



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**Topología de la densidad electrónica del estado basal y los
primeros estados excitados singulete y triplete de C_6H_6 y $(C_6H_6)_2$**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ERIC IVAN SÁNCHEZ FLORES



Ciudad Universitaria, CDMX

2017



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:

PRESIDENTE: **Profesor: Jorge Rafael Martínez Peniche**

VOCAL: **Profesor: Juan Raúl Álvarez Idaboy**

SECRETARIO: **Profesor: Carlos Cosío Castañeda**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Tomas Rocha Rinza**

2° SUPLENTE: **Profesor: Laura Domínguez Dueñas**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM, C.U.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Tomás Rocha Rinza

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Fernando Cortes Guzmán

SUSTENTANTE (S):

M. en C. Eric Ivan Sánchez Flores

Agradecimientos

Gracias a cada una de las personas que me apoyaron en mis estudios de licenciatura en Química.

Índice general

Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VI
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Interacciones no covalentes	3
2.1.1. Energías electrostática, de inducción y de dispersión en interacciones no covalentes	4
2.2. Interacciones no covalentes en estado excitado	6
2.3. Excímeros y exciplejos	6
2.4. Métodos químico cuánticos para el estudio de sistemas electrónicos en estados excitados	8
2.5. Teoría del funcional de la densidad	9
2.5.1. Teoría del funcional de la densidad	9
2.5.2. Teoremas de Hohenberg - Kohn	10
2.5.3. Método de Khon-Sham	10
2.6. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo	12
2.6.1. Teorema de Runge - Gross	13
2.6.2. Integral de acción	13
2.6.3. Método de Khon-Sham dependiente del tiempo	14

2.7. Respuesta lineal. Ecuación de Casida	16
2.8. Teoría cuántica de átomos en moléculas	18
2.8.1. Obtención de propiedades atómicas	22
2.8.2. Obtención de la energía cinética	23
2.8.3. Energía total del sistema	23
2.9. Deslocalización electrónica	23
2.9.1. Localización electrónica	24
2.9.2. Deslocalización electrónica	26
3. Objetivos	27
4. Metodología	28
5. Resultados	30
5.1. Excímeros	30
5.2. TDDFT	31
5.3. QTAIM	35
6. Conclusiones	42
Bibliografía	43
Apéndice A. Tablas de energías	51

Índice de figuras

2-1. Ejemplos de interacciones no covalentes	6
2-2. Excímero de benceno en configuración paralela.	7
2-3. Densidad electrónica de la molécula LiF.	19
2-4. Contenedor atómico de un átomo de hidrógeno en el cúmulo molecular (C_6H_2) ₂ delimitado con una malla blanca. Los puntos críticos de caja, anillo, enlace se denotan con color azul, rojo, verde. Los puntos críticos nucleares coinciden con la posición de los núcleos. respectivamente	21
5-1. Configuración paralela del dímero de benceno considerada en el estudio.	31
5-2. Diagrama de Jablonski.	31
5-3. Curva de energía potencial del primer estado singulete del dímero de benceno obtenidas con QTAIM y TDDFT.	32
5-4. Curva de energía potencial del estado basal del dímero de benceno.	33
5-5. Curva de energía potencial del primer estado triplete del dímero de benceno obtenidas con QTAIM y TDDFT	34
5-6. Isosuperficies de la diferencia de densidad electrónica del monómero y del dímero de benceno en su estado basal y el primer estado excitado singulete. Los colores rojo y azul corresponden a una acumulación y deficiencia de la densidad electrónica como consecuencia de la fotoexcitación. El valor absoluto de los isovalores es de 0.005.	35

5-7. Isosuperficies de la diferencia de densidad electrónica del monómero y del dímero de benceno en su estado basal y el primer estado excitado triplete. Los colores rojo y azul corresponden a una acumulación y deficiencia de la densidad electrónica como consecuencia de la fotoexcitación. El valor absoluto de los isovalores es de 0.005.	36
5-8. Valores de la población electrónica para el dímero de benceno en el estado basal y los excímeros singulete y triplete a 3.1 Å	37
5-9. Valores del índice de localización electrónica para el dímero de benceno en el estado basal y los excímeros singulete y triplete a 3.1 Å.	38

Índice de tablas

2-1. Contribuciones a la energía de interacción entre moléculas. ^[18]	4
5-1. Diferencias en las poblaciones atómicas en el primer estado singulete y triplete de $(C_6H_6)_2$	36
5-2. Diferencias en el índice de localización electrónica del primer estado singulete y triplete de $(C_6H_6)_2$	37
5-3. Densidad electrónica en los puntos críticos de enlace intermoleculares entre las moléculas de C_6H_6 dentro del excímero de benceno.	39
5-4. Densidad electrónica en los puntos críticos de anillo entre las moléculas de dímero de benceno en estado basal y el primer estado excitado singulete y triplete.	39
5-5. Deslocalización electrónica total entre los átomos de carbono e hidrógeno de los dos monómeros en el excímero de benceno singulete.	39
5-6. Deslocalización electrónica total entre los átomos de carbono e hidrógeno de los dos monómeros en el excímero de benceno triplete.	40
5-7. Índices de deslocalización electrónica entre los monómeros de benceno del dímero de benceno en su estado basal, así como en los primeros estados excitados singulete y triplete. donde A y B son los monómeros, AB es la deslocalización por pares de átomos entre los monómeros y T es la deslocalización total.	41

A-1. Energías del dímero de benceno en estado basal obtenidas con QTAIM y TDDFT	51
A-2. Energías de excitación del primer estado singulete del dímero de benceno obtenidas con QTAIM y TDDFT	52
A-3. Energías de la excitación al primer estado triplete del dímero de benceno obtenidas con QTAIM y TD-DFT	53

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad, el estudio de sistemas con aplicaciones en fotoelectrónica es importante para el desarrollo de láseres, diodos orgánicos emisores de luz^{1[1]} y para la modulación de propiedades ópticas de cromóforos, en bioquímica y biología molecular.

Al respecto, existen unos sistemas llamados excímeros y exciplejos. Los excímeros son complejos bimoleculares cuya energía de interacción aumenta en estado excitado. Los exciplejos son complejos bimoleculares entre una molécula en estado basal y otra molécula diferente en estado excitado.^[2] Los sistemas de excímeros y exciplejos pueden formarse por moléculas aromáticas, átomos de gases nobles y por vapores monoatómicos con iones activados en cristales de haluros alcalinos.^[3] Los excímeros formados por moléculas aromáticas se han observado en diversas sustancias como: disoluciones fluidas, en líquidos puros, en cristales líquidos, en sistemas con defectos cristalinos, en polímeros y en dímeros tipo sándwich.^[3]

Los excímeros se usan en láseres, OLEDs y cromóforos para aplicaciones electrónicas y fotoelectrónicas^[4-7]. Además, los excímeros también tienen importancia biotecnológica, dado que mucho de los cromóforos que se usan en bioquímica y biología molecular, presentan interacciones $\pi - \pi$ y forman excímeros o complejos de transferencia de car-

¹OLEDs por sus siglas en inglés, son dispositivos con dos polos que permiten la circulación de corriente en un solo sentido formado por una capa electroluminiscente de moléculas orgánicas, generando y emitiendo luz por el proceso de circulación^[1]

ga^[8] en las interacciones con proteínas, ADN, ARN, o con otras moléculas de importancia biológica.

Parte importante de la comprensión de estos sistemas radica en estudiar los mecanismos por los cuales se forman los excímeros a través de estudios mecánico-cuánticos. Entre los métodos de análisis, la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT por sus siglas en inglés) es aplicable al estudio de la estructura electrónica de los excímeros^[9].

Por otra parte, estudios complementarios de las funciones de densidad pueden ayudar a entender la estructura electrónica de moléculas y sus cúmulos tanto en el estado basal como en estados excitados. Un ejemplo de dichos análisis es la teoría cuántica de átomos en moléculas^[10] (QTAIM por sus siglas en inglés) basada en la topología de la densidad electrónica. Esta teoría ya ha sido usada en el trabajo de E. Sánchez y colaboradores donde se demuestra la validez de usar TD-DFT y QTAIM para sistemas en estados electrónicos excitados^[11], y posteriormente este mismo enfoque se utilizó en la investigación de la fotoisomerización de estilbeno^[12].

En el presente trabajo, se consideran complejos bimoleculares de benceno tanto en estado basal como en estado excitado, para ello se utiliza la metodología de TD-DFT de respuesta lineal con el funcional B3LYP^[13] y la teoría de átomos en moléculas para estudiar la topología de la densidad electrónica de estos sistemas.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Interacciones no covalentes

Tradicionalmente, un enlace covalente es aquel en el que dos átomos o moléculas con capas electrónicas que no están llenas se traslapan. Así, la densidad electrónica entre ellos se incrementa y se forma el enlace. Los enlaces covalentes presentan distancias en el intervalo de 1.08 a 1.54 Å ^[14]

Por otro lado, una interacción no covalente se da usualmente a distancias mayores de 2 Å. En particular, la existencia de multipolos eléctricos ya sean permanentes, inducidos o instantáneos es la fuente de atracción en cúmulos moleculares y cristales. ^[15–17]

Las contribuciones a las interacciones no covalentes se pueden dividir en componentes a corto y largo alcance en función de la dependencia con la distancia que separa a las moléculas como lo indica la Tabla 2-1. Asimismo, un tratamiento perturbativo permite dividir las contribuciones a las interacciones no covalentes en electrostática, de inducción y de dispersión como se discute a continuación.

Tabla 2-1: Contribuciones a la energía de interacción entre moléculas.^[18]

Contribución	Aditividad	Signo	Comentario
Largo alcance (R^{-n})			
Electrostática	Si	\pm	Fuerte dependencia con la orientación
Inducción	No	-	
Dispersión	aproximada	-	Siempre está presente
Resonancia	No	\pm	Sólo en estados degenerados
Magnética	Si	\pm	Muy pequeña
Corto alcance ($e^{-\alpha R}$)			
Intercambio-Repulsión	aproximada	+	Domina a distancias muy cortas
Intercambio-Inducción	aproximada	-	
Intercambio-Dispersión	aproximada	-	
Transferencia de carga	No	-	Interacción donador - aceptor

2.1.1. Energías electrostática, de inducción y de dispersión en interacciones no covalentes

El Hamiltoniano de dos especies A , B está dado por

$$\hat{H} = \hat{H}^A + \hat{H}^B + \hat{H}^{A\cdots B}, \quad (2-1)$$

donde \hat{H}^A , \hat{H}^B involucran los núcleos y electrones de A y B respectivamente, mientras que $\hat{H}^{A\cdots B}$ considera la interacción entre partículas de A con partículas de B . Si la interacción entre A y B no es muy fuerte entonces $\hat{H}^{A\cdots B}$ se puede considerar como una perturbación de $\hat{H}^{(0)} = \hat{H}^A + \hat{H}^B$. De acuerdo con la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, la energía del sistema perturbado está dada por

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots \quad (2-2)$$

Las funciones y la energía de orden cero son $|\Psi_i^A \Psi_j^B\rangle$ y $E_i^A + E_j^B$, respectivamente. La corrección a la energía de primer orden es

$$E_{ij}^{(1)} = \langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{A\cdots B} | \Psi_i^A \Psi_j^B \rangle = E_{\text{ele}}, \quad (2-3)$$

donde E_{ele} es la energía electrostática que corresponde a la interacción de las dos densidades electrónicas sin perturbar.

