



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ANÁLISIS DE PROPIEDADES TOPOLÓGICAS DE LA DENSIDAD  
ELECTRÓNICA DEL CROMÓFORO SINTÉTICO HBMPI DE LA  
PROTEÍNA DSRED**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**HUGO SALAZAR LOZAS**



**CIUDAD DE MÉXICO**

**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 está 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: Luis Emilio Orgaz Baque**  
**SECRETARIO:**       **Profesor: Tomás Rocha Rinza**  
**1er. SUPLENTE:**     **Profesor: Kira Padilla Martínez**  
**2° SUPLENTE:**       **Profesor: Jorge Martín del Campo Ramírez**

---

**DR. TOMÁS ROCHA RINZA**

**ASESOR DE TESIS**

---

**HUGO SALAZAR LOZAS**

**SUSTENTANTE**

Este trabajo se realizó en el Departamento de Físicoquímica en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

## AGRADECIMIENTOS

- ❖ A la DGTIC por proporcionar recursos de supercómputo mediante el proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-250

## Índice general

1. Introducción	1 -
1.1 Sensores biológicos	1 -
1.2 Proteínas fluorescentes	2 -
1.3 Proteína fluorescente roja	2 -
2. Motivación y objetivos	5 -
3. Marco teórico	7 -
3.1 Generalidades	7 -
3.1.1 Ecuación de Schrödinger	7 -
3.2 Métodos de estructura electrónica	10 -
3.2.1 Aproximación de Hartree-Fock	11 -
3.2.2 Teoría del funcional de densidad	17 -
3.2.3 Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo	28 -
3.2.4. Teoría cuántica de átomos en moléculas	37 -
4. Detalles computacionales	47 -
5. Resultados y discusión	48 -
5.1 Energías de excitación	48 -
5.2 Análisis de poblaciones electrónicas	50 -
5.3 Cargas atómicas	52 -
5.4 Índices de localización electrónica	54 -
5.5 Índices de deslocalización electrónica	55 -
5.6 Uniformidad en índices de deslocalización electrónica	57 -
5.7 Índices de aromaticidad	58 -
6. Conclusiones	59 -
7. Bibliografía	60 -

# 1. Introducción

## 1.1 Sensores biológicos

La fluorescencia ha sido utilizada en la biología para la visualización de células en diferentes niveles, desde moléculas hasta organismos completos<sup>1</sup>. En la última década el uso de proteínas fluorescentes (PF), ha abierto la posibilidad de tener imágenes de células y organismos en su ambiente natural (Figura 1)<sup>2</sup>.

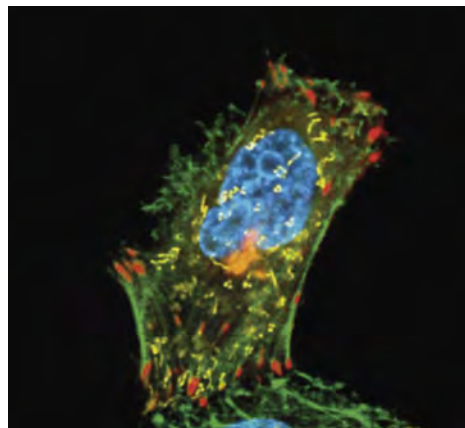


Figura 1. Célula HeLa en su ambiente nativo etiquetada con proteínas fluorescentes de diferentes colores.

Una de las aplicaciones de estas PFs, es el estudio de procesos de señalización en neuronas y otras células por medio de biosensores<sup>3</sup>. Estos se encuentran conformados por dos partes. La primera es un elemento de reconocimiento y enlace molecular, el cual interactúa con un objetivo. La segunda es un componente de transducción y señalización, que convierte la interacción entre el objetivo y el primer elemento, en una señal detectable como la fluorescencia<sup>3</sup>.

Existen varios tipos de biosensores basados en PFs<sup>3</sup>. Recientemente, se ha desarrollado un biosensor para visualizar la endocitosis y exocitosis basado en una proteína fluorescente roja (PFR)<sup>4</sup>.

## 1.2 Proteínas fluorescentes

Las proteínas fluorescentes son aquellas que, al ser irradiadas con luz de una cierta longitud de onda, pueden emitir luz con una longitud de onda diferente, debido a una molécula (cromóforo) dentro de la proteína<sup>5</sup>. La proteína fluorescente verde (PFV) es la más conocida, y de la cual se han realizado diferentes estudios en fluorescencia y bioluminiscencia<sup>6</sup>. Esta fue aislada por primera vez de la medusa *Aequorea victoria* por Osamu Shimomura<sup>7</sup>. Esta inusual proteína obtiene sus propiedades de absorbancia y fluorescencia gracias al cromóforo que se encuentra dentro de ella, el cual es generado por la ciclación y oxidación de las cadenas laterales dentro de la propia proteína<sup>8</sup>.

La PFV es soluble en agua y muy estable<sup>6</sup>. Además, tiene una fluorescencia muy brillante, lo cual la hace una herramienta clave en la biología celular y biotecnología<sup>9</sup>. En los esfuerzos por aumentar la gama de colores disponibles en las PFs, se han desarrollado métodos de mutagénesis *in vitro*, lo cual lleva a diferentes coloraciones<sup>10</sup>. Otro de los métodos más recientes para obtener diferentes tipos de PFs, consiste en aislar el gen de alguna especie bioluminiscente, para sintetizar así la proteína fluorescente. Tales organismos se encuentran principalmente en los arrecifes de coral, y proporcionan fuentes de PFs con diversas coloraciones y luminosidades<sup>11</sup>.

## 1.3 Proteína fluorescente roja

Otro ejemplo importante de proteína fluorescente es la proteína fluorescente roja (PFR) (Figura 2). Esta fue aislada del coral *Discosoma sp.*, con el gen drFP593, y tiene una emisión en los 593 nm<sup>12</sup>.

Esta proteína es conocida comercialmente como DsRed, y es homóloga a la PFV, pero se encuentra en forma monomérica, dimérica y tetramérica<sup>13</sup>. Existen diferentes tipos de proteínas DsRed, pero la mayoría de PFVs y PFRs comparten el mismo núcleo 4-hidroxibencilidenoimidazolinona en el cromóforo asociado<sup>14</sup>.

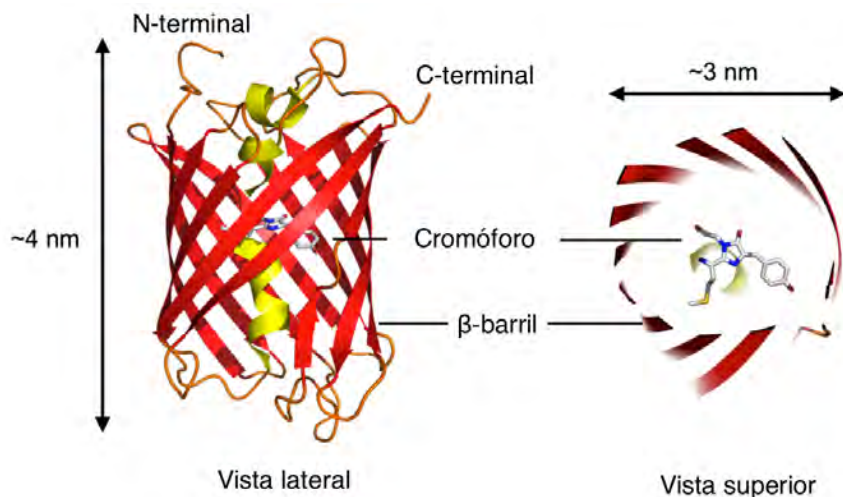


Figura 2. Esquema de la estructura terciaria de la proteína DsRed. En el centro de la estructura se muestra al cromóforo HBMPI<sup>3</sup>.

Algunos cromóforos se sintetizan fuera de la proteína para realizar estudios espectrocópicos, ya que las propiedades espectrales de emisión y absorción son determinadas por el cromóforo que se encuentra en el núcleo de la proteína. Uno de estos cromóforos es el HBMPI, el cual es responsable de las propiedades fotoactivas de la PFR y es nombrado así por la contracción de su nomenclatura 4-hidroxi-bencildeno-1-metil-2-propenil-imidazolinona. Este compuesto tiene un máximo de absorbancia en 401 nm<sup>15</sup> para su forma neutra, y 460 nm<sup>15</sup> para su base conjugada en solución, así como un máximo de absorbancia en fase gas para el sistema aniónico de 521 nm<sup>16</sup>.

En vista de que la pieza fundamental en la fluorescencia<sup>17</sup> en las proteínas, es el cromóforo insertado en su núcleo, se han realizado estudios para conocer su estructura electrónica<sup>18,14</sup>. Se ha determinado que algunas moléculas de este tipo son consideradas como sistemas donador-aceptor<sup>19</sup>, también conocidos como



push-pull (Figura 3), las cuales cuentan con un sistema central  $\pi$  deslocalizado, en un extremo un aceptor, y en el otro un donador electrónico.

Teniendo así, un sistema en el cual suceden procesos de transferencia de carga intramolecular, desde el donador hacia el aceptor<sup>20</sup>.

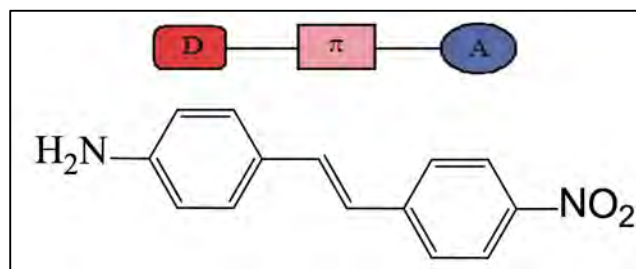


Figura 3. Esquema del sistema donador-aceptor push-pull<sup>62</sup>.

Los sistemas push-pull confieren propiedades importantes al cromóforo, debido a que existe una relación entre la transferencia de carga intramolecular y la absorción en una molécula<sup>21</sup>. Tras la modificación del donador y/o aceptor en el sistema push-pull, podemos tener una gama de moléculas con diferentes máximos de absorción<sup>22</sup>. Existen distintas técnicas para el análisis de los procesos de fluorescencia y excitación electrónica, para los cromóforos y sus procesos de transferencia de carga intramolecular.

## 2. Motivación y objetivos

En vista de la utilidad de las PFR en diferentes ámbitos, se propuso el estudio del cromóforo sintético HBMPI asociado a la proteína fluorescente roja. En particular, el estudio se centró en la importancia del sistema *push-pull* en estos cromóforos. Existen reportes acerca de la relevancia de estos sistemas de transferencia de carga en el cromóforo de la proteína amarilla fotoactiva<sup>23</sup>. Para tal efecto se estudiaron diferentes isómeros de posición del anión *p*-coumarato<sup>23</sup>. Recientemente<sup>24</sup>, se sintetizó el isómero *-meta* de HBDI. Esta molécula muestra propiedades espectroscópicas diferentes al isómero natural *-para*. Por otro lado, la conservación o pérdida de aromaticidad puede guiar procesos tanto en estado basal como en el primer estado excitado singulete<sup>25,26</sup>. Por ello, analizamos esta propiedad en los isómeros de posición *-orto*, *-meta* y *-para* del HBMPI, en sus formas neutra y aniónica (Figura 4). Así, podemos relacionar dichas transferencias de carga y aromaticidad con las energías de excitación.

