.7. Relación con el modelo de Clar

A partir de la discusión de esta sección, es posible analizar los resultados obtenidos en términos del modelo del sexteto aromático planteado por Clar para ciertos estados excitados de las moléculas estudiadas.

Pese a que esta descripción se puede hacer para todos los estados electrónicos estudiados, se acota tomando como principio la búsqueda de una relación entre el número de anillos de la molécula y la diferencia de energía entre el estado excitado en cuestión y el basal; por ello se toman como base los estados excitados graficados en la figura 4.2 de la subsección 4.1.1.

Para la familia formada por benceno, naftaleno, antraceno y tetraceno (familia 1) se describe el primer estado excitado debido a que corresponde a las transiciones  $p$  descritas



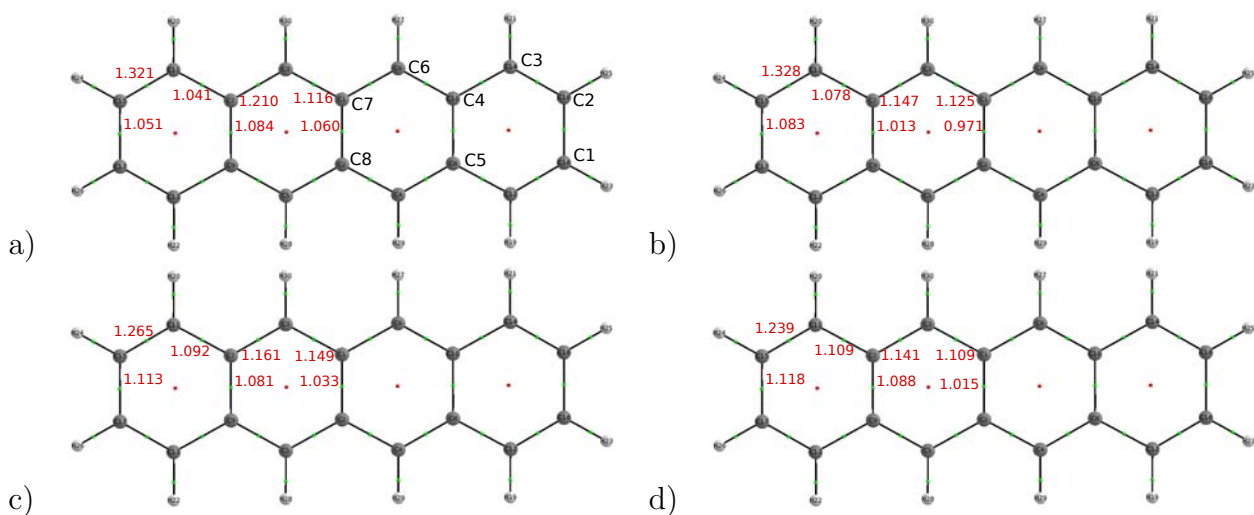


Figura 4.15: Deslocalización electrónica entre átomos enlazados de carbono en el tetraceno para a) estado basal, b) primer estado excitado, c) segundo estado excitado y d) 3er estado excitado. En la figura a) se muestran etiquetas para algunos átomos de carbono.

por Clar [2], que coinciden siempre con las transiciones HOMO-LUMO [8]. Para describir a la familia formada por naftaleno, fenantreno y pireno (familia 2) se utiliza el segundo estado excitado, correspondiente a las transiciones  $\beta$ , que son las más adecuadas para la comparación de efectos de anelación en los HAP'S debido a su marcada intensidad en los espectros UV [2].

#### Familia 1

El primer estado excitado de benceno, en términos del sexteto aromático planteado por Clar, no tiene cambio alguno. Aunque existe una pérdida de deslocalización en toda la molécula, no es posible plantear la existencia de enlaces simples y dobles conjugados.

En el naftaleno, se plantea la posibilidad de que el sitio con mayor reactividad electrofílica de la molécula sea en  $C_3$  dada la disminución en la densidad y deslocalización en  $C_2 - C_3$  y el aumento en densidad y deslocalización en  $C_3 - C_4$ . Esta mayor reactividad se ilustra en la figura 4.16 para una reacción de cicloadición.

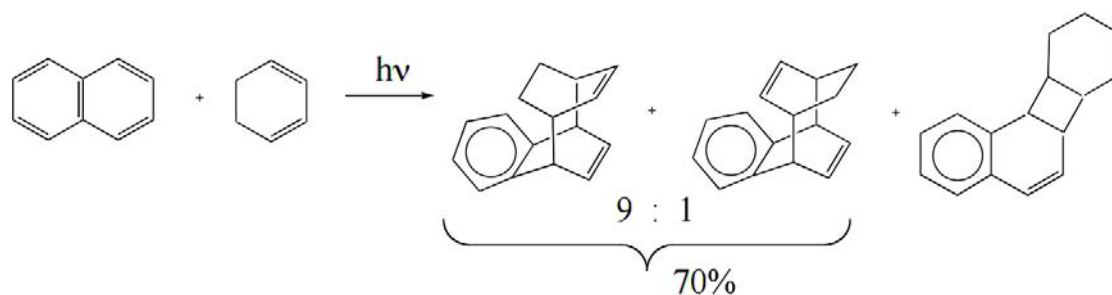


Figura 4.16: Reacción de cicloadición de naftaleno con 1,3-ciclohexadieno al incidir radiación electromagnética [54].