La corrección a segundo orden de la energía es

$$E_{ij}^{(2)} = \sum_{k,l} \frac{|\langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{A \cdots B} | \Psi_k^A \Psi_l^B \rangle|^2}{E_i^A - E_k^A + E_j^B - E_l^B} = E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}}, \text{ con } k \in A, l \in B, (k,l) \neq (i,j), \quad (2-4)$$

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

$$E_{\text{ind}} = \sum_{k \in A, k \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{A \cdots B} | \Psi_k^A \Psi_j^B \rangle|^2}{E_i^A - E_k^A} + \sum_{l \in B, l \neq j} \frac{|\langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{A \cdots B} | \Psi_i^A \Psi_l^B \rangle|^2}{E_j^B - E_l^B}, \quad (2-5)$$

$$E_{\text{disp}} = \sum_{k \in A, l \in B} \frac{|\langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{A \cdots B} | \Psi_k^A \Psi_l^B \rangle|^2}{E_i^A - E_k^A + E_j^B - E_l^B}, \text{ con } k \neq i, l \neq j. \quad (2-6)$$

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

En la Figura 2-1 se muestra interacciones no covalentes de diferentes tipos.

■ Enlace de hidrógeno.

Esta interacción se puede describir como: “Un enlace de hidrógeno es un enlace entre un hidrógeno deficiente en electrones y una región de alta densidad electrónica. Frecuentemente, un enlace de hidrógeno es del tipo $X-H \cdots Y$, donde X y Y son elementos electronegativos y Y posee uno o mas pares de electrones libres”^[19]

■ Cation $\cdots \pi$.

Interacción que ocurre entre un catión y una nube electrónica π , principalmente originada por fuerzas de dispersión, transferencias de carga y fuerzas electrostáticas.^[20,21]

■ Apilamiento $\pi \cdots \pi$.

Cuando grupos orgánicos insaturados están involucrados en interacciones no covalentes se usa el término general “interacción $\pi \cdots \pi$ ” el cual se suele explicar por el componente cuadrupolo - cuadrupolo electrostático y la contribución de dispersión a la energía de interacción de los sistemas.^[22]

■ Enlaces $H \cdots H$ o enlaces dihidrógeno.

Interacción estabilizante no electrostática entre dos átomos de hidrógeno que poseen cargas similares de magnitudes pequeñas y por lo tanto no es una variante del enlace de hidrógeno.^[23–25]

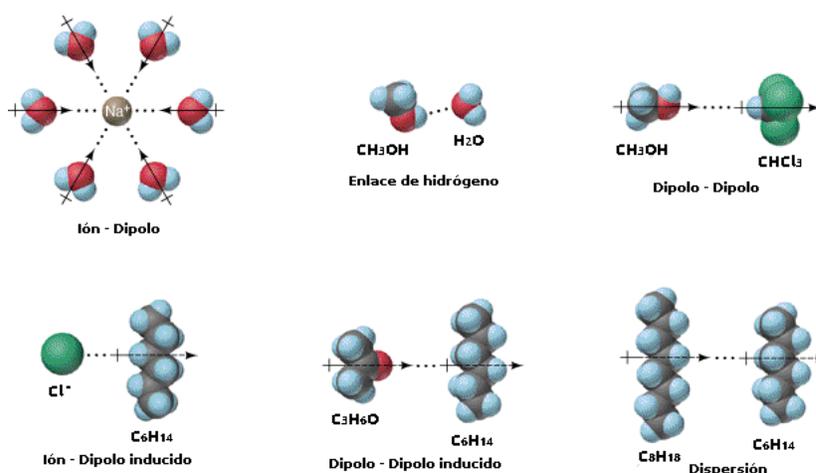


Figura 2-1: Ejemplos de interacciones no covalentes

2.2. Interacciones no covalentes en estado excitado

2.3. Excímeros y exciplejos

La formación de excímeros y exciplejos es causada por la interacción entre dos monómeros en estados electrónicos distintos.^[3] En general, cuando los dos monómeros corresponden a la misma molécula, el complejo supramolecular se denomina excímero y si se

trata de moléculas diferentes se le llama exciplejo. El proceso de formación y de emisión de fluorescencia del excímero es el siguiente:



Este esquema de reacción conduce a la formación de un excímero singlete ${}^1\text{D}^*$, pero pueden existir excímeros tripletes los cuales se forman debido a la interacción de un monómero excitado triplete con un monomero en estado basal, que corresponde a un singlete:^[26]



La estabilidad de los excímeros es atribuída a estados de resonancia de carga los cuales involucran la deslocalización de carga entre las dos moléculas.^[2]

En el caso de los dímeros de benceno en estado basal, se ha encontrado que la configuración en forma de “T” y paralelos desplazados son las configuraciones más estables; sin embargo, en los excímeros la configuración más estable es la paralela^[27] como se muestra en la Figura 2-2.

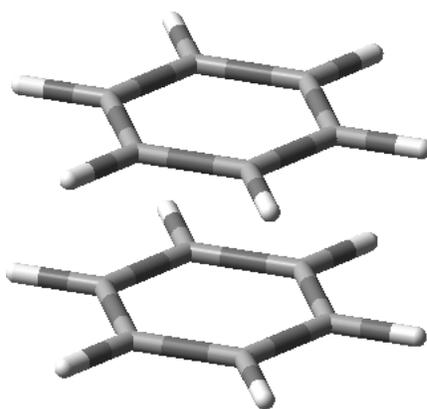


Figura 2-2: Excímero de benceno en configuración paralela.

2.4. Métodos químico cuánticos para el estudio de sistemas electrónicos en estados excitados

Para el estudio de la estructura electrónica de átomos, moléculas y cúmulos moleculares en estados excitados existen varias metodologías:

- Métodos dependientes de la densidad electrónica.

- Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT).

- Métodos basados en la función de onda.

- Interacción de configuraciones.
- Métodos multiconfiguracionales y multirreferenciales.
 - Método autoconsistente de espacio activo completo .
 - Teoría de perturbaciones a segundo orden sobre un espacio activo completo.
 - Teoría de perturbaciones multirreferencial Møller-Plesset.
 - Interacción de configuraciones multirreferencial.
- Cúmulos acoplados.
 - Ecuación de movimiento de cúmulos acoplados.
 - Respuesta lineal de cúmulos acoplados.

- Monte Carlo Cuántico.

Los métodos de estudio basados en la función de onda resultan muy demandantes computacionalmente, razón por la cual los sistemas que se pueden estudiar mediante estas aproximaciones suelen ser relativamente pequeños. Tomando en cuenta esta consideración se eligen métodos de análisis que requieran menos recursos computacionales para el estudio de estados excitados como lo es la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo.

Existen varios métodos para calcular la función respuesta lineal^[28] de primer orden la cual conduce al cálculo de energías de excitación y propiedades de moléculas en el estado excitado, como lo son:

- Ecuación de Casida.^[29]
- Ecuación de Sternheimer.^[30]
- Ecuación de Dyson.^[31]
- Propagación en tiempo real.
- Método de diferencias finitas.

Para este trabajo se usa la ecuación de Casida como método de respuesta lineal, para obtener las propiedades de los excímeros de $(C_6H_6)_2$.

2.5. Teoría del funcional de la densidad

2.5.1. Teoría del funcional de la densidad

Durante las últimas décadas la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una de las metodologías más usadas para el cálculo de propiedades de moléculas, nanopartículas y cristales.^[32–35] Esto se debe a que proporcionan resultados de una precisión adecuada con un relativo bajo costo computacional, y por ende se pueden estudiar sistemas más grandes que con los métodos de función de onda.

DFT es un procedimiento variacional alternativo a la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo cuya variable central es la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$. DFT es formalmente exacta pero se desconoce el funcional universal de Hohenberg y Kohn. Esta teoría esta basada en dos teoremas fundamentales probados por Kohn y Hohenberg y del método de Kohn-Sham desarrollado durante la década de 1960^[36].

2.5.2. Teoremas de Hohenberg - Kohn

Teorema 1. *El potencial externo V_{ext} dentro del Hamiltoniano electrónico está determinado (hasta una constante arbitraria) por la densidad electrónica del estado basal.*^[36]

Debido a que V_{ext} establece el Hamiltoniano, la función de onda de cualquier estado electrónico es determinada por la densidad electrónica en el estado basal. Este teorema establece la correspondencia uno a uno entre la función de onda y la densidad electrónica, ambas asociadas al estado basal del sistema.^[37]

Esto es importante por que uno puede en principio, determinar las funciones y los valores propios del Hamiltoniano por medio de una función de 3 variables espaciales, en lugar de una función de $4N$ variables (donde N es el número de electrones del sistema) como es la función de onda.

Teorema 2. *La densidad electrónica que minimiza la energía como funcional de la densidad electrónica corresponde a la función de onda exacta del estado basal.*

Este segundo teorema establece que si el funcional de la energía electrónica en términos de $\rho(\mathbf{r})$ fuese conocido, entonces podemos variar la densidad electrónica hasta que la energía obtenida sea mínima.

2.5.3. Método de Khon-Sham

Walter Khon y Lu Jeu Sham^[36,38] demostraron que la densidad electrónica correcta puede ser obtenida a través de la resolución de un conjunto de ecuaciones monoelectrónicas. Para ello se parte de un sistema ficticio S , de N electrones no interactuantes o fermiones sobre el cual actúa un potencial local efectivo $V_S(\mathbf{r})$:

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(\mathbf{r}_i). \quad (2-11)$$

Dado que \hat{H}_S no contiene interacciones electrón – electrón la función de onda del estado basal de S se puede representar con un determinante de Slater

$$\Theta_s = |\Psi_i \Psi_j \dots \Psi_k\rangle, \quad (2-12)$$

donde los espín-orbitales satisfacen las ecuaciones de valores propios:

$$\hat{f}^{KS} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad (2-13)$$

con el operador monoeléctrico de Kohn-Sham \hat{f}^{KS} definido en unidades atómicas como:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\mathbf{r}). \quad (2-14)$$

La conexión entre este sistema y el real está dada por la elección del potencial local efectivo V_S de manera que la densidad electrónica resultante sea exactamente igual a la densidad electrónica del estado basal del sistema real con electrones interactuantes,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}). \quad (2-15)$$

Tras considerar la expresión (2-15) se puede llegar a una expresión de la energía en términos de los orbitales de Kohn-Sham Ψ_i ,

$$E[\{\Psi_i\}] = \underbrace{-\frac{1}{m} \sum_i \int d^3\mathbf{r} \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i}_{T_s} + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{J[\rho]} + E_{xc}[\{\rho(\mathbf{r})\}], \quad (2-16)$$

donde el término $E_{XC}[\{\rho(\mathbf{r})\}]$ es el funcional de intercambio y correlación, el cual contiene las correcciones al cálculo de energía cinética y la repulsión electrónica calculadas como $T_s(\Psi_i)$ y $J[\rho]$ respectivamente. Desafortunadamente, se desconoce la forma del funcional de intercambio y correlación.

Los orbitales Ψ_i que minimizan la energía dada en la ecuación (2-16) son aquellos que satisfacen la ecuación:

$$\left[-\frac{1}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (2-17)$$

Todos los términos son conocidos excepto por el potencial de intercambio y correlación:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2-18)$$

Para resolver estas ecuaciones se lleva a cabo un cálculo de campo autoconsistente:

1. Se define un conjunto inicial de funciones $\Psi_i^{(0)}$
2. Se resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham usando la densidad electrónica de prueba construida a partir de la ecuación $\rho^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i^{(0)}(\mathbf{r})|^2$ para encontrar funciones de onda monoelectrónicas, $\Psi_i^{(1)}(\mathbf{r})$.
3. Se calcula la densidad electrónica definida por las funciones de onda monoelectrónicas determinadas en el punto anterior, $\rho_{KS}^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i^{*(1)}(\mathbf{r})\Psi_i^{(1)}(\mathbf{r})$
4. Se compara la densidad electrónica calculada $\rho_{KS}^{(1)}(\mathbf{r})$ con la densidad electrónica resuelta con las ecuaciones de Kohn - Sham $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$. Si las dos densidades son iguales, entonces esta es la densidad electrónica del estado basal y es usada para el cálculo de la energía total del sistema. Si las dos densidades son diferentes, entonces la densidad electrónica debe ser renovada y se repite el proceso a partir del paso 2.