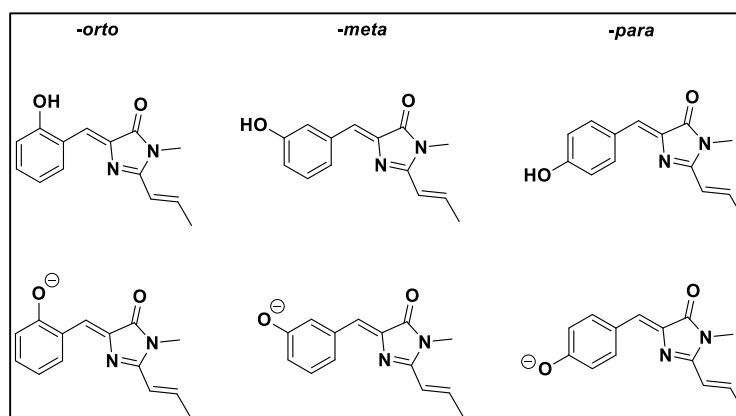


Figura 4. Isómeros posicionales (*-orto*, *-meta* y *-para*) de HBMPI en su forma neutra y aniónica considerados en esta tesis.

Más específicamente, los objetivos del presente trabajo son:

- ❖ Identificar el comportamiento de la transferencia de carga intramolecular, al comparar las diferencias de propiedades topológicas de la densidad electrónica entre el estado basal y el primer estado excitado singulete de los

diferentes isómeros *-orto*, *-meta* y *-para* de HBMPI, tanto en su forma aniónica como neutra.

- ❖ Analizar la relación entre distintos índices de aromaticidad en el anillo bencénico y la energía de excitación con respecto a los espectros UV/vis de estos sistemas.

## 3. Marco teórico

### 3.1 Generalidades

En esta sección se consideran brevemente los conceptos fundamentales de los métodos químico cuánticos utilizados en este trabajo. Se comenzará con una descripción del método de Hartree-Fock, para dar paso a la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Después, discutiremos la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT, por sus siglas en inglés) para el estudio de estados electrónicos excitados. Por último, se dará una introducción a la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés), para describir las propiedades topológicas de la densidad electrónica y de los átomos en las moléculas como: carga, índices de deslocalización y localización electrónica, así como distintos índices de aromaticidad, basados en dichos indicadores.

#### 3.1.1 Ecuación de Schrödinger

La Química cuántica es una rama de la Química, en la cual los sistemas y procesos de interés químico son descritos sobre la base de la mecánica cuántica. De manera general, los estados asequibles de cualquier sistema electrónico están dados por las soluciones de la ecuación de Schrödinger<sup>27</sup> dependiente del tiempo.

Cuando la energía potencial no depende explícitamente del tiempo, el problema se reduce a resolver la ecuación independiente del tiempo de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_M) = E_i\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_M), \quad (1)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano para un sistema molecular de  $M$  núcleos y  $N$  electrones,  $E_i$  es la energía del sistema y  $\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_M)$  es la función

de onda del sistema que depende de las coordenadas espaciales y de espín de las partículas del sistema. La función de onda es una eigenfunción de  $\hat{H}$  y la energía es el eigenvalor asociado a está, por lo que existe una correspondencia entre el operador Hamiltoniano y las energías que puede tener un sistema.

El operador Hamiltoniano de un sistema molecular en ausencia de campos, se escribe en unidades atómicas como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}, \quad (2)$$

donde la primera suma es la energía cinética de los núcleos, la segunda es la energía potencial de repulsión núcleo-núcleo, la tercera es la energía cinética de los electrones, la cuarta es la energía potencial de repulsión electrón-electrón, y por último está la energía potencial de atracción electrón-núcleo. El Hamiltoniano de la ecuación (2) representa a un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones, donde  $A$  y  $B$  son las etiquetas para los núcleos, mientras que  $i$  y  $j$  denotan los electrones. Además,  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$  indican las coordenadas nucleares y electrónicas respectivamente,  $M_A$  y  $Z_A$  designan la masa y la carga del núcleo  $A$ .

Un primer paso para resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema molecular, es plantear que como los núcleos son mucho más masivos que los electrones, aquellos se mueven más lento, por lo que una buena aproximación es fijar a los núcleos, los cuales proporcionan un campo externo donde los electrones llevan a cabo su movimiento. Esta aproximación en la ecuación (2), provoca que el término de energía cinética del núcleo se omita, y el término de repulsión núcleo-núcleo sea una constante.

La expresión resultante es el operador Hamiltoniano electrónico, donde se describe el movimiento de  $N$  electrones en el campo de  $M$  puntos de carga positiva,

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (3)$$

Así, la ecuación de Schrödinger electrónica se escribe como

$$\hat{H}_e \psi = \varepsilon_e \psi. \quad (4)$$

La solución a esta ecuación es la respectiva función de onda electrónica

$$\psi = \psi(\{\mathbf{x}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})_e \psi = \varepsilon_e \psi, \quad (5)$$

la cual depende explícitamente de las coordenadas espaciales y de espín de los electrones y paraméricamente de las posiciones de los núcleos. Es decir, para disposiciones diferentes de los núcleos,  $\psi$  es una función distinta de las coordenadas electrónicas.

Con lo anterior se determina la energía total como

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (6)$$

Esta es la expresión de la energía total para los núcleos fijos, que además incluye la constante de repulsión nuclear. Las ecuaciones (3) y (4) constituyen el llamado problema electrónico<sup>28</sup>.

Para tomar en cuenta el movimiento nuclear, se remplazan las coordenadas electrónicas por valores promedio obtenidos de la función de onda electrónica. Esto genera un operador Hamiltoniano nuclear para el movimiento de los núcleos en un campo promedio de electrones,

$$\hat{H}_n = - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla^2 \mathbf{R}_I}{2M_I} + \varepsilon(\{\mathbf{R}_I\}). \quad (7)$$

Es decir, la energía total  $\varepsilon(\{\mathbf{R}_I\})$  dada por la ecuación (6) proporciona un potencial para el movimiento nuclear. La interpretación sobre la función de onda se encuentra en debate, pero una de las más aceptadas es la propuesta por Born<sup>29</sup>. En ella, el cuadrado de la función de onda indica la probabilidad de encontrar a las partículas en el elemento de volumen diferencial  $d\boldsymbol{\tau}$ , centrado en las coordenadas  $\boldsymbol{\tau}$

$$P(\boldsymbol{\tau})d\boldsymbol{\tau} = |\Psi(\boldsymbol{\tau})|^2 d\boldsymbol{\tau}. \quad (8)$$

Para que esta interpretación sea aplicable, se requiere que la función de onda se encuentre normalizada  $\int |\Psi(\boldsymbol{\tau})|^2 d\boldsymbol{\tau} = 1$ .

### 3.2 Métodos de estructura electrónica

Para algunos casos especiales la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo puede resolverse analíticamente, por ejemplo, la partícula en una caja, el oscilador armónico y el átomo de hidrógeno. Pero en general, el término de interacción electrón-electrón imposibilita cualquier solución analítica para sistemas de dos o más electrones, por lo cual se recurre a las siguientes metodologías para la resolución del problema electrónico.

- ❖ Métodos basados en funciones de onda  $\Psi = \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})$ 
  - Métodos ab initio
 

Estos métodos se basan en la construcción de funciones de onda aproximadas. Los métodos de Hartree-Fock<sup>30</sup> y Møller-Plesset<sup>31</sup> están dentro de esta categoría.
  - Montecarlo Cuántico

Este método se basa en una solución aleatoria de la ecuación de Schrödinger. Algunas variantes de este método son el método de Montecarlo variacional<sup>32</sup> y de difusión<sup>33</sup>.

❖ Métodos basados en la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$

La teoría del funcional de la densidad considera a la densidad electrónica en lugar de la función de onda, como el campo escalar que describe el estado del sistema. Existen una variedad de funcionales de intercambio y correlación aplicables a distintos sistemas y procesos de interés químico.<sup>34</sup>

❖ Métodos basados en la función de Green  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ <sup>35</sup>

Los métodos de la teoría de perturbación de muchos cuerpos, son usados ampliamente en el estudio de sistemas en física del estado sólido.

❖ Métodos basados en la matriz de densidad  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t = 0)$

La teoría del funcional de la matriz de densidad se encuentra en exploración<sup>36,37</sup>.

### 3.2.1 Aproximación de Hartree-Fock

El término de repulsión electrónica desaparece en un sistema de electrones no interactuantes, con lo que se obtiene un Hamiltoniano  $\hat{H}$  que equivale a la suma de los operadores monoeléctricos  $\hat{h}(\mathbf{r}_i)$

$$\hat{H}^{NI} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2} + v_{ext} \quad (9)$$



Como el Hamiltoniano de la expresión (9) es separable, sus funciones propias son productos de funciones monoeléctricas llamadas orbitales, las cuales se describen a continuación. Un orbital espacial  $\psi_i(\mathbf{r})$  es una función del vector de posición  $\mathbf{r}$ , y describe la distribución espacial de un electrón, tal que  $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$  es la probabilidad de encontrar el electrón descrito por esta función en un pequeño elemento del volumen  $d\mathbf{r}$  que rodea al punto  $\mathbf{r}$ . Para la descripción completa del electrón, es necesario especificar su coordenada de espín por medio de dos funciones ortonormales,  $\alpha(\omega)$  y  $\beta(\omega)$ , que indican las dos proyecciones en el eje z del momento angular de espín, es decir, +1/2 y -1/2.

De este modo, la función de onda que describe las coordenadas espaciales y de espín, es un espín orbital

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ 0 \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} . \quad (10)$$

Para cada electrón del operador en la ecuación (9), se tiene un espín orbital  $\chi_j(\mathbf{x}_i)$ , que es una función propia del Hamiltoniano monoeléctrico

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j \chi_j(\mathbf{x}_i) . \quad (11)$$

Así, la eigenfunción del operador Hamiltoniano no interactuante  $\hat{H}^{NI}$ , es el producto de todos los espín orbitales que satisfacen la expresión (11), y el correspondiente eigenvalor es la suma de todos los eigenvalores obtenidos de  $\hat{h}(\mathbf{r}_i)$ ,

$$\Psi^{PH}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N) , \quad (12)$$

$$E^{PH} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \cdots + \varepsilon_k . \quad (13)$$

La función  $\Psi^{PH}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ , en la expresión (12), es un producto de Hartree<sup>28</sup>, el cual es una función no correlacionada, porque la probabilidad de encontrar al electrón 1 en un elemento de volumen  $d\mathbf{x}_1$  centrado en  $\mathbf{x}_1$  y al electrón 2 en  $d\mathbf{x}_2$  centrado en  $\mathbf{x}_2$  es el producto de las probabilidades individuales,

$$|\chi_1(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_2(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \dots |\chi_N(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N. \quad (14)$$

Por otro lado, un producto de Hartree no satisface el principio de antisimetría<sup>28</sup>, el cual postula que una función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas, tanto espaciales como de espín de dos electrones cualesquiera

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (15)$$

La antisimetrización y la subsecuente normalización del producto de Hartree de la ecuación (12) conduce a

$$\Psi^{DS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (16)$$

El determinante anterior es llamado el determinante de Slater<sup>38</sup> ( $\Psi^{DS}$ ), y puede utilizarse como una aproximación a la función de onda del estado basal del sistema de interés porque es la función de onda más simple que satisface el principio de antisimetría de Pauli.