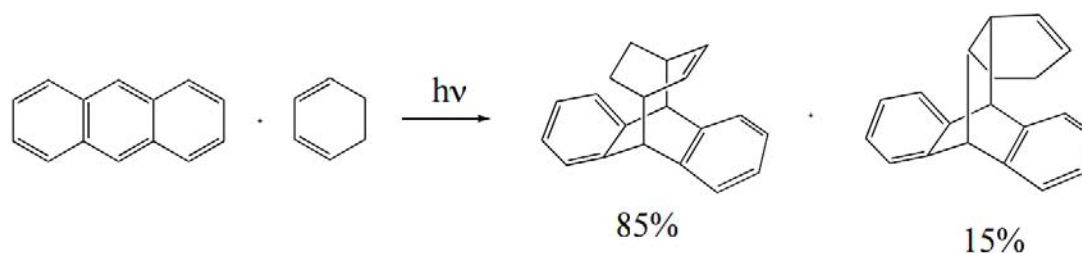


Figura 4.17: Reacción de cicloadición de antraceno con 1,3-ciclohexadieno al incidir radiación electromagnética [54].

Para antraceno, con la disminución de densidad en el sistema  $\pi$  del anillo central con la correspondiente disminución de deslocalización entre los pares enlazados que lo involucran, es viable proponer que la deslocalización electrónica ocurre en los anillos periféricos, dando como resultado que en la posición  $C_6$  se localicen 2 electrones  $\pi$  y que esos sitios sean especialmente reactivos (electrófilos). Esto se ejemplifica en la figura 4.17.

Para tetraceno, dado el incremento en la deslocalización y en la densidad del sistema  $\pi$  entre  $C_6$  y  $C_7$ , el despreciable cambio en densidad de los átomos en los extremos y de la disminución en el índice deslocalización del par  $C_2$  y  $C_3$ , las posiciones más reactivas (electrófilas) y con menor localización de electrones  $\pi$  deben estar en  $C_6$ . Como ejemplo de una reacción fotoquímica de estas características se muestra la figura 4.18.

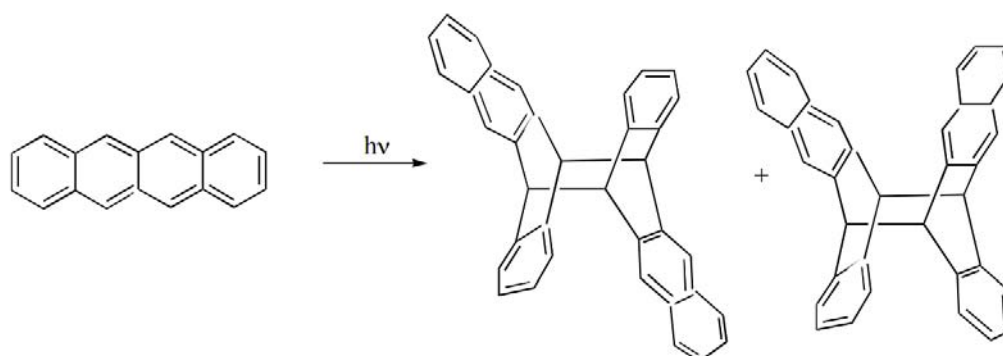


Figura 4.18: Reacción de fotodimerización del tetraceno [54].

Así, hay evidencia en términos de la densidad electrónica para justificar el aumento en la reactividad de las moléculas de la familia 1 en las posiciones **para** de cada molécula. Para hacer este análisis más completo y fehaciente al hablar de la electrofilicidad de un átomo, es necesario estudiar propiedades como la localización y la carga.

#### Familia 2

Para el segundo estado excitado de naftaleno, se observa disminución en la densidad y deslocalización en  $C_2 - C_3$  y el aumento en densidad y deslocalización en  $C_3 - C_4$ ; lo que indica mayor reactividad en la posición  $C_3$ . Ver figura 4.16.

En el fenantreno al haber una disminución general de la densidad en el sistema  $\pi$  de la molécula y cambios pequeños respecto a los índices de deslocalización de carbonos enlazados exceptuando el par  $C_7 - C_8$ , donde la deslocalización tiene un cambio más grande y la densidad del sistema  $\pi$  aumenta, el modelo de Clar seguiría explicando la reactividad de esta molécula pues, en efecto los sitios más reactivos (electrófilos) están en las posiciones  $C_7$  y  $C_8$ . Esta afirmación se ilustra con la reacción fotoquímica de la figura 4.19.

En el pireno, con la pérdida y disminución alternada de densidad electrónica al igual que de deslocalización en los pares enlazados de los anillos internos, es plausible sugerir

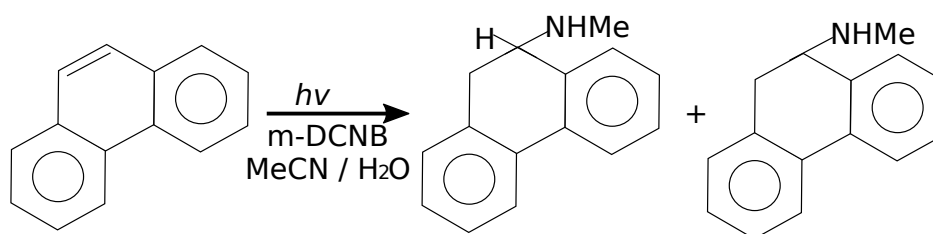


Figura 4.19: Adición de una amina primaria a fenantreno mediada por 1, 4- dicianobenceno al ser irradiado [54].