2.6. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo

La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT por sus siglas en inglés) es computacionalmente más eficiente que los métodos de función de onda para el estudio de estados excitados. La TDDFT se basa en el teorema de Runge-Gross el cuál es un análogo del primer teorema de Hohenberg-Kohn.

2.6.1. Teorema de Runge - Gross

Teorema 1. *La densidad electrónica dependiente del tiempo $\rho(\mathbf{r}, t)$ determina el potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ hasta una función que depende del tiempo $C(t)$ y por ende la función de onda dependiente del tiempo hasta una fase dependiente del tiempo.*

$$\rho(\mathbf{r}, t) \leftrightarrow v[\rho](\mathbf{r}, t) + C(t) \leftrightarrow \Psi[\rho](\mathbf{r}, t)e^{-i\alpha(t)} \quad (2-19)$$

La demostración de este teorema supone que v_{ext} se puede expandir en una serie de Taylor alrededor del tiempo inicial t_0 .^[39]

2.6.2. Integral de acción

Otro requerimiento para establecer la TDDFT es la existencia de un principio variacional en analogía al segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Si la función de onda dependiente del tiempo $\Psi(\mathbf{r}, t)$ es solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo cuando $\Psi(\mathbf{r}, t_0) = \Psi_0(\mathbf{r})$, entonces la función de onda corresponde a un punto estacionario de la integral de acción, la cual es un funcional de la densidad electrónica.

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{r}, t) | \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (2-20)$$

Luego, se puede obtener la densidad electrónica exacta por medio de la ecuación de Euler

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} = 0 \quad (2-21)$$

cuando se imponen condiciones a la frontera adecuadas.

2.6.3. Método de Kohn-Sham dependiente del tiempo

En analogía a la derivación de las ecuaciones de Kohn-Sham independientes del tiempo, se establece un sistema de electrones no interactuantes dependiente del tiempo con un potencial externo $v_S(\mathbf{r}, t)$ tal que su densidad electrónica $\rho_S(\mathbf{r}, t)$ es igual a la densidad electrónica exacta $\rho(\mathbf{r}, t)$ del sistema interactuante real.

El sistema de electrones no interactuantes está representado por un determinante de Slater $\Psi(\mathbf{r}, t)$, y por ende, su densidad electrónica equivale a

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_S(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (2-22)$$

Estos orbitales satisfacen la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para una sola partícula

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_S(\mathbf{r}, t) \right) \Psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2-23)$$

Por otro lado, la integral de la acción para el sistema no interactuante se puede escribir como

$$A_S[\rho] = B_S[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) v_S(\mathbf{r}, t), \quad (2-24)$$

donde

$$B_S[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(r) | \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (2-25)$$

aplicando el principio de acción estacionaria

$$\frac{\delta A_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} = 0 = \frac{\delta B_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} - v_S(\mathbf{r}, t), \quad (2-26)$$

de donde el potencial puede reescribirse así

$$v_S(\mathbf{r}, t) = \left. \frac{\delta B_S[\rho]}{\delta \xi(\mathbf{r}, t)} \right|_{\xi(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)} \quad (2-27)$$

donde el lado derecho se evalúa en la densidad electrónica exacta del sistema.

Por otro lado, el funcional de acción puede escribirse como

$$A[\rho] = B_S[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - A_{xc}[\rho], \quad (2-28)$$

donde $A_{xc}[\rho]$ es la parte de intercambio-correlación del funcional de acción

$$A_{xc}[\rho] = B_S[\rho] - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - B[\rho], \quad (2-29)$$

siendo

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{\text{el-el}} | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (2-30)$$

Tras aplicar el principio del estado estacionario $\delta A_{xc}[\rho]/\delta \rho = 0$, se obtiene

$$\frac{\delta B_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} = v(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}. \quad (2-31)$$

Esta ecuación se satisface solamente con la densidad electrónica exacta, la cual permite expresá el potencial externo de una partícula del sistema electrónica no interactuante como

$$v_S(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}. \quad (2-32)$$

La sustitución de esta última expresión en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2-23) conduce a las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \right) \Psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2-33)$$

$$= \hat{F}^{KS} \Psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2-34)$$

Para poder obtener la energía de excitación y las fuerzas del oscilador correspondientes se usa el análisis de respuesta lineal de las ecuaciones dependientes del tiempo de Kohn-Sham, lo cual nos conduce a las ecuaciones de TDDFT de respuesta lineal.

2.7. Respuesta lineal. Ecuación de Casida

Muchas de las propiedades de interés en sólidos y moléculas son reacciones a perturbaciones externas, las cuales pueden ser expresadas en términos de funciones de respuesta. Tales funciones pueden ser calculadas con una variedad de métodos dentro del marco conceptual de TDDFT.

Cuando se somete una muestra a un campo externo $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ la respuesta de esta muestra a la interacción con el campo se puede medir por medio de un observable P

$$\Delta P = \Delta P_{\mathbf{F}}[\mathbf{F}], \quad (2-35)$$

donde en general la dependencia del funcional en el campo externo $\Delta P_{\mathbf{F}}[\mathbf{F}]$ es muy compleja. Sin embargo, si el campo externo es débil, la respuesta puede ser expandida en una serie de potencias con respecto a la magnitud del campo. El elemento de primer orden es la respuesta de primer orden o la respuesta lineal del observable.

En el caso de TDDFT, la función de respuesta lineal de la densidad electrónica $\chi_{\rho \leftarrow v_{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ nos da la respuesta lineal de la densidad electrónica a un cambio en el potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$

$$\delta \rho(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3 \mathbf{r}' \chi_{\rho \leftarrow v_{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta v_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2-36)$$

Si la función de respuesta de la densidad electrónica se obtiene explícitamente se puede usar para el cálculo de cualquier propiedad que se pueda derivar a partir del cambio de densidad electrónica con respecto a cualquier perturbación.

La función de respuesta lineal de Kohn-Sham es el cambio en la densidad electrónica

por la variación lineal del potencial de Khon-Sham $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$.

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3r' \chi_{n-v_{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') \delta v_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2-37)$$

donde $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ es el cambio en la densidad electrónica del sistema completo.

En teoría de perturbaciones, la matriz de densidad electrónica es la suma de la matriz no perturbada del estado basal y el cambio dependiente del tiempo a primer orden

$$P_{pq} = P_{pq}^{(0)} + P_{pq}^{(1)}, \quad (2-38)$$

donde

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{p,q}^M C_p(t) C_q^*(t) \Psi_p(\mathbf{r}) \Psi_q^*(\mathbf{r}) \quad (2-39)$$

$$= \sum_{p,q}^M P_{p,q} \Psi_p(\mathbf{r}) \Psi_q^*(\mathbf{r}). \quad (2-40)$$

Los mismo aplica para el Hamiltoniano Kohn-Sham de la ecuación (2-34)

$$F_{pq} = F_{pq}^{(0)} + F_{pq}^{(1)}, \quad (2-41)$$

la sustitución de las ecuaciones (2-38) y (2-41) en la siguiente expresión:

$$\sum_q [F_{pq} P_{qr} - P_{pq} F_{qr}] = i \frac{\partial}{\partial t} P_{pr}, \quad (2-42)$$

tras la agrupación de los términos de primer orden conduce a:

$$\sum_q \left[F_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(1)} - P_{pq}^{(1)} F_{qr}^{(0)} + F_{pq}^{(1)} P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} F_{qr}^{(1)} \right] = i \frac{\partial}{\partial t} P_{pr}^{(1)}. \quad (2-43)$$

Los cambios a primer orden en el Hamiltoniano de Kohn-Sham consisten en dos términos. El primero consiste en un solo componente de Fourier de la perturbación

$$g_{pq} = \frac{1}{2} [f_{pq} e^{-i\omega t} + f_{qp}^* e^{i\omega t}] \quad (2-44)$$

donde f_{pq} son los elementos de matriz del operador de perturbación.

Por otro lado, los cambios en la densidad electrónica traen consigo cambios en los elementos de la matriz del Hamiltoniano de Kohn-Sham.

$$\Delta F_{pq}^{(0)} = \sum_{st} \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} P_{st}^{(1)} \quad (2-45)$$

Bajo la suposición que las transiciones electrónicas ocurren debido a perturbaciones infinitesimales, la energía de excitación se obtiene tras resolver la ecuación no hermitiana de valores propios

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} \quad (2-46)$$

donde \mathbf{A} y \mathbf{B} son

$$A_{iajb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + (ia|jb) + (ia|f_{xc}|jb) \quad (2-47)$$

$$B_{iajb} = (ia|bj) + (ia|f_{xc}|jb) \quad (2-48)$$

$$(ia|f_{xc}|jb) = \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_a(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \phi_b^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}) \quad (2-49)$$

y las etiquetas i, j se refieren a orbitales ocupados mientras que a, b a orbitales virtuales.

2.8. Teoría cuántica de átomos en moléculas

La teoría cuántica de átomos en moléculas^[40] (QTAIM por sus siglas en inglés) es una teoría basada en las propiedades topológicas de la densidad electrónica, que actualmente se usa para el estudio de muchos y diversos sistemas y procesos químicos. QTAIM define a los átomos dentro de las moléculas y sus propiedades analizando la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, la cual es un campo escalar que puede ser obtenido de manera experimental o bien calculado mediante métodos teóricos.

La topología de la densidad electrónica está dominada por las fuerzas impuestas por los núcleos del sistema, las cuales hacen que $\rho(\mathbf{r})$ sea máxima en las posiciones nucleares y se vuelve cero en la lejanía de los mismos como se muestra en la Figura 2-3. Las propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ se pueden estudiar convenientemente a través de sus puntos críticos.

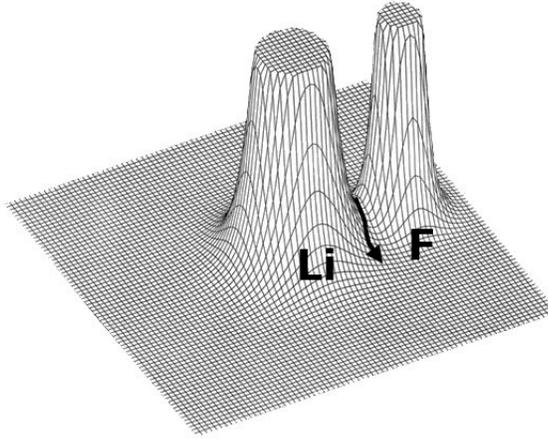


Figura 2-3: Densidad electrónica de la molécula LiF.