Para determinar la aproximación a la función de onda del estado basal como un determinante de Slater, se utiliza el teorema variacional<sup>38</sup>. Este teorema establece que el valor esperado de la energía para una función de onda que satisfaga las condiciones a la frontera apropiadas,

$$E[\Phi_{DS}] = \frac{\langle \Phi_{DS} | \hat{H} | \Phi_{DS} \rangle}{\langle \Phi_{DS} | \Phi_{DS} \rangle}, \quad (17)$$

donde

$$\langle \Phi_{DS} | \hat{H} | \Phi_{DS} \rangle = \int \Phi_{DS}^* \hat{H} \Phi_{DS} d\mathbf{x}, \quad (18)$$

es una cota superior a la energía exacta del estado basal  $E_0$ ,

$$E[\Phi_{DS}] \geq E_0. \quad (19)$$

El teorema variacional constituye la base de la determinación de la función de onda de Hartree-Fock, mediante la minimización del valor esperado del Hamiltoniano electrónico de un determinante de Slater. La restricción de ortonormalización que deben cumplir los espín orbitales que se encuentran dentro de la función de onda es

$$\int \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}. \quad (20)$$

El valor esperado del operador Hamiltoniano de un determinante de Slater resulta en la energía de Hartree-Fock ( $E[\Psi^{HF}]$ ) y está determinado por

$$E[\Psi^{HF}] = \langle \Phi_{DS} | \hat{H} | \Phi_{DS} \rangle = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle, \quad (21)$$

donde

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right\} \chi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1, \quad (22)$$

es la integral que define la contribución de la energía cinética y la atracción electrón-núcleo y

$$\langle ij|ij\rangle = \iint |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\chi_j(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (23)$$

$$\langle ij|ji\rangle = \iint \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (24)$$

Las ecuaciones (23) y (24) son llamadas integrales de Coulomb y de intercambio, respectivamente, las cuales representan la interacción entre dos electrones.

$E[\Psi^{HF}]$  es un funcional de los espín orbitales  $E[\{\chi_i\}]$ . La libertad variacional de esta expresión es la elección de los orbitales, los cuales deben satisfacer la minimización de la energía. Esto conduce a las ecuaciones de Hartree-Fock

$$\hat{F}\chi_i = \varepsilon_i \chi_i, \quad (25)$$

donde  $\varepsilon_i$  son los eigenvalores del operador de Fock  $\hat{F}$ , que se define de la siguiente manera

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + V_{HF}(\mathbf{x}_i), \quad (26)$$

donde el primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo es la atracción núcleo-electrón, y el último término es el potencial de Hartree-Fock el cual es la repulsión experimentada por el  $i$ -ésimo electrón debido al campo promedio de los  $N - 1$  electrones restantes.

$$V_{HF}(\mathbf{x}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1)). \quad (27)$$

Dentro de la ecuación (27) definimos los siguientes operadores

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) = \int |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_2, \quad (28)$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2. \quad (29)$$

$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1)$  se define como el operador de Coulomb y representa el potencial que actúa sobre un electrón en la posición  $\mathbf{x}_1$ , debido a la distribución de carga promedio de otro electrón en el espín orbital  $\chi_j$ . El operador de intercambio no tiene un análogo clásico y la aparición del término de intercambio está determinada por la antisimetría del determinante de Slater.

La energía total se calcula añadiendo la energía de repulsión núcleo-núcleo a la energía electrónica

$$E_{total} = E_{HF} + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (30)$$

En el límite de una base orbital completa, la energía de correlación se define como

$$E_{corr}^{HF} = E_{total} - E_{HF}. \quad (31)$$

Como la ecuación de Hartree-Fock es una ecuación no lineal, usualmente se resuelve por medio del método del campo autoconsistente (SCF), el cual tiene los siguientes pasos:

- I. Establecer la información del sistema molecular calculado (coordenadas y cargas nucleares, así como el número de electrones) y orbitales moleculares iniciales  $\chi_i^0$ .

- II. Calcular el operador de Fock y la energía (26), usando los orbitales del paso anterior.
- III. Resolver la ecuación de Hartree-Fock con el operador de Fock calculado.
- IV. Comparar los orbitales moleculares determinados en el paso III, con aquellos resultantes del paso I. Los orbitales moleculares se toman como las eigenfunciones, si las diferencias entre esos orbitales y los orbitales de referencia correspondientes son menores que un valor umbral dado. Si los orbitales tienen diferencias mayores que el umbral, vuelve al paso II con los orbitales moleculares como los orbitales de referencia. Asimismo, se requiere que la energía entre un paso y el anterior sea menor a un límite preestablecido.

### 3.2.2 Teoría del funcional de densidad

La interpretación probabilística de la ecuación (8) de la función de onda nos determina la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Esta se define como la integral múltiple sobre todas las coordenadas de espín y sobre las coordenadas espaciales menos una, multiplicada por el número de electrones  $N$

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (32)$$

$\rho(\mathbf{r})$  determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los  $N$  electrones dentro del elemento de volumen  $d\mathbf{r}$ , con espín arbitrario, sin importar la posición ni el espín de los  $N - 1$  electrones restantes. El campo escalar  $\rho(\mathbf{r})$  exhibe un máximo en los núcleos debido a la fuerza de atracción ejercida por su carga positiva sobre los electrones.

#### 3.2.2.1 Los teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Pierre Hohenberg y Walter Kohn<sup>39</sup> formularon dos teoremas, que forman la base de la teoría del funcional de la densidad.

El primer teorema establece que el potencial externo está determinado hasta una constante aditiva arbitraria por la densidad electrónica del estado basal. Esto nos indica, que el operador Hamiltoniano de un sistema electrónico está definido por la densidad electrónica en el estado fundamental.

Para demostrar el primer teorema de Hohenberg-Kohn consideramos dos potenciales externos que difieran por más de una constante, es decir

$$v_{ext} \neq v'_{ext} + c. \quad (33)$$

Estos potenciales dan lugar a dos Hamiltonianos distintos  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$  cuyos estados fundamentales son distintos  $\Psi$  y  $\Psi'$ . Asimismo, la suposición de que  $v_{ext}$  y  $v'_{ext}$  estén asociados a la misma densidad electrónica del estado basal conduce a una contradicción como se muestra a continuación. El método variacional implica que:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (34)$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (35)$$

siendo  $E_0$  y  $E'_0$  las energías en el estado basal para  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$ , respectivamente.

Ahora, se realizará algo similar, pero con la función de onda  $\Psi$  y el operador  $\hat{H}'$

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (36)$$

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (37)$$

sumando las desigualdades (36) y (37) obtenemos  $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ . Lo anterior, implica que dos potenciales externos que difieran por más de una constante no pueden dar lugar a la misma densidad electrónica del estado basal. En otras palabras, la densidad del estado basal especifica hasta una constante arbitraria el potencial externo  $v_{ext}$ . De manera esquemática

$$\rho_0 \rightarrow \{N, Z_A, \mathbf{R}_A\} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0 . \quad (38)$$

Lo anterior indica que la energía es un funcional de la densidad electrónica del estado basal, es decir,

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{v_{ext}}[\rho_0] . \quad (39)$$

Además, podemos separar la ecuación (39) en los términos que dependen del sistema de estudio, es decir de  $v_{ext}$ , del resto

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) v_{ext} d\mathbf{r} . \quad (40)$$

Los primeros dos términos del lado derecho de la ecuación (40) son funcionales universales porque solo dependen del número de electrones y no del sistema específico que esté considerando. Al juntar las partes independientes del sistema en una nueva cantidad llamada el funcional de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}[\rho_0]$  tenemos

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) v_{ext} d\mathbf{r} . \quad (41)$$

El funcional

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle , \quad (42)$$



contiene un componente de la energía cinética y otro de la interacción electrón-electrón, los cuales desafortunadamente son desconocidos. El funcional  $E_{ee}[\rho]$  puede descomponerse como

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho], \quad (43)$$

donde  $J[\rho]$  es la parte clásica de interacción Coulombica y  $E_{ncl}[\rho]$  es la contribución no clásica de la interacción electrón-electrón que contiene todas las correcciones a los efectos de autointeracción, así como de intercambio y correlación.

Para concluir la discusión del primer teorema de Hohenberg y Kohn destacamos que la densidad del estado basal determina el operador Hamiltoniano, el cual caracteriza a todos los estados del sistema, ya sea basal o excitados. Por lo que todas las propiedades de todos los estados están determinadas por la densidad del estado basal.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn, establece que el funcional  $E[\tilde{\rho}]$ , es decir, el funcional de la energía del estado basal da como resultado la energía mínima si y solo si  $\tilde{\rho} = \rho_0$ , es decir, la densidad exacta del estado basal,

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}], \quad (44)$$

donde,  $\tilde{\rho}$  es una densidad de prueba (la cual satisface las condiciones a la frontera necesarias:  $\tilde{\rho} \geq 0$ ,  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ , y está asociada con un potencial externo  $\tilde{V}_{ext}$ ) y la energía obtenida representa una cota superior de la energía del estado basal  $E_0$ . Recordamos que cualquier densidad de prueba  $\tilde{\rho}$  define un Hamiltoniano  $\tilde{H}$  y este a su vez a una función de onda  $\tilde{\Psi}$ . Esta función de onda puede ser tomada como una función de onda de prueba para el Hamiltoniano generado a partir del verdadero potencial externo  $V_{ext}$ . Así llegamos a

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (45)$$

La conexión entre el principio variacional y DFT se basa en el desarrollo de la búsqueda definida por este teorema en dos pasos separados. Primero buscamos sobre el subconjunto de funciones de onda antisimétricas  $\Psi^x$ , cuyo cuadrado nos dé una densidad particular  $\rho_x$  (bajo la condición que la densidad integre para el número correcto de electrones en el sistema). El resultado de esta búsqueda es la función de onda  $\Psi_{min}^x$  la cual proporciona la energía más baja para la densidad determinada  $\rho_x$ . El segundo paso elimina la restricción de una densidad particular y extiende la búsqueda sobre todas las densidades. Finalmente, identificamos una densidad de entre muchas  $\rho_\Gamma$  como la densidad del estado basal, para la cual la función de onda  $\Psi_{min}^\Gamma$  definida en el primer paso, determina la energía más baja,

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left[ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \right]. \quad (46)$$

### 3.2.2.3 El método de Kohn-Sham

Walter Kohn y Lu Jeu Sham<sup>40</sup> establecieron un método a partir del cual se puede llevar DFT a la práctica. Cuando el determinante de Slater es introducido en el método de Hartree-Fock como la aproximación de la función de onda de un sistema de  $N$  electrones, dicho determinante es la función propia exacta de un sistema de  $N$  electrones no interactuantes que se mueven en un potencial efectivo monoeléctrico  $V_{HF}$ . Los espín orbitales en dicho determinante son elegidos para que el valor esperado de la energía correspondiente (ecuación (17)) sea mínima

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{DS} \rightarrow N} \langle \Phi_{DS} | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{DS} \rangle. \quad (47)$$

Las ideas anteriores permiten definir un sistema de referencia no interactuante, con un operador Hamiltoniano en el cual introducimos un potencial local efectivo  $V_s(\mathbf{r})$

$$H_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\mathbf{r}_i). \quad (48)$$

Como el operador Hamiltoniano no contiene ninguna interacción electrón-electrón, éste describe un sistema no interactuante. En consecuencia, su función propia exacta puede representarse como un determinante de Slater  $\Theta_S$ ,

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \varphi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (49)$$

donde los espín orbitales son llamados orbitales de Kohn-Sham y las ecuaciones para determinar tales orbitales son análogas a las de Hartree-Fock

$$\hat{F}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (50)$$

con el operador de Kohn-Sham de un electrón  $\hat{F}^{KS}$  definido como

$$\hat{F}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}). \quad (51)$$

La conexión entre el sistema real y el no interactuante se hace a través de que el potencial  $V_s$  sea tal que la densidad electrónica de ambos sea la misma,

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2 = \rho_0(\mathbf{r}). \quad (52)$$

En el método de Kohn-Sham, se reescribe el funciona universal de Hohenberg y Kohn de la siguiente manera,

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (53)$$

donde  $T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \Phi_{DS} | \nabla^2 | \Phi_{DS} \rangle$ ,  $J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  y  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  es la llamada energía de intercambio y correlación, que es definida como

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho], \quad (54)$$

es decir,  $E_{xc}$  contiene todo lo que no se conoce de acuerdo a las ecuaciones  $T_s[\rho(\mathbf{r})]$  y  $J[\rho(\mathbf{r})]$ . Pero aún queda un problema a resolver, como asegurar un potencial efectivo para un determinante de Slater, tal que el sistema de referencia de Kohn-Sham y el sistema real tengan la misma densidad. Para eso escribimos la energía para el sistema real de la siguiente manera

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{Ne}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_i^N \int \sum_j^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1, \end{aligned} \quad (55)$$

donde el único término que se desconoce es  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . La aplicación del método variacional nos permite obtener los orbitales de Kohn-Sham ( $\varphi_i$ ) que minimizan la energía bajo la restricción  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ . La expresión resultante es

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left( \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \right] \varphi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (56)$$

donde  $V_{xc}$  es la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad,

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (57)$$

Si comparamos esta ecuación con la del sistema no interactuante (52), nos damos cuenta que  $V_{eff} = V_s(\mathbf{r})$

$$V_{eff} = V_s(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (58)$$

Las ecuaciones (57) se resuelven de manera análoga a las de Hartree-Fock. Concluimos esta sección destacando que el método de Kohn-Sham es en principio exacto. Las aproximaciones aparecen cuando se introducen expresiones explícitas para  $E_{xc}$  y por lo tanto de  $V_{xc}$ .