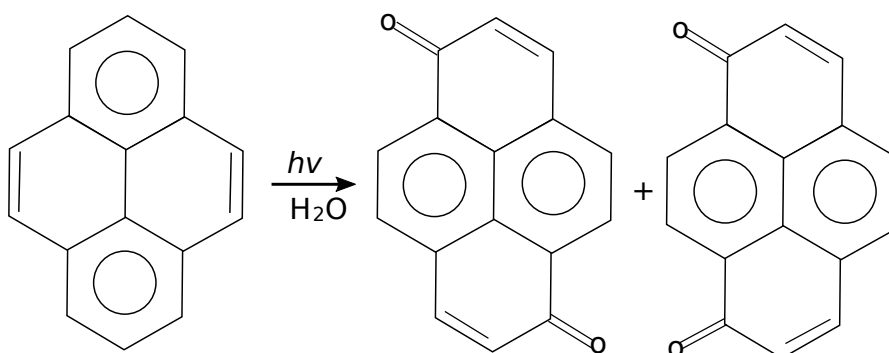


Figura 4.20: Fotólisis de pireno en agua, dando como resultado las quinonas correspondientes [55].

que en el estado excitado exista al menos un sexteto en los anillos internos, volviéndolos menos reactivos. Al no observarse cambios significativos en la densidad o deslocalización en el par  $C_1 - C_2$ , es factible que haya electrones  $\pi$  en esa zona, que la hagan más reactiva. Esta observación puede justificarse vía la figura 4.20, donde se ilustra una reacción fotoquímica del pireno.

Dadas las observaciones descritas en los párrafos anteriores acerca de la reactividad en estados excitados de las moléculas en estudio, no es posible afirmar que el modelo de Clar para el estado basal sigue siendo válido también en estados excitados para todos los sistemas en estudio, debido a que la reactividad de algunos HAPs en estados excitados sigue localizándose en los mismos sitios que en el estado basal, mientras que para otros, no (pireno); sin embargo, los cambios que experimentan los HAPs en relación con su

densidad electrónica y el índice de deslocalización entre pares enlazados  $C - C$ , no son suficiente evidencia como para plantear una alteración al modelo sugerido por Clar.

### 4.3. Relación entre energías de excitación y propiedades de la TCAEM

La energía de una transición vertical, dado un sistema, está cuantizada y tiene un valor único, mientras que en las propiedades derivadas de la TCAEM que se estudian en este proyecto, estos valores no son únicos por molécula; existe un valor asociado a cada propiedad por cada PCE del sistema (en propiedades del PCE) en un estado electrónico y un valor asociado a cada par de átomos enlazados en una molécula en cierto estado electrónico (en el caso de la deslocalización electrónica). En este proyecto se busca encontrar una relación entre la energía de las excitaciones electrónicas estudiadas y las propiedades de la TCAEM; para ello, se sugieren modelos que establezcan una conexión uno a uno entre las energías de excitación de una molécula y los valores obtenidos de alguna propiedad derivada de la TCAEM.

En este trabajo se proponen tres modelos para medir la similitud entre estados electrónicos, obteniéndose un sólo valor por cada dos estados electrónicos de la misma molécula; en este caso, *estados excitados – estado basal*. Dichos valores se obtienen como una suma ponderada al número de datos,  $n$ , de manera análoga a como se definió en la ecuación 2.55,

$$d(A, B) = \frac{1}{n} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} d_{ij} \quad . \quad (4.1)$$

Se pretende que alguno de los modelos sugeridos posea alguna tendencia en términos de las energías verticales de las moléculas en las familias indicadas en la subsección 4.1.1.

### 4.3.1. Modelo 1. Espacio PCE

Se utiliza el espacio PCE, donde las distancias  $d_{ij}$  son función de  $\rho_e$ ,  $\nabla^2\rho_e$  y de  $\epsilon$ , como se encuentra descrito en la ecuación 2.54.

En la figura 4.21 se observa una tendencia general entre las diferencias de energía asociadas al proceso de excitación y las propiedades englobadas en el espacio PCE; el proceso de excitación electrónica está relacionado con los descriptores propios del enlace a través de la ecuación 2.54. Es notable que, exceptuando algunos puntos, mientras mayor es la diferencia entre los valores netos de los descriptores asociados al PCE en 2 estados electrónicos (es decir, cuando la similitud entre 2 estados electrónicos disminuye), mayor es la diferencia energética asociada a ese proceso de excitación electrónica.

Este análisis, sin embargo, no permite obtener tendencias energéticas en términos de alguna familia de HAP's; o sea del número de anillos, como se muestra en la gráfica 4.22, debido a que ninguna de las familias graficadas con los puntos conectados en el ordenado, de menor a mayor energía de excitación, sigue una tendencia clara respecto a las distancias en el espacio de BCP. Con este modelo no es posible explicar en términos de propiedades topológicas de la densidad electrónica el proceso de excitación electrónica.

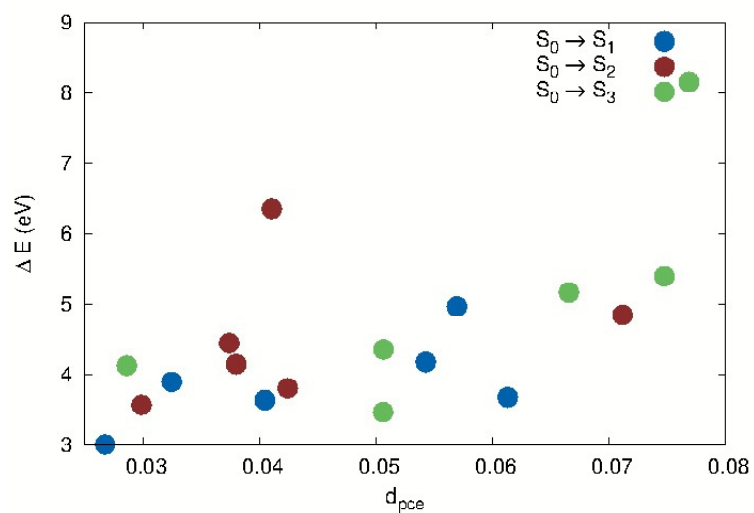
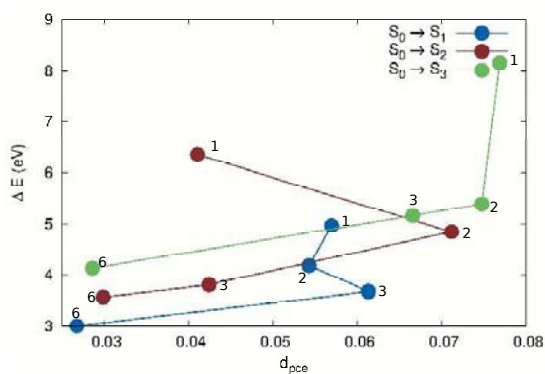
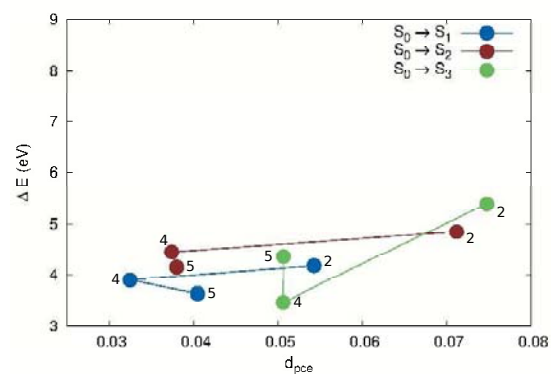