Un punto crítico $\mathbf{r} = \mathbf{r}_c$ en la densidad electrónica es aquel donde las primeras derivadas de la densidad electrónica son cero

$$\nabla\rho = \mathbf{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} = \mathbf{0}. \quad (2-50)$$

Se puede clasificar un punto crítico considerando la matriz Hessiana evaluada en ese punto $\mathbf{r} = \mathbf{r}_c$

$$\mathbf{A} = \left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{array} \right) \Bigg|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \quad (2-51)$$

Tras la diagonalización de \mathbf{A}

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2-52)$$

se encuentran los ejes principales y las curvaturas λ_1 , λ_2 y λ_3 a lo largo de los mismos. La traza de la matriz Hessiana se conoce como el laplaciano de la densidad electrónica $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$

La diagonalización de \mathbf{A} también permite clasificar los puntos críticos de acuerdo a su rango (ω) y firma (σ). El rango es el número de curvaturas diferentes de cero en la densidad electrónica ρ en el punto crítico y la firma es la suma algebraica de los signos de las curvaturas. De manera que hay cuatro tipos de puntos críticos con $\omega = 3$:

- (3, -3) Tres curvaturas negativas, ρ tiene un máximo local, el cual se denota como punto crítico nuclear (NCP por sus siglas en inglés).
- (3, -1) Dos curvaturas negativas y una positiva, ρ es un máximo en el plano definido por los eigenvectores con valor propio negativo pero es un mínimo en el eje perpendicular a éste. Dicho punto crítico se conoce como punto crítico de enlace (BCP por sus siglas en inglés).
- (3, +1) Dos curvaturas positivas y una negativa, ρ es un mínimo en el plano definido por los eigenvectores con valor propio positivo y un máximo en el eje perpendicular. Tal punto crítico se denomina como punto crítico de anillo (RCP por sus siglas en inglés).
- (3, +3) Tres curvaturas positivas, ρ tiene un mínimo local en \mathbf{r}_c que se conoce como punto crítico de jaula o caja (CCP por sus siglas en inglés).

El número de puntos crítico estables que puede tener una molécula o cúmulo molecular satisface

$$n_{\text{NCP}} - n_{\text{BCP}} + n_{\text{RCP}} - n_{\text{CCP}} = 1 \quad (2-53)$$

A esta relación se conoce como ecuación de Poincaré-Hopf y es válida para moléculas aisladas. Al conjunto $\{n_{NCP}, n_{BCP}, n_{RCP}, n_{CCP}\}$ se le llama conjunto característico del sistema electrónico examinado.

Las regiones Ω definidas como átomos en las moléculas son rodeadas por una superficie que cumple con la condición de cero flujo en la densidad electrónica,

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2-54)$$

La Figura 1-4 muestra una superficie de flujo nulo para un átomo de hidrógeno en el cúmulo molecular $(C_6H_6)_2$.

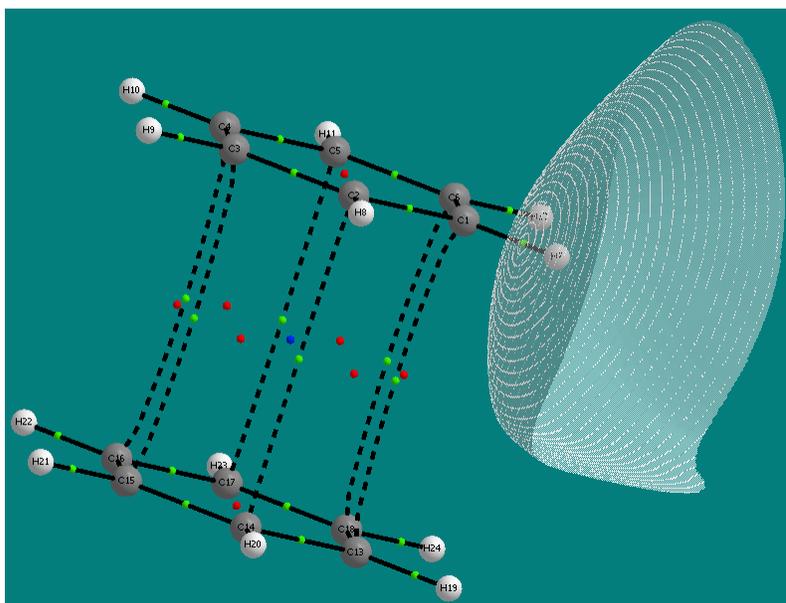


Figura 2-4: Contenedor atómico de un átomo de hidrógeno en el cúmulo molecular $(C_6H_6)_2$ delimitado con una malla blanca. Los puntos críticos de caja, anillo, enlace se denotan con color azul, rojo, verde. Los puntos críticos nucleares coinciden con la posición de los núcleos, respectivamente

Una trayectoria de enlace (BP por sus siglas en inglés) entre dos átomos es aquella en que la densidad electrónica es un máximo local con respecto a las líneas vecinas de líneas de flujo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$. La presencia de un BP así como la compartición de una superficie interatómica y un BCP es una indicación de un enlace químico para distintos tipos de

interacciones.^[10]

2.8.1. Obtención de propiedades atómicas

La partición del espacio en contenedores atómicos permite la división de propiedades moleculares en contribuciones atómicas. Cualquier propiedad electrónica que pueda ser expresada en términos de $\rho(\mathbf{r})$ equivale a la suma de las contribuciones de cada contenedor atómico. De manera más general, el valor esperado de un operador monoeléctrico está dado por la integral del operador en todos los contenedores atómicos.

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{molécula}} = \sum_i^{\text{átomos}} \left(N \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \left\{ \int d\tau' \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] \right\} \right) = \sum_i^{\text{átomos}} \left(\int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \rho_O \right) = \sum_i^{\text{átomos}} O(\Omega_i), \quad (2-55)$$

donde $d\tau'$ indica la integración sobre todas las coordenadas de espín y todas las coordenadas espaciales menos una.

El valor promedio de cualquier propiedad en un contenedor Ω es calculado de la siguiente manera

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{N}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\tau' [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi], \quad (2-56)$$

siendo \hat{O} un operador monoeléctrico.

Cuando se trata de un operador bielectrónico, el valor promedio de un átomo estará dado por:

$$\langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \hat{O}(\mathbf{r}_1, \mathbf{x}_2) \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{x}_2), \quad (2-57)$$

donde se usa la densidad de pares $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ que será tratada en la sección 2.9, siendo \hat{O} un operador hermitiano que equivale a la suma de operadores mono y bielectrónicos.

2.8.2. Obtención de la energía cinética

La energía cinética de un átomo Ω se puede calcular de formas distintas, por ejemplo a través del laplaciano de Ψ

$$K(\Omega) = -\frac{1}{4m}N \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\tau [\Psi \nabla^2 \Psi^* + \Psi^* \nabla^2 \Psi], \quad (2-58)$$

o bien por medio de $\nabla\Psi$

$$G(\Omega) = \frac{1}{2m}N \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\tau \nabla_i \Psi^* \cdot \nabla_i \Psi. \quad (2-59)$$

La condición de flujo cero garantiza que $K(\Omega) = G(\Omega)$ y así, la energía cinética de un átomo esta bien definida.

2.8.3. Energía total del sistema

Para calcular la energía total del sistema se tiene que obtener la suma de las energías de cada contenedor atómico e invocar el teorema virial atómico,

$$E(\Omega) = E_e(\Omega) = T(\Omega) + V(\Omega) = -T(\Omega) = \frac{1}{2}V(\Omega), \quad (2-60)$$

y para la energía total

$$E_{\text{total}} = \sum_{\Omega} E(\Omega). \quad (2-61)$$

2.9. Deslocalización electrónica

La densidad de pares $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ es la densidad de probabilidad de encontrar de manera simultánea a dos electrones descritos por las coordenadas espaciales y de espín \mathbf{x}_1

y \mathbf{x}_2

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \cdots \int^{N-2 \text{ posiciones}} \int \cdots \int^{N-2 \text{ espines}} d\omega_3 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2, \quad (2-62)$$

Debido a que Ψ es antisimétrica, entonces $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$ esto implica que un electrón en \mathbf{r} excluye a cualquier otro electrón con la misma coordenada de espín en este punto. A tal exclusión se le llama "agujero de Fermi". De manera semejante, existe un "agujero de Coulomb" que excluye a cualquier electrón no importando su espín, debido a la repulsión que existe entre cargas del mismo signo.

Los movimientos correlacionados impuestos debido a la antisimetría de la función de onda y la repulsión electrónica pueden ser estudiados por medio de la densidad de probabilidad condicional

$$\frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} = \rho(\mathbf{x}_2)[1 + f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)], \quad (2-63)$$

donde $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ considera la correlación electrónica y la suma de los agujeros de Fermi y Coulomb se define como:

$$h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (2-64)$$

2.9.1. Localización electrónica

La localización de la carga electrónica en una región Ω se determina a través de Ψ considerando un sistema de N electrones y el espacio dividido en dos contenedores disjuntos Ω y Ω' . La probabilidad de encontrar n electrones en la región Ω cuando los electrones restantes se encuentran en la región Ω' es

$$P_n(\Omega) = \frac{N!}{(N-n)n!} \underbrace{\int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n}_{n \text{ veces}} \underbrace{\int_{\Omega} \int_{\Omega'} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{N-n}}_{N-n \text{ veces}} |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2, \quad (2-65)$$

y se tiene que

$$\sum_{n=0}^N P_n = 1. \quad (2-66)$$

El número promedio de electrones en una región Ω esta dado por

$$\bar{N}(\Omega) = \sum_{n=0}^N n P_n(\Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}), \quad (2-67)$$

mientras que la fluctuación en el promedio de electrones para la misma región es

$$\Lambda(\bar{N}, \Omega) = \sum_{n=0}^N P_n (n - \bar{N}(\Omega))^2 = \sum_{n=0}^N n^2 P_n(\Omega) - \left[\sum_{n=0}^N n P_n(\Omega) \right]^2 = \bar{N}^2(\Omega) - \bar{N}(\Omega)^2. \quad (2-68)$$

La ecuación 2-68 puede ser expresada en términos de la densidad de pares y la densidad electrónica

$$\Lambda(\bar{N}, \Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \int \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \right)^2. \quad (2-69)$$

El número de pares promedio que se encuentra en una región Ω se calcula mediante la integración de $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ sobre una region Ω y dividiendo entre 2

$$D_2(\Omega, \Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left(\bar{N}^2(\Omega) - \bar{N}(\Omega) \right) = \frac{1}{2} \left(\bar{N}(\Omega)^2 + F(\Omega, \Omega) \right), \quad (2-70)$$

donde

$$F(\Omega, \Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2-71)$$

Si se cumple que $\Lambda(\bar{N}, \Omega) \rightarrow 0$, es decir, n electrones están localizados en Ω , entonces

$$\bar{N}(\Omega)^2 \rightarrow \bar{N}^2(\Omega), \quad (2-72)$$

y

$$D_2(\Omega, \Omega) \rightarrow \left(\frac{1}{2} \right) (\bar{N}(\Omega)^2 - \bar{N}(\Omega)) = \left(\frac{1}{2} \right) \bar{N}(\Omega) (\bar{N}(\Omega) - 1). \quad (2-73)$$

A partir de las ecuaciones (2-70) y (2-71), se tiene que una condición necesaria y suficiente para el cumplimiento de la expresión (2-73) es

$$F(\Omega, \Omega) = -\bar{N}(\Omega). \quad (2-74)$$

Así, se establece una completa certidumbre en la existencia de $\bar{N}(\Omega)$ localizados en Ω de manera que el índice de localización dentro de la región Ω es

$$\lambda(\Omega) = |F(\Omega, \Omega)| \quad (2-75)$$

2.9.2. Deslocalización electrónica

Cuando se realiza un procedimiento similar a la obtención del índice de localización electrónica pero en dos regiones distintas Ω y Ω' se llega a el índice de deslocalización

$$\delta(\Omega, \Omega') \equiv |F(\Omega, \Omega')| + |F(\Omega', \Omega)|. \quad (2-76)$$

La deslocalización de los electrones de Ω en otra región Ω' esta determinada por la suma de los agujeros de Fermi y Coulomb del electrón en Ω deslocalizados en Ω' es decir, $F(\Omega, \Omega')$ está definida como

$$F(\Omega, \Omega') = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2-77)$$

El índice $\delta(\Omega, \Omega')$ es una medida de como se deslocalizan electrones de una región Ω en otra región Ω' y viceversa, por ende constituye una medida de la covalencia de la interacción entre Ω y Ω'

Capítulo 3

Objetivos

- Estudiar la topología de la densidad electrónica en complejos bimoleculares de benceno tanto en estado basal como en estados excitados bajo el formalismo de TDDFT.
- Analizar distintas propiedades de los átomos en las moléculas como energías e índices de deslocalización para determinar los factores que determinan la unión de dos moléculas de benceno en el excímero correspondiente.