#### 3.2.2.4 Aproximación de densidad local

Esta aproximación a  $E_{xc}$  se centra en el concepto de un “gas uniforme de electrones”. En este sistema los electrones se mueven en una distribución de carga positiva por lo cual el sistema completo es neutro. El número de electrones ( $N$ ), así como el volumen ( $V$ ) son considerados como infinitos, con una densidad finita, es decir

$$\frac{N}{V} = \rho, \quad \begin{cases} N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \end{cases}, \quad (59)$$

y  $\rho$  es un valor constante en todos los puntos. En la aproximación de la densidad local, la energía de intercambio y correlación se escribe como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (60)$$

donde  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  es la energía de intercambio y correlación por partícula la cual está en función de la densidad electrónica del gas uniforme de electrones. La energía por partícula esta ponderada por la probabilidad  $\rho(\mathbf{r})$  de que se encuentre un

electrón en esa posición en el espacio. La función  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  se puede dividir en sus partes de intercambio y correlación

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})), \quad (61)$$

donde  $\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r}))$  es la parte que representa la energía de intercambio de un electrón en el gas uniforme de electrones para una densidad particular

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}}. \quad (62)$$

No existe una expresión explícita para  $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$ , la parte de correlación de  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ , pero mediante simulaciones de Monte Carlo se han obtenido expresiones aproximadas. Tal como lo indica la expresión (61), la potencial de intercambio y correlación, la derivada  $E_{xc}$ , depende solamente del valor de la densidad en el punto  $\mathbf{r}$ .

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho} + \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (63)$$

es por eso que recibe el nombre de aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés).

### 3.2.2.5 Funcionales híbridos

Otra estrategia más exitosa para la obtención de la energía de intercambio y correlación que está basada en la aproximación local de la densidad consiste en utilizar la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock y aproximar la parte de correlación

$$E_{xc} = E_x^{exacta} + E_c^{KS}. \quad (64)$$

De igual manera podemos ponderar a  $E_{xc}$  como una contribución lineal de un  $E_{xc}$  colocando un parámetro de acoplamiento  $\lambda$ , por ejemplo

$$E_{xc}^{HH} = \frac{1}{2}E_{xc}^{\lambda=0} + \frac{1}{2}E_{xc}^{\lambda=1} , \quad (65)$$

$$E_{\lambda=0} = T_s + \int \rho(\mathbf{r}) V_s d\mathbf{r} , \quad (66)$$

$$E_{\lambda=1} = T_s + \int \rho(\mathbf{r}) V_{eff} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\bar{h}_{xc}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (67)$$

donde  $\lambda = 0$  representa el sistema no interactuante de Kohn-Sham y  $\lambda = 1$  al sistema real. Usando el funcional de intercambio y correlación de LDA para  $E_{ncl}^{\lambda=1}$  la ecuación (65) representa la combinación mitad-mitad (half-half) del intercambio exacto y un funcional de intercambio y correlación para la densidad introducido por Becke. También se pueden considerar otros componentes con diferentes coeficientes semiempíricos. Uno de los funcionales híbridos más importantes y populares es el llamado B3LYP que se define como

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSD} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LSD} , \quad (68)$$

donde  $E^{LSD}$  es el funcional de la aproximación de densidad de espín local,  $E_x^{B88}$  denota el funcional desarrollado por Becke en 1988 y  $E_c^{LYP}$  indica el funcional desarrollado por Lee, Yang y Parr<sup>41</sup>. Y los coeficientes ajustables  $a$ ,  $b$  y  $c$  determinan las contribuciones de intercambio y correlación del funcional.

Dentro de los funcionales híbridos, existen correcciones para las interacciones de intercambio de corto y largo alcance. Para ello, se utiliza comúnmente la partición basada en la función error

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}, \quad (69)$$

donde el primer término del lado derecho de la ecuación involucra las interacciones de corto alcance, y el segundo las de largo alcance.

Para el caso del método de atenuación coulombica con tres parámetros (CAM), generalizamos el funcional (66) usando dos parámetros extra

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\omega r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}, \quad (70)$$

donde se deben satisfacer las relaciones  $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$ ,  $0 \leq \alpha \leq 1$  y  $0 \leq \beta \leq 1$ . La energía de intercambio esta expresada como la suma de las componentes de largo alcance (LR) y corto alcance (SR)

$$E_x = E_x^{LR} + E_x^{SR}. \quad (71)$$

La parte de largo alcance es evaluada en términos de espín orbitales

$$E_x^{LR} = \alpha E_x^0 - \frac{\beta}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij} \iint \chi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1) \chi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1) \times \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \chi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) \chi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (72)$$

donde  $E_x^0$  es la energía de intercambio orbital. La parte de corto alcance se expresa en términos de la matriz de densidad local de una partícula  $P_{1\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$



$$E_X^{SR} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \iint \frac{(1 - [\alpha + \beta \operatorname{erf}(\omega r_{12})]) (P_{1\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (73)$$

En general, los funcionales híbridos con correcciones de largo y corto alcance han tenido buenos resultados en cálculos de energías de excitación verticales, energías de atomización y energías de excitación con transferencia de carga.<sup>42</sup>

En el caso específico de CAM-B3LYP, los cálculos realizados por Takeshi Yanai y colaboradores, han demostrado que las energías de excitación con transferencia de carga tienen una precisión química cerca de 0.1 eV.<sup>43</sup> Con base en esta información se usó el funcional CAM-B3LYP para los cálculos de excitaciones verticales en el cromóforo HBMPi en esta tesis.

### 3.2.3 Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo

La evolución de la función de onda está gobernada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = i \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t}, \quad \hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (74)$$

para una función de onda determinada al tiempo inicial ( $\Psi(0)$ ), donde  $\hat{H}(t)$  es el operador Hamiltoniano con el potencial externo

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i, t), \quad (75)$$

el cual cambia en función del problema a resolver. La densidad electrónica dependiente del tiempo está dada por

$$\rho(\mathbf{r}, t) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (76)$$

donde  $\rho(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$  es la probabilidad de encontrar cualquier electrón en una región  $d^3\mathbf{r}$  alrededor de  $\mathbf{r}$  en el tiempo  $t$ . La densidad electrónica dependiente del tiempo está normalizada al número de electrones

$$\int \rho(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = N, \quad \forall t. \quad (77)$$

### 3.2.3.1 Teorema de Runge-Gross

El teorema de Runge-Gross<sup>44</sup> es la base de TDDFT y muestra que existe una correspondencia uno a uno entre el potencial externo (dependiente del tiempo,  $v_{ext}$ ), y la densidad electrónica de un estado inicial fijo  $\rho(\mathbf{r}, t)$ .

El teorema considera las densidades  $\rho(\mathbf{r}, t)$  y  $\rho'(\mathbf{r}, t)$  que parten de un estado inicial en común  $\Psi(t = 0)$ , bajo la influencia de dos potenciales externos  $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$  y  $v'_{ext}(\mathbf{r}, t)$ . Eventualmente, las densidades difieren si la diferencia entre los potenciales no equivale a una función dependiente sólo del tiempo

$$\Delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) - v'_{ext}(\mathbf{r}, t) \neq c(t). \quad (78)$$

El teorema de Runge-Gross implica que, si conocemos la densidad de un sistema dependiente del tiempo, determinada por un estado inicial, entonces podemos identificar el potencial que produce esta densidad. A su vez, el potencial externo establece el operador Hamiltoniano. De este modo, todas las propiedades del sistema molecular dependiente del tiempo, incluyendo la energía, están establecidas por la densidad electrónica dependiente del tiempo  $\rho(\mathbf{r}, t)$ .

La demostración de este teorema, se lleva a cabo en dos pasos, el primero considera que las corrientes de densidad de  $\rho(\mathbf{r}, t)$  y  $\rho'(\mathbf{r}, t)$  difieren en más de una función dependiente del tiempo cuando se cumple la expresión (76). La corriente de densidad<sup>45</sup> es:

$$j(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2i} [\Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) - \nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)]. \quad (79)$$

La densidad de corriente y  $\rho(\mathbf{r}, t)$  obedecen la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot j(\mathbf{r}, t). \quad (80)$$

Para el problema de dos sistemas diferentes con el mismo número de electrones, los correspondientes operadores Hamiltonianos difieren sólo en los potenciales externos. La ecuación de movimiento para la diferencia de las dos corrientes de densidad a  $t = 0$  es

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \{j(\mathbf{r}, t) - j'(\mathbf{r}, t)\}_{t=0} &= -i \langle \Psi_0 | \hat{j}(\mathbf{r}, t), \{\hat{H}(0) - \hat{H}'(0)\} | \Psi_0 \rangle \\ &= -i \langle \Psi_0 | \hat{j}(\mathbf{r}), \{v_{ext}(\mathbf{r}, 0) - v'_{ext}(\mathbf{r}, 0)\} | \Psi_0 \rangle \\ &= \rho_0(\mathbf{r}) \nabla \{v_{ext}(\mathbf{r}, 0) - v'_{ext}(\mathbf{r}, 0)\}, \end{aligned} \quad (81)$$

donde  $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, 0)$  es la densidad inicial. Nos damos cuenta que, si en el tiempo inicial los dos potenciales difieren por más de una función que depende solamente del tiempo, la diferencia de las derivadas temporales de  $j$  al tiempo inicial es distinta de cero.

Al hacer una diferenciación de la ecuación (79)  $k$  veces con respecto al tiempo obtenemos

$$\frac{\partial^{k+1}}{\partial t^{k+1}} \{j(\mathbf{r}, t) - j'(\mathbf{r}, t)\}_{t=0} = -\rho_0(\mathbf{r}) \nabla \frac{\partial^k}{\partial t^k} \{v(\mathbf{r}, t) - v'(\mathbf{r}, t)\}_{t=0}. \quad (82)$$

Si la diferencia de los potenciales es diferente a una función que depende solo del tiempo, y los potenciales se pueden expandir en series de Taylor en torno a  $t = 0$ , entonces existe una  $k$  finita para la cual el lado derecho de la ecuación (80) es distinta de cero y por lo tanto

$$j(\mathbf{r}, t) \neq j'(\mathbf{r}, t) \quad (83)$$

La ecuación (80) es válida para toda  $k$ . El segundo paso de la demostración muestra que corrientes de densidad diferentes implican densidades electrónicas distintas. La ecuación de continuidad (78) y la expresión (80) implican que

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} \{\rho(\mathbf{r}, t) - \rho'(\mathbf{r}, t)\}_{t=0} = \nabla \cdot \left[ \rho_0(\mathbf{r}) \nabla \frac{\partial^k}{\partial t^k} \{v_{ext}(\mathbf{r}, t) - v'_{ext}(\mathbf{r}, t)\}_{t=0} \right] \quad (84)$$

Sea una función  $f(\mathbf{r}) = \frac{\partial^k \{v_{ext}(\mathbf{r}, t) - v'_{ext}(\mathbf{r}, t)\}}{\partial t^k} \Big|_{t=0}$  tal que si se cumple la condición (76) entonces  $\nabla f(\mathbf{r})$  es diferente de cero así como el lado derecho de la ecuación (82), lo que muestra que densidades de corrientes diferentes traen consigo densidades electrónicas distintas. De este modo, el valor esperado de cualquier operador es un funcional de la densidad dependiente del tiempo y del estado inicial, completando nuestra demostración.