Figura 4.21: Energías de excitación de las distintas moléculas en estudio en función de las distancias definidas en el espacio de PCE (modelo 1). Se utiliza un código de colores para denotar los distintos procesos de excitación electrónica.



a)



b)

Figura 4.22: Energía de excitación electrónica en función de las distancias definidas en el espacio de PCE para a) familia 1 y b) familia 2. Se sigue con los números el código de moléculas establecido en la figura 3.1 y se usa un código de colores para denotar los distintos procesos de excitación electrónica.

### 4.3.2. Modelo 2. $\Delta\rho_e$

Se propone el espacio de  $\Delta\rho_e$  debido a que, como se observó en la subsección 4.1.2, existe una la correlación íntima entre los descriptores del enlace, tales como  $\nabla^2\rho_e$ ,  $H_e$  y  $\rho_e$ ; como todos ellos están relacionados (figura 4.3), debería bastar uno de ellos para describir el enlace. En este caso se sugiere  $d_{ij}(\rho_e)$  como propiedad representativa,

$$d_{ij}(\rho) = |(\rho_{e,i} - \rho_{e,j})| = \Delta\rho_{ij} \quad (4.2)$$

$$d_{\Delta\rho_e} = d(A, B) = \frac{1}{n} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \Delta\rho_{ij} \quad (4.3)$$

,

donde  $d_{ij}(\rho)$  es la diferencia entre las densidades en el PCE  $\rho_{e,i}$  y  $\rho_{e,j}$ . La distancia  $d_{\Delta\rho_e}$  entre dos moléculas  $A$  y  $B$  se define como la suma de las diferencias entre las densidades. Mientras menor sea esta distancia, más similitud hay entre las dos moléculas comparadas.

La figura 4.23 es parecida a la gráfica 4.21, sin embargo esta tendencia es aun más dispersa que en el modelo 1. Aunque los descriptores del PCE tengan una correlación notable entre ellos, sólo uno no basta para dar una descripción adecuada de las energías en el proceso de excitación de una molécula. De esta manera se justifica la existencia del modelo 1, que involucra a más de una propiedad en el PCE; sin embargo, aunque con datos menos dispersos, tampoco provee de una descripción adecuada de las energías de excitación como se recalcó en la subsección 4.3.1.

En la figura 4.24 se percibe de manera más evidente lo ineficaz del modelo, ya que, incluso al separar en términos de familias los datos obtenidos, no hay ninguna relación



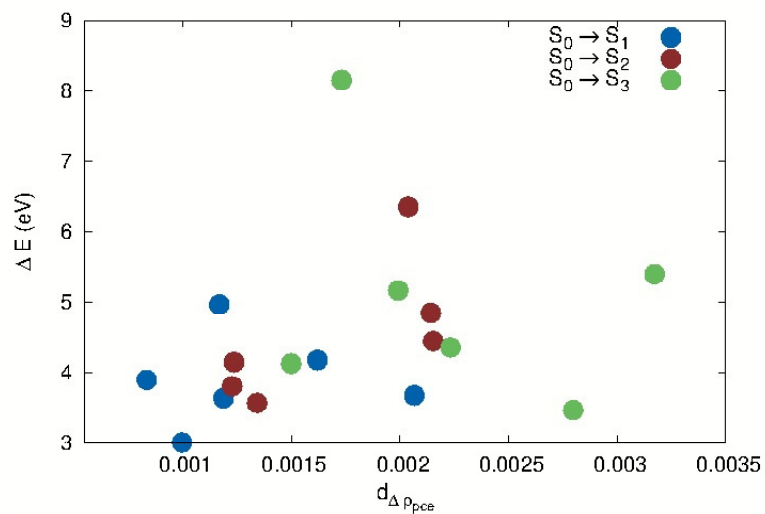


Figura 4.23: Energías de excitación de las distintas moléculas en estudio en función de las distancias definidas en el espacio de diferencias de densidad en el PCE (modelo 2). Se utiliza un código de colores para denotar los distintos procesos de excitación electrónica.

obvia entre las distancias dada por las diferencias de densidad en el PCE y las energías de excitación.