Capítulo 4

Metodología

Para este estudio se usó la teoría de funcional de la densidad electrónica dependiente del tiempo y la teoría cuántica de átomos en moléculas. Todos los cálculos fueron realizados con el programa Gaussian 09 D.01^[41] y el programa AIMstudio version 16.10.31^[42]

- Se realizaron cálculos de punto simple del dímero de benceno en una configuración paralela, se usó la base orbital tipo Pople^[43,44], 6-311++G(2d,2p) que es una base de valencia triple zeta con funciones de polarización y difusas con el funcional híbrido B3LYP^[13].
- Una vez que se tuvieron los cálculos de punto simple se calcularon la energía y las densidades electrónicas de los primeros estados excitados singuletes y tripletes de interés con TDDFT.
- Se llevó a cabo el estudio de la topología de la densidad electrónica del estado basal y de los primeros estados excitados singuletes y tripletes.
- Se analizaron las poblaciones electrónicas y las energías tanto de estado basal como del primer estado excitado singulete y triplete así como los cambios en estas cantidades como consecuencia de la excitación electrónica.
- Se analizaron los índices de localización y deslocalización electrónica tanto del es-

tado basal como del primer estado excitado singulete y triplete así como los cambios en estas cantidades que resultan de la excitación electrónica.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Excímeros

La primera etapa de este estudio consistió en la formación del dímero a partir de la geometría del monómero de benceno utilizada por Amicangelo.^[9] en la cual el valor del enlace C–C es de 1.399 Å, y la distancia de enlace C–H es de 1.087 Å, y el ángulo entre los carbonos del anillo es de 120°. El grupo puntual del sistema es D_{6h} y se obtuvieron curvas de energía potencial en función de la distancia de separación de los centros de las moléculas de benceno, como se muestra en la Figura 5-1. Se tomó la configuración paralela como la más estable para el análisis de acuerdo al estudio de Jara y colaboradores^[27].

Los cambios en la distancia entre los bencenos van desde 2.5 Å hasta 7 Å con cambios de $\Delta R = 0.1$ Å (cuando R está entre 2.5 Å y 3.5 Å) y de $\Delta R = 0.5$ Å (cuando R está entre 3.5 Å y 7.0 Å).

Primeramente, se consideró la determinación de la distancia de separación de equilibrio de los monómeros en el excímero de benceno, que de acuerdo a previos estudios, dicha distancia equivale a 3.1 Å.^[9]

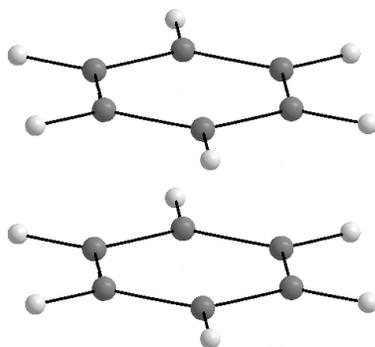


Figura 5-1: Configuración paralela del dímero de benceno considerada en el estudio.

5.2. TDDFT

Las energías electrónicas de los excímeros de benceno singuletes y tripletes se determinaron con TDDFT. Como se muestra en la figura 5-2 se parte del sistema en estado basal A el cual se excita para llegar al primer singulete $^1A^*$ y al primer estado triplete 3A . El excímero de benceno decae al estado basal mediante fluorescencia, fosforescencia o procesos no radiativos.

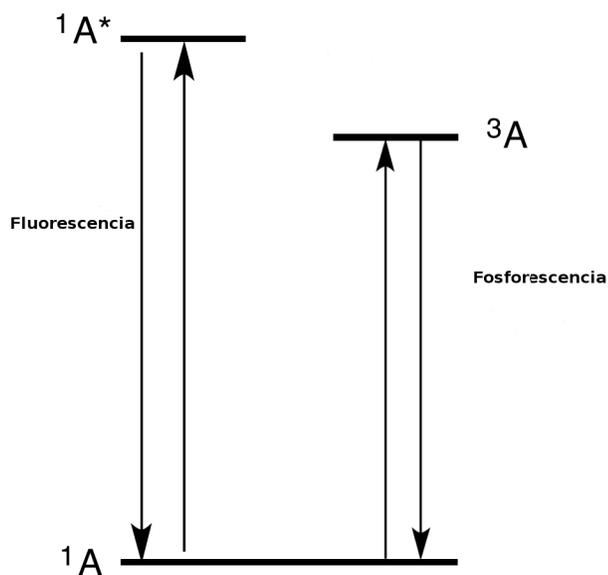


Figura 5-2: Diagrama de Jablonski.

La curva de energía potencial para el primer estado excitado del dímero de benceno se muestra en la Figura 5-3 la cual va de 6.3 eV a 5.4 eV y tiene una asíntota horizontal

a partir de 5.0 Å. El cero de energía en la curva corresponde a dos moléculas de benceno en el estado basal separadas por una distancia infinita.

Este gráfico muestra tres zonas: la repulsiva que va desde de 2.5 Å hasta 3.1 Å, la de interacción que empieza en 3.1 Å y termina en ≈ 4.9 Å. A partir de ese punto empieza la tercera zona que se puede considerar que ya no existe interacción alguna. Se destaca que la partición energética de QTAIM recupera adecuadamente la energía electrónica del excímero de benceno.

Así, la energía de formación del excímero de benceno se mide desde el punto mas bajo del pozo en la curva, es decir a 3.1 Å hasta el límite asintótico dando como resultado un valor de 0.47 eV. El cuál esta de acuerdo con el valor experimental de ≈ 0.40 eV.^[45] El mínimo del excímero en 3.1 Å se atribuye a la deslocalización electrónica entre la moléculas y la deslocalización electrónica entre los enlaces de los átomos en cada una de ellas.

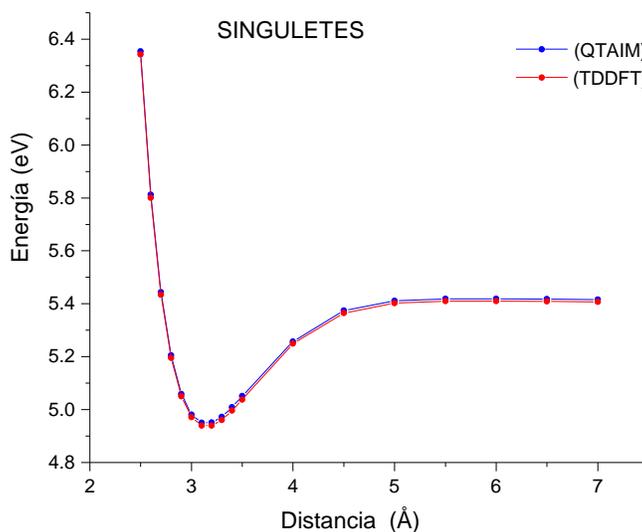


Figura 5-3: Curva de energía potencial del primer estado singulete del dímero de benceno obtenidas con QTAIM y TDDFT.

La Figura 5-4 representa las curvas del estado basal y del primer estado singulete calculados con TDDFT. El estado basal no presenta un mínimo en la curva de energía

potencial debido a que el funcional B3LYP no describe adecuadamente la energía de dispersión.

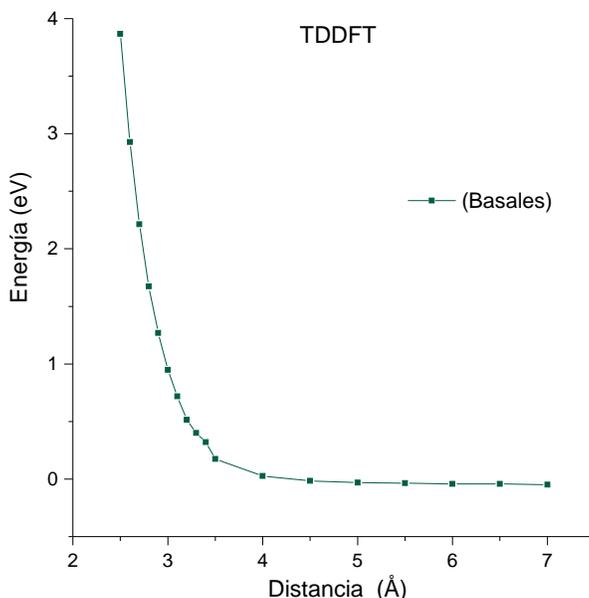


Figura 5-4: Curva de energía potencial del estado basal del dímico de benceno.

Para los tripletes, la Figura 5-5 muestra que la energía de excitación es menor que aquella para el estado singulete debido a la regla de Hund. Sin embargo, sí existe una interacción entre los bencenos que se sucede como en el caso del singulete en un rango de distancia que va de 3.0 Å a 4.5 Å. Después de los 4.5 Å la interacción disminuye y partir de los 5.0 Å la energía se vuelve constante donde se puede considerar que ya no existe interacción alguna. La energía de formación del excímero triplete de benceno es de 0.0526 eV. En la distancia de 4.5 Å hay una discrepancia importante en el valor de la energía TDDFT y la energía QTAIM que se debe a un problema numérico en la integración de los contenedores atómicos.

Para un análisis energético es más que suficiente usar los resultados TDDFT, mientras que si se quieren estudiar la topología de los campos escales de la densidad electrónica, se pueden usar los resultados QTAIM que conllevan un paso más en la metodología y por lo tanto un poco más de tiempo de cálculo y análisis.

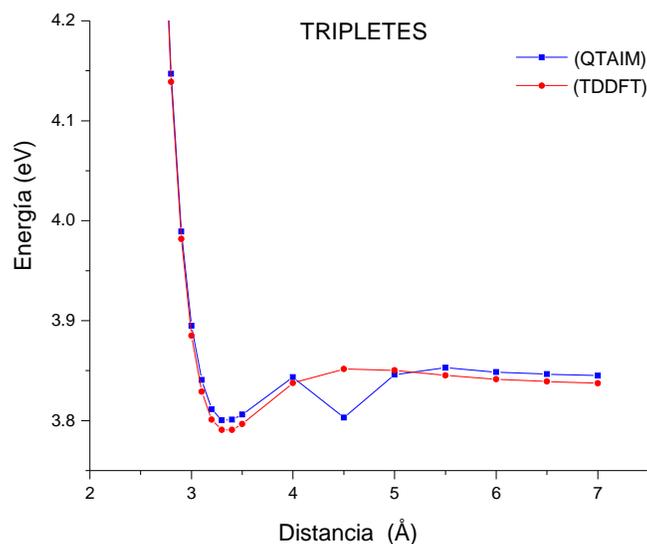


Figura 5-5: Curva de energía potencial del primer estado triplete del dímero de benceno obtenidas con QTAIM y TDDFT

En las Figuras 5-6 y 5-7 se muestran las isosuperficies 0.005 a.u. de la diferencia de las densidades electrónicas entre el monómero de benceno en estado basal y el dímero de benceno en su primer estado singulete y el primer estado triplete, respectivamente. En la figura 5-6 se ve el cambio en la densidad electrónica en los planos σ_h al formarse el excímero; una disminución por arriba y por abajo del anillo de los bencenos del excímero en el primer estado singulete. Sin embargo, también se presenta una acumulación de densidad electrónica entre los monómeros que evidencia una interacción entre ellos.