### 3.2.3.2 Integral de acción

La evolución temporal de un sistema es tal que su acción

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{r}, t) \right| \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) \right\rangle dt \quad (85)$$

es mínima. Así, podemos obtener la densidad electrónica exacta por medio de la ecuación de Euler con el principio de mínima acción

$$\frac{\delta A(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} = 0 \quad (86)$$

cuando se imponen condiciones a la frontera adecuadas.

### 3.2.3.3 Ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo

Habiendo establecido el potencial externo como un funcional de la densidad y el estado inicial, es posible definir un sistema de electrones no interactuantes, donde los espín orbitales  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  que definen el estado del sistema satisfacen

$$i \frac{\partial \varphi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S[\rho](\mathbf{r}, t) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, t), \quad (87)$$

que se conocen como ecuaciones de Kohn-Sham dependiente del tiempo<sup>46</sup> con una densidad electrónica

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (88)$$

que equivale a la del sistema real. Análogamente al caso del estado basal (ecuación (59)) descomponemos  $v_S$  en tres términos

$$v_S(\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_H(\mathbf{r}, t) + v_{xc}(\mathbf{r}, t), \quad (89)$$

donde,  $v_H(\mathbf{r}, t)$  es el potencial de Hartree dependiente del tiempo, el cual describe la interacción de la distribución de carga clásica

$$v_H(\mathbf{r}, t) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}', \quad (90)$$

el término  $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ , es el potencial externo dependiente del tiempo. Por último,  $v_{xc}$  es el potencial de intercambio y correlación, el cual es la derivada funcional del funcional de acción  $A_{xc}(\rho)$  con respecto a la densidad

$$v_{xc}(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}. \quad (91)$$

El funcional  $A_{xc}[\rho]$  es desconocido, pero en el límite de un potencial externo con pequeñas variaciones en el tiempo puede reducirse a

$$A_{xc} = \int_{t_0}^{t_1} E_{xc}[\rho_t] dt, \quad (92)$$

donde  $E_{xc}$  es el funcional de intercambio y correlación de la teoría independiente del tiempo de Kohn-Sham y  $\rho_t$  es la densidad electrónica evaluada en el tiempo  $t$ . Esto es conocido como la aproximación adiabática, la cual es una aproximación local en el tiempo. Bajo la aproximación adiabática  $v_{xc}$  se puede escribir como

$$v_{xc}(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \cong \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(\mathbf{r})} = v_{xc}[\rho_t](\mathbf{r}). \quad (93)$$

Luego, la ecuación de Kohn-Sham dependiente del tiempo (ecuación (85)), se puede escribir como

$$i \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}[\rho](\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \right] \psi_i(\mathbf{r}, t) = \hat{F}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}, t). \quad (94)$$

### 3.2.3.4 Respuesta lineal

En la teoría de respuesta general, un sistema de partículas interactuantes comienza en el estado basal y a  $t = 0$  es sometido a una perturbación. El potencial externo total está dado por

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_{ext,0}(\mathbf{r}) + \delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (95)$$

La respuesta de cualquier observable a  $\delta v_{ext}$  puede expresarse como una serie de Taylor con respecto a  $\delta v_{ext}$ , en particular para la densidad:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}, t) + \rho_1(\mathbf{r}, t) + \rho_2(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (96)$$

La respuesta lineal solo considera el término de primer orden  $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ , el cual se calcula a partir de la función de respuesta lineal  $\chi$  como

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \int \int \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta v_{ext}(\mathbf{r}', t') dt' d\mathbf{r}' \quad (97)$$

donde

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{ext}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{ext,0}} \quad (98)$$

Una forma de definir la función de respuesta lineal es por medio del sistema no interactuante de Kohn-Sham, a través de las ecuaciones independientes del tiempo (ecuaciones (57), (58) y (59)) del estado basal.

Antes de la aplicación de la perturbación, no existe una dependencia temporal y podemos escribir  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{EB}[v_{ext}](\mathbf{r})$  (el estado basal se designa con el subíndice *EB*). Además, el potencial inicial  $v_{ext,0}$ , es un funcional de la densidad del estado basal  $\rho_{EB}$ , lo cual implica que la función de respuesta lineal también lo es  $\chi = \chi[\rho_{EB}]$ . Dicho lo anterior con estas condiciones las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo permiten calcular de manera exacta la densidad dependiente del tiempo y la respuesta del sistema no interactuante de Kohn-Sham,

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \int \int \chi_{KS}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta v_{KS}(\mathbf{r}', t') dt' d\mathbf{r}', \quad (99)$$

donde  $\delta v_{KS}$  es el cambio en el potencial efectivo del sistema de Kohn-Sham dependiente del tiempo, y  $\chi_{KS}$  es la función de respuesta lineal para partículas no interactuantes con una densidad sin perturbar  $\rho_{EB}$ :

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{KS}[\rho_{EB}]} . \quad (100)$$

Ahora buscaremos obtener la respuesta lineal del sistema real a través del sistema no interactuante de Kohn-Sham. Primero definiremos un “núcleo de intercambio y correlación” como la derivada funcional del potencial de intercambio-correlación

$$f_{xc}[\rho_{EB}](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} \right|_{\rho=\rho_{EB}} . \quad (101)$$

Para un  $\delta v_{xc}$  determinado, el cambio a primer orden en el potencial de Kohn-Sham dependiente del tiempo es

$$\delta v_{KS}(\mathbf{r}', t') = \delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) \int \frac{\rho_1(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \iint f_{xc}[\rho_{EB}](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \rho_1(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' . \quad (102)$$

Es decir, la respuesta de densidad lineal exacta  $\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$  de un sistema interactuante puede escribirse como la respuesta de densidad lineal de un sistema no interactuante para la perturbación efectiva  $\delta v_{KS}$ . Colocando (102) y (99) en (95) obtenemos una función de respuesta lineal para sistemas interactuantes

$$\begin{aligned} \chi[\rho_{EB}](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') &= \chi_{KS}[\rho_{EB}](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \\ &+ \int \cdots \int \chi_{KS}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}_1, t_2) d\mathbf{r}_2 dt_1 d\mathbf{r}_1 dt_2 \\ &\times \left[ \frac{\delta(t_1 - t_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} f_{xc}[\rho_{EB}](\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2) \right] \chi(\mathbf{r}_2, t_2, \mathbf{r}', t') . \end{aligned} \quad (103)$$

Esta función de respuesta lineal depende únicamente de la diferencia de tiempo  $(t_1 - t_2)$  y por ende, también el núcleo de intercambio y correlación,  $f_{xc} = f_{xc}[\rho_{EB}](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t_1 - t_2)$ . El núcleo de intercambio y correlación dependiente de la frecuencia es determinado como la transformada de Fourier de la ecuación (101):



$$f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int e^{-i\omega(t_1-t_2)} d(t_1 - t_2) \left. \frac{\delta v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} \right|_{\rho=\rho_{EB}}, \quad (104)$$

y definimos además el núcleo combinado de intercambio y correlación de Hartree como

$$f_{Hxc} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega). \quad (105)$$

Con esto, podemos realizar la transformada de Fourier de la densidad dependiente del tiempo y obtener

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}, \omega) = & \int \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \{v_{KS}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \\ & + \int \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \right] \rho_1(\mathbf{r}_1, \omega) d\mathbf{r}_1 \}, \end{aligned} \quad (106)$$

donde la función de respuesta lineal de Kohn-Sham dependiente de la frecuencia es

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{j,k=1} (f_k - f_j) \frac{\varphi_j^{(0)}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(0)*}(\mathbf{r}') \varphi_j^{(0)}(\mathbf{r}') \varphi_j^{(0)*}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{jk} + i\eta} \quad (107)$$

donde  $f_j$  y  $f_k$  son los números de ocupación del estado basal de Kohn-Sham (2 para orbitales ocupados y 0 para desocupados<sup>1</sup>), y las cantidades

$$\omega_{jk} = \varepsilon_j - \varepsilon_k, \quad (108)$$

---

<sup>1</sup> Bajo la consideración de sistemas de capa cerrada.

son las diferencias entre los eigenvalores de energía de Kohn-Sham. Por lo que los valores absolutos de  $\omega_{jk}$  son las energías de excitación en el sistema de Kohn-Sham.

Bajo la suposición de que las transiciones electrónicas ocurren debido a perturbaciones infinitesimales, la energía de excitación se obtiene tras resolver la ecuación no hermitiana de valores propios, conocida como la ecuación de Casida<sup>47</sup>:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{A}^* & \mathbf{B}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix}, \quad (109)$$

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

$$\mathbf{A}_{iajb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + (ia|jb) + (ia|f_{xc}|jb), \quad (110)$$

$$\mathbf{B}_{iajb} = (ia|jb) + (ia|f_{xc}|jb), \quad (111)$$

$$(ia|f_{xc}|jb) = \int \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_a(\mathbf{r}') \frac{\delta v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} \varphi_b^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (112)$$

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

### 3.2.4. Teoría cuántica de átomos en moléculas

Como hemos visto existen diferentes métodos para obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger electrónica. En particular, la química está interesada especialmente en la energía, geometría y otras propiedades moleculares. Asimismo, en la sección 3.2.3 consideramos sistemas dependientes del tiempo y la obtención de energías de excitación.

Por otro lado, los grupos funcionales dentro de las moléculas y su transferibilidad han sido fundamentales para el desarrollo de la química. Tal transferibilidad está definida por las propiedades de los átomos de tales grupos funcionales, que en conjunto nos dan una contribución grupal, lo cual motiva el análisis de los átomos dentro de una molécula. La teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés)<sup>48</sup>, se basa en la densidad electrónica, que es el valor esperado de un observable de Dirac  $\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle$  para definir a un átomo en una molécula, y caracterizar los enlaces en una molécula o cúmulo molecular.

### 3.2.4.1 Topología de la densidad electrónica

La topología de la densidad electrónica<sup>49</sup> está definida por las fuerzas atractivas de los núcleos sobre los electrones, es decir que existe un máximo local de  $\rho(\mathbf{r})$  en cada núcleo. Una consecuencia de este comportamiento es la asociación de un átomo con la región del espacio alrededor de un núcleo, donde las fronteras son determinadas por un balance de las fuerzas que los núcleos ejercen sobre los electrones.

Un punto crítico en la densidad electrónica, es un punto en el espacio donde el gradiente de la densidad equivale al vector cero. Es decir,

$$\nabla\rho = \mathbf{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} \rightarrow \begin{cases} =\vec{0} & \text{(en los punto criticos y a distancias infinitas del núcleo)} \\ \neq \vec{0} & \text{(en todos los otros puntos)} \end{cases} \quad (113)$$

El gradiente de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  es el vector que apunta en la dirección en la cual  $\rho(\mathbf{r})$  tiene la mayor tasa de incremento, y tiene una magnitud igual a dicha tasa. El máximo en la posición del núcleo constituye un tipo de punto crítico, llamado punto crítico nuclear. Existen otros puntos críticos de la densidad que corresponden a mínimos y puntos de silla de este campo escalar. Un punto crítico de la densidad electrónica en  $\mathbf{r}_1$  se puede caracterizar de manera conveniente mediante la matriz Hessiana evaluada en dicho punto:

$$A(\mathbf{r}_1) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_1} \quad (114)$$

Dado que la matriz Hessiana es real y simétrica, su diagonalización equivale a una rotación de las coordenadas del sistema, lo cual conlleva una transformación unitaria  $\mathbf{r}' = \mathbf{r}\mathbf{U}$ . Tal matriz  $\mathbf{U}$  se construye a través de tres eigenvectores ortonormales de la matriz  $\mathbf{A}\mathbf{u}_i = \lambda_i\mathbf{u}_i$  ( $i = 1,2,3$ ), donde  $\mathbf{u}_i$  representa el  $i$ -ésimo eigenvector en  $\mathbf{U}$ . La transformación de similitud  $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{U} = \mathbf{\Lambda}$  diagonaliza la matriz Hessiana

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}_1} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (115)$$

donde  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$  son las curvaturas de la densidad con respecto a los tres ejes principales  $\mathbf{i}'$ ,  $\mathbf{j}'$ ,  $\mathbf{k}'$ .