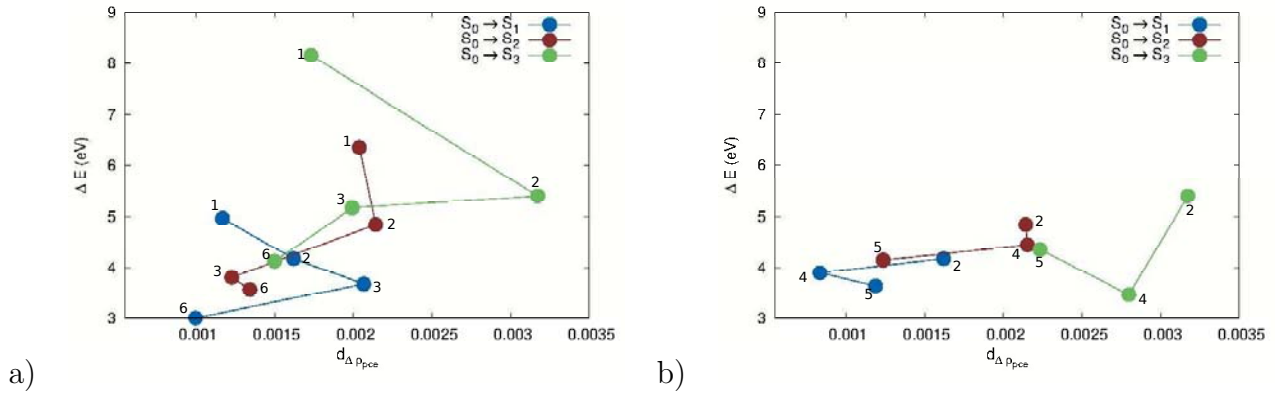


Figura 4.24: Energía de excitación electrónica en función de la diferencia de las distancias definidas en el espacio de diferencias de densidad en el PCE para a) familia 1 y b) familia 2. Se sigue con los números el código de moléculas establecido en la figura 3.1 y se utiliza un código de colores para denotar los distintos procesos de excitación electrónica.

#### 4.3.3. Modelo 3. $\Delta\delta(C, C')$

Se propone el espacio de  $\Delta\delta(C, C')$  ya que en la subsección 4.1.2 se observó que el índice de deslocalización entre pares de carbono enlazados y los descriptores basados en el PCE no tenían correlación alguna; este hecho hace de la deslocalización una propiedad atractiva para obtener las tendencias buscadas, dadas las fallas del modelo 1 y del modelo 2. En este modelo  $d_{ij}$  es función de  $\delta(C, C')$ .

$$d_{ij}(\delta(C, C')) = |\delta(C, C')_i - \delta(C, C')_j| = \Delta\delta(C, C')_{ij} \quad (4.4)$$

$$d_{\Delta\delta(C, C')} = d(A, B) = \frac{1}{n} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \Delta\delta(C, C')_{ij}, \quad (4.5)$$

donde  $d_{ij}(\delta(C, C'))$  es la diferencia entre el índice de deslocalización de dos carbonos en un enlace  $i$  y de dos carbonos dado un enlace  $j$ . La distancia  $d_{\Delta\delta(C, C')}$  entre dos moléculas A y B se define como la suma de las diferencias entre los índices de deslocalización; en este caso particular, entre 2 estados electrónicos distintos de la misma molécula. Se plan-

tea que mientras más pequeña sea esta distancia, más similitud habrá entre las moléculas A y B, o, en este caso, entre los dos estados electrónicos estudiados de una molécula.

Este modelo, en la figura 4.25, apunta a una tendencia evidente (exceptuando dos puntos); a mayor disparidad en las diferencias de deslocalización entre átomos enlazados, mayor diferencia energética en el proceso de excitación en una molécula polibencenoide. Esta relación puede entenderse en términos de la sección 4.2, apuntando a que los HAPs al ser excitados electrónicamente cambian su reactividad dado el reacomodo de la deslocalización en los anillos polibencenoides.

Adicionalmente, con el modelo 3 se encuentran tendencias por familia como se planteó al inicio de esta sección. Esto es evidente en la figura 4.26, ya que, exceptuando dos puntos ( $S_0 \rightarrow S_2$  en benceno y  $S_0 \rightarrow S_3$  en fenantreno) se observa una relación lineal por familias dada una transición vertical. Así, por medio de un descriptor de la TCAEM es posible ofrecer una explicación en términos de la deslocalización electrónica a las energías de excitación en los HAP's, aunque para corroborar este análisis sea necesario un mayor número de moléculas polibencenoides.

Las relaciones que se han estudiado a lo largo de este proyecto corresponden a dos familias dada una transición electrónica específica;  $S_0 \rightarrow S_1$  para la familia 1 y  $S_0 \rightarrow S_2$  para la familia 2; el análisis considerando de esta manera las familias, se sigue en la figura 4.27. En las dos gráficas contenidas en la figura 4.27 se observa un aumento en la energía de excitación al crecer la diferencia de deslocalización.

Si se comparan las gráficas a) y b) de la figura 4.27, se observa que las moléculas de la familia 1 son más afectadas por la deslocalización electrónica en el proceso de excitación

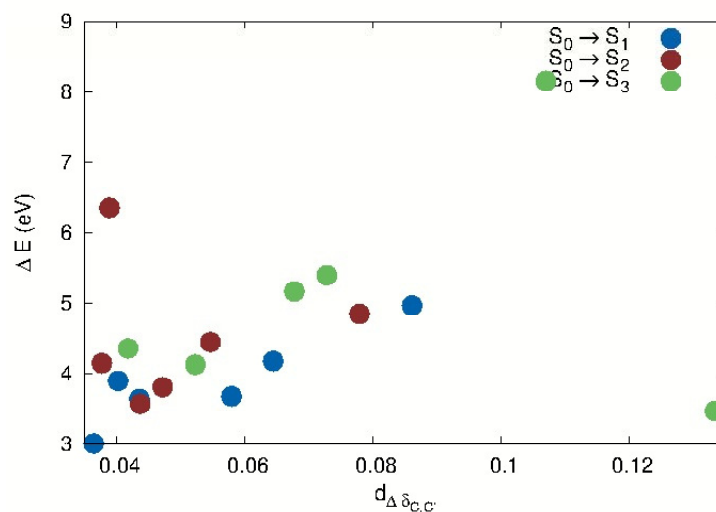


Figura 4.25: Energías de excitación de las distintas moléculas en estudio en función de las distancias definidas en el espacio de diferencias de deslocalización entre átomos enlazados (modelo 3). Se utiliza un código de colores para denotar los distintos procesos de excitación electrónica.