Este comportamiento se ve reflejado en una disminución en los valores de la traza del cuadrupolo, en el estado excitado. Sin embargo esta disminución no es suficiente para evitar una repulsión cuadrupolo-cuadrupolo entre los monómeros

En lo que respecta al excímero triplete, existe un cambio más notorio en el plano σ_h donde la distribución de carga entre los monómeros no está en todo el anillo sino que se está concentrada entre los átomos de carbono de los monómeros. El comportamiento es parecido al del singulete, dado que la fotoexcitación no cambia el cuadrupolo de una molécula de C_6H_6 . Los contornos de las Figuras (5-6) y (5-7) no explica por que el excímero

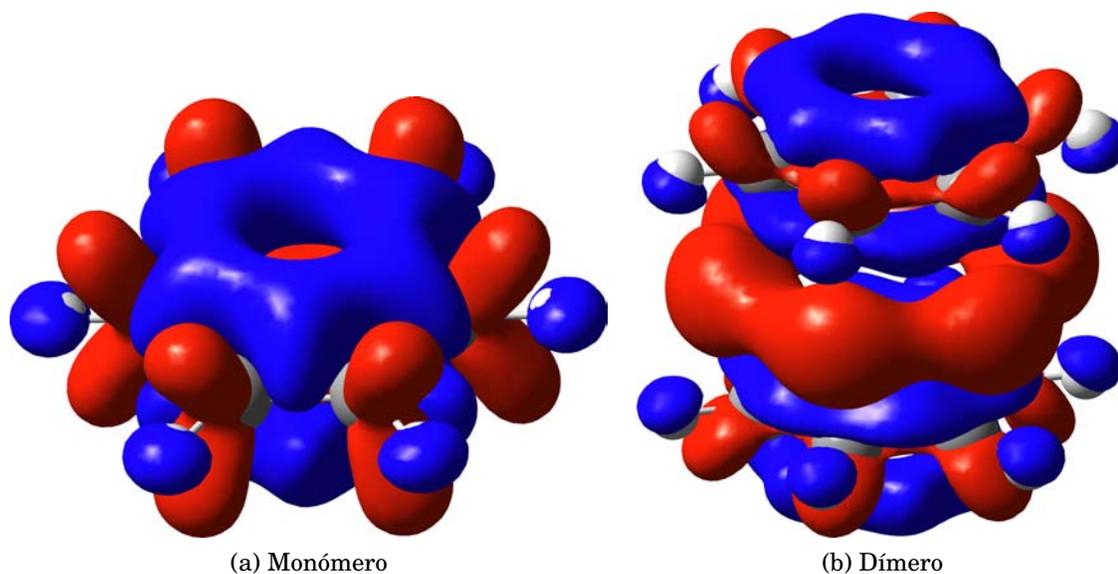


Figura 5-6: Isosuperficies de la diferencia de densidad electrónica del monómero y del dímero de benceno en su estado basal y el primer estado excitado singlete. Los colores rojo y azul corresponden a una acumulación y deficiencia de la densidad electrónica como consecuencia de la fotoexcitación. El valor absoluto de los isovalores es de 0.005.

singlete tiene una energía de formación substancialmente mayor que el triplete

5.3. QTAIM

Dentro del análisis de las propiedades integradas de los átomos en el dímero de benceno en su estado basal y los primeros estados excitados singlete y triplete, se examinaron los cambios en la población electrónica y en los índices de localización y deslocalización, como consecuencia de la excitación.

En la Figura 5-8 se muestran los cambios en las poblaciones electrónicas en el primer estado excitado singlete y triplete contrastando con el estado basal. Al darse el proceso de excitación existe una disminución en la población electrónica del hidrógeno, la cual es cedida al carbono. La tabla 5-1 muestra la población que pierde el hidrógeno y la que gana el carbono al realizar la transición al estado excitado.

En la figura 5-9 se muestran los cambios en el índice de localización el cual es el

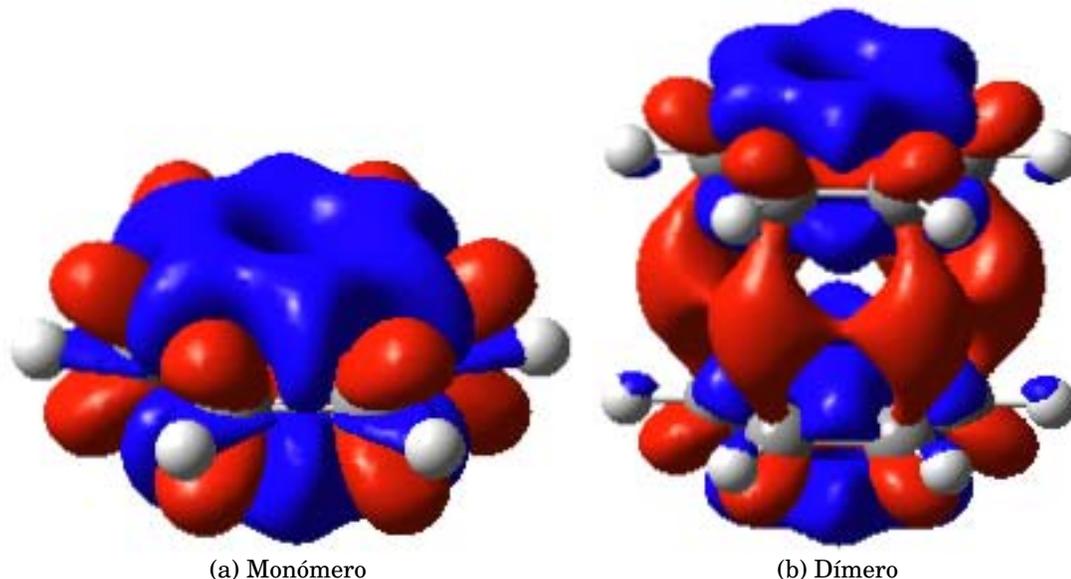


Figura 5-7: Isosuperficies de la diferencia de densidad electrónica del monómero y del dímero de benceno en su estado basal y el primer estado excitado triplete. Los colores rojo y azul corresponden a una acumulación y deficiencia de la densidad electrónica como consecuencia de la fotoexcitación. El valor absoluto de los isovalores es de 0.005.

Tabla 5-1: Diferencias en las poblaciones atómicas en el primer estado singulete y triplete de $(C_6H_6)_2$

	carbono	hidrógeno
Singuletes	0.0056	-0.0055
Tripletes	0.0023	-0.0022

promedio del número de electrones que se encuentran localizados en el átomo correspondiente. En esta imagen se observa que tras el proceso de fotoexcitación, aumenta el número de electrones localizados en el carbono.

La tabla 5-2 indica que la transición al primer estado excitado singulete hace que el átomo de hidrógeno disminuya su índice de localización, denotado al ser un valor negativo, es decir los átomos de hidrógeno donan población electrónica promedio de electrones mientras que el carbono localiza un promedio de 0.0997 electrones. En el triplete el átomo de hidrógeno localiza 0.0014 electrones mientras que el átomo localiza 0.1691 electrones lo cual hace que una menor población electrónica esté disponible para las

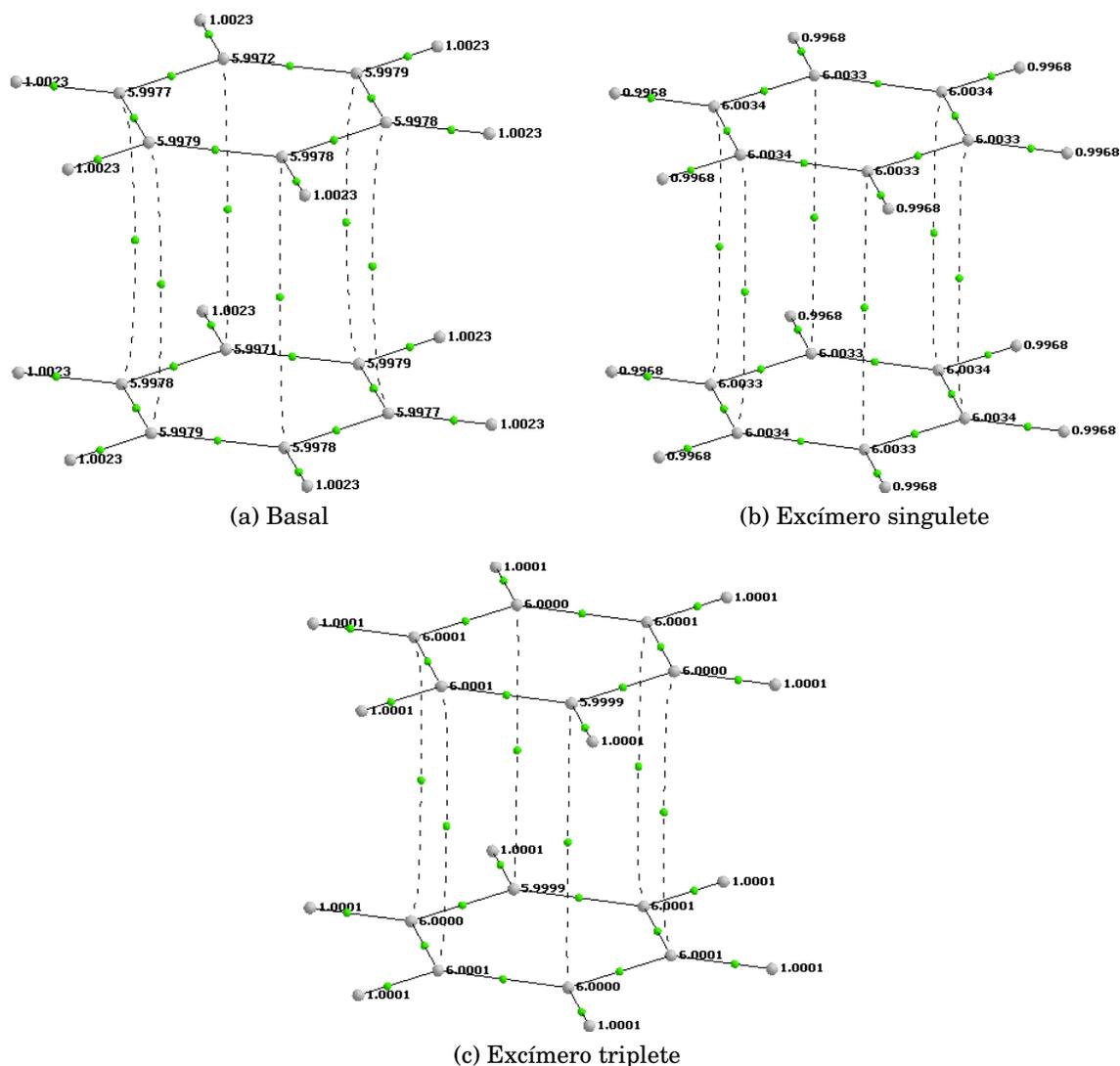


Figura 5-8: Valores de la población electrónica para el dímero de benceno en el estado basal y los excímeros singlete y triplete a 3.1 Å

interacciones intra e intermoleculares.