Una propiedad importante de la matriz Hessiana, es que su traza es invariante a las rotaciones del sistema de coordenadas. La traza de la matriz Hessiana de la densidad es conocida como el Laplaciano de la densidad<sup>49</sup>  $[\nabla^2 \rho(\mathbf{r})]$ , el cual está dado por:

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (116)$$

Los pronunciados máximos de la densidad electrónica en las posiciones de los núcleos, dan lugar a la topología característica de este campo escalar. Esta topología incorpora una partición natural del espacio molecular en regiones mononucleares disjuntas denotadas como  $\Omega$ . Tales regiones se definen en QTAIM como los átomos en una molécula. La superficie que limita a un átomo en una molécula tiene un flujo nulo en el campo vectorial gradiente de la densidad electrónica, es decir, no es atravesada por ningún vector gradiente  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  en ningún punto. Esta condición se puede escribir como

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \quad \forall \mathbf{r} \text{ perteneciente a la superficie } S(\Omega) \quad (117)$$

donde  $\mathbf{r}$  es el vector posición y  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  es el vector normal unitario a la superficie  $S(\Omega)$  en  $\mathbf{r}$ . La ecuación (117) se conoce en QTAIM como la condición a la frontera de flujo cero.

#### 3.2.4.2 Propiedades atómicas

La partición establecida en QTAIM permite la división de propiedades moleculares en contribuciones atómicas<sup>49</sup>. Algunos ejemplos de estas propiedades son la carga, el volumen y la energía. El valor esperado de un operador  $\hat{O}$  está determinado por la suma de los valores esperados de este operador, sobre todos los átomos de la molécula

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_{molécula} &= \sum_i \left( N \int_{\Omega_i} \left\{ \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] d\boldsymbol{\tau}' \right\} d\mathbf{r} \right) \quad (118) \\ &= \sum_i \left( \int_{\Omega_i} \rho_O d\mathbf{r} \right) = \sum_i O(\Omega_i) \end{aligned}$$

donde  $\langle \hat{O} \rangle_{molécula}$  es el valor esperado del operador  $\hat{O}$ ,  $O(\Omega_i)$  es el promedio del operador sobre el átomo  $\Omega_i$ , y la suma es sobre todos los átomos en la molécula. La integración realizada sobre las coordenadas de todos los electrones, menos uno, y la suma sobre todos los espines es simbolizada como  $\int d\tau'$ . La ecuación (118) implica que cualquier propiedad  $O$ , puede expresarse en términos de la densidad de esa propiedad  $\rho_O(\mathbf{r})$ , como una suma de contribuciones atómicas.

Algunas de las propiedades atómicas más importantes son las poblaciones electrónicas y las cargas atómicas, aquellas se obtienen al identificar  $\hat{O} = \hat{1}$  en la ecuación (118), lo cual nos da

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr . \quad (119)$$

Por otro lado, las cargas atómicas se obtienen al restar  $N(\Omega)$  de la carga nuclear  $Z_{\Omega}$

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega) . \quad (120)$$

Uno de los temas más importantes para la caracterización de la estructura electrónica de moléculas es el orden de enlace. De acuerdo con el modelo de enlace de Lewis<sup>50</sup>, el orden de enlace se define como el número de pares compartidos entre dos átomos. La teoría cuántica de átomos en moléculas nos establece el número de pares compartidos entre dos átomos, por medio de la deslocalización del agujero de Fermi y Coulomb en sus cuencas atómicas.

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

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3, \dots, d\mathbf{x}_N. \quad (121)$$

Debido a que  $\Psi$  es antisimétrica, entonces  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$  esto implica que un electrón en  $\mathbf{x}_1$  excluye a cualquier otro con la misma coordenada de espín en este punto  $\mathbf{r}_1$ . A tal exclusión se le llama “agujero de Fermi”. También existe un “agujero de Coulomb”, que excluye a cualquier electrón debido a la repulsión entre cargas del mismo signo.

La correlación del movimiento de los electrones debido a la antisimetría de la función de onda y la repulsión electrónica puede ser estudiada por medio de la densidad de probabilidad condicional

$$\frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} = \rho(\mathbf{x}_2)[1 + f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)], \quad (122)$$

donde  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  es llamado factor de correlación.  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  considera la correlación electrónica debida a la suma de los agujeros de Fermi y Coulomb.

La magnitud del intercambio de los electrones en las cuencas del átomo A y B, es denominada como el índice de deslocalización<sup>51</sup> entre ellos  $\delta(A, B)$

$$\delta(A, B) = 2|F^\alpha(A, B)| + 2|F^\beta(A, B)| \quad (123)$$

donde el factor de correlación de Fermi se calcula como

$$\begin{aligned} F^\sigma(A, B) &= - \sum_i \sum_j \int_A d\mathbf{r}_1 \int_B d\mathbf{r}_2 \{ \psi_\sigma^*(\mathbf{r}_1) \psi_\sigma(\mathbf{r}_1) \psi_\sigma^*(\mathbf{r}_2) \psi_\sigma(\mathbf{r}_2) \} \\ &= - \sum_i \sum_j S_\sigma(A) S_\sigma(B), \end{aligned} \quad (124)$$

donde  $S_{\sigma}(\Omega) = S_{\sigma}(\Omega)$  es la integral de traslape para los orbitales  $i$  y  $j$  en la región  $\Omega$  y  $\sigma$  representa al espín ( $\alpha$  o  $\beta$ ). Si la integración doble de la ecuación (124) se realiza sólo sobre una cuenca atómica, por ejemplo, el átomo A, esto nos proporciona el índice de localización como  $[\lambda(A)]$

$$\lambda(A) = |F^{\alpha}(A, A)| + |F^{\beta}(A, A)| \quad (125)$$

La normalización de la densidad de pares y la densidad electrónica implica que la suma de los índices de localización de la mitad de los de deslocalización equivale al número total de electrones en la molécula  $N$

$$N = \sum_A \lambda(A) + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \delta(A, B) \quad (126)$$

### 3.2.4.3 Índices de aromaticidad

Uno de las cuestiones más controversiales en química, especialmente en la rama de la química teórica y computacional, es el tema de la aromaticidad. Esto se debe a que la aromaticidad no corresponde a un observable mecánico cuántico y no se dispone de una definición o manera de cuantificarla aceptada de manera universal.

Una forma práctica de analizar si un sistema es aromático o no, es determinar si tiene las propiedades siguientes<sup>52</sup>:

- i. Tiene que ser cíclico o policíclico.
- ii. Las longitudes de enlace entre átomos de carbono deben ser uniformes.
- iii. Debe ser más estable que su análogo acíclico.
- iv. En presencia de campos magnéticos externos debe mostrar un incremento de la susceptibilidad diamagnética.
- v. Sufre reacciones de sustitución más fácilmente que de adición a pesar de tener índices de deficiencia de hidrógeno altos.



Una propuesta para determinar el grado de aromaticidad, se basa en los índices de deslocalización electrónica, que proporcionan a su vez indicadores de aromaticidad. García-Revilla y Hernandez-Trujillo<sup>53</sup>, definieron un índice de aromaticidad

$$\theta' = \sqrt{\sum_A (\delta_A - \delta_0)^2} \quad (127)$$

donde  $\delta_0$  es la suma de los índices de deslocalización electrónica para un átomo de carbono C en el benceno, y  $\delta_A$  es el valor correspondiente de cada átomo de carbono en el anillo de una molécula aromática de interés. El índice  $\theta'$  es una medida de la desviación estadística, entre los índices de deslocalización de átomos de carbono en una molécula determinada, por lo cual al aumentar el valor de  $\theta'$  disminuye la aromaticidad de la molécula.

Otros índices de aromaticidad utilizados en esta tesis, fueron propuestos por Feixas y colaboradores<sup>54</sup>. El primero de ellos es el índice de *para*-deslocalización (*PDI*), el cual es un promedio de todos los índices de deslocalización, de los átomos de carbono relacionados en posición *-para*

$$PDI = \frac{\delta(1,4) + \delta(2,5) + \delta(3,6)}{3} \quad (128)$$

el cual indica que la aromaticidad aumenta, como lo hace el índice PDI. El segundo es el índice de fluctuación aromática,

$$FLU(A) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{V(A_i)}{V(A_{i-1})} \right)^\alpha \left( \frac{\delta(A_i, A_{i-1}) - \delta_{ref}(A_i, A_{i-1})}{\delta_{ref}(A_i, A_{i-1})} \right) \right]^2 \quad (129)$$

donde  $A_i$  es una cadena de átomos  $A_i = A_0, A_1, A_2, \dots, A_N$ , la cual tiene la siguiente condición  $A_0 = A_N$  y  $V(A)$ , es la valencia atómica y  $\alpha$  es una función utilizada para

asegurar que el primer término de la ecuación (129) siempre sea mayor o igual a 1, por lo que  $\alpha$  toma los valores

$$\alpha = \begin{cases} 1 & V(A_i) > V(A_{i-1}) \\ -1 & V(A_i) \leq V(A_{i-1}) \end{cases} \quad (130)$$

Para un sistema de capa cerrada, la valencia atómica se escribe

$$V(A) = \sum_{A_i \neq A_j} \delta(A_i, A_j) \quad (131)$$

En este trabajo también se utilizaron índices de aromaticidad multicéntricos denominados como  $I_{ring}$ ,  $I_{NG}$ ,  $MCI$  y  $I_{NB}$ . El primero de ellos es

$$I_{ring}(A) = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} n_{i_1} \cdots n_{i_N} S_{i_1 i_2}(A_1) S_{i_2 i_3}(A_2) \cdots S_{i_N i_1}(A_N) \quad (132)$$

donde  $S_{ij}(A)$  es el traslape de los orbitales naturales  $i$  y  $j$  en el átomo  $A$ , mientras que  $n_i$  son sus números de ocupación<sup>55</sup>. Para una función de onda de capa cerrada monodeterminante tenemos

$$I_{ring}(A) = 2^N \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N}^{OM\ oc.} S_{i_1 i_2}(A_1) S_{i_2 i_3}(A_2) \cdots S_{i_N i_1}(A_N) \quad (133)$$

Se ha propuesto una versión normalizada del índice  $I_{ring}$ , el cual es menos dependiente del tamaño del anillo<sup>56</sup>, el índice  $I_{NG}$

$$I_{NG}(A) = \frac{\pi^2}{4NN_\pi} I_{ring}^{\frac{1}{N}} \quad (134)$$

donde  $N$  es el número total de átomos en el anillo y  $N_\pi$  es el número total de electrones  $\pi$ .

Recientemente, Bultinck y colaboradores desarrollaron una extensión del índice  $I_{ring}$ , al sumar todos los valores para las permutaciones de los índices  $A_1, A_2, \dots, A_N$ . Este índice es llamado  $MCI^{57}$  y se determina como

$$MCI(A) = \frac{1}{2N} \sum_{P(A)} I_{ring}(A) \quad (135)$$

donde  $P(A)$  es un operador de permutación que intercambia las etiquetas atómicas  $A_1, A_2, \dots, A_N$  para generar  $N!$  permutaciones de los elementos en la cadena  $A$ .