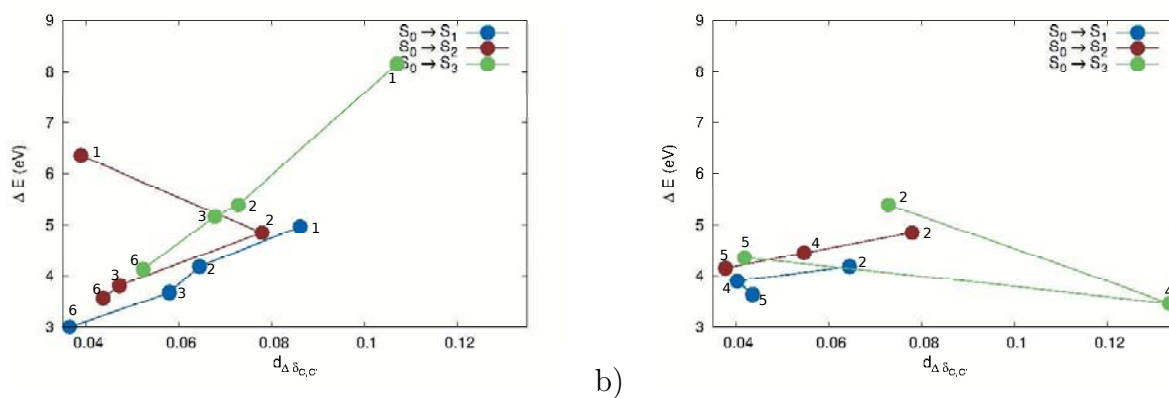


Figura 4.26: Energía de excitación electrónica en función de la diferencia de deslocalización electrónica entre átomos enlazados para a) familia 1 y b) familia 2. Se sigue con los números el código de moléculas establecido en la figura 3.1 y se usa un código de colores para denotar los distintos procesos de excitación electrónica.

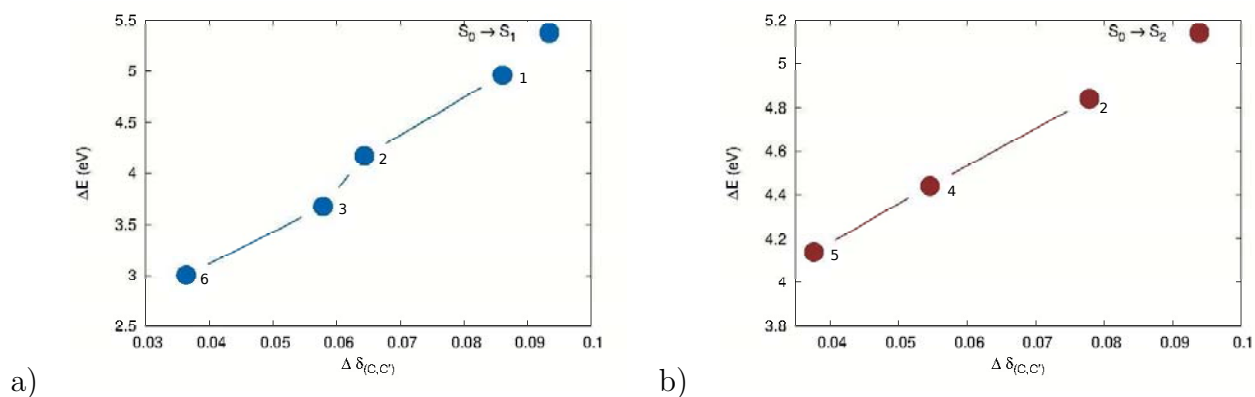


Figura 4.27: Energía de excitación electrónica en función de la diferencia de deslocalización electrónica entre átomos enlazados para a) familia 1 y b) familia 2. La numeración de las moléculas se presenta en la figura 3.1.

que aquellas de la familia 2 debido a que la pendiente de la recta formada por la familia 1 es mayor (40.0696) que la pendiente de la recta de la familia 2 (17.4020). Una explicación a este fenómeno es que las moléculas de la familia 2 tienen un mayor número de sextetos aromáticos en su estructura (figura 1.3); por lo cual estas últimas son menos reactivas que las correspondientes a la familia 1. Para moléculas con una estructura menos reactiva dado el acomodo angular de sus anillos, la energía de excitación conlleva a una diferencia menor de deslocalización en comparación con HAPs condensados de forma lineal.

Dado que la deslocalización electrónica se relaciona de manera directa con la diferencia energética entre dos estados electrónicos y que esta diferencia energética, se relaciona a su vez con el efecto de anelación en una familia de HAPs; se puede establecer un puente en el que, indirectamente, el número de anillos en una familia de moléculas se relacione con los cambios en deslocalización electrónica en una transición electrónica. En consecuencia, el efecto de anelación no sólo se circunscribe a las energías provenientes de una excitación electrónica sino a otras propiedades que se ven modificadas en el proceso de excitación en los HAPs. De esta manera, se observa que existe una disminución de las  $\Delta \delta_{(C,C')}$  al aumentar el número de anillos tanto en la familia 1 como en la 2.

## CONCLUSIONES

---

Se calcularon las tres transiciones verticales singuletes de más baja energía para cada molécula estudiada comparándolas con resultados experimentales y corroborando que, en efecto, el nivel de teoría usado es el suficiente para describir las excitaciones electrónicas en anillos polibencenoides. Bajo este esquema, se comprobó graficando los valores obtenidos, el efecto de anelación mencionado por Clar.