Tabla 5-2: Diferencias en el índice de localización electrónica del primer estado singlete y triplete de $(C_6H_6)_2$.

	Carbono	Hidrógeno
Singletes	0.0997	-0.0080
Tripletes	0.1691	0.0014

En la tabla 5-3 se muestran los datos de la densidad electrónica en el punto crítico

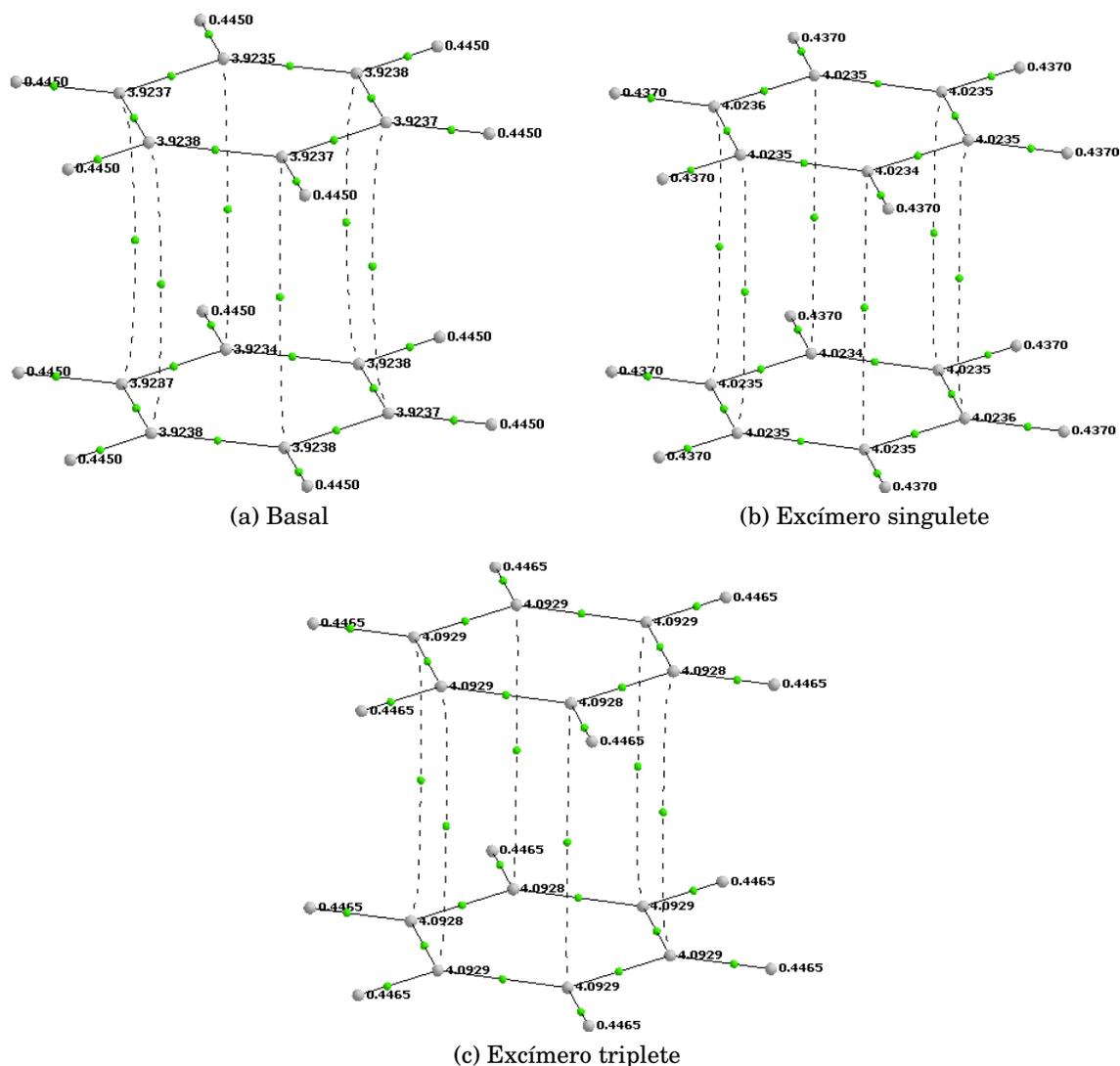


Figura 5-9: Valores del índice de localización electrónica para el dímero de benceno en el estado basal y los excímeros singlete y triplete a 3.1 Å.

de enlace entre los anillos de benceno del dímero basal y los excímeros denotando una acumulación de densidad electrónica entre los anillos al formarse los excímeros. Al formarse el singlete se acumula 0.000909 más densidad electrónica lo cual estabiliza la formación de este excímero. Al formarse el triplete se acumula 0.000632 más en el punto crítico.

Al existir un anillo formado por cuatro carbonos, dos de cada uno de los monómeros enlazados en el excímero se forma un punto crítico de anillo el cual presenta también un

Tabla 5-3: Densidad electrónica en los puntos críticos de enlace intermoleculares entre las moléculas de C_6H_6 dentro del excímero de benceno.

	BCP entre bencenos
Dímero Basal	0.0089
Singulete	0.0098
Triplete	0.0095

cambio en la densidad electrónica al darse el proceso de excitación para la formación del excímero. En este caso solo en el singulete hay una acumulación de 0.00919 mientras que en el triplete es de 0.00857 lo cual hace del triplete un dímero menos estable que el singulete. Sin embargo los cambios en los puntos críticos de enlace intermoleculares mostrados en la tabla (5-3) y los cambios en los puntos críticos de anillo intermoleculares mostrados en la tabla (5-4) son muy pequeños y poco concluyentes.

Tabla 5-4: Densidad electrónica en los puntos críticos de anillo entre las moléculas de dímero de benceno en estado basal y el primer estado excitado singulete y triplete.

	RCP entre bencenos
Dímero Basal	0.008918
Singulete	0.00919
Triplete	0.00857

Por lo que se revisó también los cambios en los índices de deslocalización entre los átomos enlazados y no enlazados del dímero de benceno, y dado que los carbonos e hidrógenos son equivalentes en los monómeros del dímero que se observa en las tablas 5-5 y 5-6.

Tabla 5-5: Deslocalización electrónica total entre los átomos de carbono e hidrógeno de los dos monómeros en el excímero de benceno singulete.

Átomos	Deslocalización de enlace (D_{enlace})	Localización	Deslocalización (D)	$D - D_{\text{enlace}}$
C	10.88669	24.14095	11.87924	0.99255
H	2.92584	2.62191	3.35870	0.43285

Para el excímero singulete se observa que la deslocalización intermolecular (D) es

mayor que la deslocalización intramolecular para ambos átomos con una diferencia de 0.99255 para el carbono y de 0.43285 para el hidrógeno a favor de la deslocalización intermolecular.

Tabla 5-6: Deslocalización electrónica total entre los átomos de carbono e hidrógeno de los dos monómeros en el excímero de benceno triplete.

Átomos	Deslocalización de enlace (D_{enlace})	Localización	Deslocalización (D)	$D - D_{\text{enlace}}$
C	10.56507	24.55729	11.44284	0.87776
H	2.1147	2.67874	3.32201	0.41053

En el excímero triplete se observa que la deslocalización intermolecular (D) es mayor que la deslocalización intramolecular para ambos átomos con una diferencia de 0.87776 para el carbono y de 0.41053 para el hidrógeno a favor de la deslocalización intermolecular. Dado que estos resultados son por átomos se recurrió a hacer un análisis más detallado por pares de átomos.

En la tabla 5-7 están los resultados del análisis del índice de deslocalización electrónica por pares de átomos; para lo cual se toma como A y B a los dos monómeros dentro del dímero, respectivamente. Se puede notar que la deslocalización electrónica total disminuye al pasar al primer estado excitado pasando de 31.57 a 30.47 en el singulete y a 29.53 en el triplete. Para A y B los resultados son iguales debido a que ambos monómeros contribuyen de la misma forma a la deslocalización electrónica. Sin embargo, la contribución de los átomos enlazados es mayor que la no enlazada y que ambos disminuyen al formarse el excímero en cuestión.

Es de destacar que al analizar la deslocalización electrónica intermolecular entre A y B (AB), se esperaría que la deslocalización enlazante fuera la que contribuye mayoritariamente a la deslocalización total entre A y B, pero los resultados muestran lo contrario, es decir, la deslocalización electrónica entre A y B no enlazante es casi el doble de la enlazante. Este resultado es importante por que una parte de la población electrónica de un átomo en A se deslocaliza en toda la molécula B, cuando lo que se esperaría es que

esta población electrónica sólo se deslocalice en el contra átomo en el monómero B.

Tabla 5-7: Índices de deslocalización electrónica entre los monómeros de benceno del dimero de benceno en su estado basal, así como en los primeros estados excitados singlete y triplete. donde A y B son los monómeros, AB es la deslocalización por pares de átomos entre los monómeros y T es la deslocalización total.

Basal				
Enlazados	A:14.012882	B:14.012930	AB:0.185293	T:28.211106
No enlazados	A:1.537840	B:1.537845	AB:0.289403	T:3.365088
Total	A:15.550723	B:15.550776	AB:0.474696	T:31.576194
Singlete				
Enlazados	A:13.638084	B:13.638083	AB:0.348902	T:27.625070
No enlazados	A:1.150817	B:1.150817	AB:0.551232	T:2.852866
Total	A:14.788901	B:14.788900	AB:0.900134	T:30.477936
Triplete				
Enlazados	A:13.329636	B:13.329634	AB:0.293841	T:26.953111
No enlazados	A:1.096306	B:1.096306	AB:0.386229	T:2.578841
Total	A:14.425942	B:14.425940	AB:0.680070	T:29.531952

Capítulo 6

Conclusiones

- Como se pudo observar en los resultados la metodología de esta tesis, usando DFT, TD-DFT y QTAIM permiten obtener información importante en el estudio de la formación de excímeros.
- La QTAIM nos ayuda no solo a estudiar la energética de la formación del excímero sino a obtener más información acerca de cómo se están deslocalizando los electrones.
- También nos da un poco de información acerca de la estabilidad de los excímero en términos de acumulación o desacumulación de densidad electrónica entre las dos moléculas involucradas en la formación de los excímeros.
- Se observo que la contribución mas importante a la formación de los excímeros de benceno esta dada por la deslocalicaión electrónica intermolecular entre los átomos no enlazados de los monómeros involucrados.