Finalmente, existe una versión normalizada de los índices  $MCI$  para anillos aromáticos, el cual es llamado  $I_{NB}$ , y tiene la siguiente forma

$$I_{NB}(A) = \frac{C}{NN_{\pi}} [2N \cdot MCI(A)]^{\frac{1}{N}} \quad (136)$$

donde  $C \approx 1.5155$ .

En contraste con el índice  $FLU$  y  $\theta'$ , el aumento de los índices  $PDI$ ,  $I_{ring}$ ,  $I_{NG}$ ,  $MCI$  e  $I_{NB}$ , indica una aromaticidad mayor.

## 4. Detalles computacionales

En esta tesis se realizaron cálculos de optimización de geometría en el estado basal, de los cromóforos de interés tanto en su forma neutra y aniónica. Las moléculas fueron optimizadas usando el funcional B3LYP y la base orbital 6-311++G\*\*. Además las energías de excitación verticales fueron calculadas con el funcional CAM-B3LYP<sup>2</sup> y la misma base orbital para la optimización de geometría, tal como están implementados en el programa Gaussian 09<sup>58</sup>. Tales funcionales en combinación con bases de calidad triple zeta que incluyen funciones difusas y de polarización describen adecuadamente la geometría de moléculas orgánicas en el estado basal y las energías de excitación vertical de cromóforos push-pull<sup>23</sup> como los analizados en esta tesis.

Mediante el análisis de las propiedades topológicas de la densidad electrónica de acuerdo con la teoría QTAIM, se calcularon las cargas atómicas en el estado basal y el excitado, así como los índices de localización electrónica en cada átomo y los de deslocalización electrónica por pares de átomos. Para ello, se utilizó el programa AIMAll<sup>59</sup> a partir de las distribuciones de carga obtenidas por los cálculos de estructura electrónica con Gaussian 09. Además, para obtener los índices de aromaticidad se utilizó el programa ESI-3D<sup>60</sup>.

---

<sup>2</sup> A diferencia de B3LYP, el potencial de intercambio y correlación CAM-B3LYP tiene un comportamiento asintótico correcto de  $-\frac{1}{r}$ , lo cual permite describir excitaciones electrónicas que involucran transferencia de carga<sup>43</sup>.

## 5. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados más importantes de este trabajo acerca de las energías de excitación, el análisis de poblaciones electrónicas, las cargas atómicas, y los índices de localización, deslocalización y de aromaticidad.

### 5.1 Energías de excitación

Se ha reportado que las transferencias de carga intramolecular y las energías de excitación de los cromóforos depende fuertemente de su estado de protonación<sup>61</sup>.

La Tabla 1 y la Figura 5 muestran las energías de excitación  $S_0 \rightarrow S_1$  de los sistemas de interés de esta tesis<sup>3</sup>.

Tabla 1. Valores de energías de excitación y fuerzas del oscilador para las energías de excitación  $S_0 \rightarrow S_1$  para los sistemas examinados en esta tesis. En el caso del isómero meta neutro se muestra la excitación del primer estado brillante ( $f > 0.7$ )

Isómero	Energía de excitación (eV)	Fuerza del oscilador
-meta neutro	3.46	0.79
-para neutro	3.40	0.91
-orto neutro	3.37	0.83
-meta aniónico	3.28	0.94
-para aniónico	2.81	1.16
-orto aniónico	2.56	0.77

---

<sup>3</sup> En el caso del isómero neutro, se muestra la transición del estado brillante que corresponde a la  $S_0 \rightarrow S_1$

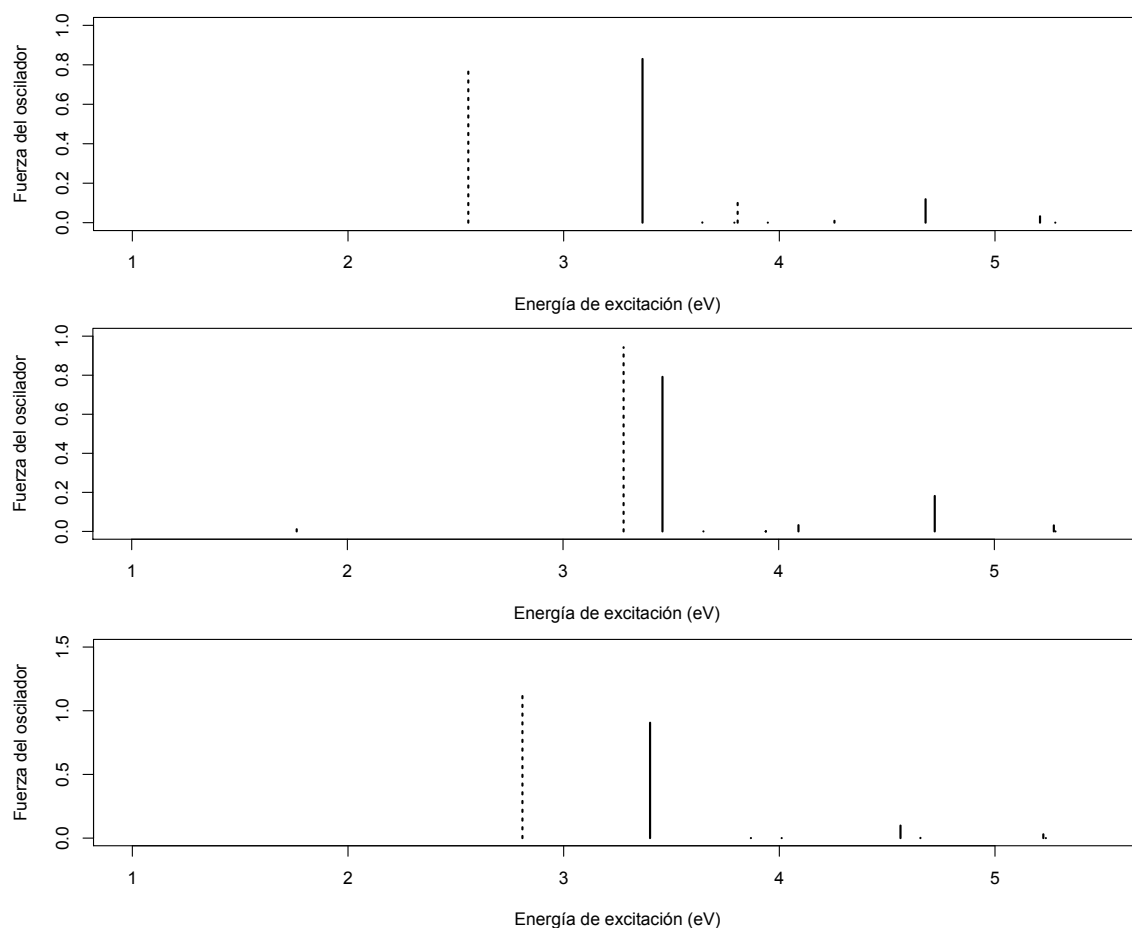


Figura 5. Espectro electrónico de los isómeros *-orto*, *-meta* y *-para* de HBMPi, respectivamente. La línea punteada indica los isómeros aniónicos y la línea continua los neutros.

Podemos observar que las energías de excitación tienen un patrón, tanto en los isómeros neutros y aniónicos: *-meta* > *-para* > *-orto*. Sin embargo, los valores en los isómeros neutros son mayores y varían muy poco entre ellos. Este comportamiento se debe a que al establecerse el sistema push-pull en las formas aniónicas en *-orto* y *-para*, las energías de excitación disminuyen. Por el contrario, en el isómero *-meta* las diferencias en las energías de excitación en sus formas aniónica y neutra son menores porque este compuesto no se puede establecer el sistema push-pull de manera eficiente.

## 5.2 Análisis de poblaciones electrónicas

Se realizó un análisis de poblaciones electrónicas para la parte donadora y aceptora del cromóforo (Figura 18(a)). Las estructuras mesoméricas predicen que los isómeros *-meta* no tiene una transferencia de carga intramolecular como sus contrapartes *-orto* y *-para*. Tal transferencia de carga ocurre del anillo de fenóxido al de oxo-imidazol como se muestra en las Figuras 18 (b) y (c).

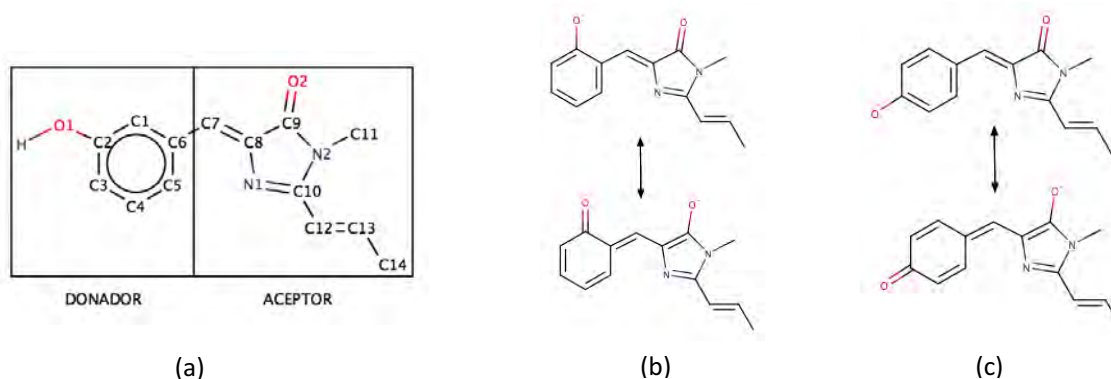


Figura 18. (a) Partición del HBMPI en el anillo de fenol y de oxo-imidazol. (b) y (c): Sistema push-pull en las formas aniónicas de HBMPI en sus isómeros *-orto* y *-para* respectivamente.

La Tabla 2 muestra que la excitación en los isómeros *-meta* trae consigo una cesión de densidad electrónica del fenol hacia el oxo-imidazol. También existe una transferencia de carga intramolecular tras la excitación de los isómeros *-orto* y *-para*, pero menos notable. Tales transferencias de carga son consistentes con la magnitud relativa de las energías de excitación en los sistemas aniónicos. Conforme aumenta la frecuencia de fotoexcitación en estos sistemas se tiene una transferencia de carga de mayor magnitud como en el isómero *-meta* aniónico en comparación de sus contrapartes *-orto* y *-meta*. No obstante, las diferencias en las transferencias de carga de los compuestos neutros no son consistentes con la pequeña variación en la energía de excitación para estas moléculas.

Tabla 2. Diferencias de poblaciones electrónicas entre el primer estado excitado singulete y basal en este estudio. Para el isómero meta neutro, se hace la diferencia considerando al primer estado excitado brillante.

Isómero	Donador	Aceptor
<i>-meta</i> aniónico	-0.407	0.408
<i>-meta</i> neutro	-0.150	0.140
<i>-orto</i> aniónico	-0.078	0.076
<i>-para</i> aniónico	-0.052	0.052
<i>-para</i> neutro	-0.048	0.047
<i>-orto</i> neutro	-0.030	0.031



### 5.3 Cargas atómicas

Las Figuras 6 y 7 muestran gráficas de las diferencias en las cargas atómicas entre el estado excitado y el basal de los diferentes isómeros del cromóforo HBMPI, en forma aniónica y neutra.