Se logró describir de manera detallada, y en términos de la densidad electrónica, los cambios que suceden en cada molécula dada una excitación electrónica; bajo este esquema fue posible elucidar el reacomodo electrónico de cada molécula al ocurrir una transición vertical. La densidad y descriptores relacionados con esta, en especial la deslocalización electrónica, son instrumentos muy útiles para explicar los estados excitados.

Se estudió  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  y  $H(\mathbf{r})$  en los PCEs y se encontró que los descriptores de la densidad asociados al PCE que se analizaron, están estrechamente correlacionados entre sí tanto en estado basal como en estados excitados; por esta razón es posible limitarse a una descripción basada en una sola propiedad de  $\rho(r)$  en el PCE para observar tendencias relacionadas al PCE.

Adicionalmente, se analizó  $\delta(C, C')$ , una propiedad de la densidad de segundo orden, y en el estudio de esta propiedad se encontró un descriptor vinculados a la TCAEM que ayude a explicar las energías verticales obtenidas. Las diferencias en deslocalización

electrónica correlacionan vía las ecuaciones 4.4 y 4.5 con las energías de excitación obtenidas y, mediante esta relación, es viable observar el efecto de anelación en HAP's en estados excitados.

Los cambios de  $\rho(\mathbf{r})$  y de  $\delta(C, C')$  al ocurrir la excitación electrónica en HAP's no proporcionan evidencia suficiente para proponer un modelo para estados excitados alternativo al modelo de Clar en estado basal, puesto que los cambios son muy pequeños. Estos cambios permiten, a su vez, dar una idea de los sitios más reactivos de las moléculas en estudio en estados excitados.

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

---

- [1] Ernest C. Crocker. Application of the octet theory to single-ring aromatic compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 44(8):1618–1630, 1922.
- [2] Eric Clar. *Polycyclic Hydrocarbons. I*. Academic Press, New York, 1964.
- [3] Miquel Solà. Forty years of Clar’s aromatic  $\pi$ -sextet rule. *Frontiers in Chemistry*, 1(22):–, 2013.
- [4] John C. Fetzer. The Chemistry and Analysis of Large PAHs. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 27(2):143–162, 2007.
- [5] Edward R. Long, Donald D. MacDonald, Sherri L. Smith, and Fred D. Calder. Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. *Environmental Management*, 19(1):81–97, 1995.
- [6] Frank Wania and Donald Mackay. Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science and Technology*, 30(9):390A–396A, 1996.
- [7] Stephen S. Hecht. Tobacco Smoke Carcinogens and Lung Cancer. *Journal of the National Cancer Institute*, 91(14):1194–1210, 1999.
- [8] R. Rieger and K. Müllen. Forever young: polycyclic aromatic hydrocarbons as model cases for structural and optical studies. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 23(4):315–325, 2010.
- [9] Xi Wan, Kun Chen, Danging Liu, Jian Chen, Qian Miao, and Jianbin Xu. High-Quality Large-Area Graphene from Dehydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 24(20):3906–3915, 2012.
- [10] C. Feng, C. S. Lin, W. Fan, R. Q. Zhang, and M. A. VanHove. Stacking of polycyclic aromatic hydrocarbons as prototype for graphene multilayers, studied using density functional theory augmented with a dispersion term. *Journal of Chemical Physics*, 131(1):194792–1–19472–8, 2009.



- [11] S. Ramasesha, D. S. Galvao, and Z. G. Soos. Exact Eigenstates of the Pariser-Parr-Pople Model for Anthracene. *Journal of Physical Chemistry*, 97(12):2823–2829, 1993.
- [12] Heidi H. Falden, Kasper R. Falster-Hansen, Keld L. Bak, Sten Rettrup, and Stephan P. A. Sauer. Benchmarking Second Order Methods for the Calculation of Vertical Electronic Excitation Energies: Valence and Rydberg States in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry*, 113(43):11995–12012, 2009.
- [13] John V. Goodpaster, James F. Harrison, and Victoria L. McGuffin. Ab Initio Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Their Ground and Excited States. *Journal of Physical Chemistry*, 102(19):3372–3381, 1998.
- [14] Yukio Kawashima, Tomohiro Hashimoto, Haruyuki Nakano, and Kimihiko Hirao. Theoretical study of the valence  $\pi \rightarrow \pi^*$  excited states of polyacenes: anthracene and naphthalene. *Theoretical Chemistry Accounts*, 102(1):49–64, 1998.
- [15] K. Lopata, R. Reslan, M. Kowalska, D. Neuhauser, N. Govind, and K. Kowalski. Excited-State Studies of Polyacenes: A Comparative Picture Using EOMCCSD, CR-EOMCCSD(T), Range-Separated (LR/RT)-TDDFT, TD-PM3, and TD-ZINDO. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(11):3686–3693, 2011.
- [16] Maja Parac and Stefan Grimme. A TDDFT study of the lowest excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Physics*, 292(1):11–21, 2003.
- [17] Luis Serrano-Andrés and Manuela Merchán. Quantum chemistry of the excited state: 2005 overview. *Journal of Molecular Structure: {THEOCHEM}*, 729(1-2):99–108, 2005.
- [18] Bjorn O. Roos, Kerstin Andersson, and Markus P. Fulscher. Towards an accurate molecular orbital theory for excited states: the benzene molecule. *Chemical Physics Letters*, 192(1):5–13, 1992.
- [19] Mercedes Rubio, Manuela Merchán, Enrique Ortí, and Bjorn O. Roos. A theoretical study of the electronic spectrum of naphthalene. *Chemical Physics*, 179(3):395–409, 1994.
- [20] Chérif F. Matta and Jesús Hernández-Trujillo. Bonding in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Terms of the Electron Density and of Electron Delocalization. *Journal of Physical Chemistry*, 107(38):7496–7504, 2003.