Bibliografía

- [1] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, and J. C. Sturm. Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices. *Applied Physics Letters*, 72(5): 519–521, 1998. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.120807>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/72/5/10.1063/1.120807>.
- [2] J. B. Birks. Excimers and exciplexes. *Nature*, 214(5094):1187–1190, jun 1967.
- [3] J B Birks. Excimers. *Reports on Progress in Physics*, 38(8):903, 1975.
- [4] Piotr Kujawa, B. Bangar Raju, and Francoise M. Winnik. Interactions in water of alkyl and perfluoroalkyl surfactants with fluorocarbon- and hydrocarbon-modified poly(n-isopropylacrylamides). *Langmuir*, 21(22):10046–10053, 2005. doi: 10.1021/la051079u. URL <http://dx.doi.org/10.1021/la051079u>.
- [5] J. Eisinoer. The excited states of nucleic acids. *Photochemistry and Photobiology*, 7 (6):597–612, 1968. ISSN 1751-1097. doi: 10.1111/j.1751-1097.1968.tb08042.x. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.1968.tb08042.x>.
- [6] Teresa M. Figueira-Duarte and Klaus Müllen. Pyrene-based materials for organic electronics. *Chemical Reviews*, 111(11):7260–7314, 2011. doi: 10.1021/cr100428a. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr100428a>.
- [7] M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, J. A. G. Williams, and J. Kalinowski. Highly efficient near-infrared organic excimer electrophosphorescent diodes. *Applied Physics*

- Letters*, 90(2):023506, 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2430926>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/90/2/10.1063/1.2430926>.
- [8] M. A. Slifkin. Charge transfer and excimer formation. *Nature*, 200(4908):766–767, Nov 1963. doi: 10.1038/200766b0. URL <http://dx.doi.org/10.1038/200766b0>.
- [9] Jay C. Amicangelo. Theoretical study of the benzene excimer using time-dependent density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(40):9174–9182, 2005. doi: 10.1021/jp053445o. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp053445o>.
- [10] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. International Ser. of Monogr. on Chem. Clarendon Press, 1994. ISBN 9780198558651. URL <https://books.google.com.na/books?id=tyVpQgAACAAJ>.
- [11] Eric Iván 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. ISSN 1096-987X.
- [12] Luis Gutiérrez-Arzaluz, Tomás Rocha-Rinza, and Fernando Cortés-Guzmán. Stilbene photoisomerization driving force as revealed by the topology of the electron density and QTAIM properties. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1053:214 – 219, 2015. ISSN 2210-271X. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.10.024>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X14004721>. Special Issue: Understanding structure and reactivity from topology and beyond.
- [13] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/98/7/10.1063/1.464913>.

- [14] M.A. Fox and J.K. Whitesell. *Organic Chemistry*. Jones and Bartlett Publishers, 2004. ISBN 9780763721978. URL https://books.google.co.uk/books?id=xx_uIP5Lg08C.
- [15] Stephen William Lovesey and Ewald Balcar. A guide to electronic multipoles in photon scattering and absorption. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(2):021008, 2013. doi: 10.7566/JPSJ.82.021008. URL <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.021008>.
- [16] Cristobal Viedma and Pedro Cintas. Homochirality beyond grinding: deracemizing chiral crystals by temperature gradient under boiling. *Chemical Communications*, 47:12786–12788, 2011. doi: 10.1039/C1CC14857E. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C1CC14857E>.
- [17] Yoshio Kuramoto, Hiroaki Kusunose, and Annamária Kiss. Multipole orders and fluctuations in strongly correlated electron systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(7):072001, 2009. doi: 10.1143/JPSJ.78.072001. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.78.072001>.
- [18] A. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. The Theory of Intermolecular Forces. OUP Oxford, 2013. ISBN 9780199672394. URL <https://books.google.com.mx/books?id=y0He5Lpj71MC>.
- [19] Pavel Hobza and Zdeněk Havlas. Blue-shifting hydrogen bonds. *Chemical Reviews*, 100(11):4253–4264, 2000. doi: 10.1021/cr990050q. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr990050q>.
- [20] M. Michael Gromiha, C Santhosh, and Shandar Ahmad. Structural analysis of cation– π interactions in dna binding proteins. *International Journal of Biological Macromolecules*, 34(3):203 – 211, 2004. ISSN 0141-8130. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2004.04.003>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813004000212>.

- [21] Jay C. Amicangelo and P. B Armentrout. Absolute binding energies of alkali-metal cation complexes with benzene determined by threshold collision-induced dissociation experiments and ab initio theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(48): 11420–11432, 2000. doi: 10.1021/jp002652f. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp002652f>.
- [22] Stefan Grimme. Do special noncovalent $\pi - \pi$ stacking interactions really exist? *Angewandte Chemie International Edition*, 47(18):3430–3434, 2008. ISSN 1521-3773. doi: 10.1002/anie.200705157. URL <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200705157>.
- [23] Chérif F. Matta, Jesús Hernández-Trujillo, Ting-Hua Tang, and Richard F. W. Bader. Hydrogen–hydrogen bonding: A stabilizing interaction in molecules and crystals. *Chemistry – A European Journal*, 9(9):1940–1951, 2003. ISSN 1521-3765.
- [24] Katherine N Robertson, Osvald Knop, and T Stanley Cameron. C-h...h-c interactions in organoammonium tetraphenylborates: another look at dihydrogen bonds. *Canadian Journal of Chemistry*, 81(6):727–743, 2003.
- [25] Chérif F. Matta, Norberto Castillo, and Russell J. Boyd*. Extended weak bonding interactions in dna: π -stacking (base-base), base-backbone, and backbone-backbone interactions†. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(1):563–578, 2006.
- [26] J.B. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Studies in the History of American Education Series. Wiley-Interscience, 1970. ISBN 9780471074205. URL <https://books.google.com.mx/books?id=wJSGQgAACAAJ>.
- [27] 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*, 1053:220 – 228, 2015. ISSN 2210-271X. Special Issue: Understanding structure and reactivity from topology and beyond.

- [28] Miguel A.L. Marques, Neepa T. Maitra, Fernando M.S. Nogueira, E.K.U. Gross, and Angel Rubio, editors. *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, volume 837 of *Lecture Notes in Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. ISBN 978-3-642-23517-7.
- [29] Mark E. Casida. Time-dependent density functional response theory of molecular systems: Theory, computational methods, and functionals. In J.M. Seminario, editor, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, volume 4 of *Theoretical and Computational Chemistry*, pages 391 – 439. Elsevier, 1996. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1380-7323\(96\)80093-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1380-7323(96)80093-8). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1380732396800938>.
- [30] Xavier Andrade, Silvana Botti, Miguel A. L. Marques, and Angel Rubio. Time-dependent density functional theory scheme for efficient calculations of dynamic (hyper)polarizabilities. *The Journal of Chemical Physics*, 126(18):184106, 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2733666>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/126/18/10.1063/1.2733666>.
- [31] P. Schuck. A dyson equation for the linear response function. *Physics Letters A*, 38(4):251 – 252, 1972. ISSN 0375-9601. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(72\)90066-7](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(72)90066-7). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960172900667>.
- [32] F. Mark Chadwick, Nicholas H. Rees, Andrew S. Weller, Tobias Krämer, Marcella Iannuzzi, and Stuart A. Macgregor. A rhodium–pentane sigma-alkane complex: Characterization in the solid state by experimental and computational techniques. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(11):3677–3681, 2016. ISSN 1521-3773. doi: 10.1002/anie.201511269. URL <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201511269>.
- [33] Sandeep Ghosh, Roberto Gaspari, Giovanni Bertoni, Maria Chiara Spadaro, Mir-

- ko Prato, Stuart Turner, Andrea Cavalli, Liberato Manna, and Rosaria Brescia. Pyramid-shaped wurtzite cdse nanocrystals with inverted polarity. *ACS Nano*, 9(8):8537–8546, 2015. doi: 10.1021/acsnano.5b03636. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b03636>.
- [34] Jingyun Ye and J. Karl Johnson. Design of lewis pairfunctionalized metal organic frameworks for co2 hydrogenation. *ACS Catalysis*, 5(5):2921–2928, 2015. doi: 10.1021/acscatal.5b00396. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b00396>.
- [35] Al-Moatasem El-Sayed, Matthew B. Watkins, Tibor Grasser, Valery V. Afanasév, and Alexander L. Shluger. Hydrogeninduced rupture of strained sio bonds in amorphous silicon dioxide. *Physical Review Letters*, 114:115503, Mar 2015. doi: 10.1103/PhysRevLett.114.115503. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.114.115503>.
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [37] A. Dreuw and M. Head-Gordon. Single-reference *ab initio* methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chem. Rev.*, 105(11):4009–4037, Nov 2005. ISSN 0009-2665. doi: 10.1021/Cr0505627.
- [38] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133–A1138, 1965. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [39] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, 1984. doi: 10.1103/PhysRevLett.52.997. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- [40] Werner Kutzelnigg. Atoms in molecules. a quantum theory. *Angewandte Chemie*,

104(10):1423–1423, 1992. ISSN 1521-3757. doi: 10.1002/ange.19921041040. URL <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19921041040>.

- [41] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision D.01, 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [42] Todd A. Keith. Aimall (version 15.09.27), 2015. AIMAll (Version 15.09.27), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015 (aim.tkgristmill.com).
- [43] David Feller. The role of databases in support of computational chemistry calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 17(13):1571–1586, 1996.
- [44] Karen L. Schuchardt, Brett T. Didier, Todd Elsethagen, Lisong Sun, Vidhya Gurumoorthi, Jared Chase, Jun Li, and Theresa L. Windus. Basis set exchange: A community database for computational sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 47(3):1045–1052, 2007.
- [45] Maciej Kołaski, C. R. Arunkumar, and Kwang S. Kim. Aromatic excimers: Ab initio and td-dft study. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(1):847–856, 2013.

doi: 10.1021/ct300350m. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ct300350m>. PMID:
26589075.

Apéndice A

Tablas de energías

Tabla A-1: Energías del dímero de benceno en estado basal obtenidas con QTAIM y TDDFT

Distancia (Å)	E QTAIM (eV)	E TD-DFT (eV)
2.5	-464.50619800	-464.50654364
2.6	-464.54077400	-464.54112005
2.7	-464.56705300	-464.56734082
2.8	-464.58686100	-464.58717302
2.9	-464.60172000	-464.60212893
3.0	-464.61351400	-464.61338499
3.1	-464.62197800	-464.62182495
3.2	-464.62946200	-464.62814870
3.3	-464.63362200	-464.63287281
3.4	-464.63661500	-464.63639226
3.5	-464.64191800	-464.63902389
4.0	-464.64740200	-464.64500764
4.5	-464.64888900	-464.64662878
5.0	-464.64952300	-464.64730280
5.5	-464.64966800	-464.64767601
6.0	-464.64986700	-464.64789161
6.5	-464.64993900	-464.64801444
7.0	-464.65017200	-464.64809211

Tabla A-2: Energías de excitación del primer estado singlete del dímero de benceno obtenidas con QTAIM y TDDFT

Distancia (Å)	E QTAIM (eV)	E TD-DFT (eV)
2.5	6.354215648	6.341814596
2.6	5.811810812	5.800286784
2.7	5.443150765	5.434484478
2.8	5.204996592	5.195702266
2.9	5.058871374	5.050061139
3.0	4.980420908	4.970888754
3.1	4.950134620	4.939077811
3.2	4.950950962	4.939350741
3.3	4.972502390	4.960934280
3.4	5.008503073	4.995860384
3.5	5.050626320	5.037841587
4.0	5.256698252	5.248847490
4.5	5.374197077	5.364933772
5.0	5.410986890	5.402465367
5.5	5.418742139	5.409862242
6.0	5.418333968	5.409784418
6.5	5.417272723	5.408542217
7.0	5.415966576	5.407114163

Tabla A-3: Energías de la excitación al primer estado triplete del dímero de benceno obtenidas con QTAIM y TD-DFT

Distancia (Å)	E QTAIM (eV)	E TD-DFT (eV)
2.5	5.24948723	5.23829709
2.6	4.74406269	4.73434522
2.7	4.38699470	4.37920543
2.8	4.14712621	4.13876224
2.9	3.98919124	3.98171981
3.0	3.89493095	3.88488314
3.1	3.84061700	3.82897705
3.2	3.81125590	3.80089869
3.3	3.80050739	3.79075047
3.4	3.80091556	3.79061959
3.5	3.80608573	3.79660283
4.0	3.84358304	3.83748877
4.5	3.80287478	3.85163816
5.0	3.84597764	3.85021582
5.5	3.85291655	3.84529382
6.0	3.84864436	3.84146055
6.5	3.84657629	3.83906159
7.0	3.84491640	3.83738755