- [21] Ferrán Feixas, Eduard Matito, Jordi Poater, and Miquel Solà. Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures. *Chemical Society Reviews*, 44(18):6434–6451, 2015.
- [22] Chérif F. Matta, Jesús Hernández-Trujillo, and Richard F. W. Bader. Proton Spin-Spin Coupling and Electron Delocalization. *Journal of Physical Chemistry*, 106(32):7369–7375, 2002.
- [23] Ferran Feixas, Jelle Vandenbussche, Patrick Bultinck, Eduard Matito, and Miquel Solà. Electron delocalization and aromaticity in low-lying excited states of archetypal organic compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(46):20690–20703, 2011.
- [24] Jesús Jara-Cortés, Tomás Rocha-Rinza, and Jesús Hernández-Trujillo. Electron density analysis of aromatic complexes in excited electronic states: The benzene and naphthalene excimers. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1053(1):220–228, 2015.
- [25] Richard F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford University Press, New York, 1990.
- [26] David Ferro-Costas, Ángel Martín Pendás, Leticia González, and Ricardo A. Mosquera. Beyond the molecular orbital conception of electronically excited states through the quantum theory of atoms in molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 112(1):9249–9258, 2014.
- [27] Brian Wardle. *Principles and Applications of Photochemistry*. John Wiley & Sons, Ltd., Manchester, UK, 2010.
- [28] Donald A. McQuarrie and John D. Simon. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books, Sausalito, California, 1997.
- [29] Peter Atkins and Ronald Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, New York, 2005.
- [30] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, New York, 1996.
- [31] Peter Atkins and Julio de Paula. *Physical Chemistry*. W. H. Freeman and Company, New York, 2006.

- [32] Ira N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall Inc., New Jersey, 2000.
- [33] P. A. M. Dirac. *Principios de mecánica cuántica*. Ediciones Ariel, Barcelona, 1968.
- [34] Bjorn O. Roos. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years. Chapter 25: Multiconfigurational quantum chemistry*. Elsevier B.V., -, 2005.
- [35] Valera Veryazov, Per-Ake Malmqvist, and Bjorn O. Roos. How to select active space for multiconfigurational quantum chemistry? *International Journal of Quantum Chemistry*, 111(13):3329–3338, 2011.
- [36] Trygve Helgaker, Poul Jorgensen, and Jeppe Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, Inc., England, 2004.
- [37] Kerstin Andersson, Per-Ake Malmqvist, and Bjorn 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.
- [38] Chérif F. Matta and Russell J. Boyd. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Wiley-VCH, Germany, 2007.
- [39] Jerrold E. Marsden and Anthony J. Tromba. *Cálculo Vectorial*. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., Estados Unidos, 1991.
- [40] A. M. K. Müller. Explicit approximate relation between reduced two- and one-particle density matrices. *Physics Letters A*, 105(9):446–452, 1984.
- [41] Yi-Gui Wang and Nick Henry Werstiuk. A practical and efficient method to calculate AIM localization and delocalization indices at post-HF levels of theory. *Journal of Computational Chemistry*, 24(3):379–385, 2003.
- [42] Paul L.A. Popelier. Quantum Molecular Similarity. 1. BCP Space. *Journal of Physical Chemistry*, 103(15):2883–2890, 1999.
- [43] Francesco Aquilante, Luca de Vico, Nicolas Ferré, Giovanni Ghigo, Per-Ake Malmqvist, Paven Neogrády, Thomas Bondo Pedersen, Michal Pitonak, Markus Reiher, Bjorn O. Roos, Luis Serrano-Andrés, Miroslav Urban, Valera Veryaov, and Roland Lindh. MOLCAS 7: The Next Generation. *Journal of Computational Chemistry*, 31(1):224–247, 2010.

- [44] Per-Olof Widmark, Per-Ake Malmqvist, and Bjorn O. Roos. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. *Theoretica Chimica Acta*, 77(5):291–306, 1990.
- [45] Michael Tinkham. *Group Theory and Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, New York, 1964.
- [46] Todd A. Keith and TK Gristmill Software. Aimall,(version 10.07.01), 2010.
- [47] W. Zou. Molden2aim, (version 3.1.0), 2015.
- [48] Edwin N. Lassettre, Asuma Skerbele, Michael A. Dillon, and Kevin J. Ross. High-Resolution Study of Electron-Impact Spectra at Kinetic Energies between 33 and 100 eV and Scattering Angles to 16°. *Journal of Chemical Physics*, 48(11):5066–5096, 1968.
- [49] G. A. George and G. C. Morris. The intensity of absorption of naphthalene from 30000  $\text{cm}^{-1}$  to 53000  $\text{cm}^{-1}$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 26(1):67–71, 1968.
- [50] Amalia Bergman and Joshua Jortner. Two-photon spectroscopy utilizing dye lasers. *Chemical Physics Letters*, 15(3):309–315, 1972.
- [51] John B. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, -, 1970.
- [52] Ralph S. Becker, Indra Sen Sing, and Elizabeth A. Jackson. Comprehensive Spectroscopic Investigation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. I. Absorption Spectra and State Assignments for the Tetracyclic Hydrocarbons and their Alkyl-Substituted Derivatives. *Journal Chemical Physics*, 38(9):2144–2171, 1963.
- [53] Eric Sánchez-Flores, Rodrigo Chávez-Calvillo, Todd A. Keith, Gabriel Cuevas, Tomás Rocha-Rinza, and Fernando Cortés-Guzmán. Properties of atoms in electronically excited molecules within the formalism of tddft. *Journal of Computational Chemistry*, 35(10):820–828, 2014.
- [54] Nicholas J. Turro. Modern Molecular Photochemistry Postings. Chapter 12., 2012.
- [55] Michael E. Sigman, Peter F. Schuler, Mriganka M. Ghosh, and R. T. Dabestan. Mechanism of Pyrene Photochemical Oxidation in Aqueous and Surfactant Solutions. *Environmental Science & Technology*, 32(24):3980–3985, 1998.