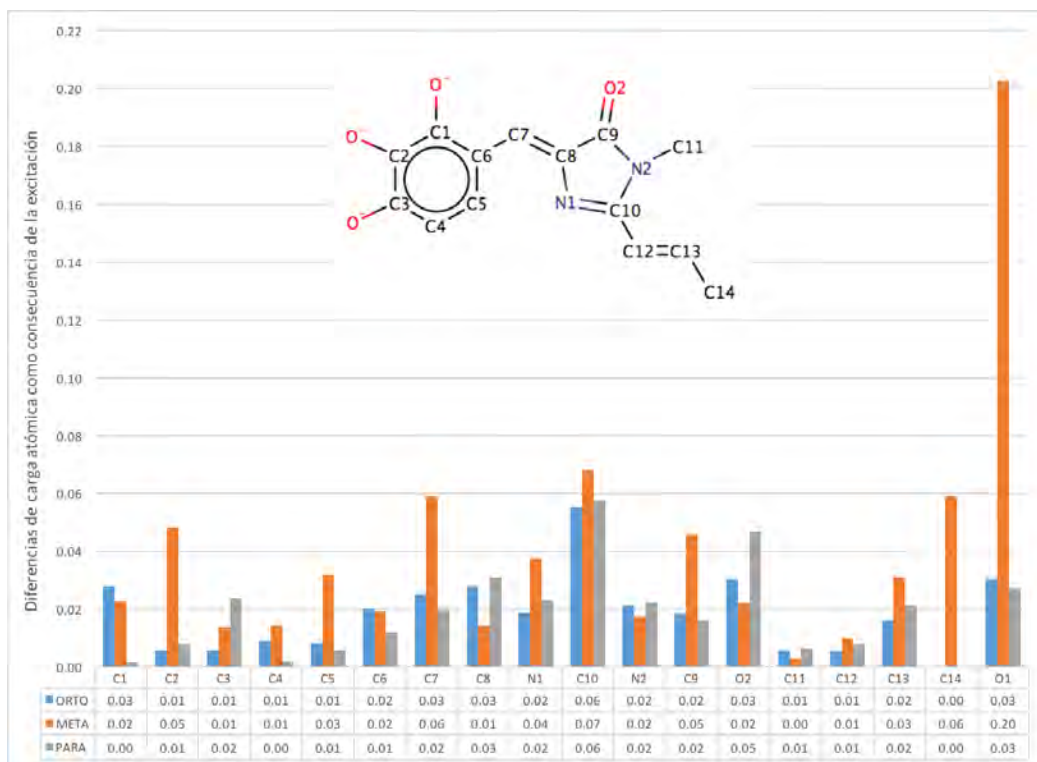


Figura 6. Cambios en las cargas atómicas en isómeros aniónicos como consecuencia de la fotoexcitación estudiada en estos sistemas.

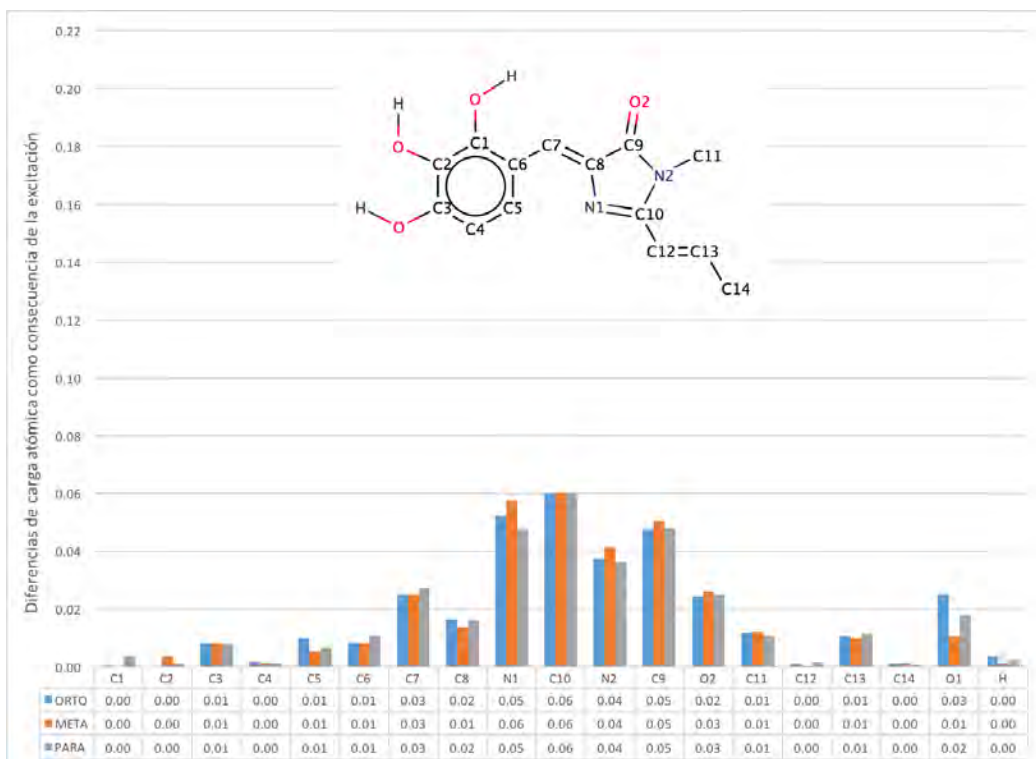


Figura 7. Cambios en las cargas atómicas en isómeros neutros como consecuencia de la fotoexcitación estudiada en estos sistemas.

Podemos observar que, en el caso de los cromóforos aniónicos, el isómero -*meta* tiene diferencias más marcadas que los otros dos, específicamente en el oxígeno 1, así como en los carbonos 2, 7, 5 y 14 (la numeración de los átomos se muestra en la Figura 6). Para la forma neutra de los cromóforos, vemos que las diferencias de carga son más uniformes, y aquellas de mayor magnitud se concentran en el anillo de imidazolinona.

## 5.4 Índices de localización electrónica

Las diferencias para los índices de localización electrónica (Figuras 8 y 9), nos muestran que en el caso de los isómeros aniónicos en los átomos C14, O1, O2 y C2, el isómero *-meta* tiene los cambios más notables en congruencia con el hecho que las energías de excitación son más altas de estos sistemas. Mientras que el caso de los isómeros neutros el O2 del isómero *-orto* es aquel que tiene la mayor alteración en la localización de sus electrones debido a la excitación electrónica.

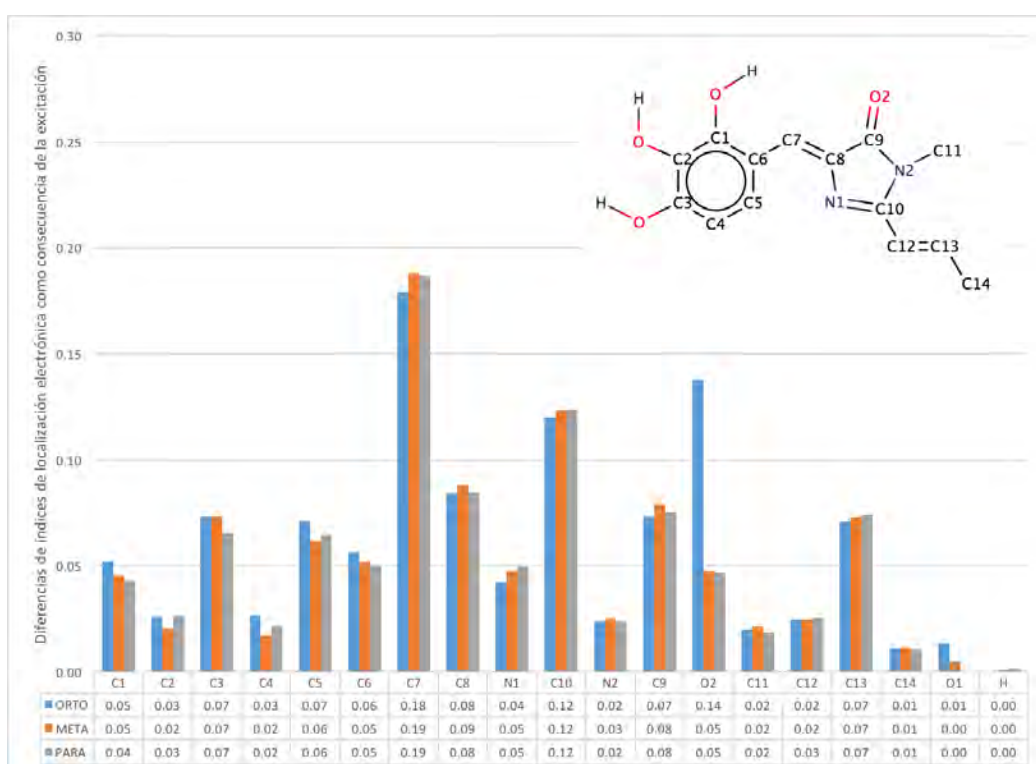


Figura 8. Cambios en los índices de localización en isómeros aniónicos como consecuencia de la fotoexcitación estudiada en estos sistemas.

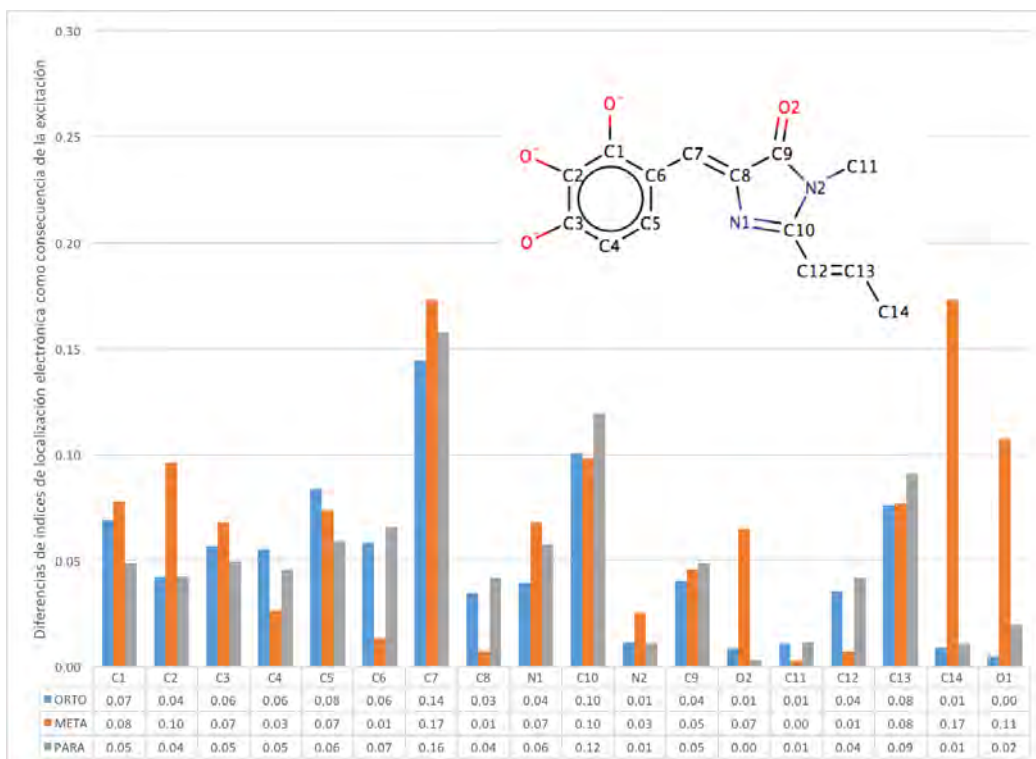


Figura 9. Cambios en los índices de localización en isómeros neutros como consecuencia de la fotoexcitación estudiada en estos sistemas.

## 5.5 Índices de deslocalización electrónica

En lo que respecta a los índices de deslocalización, el cambio de estos descriptores como consecuencia de la fotoexcitación es de mayor magnitud y más uniforme en los sistemas neutros que en los aniónicos como se observa en las Figuras 10 y 11. En los cromóforos cargados, los enlaces que presentan los cambios más notables son C10-N1 (*-orto*), C2-C3 y C4-C5 (*-meta*), C7-C8 (*-para*).

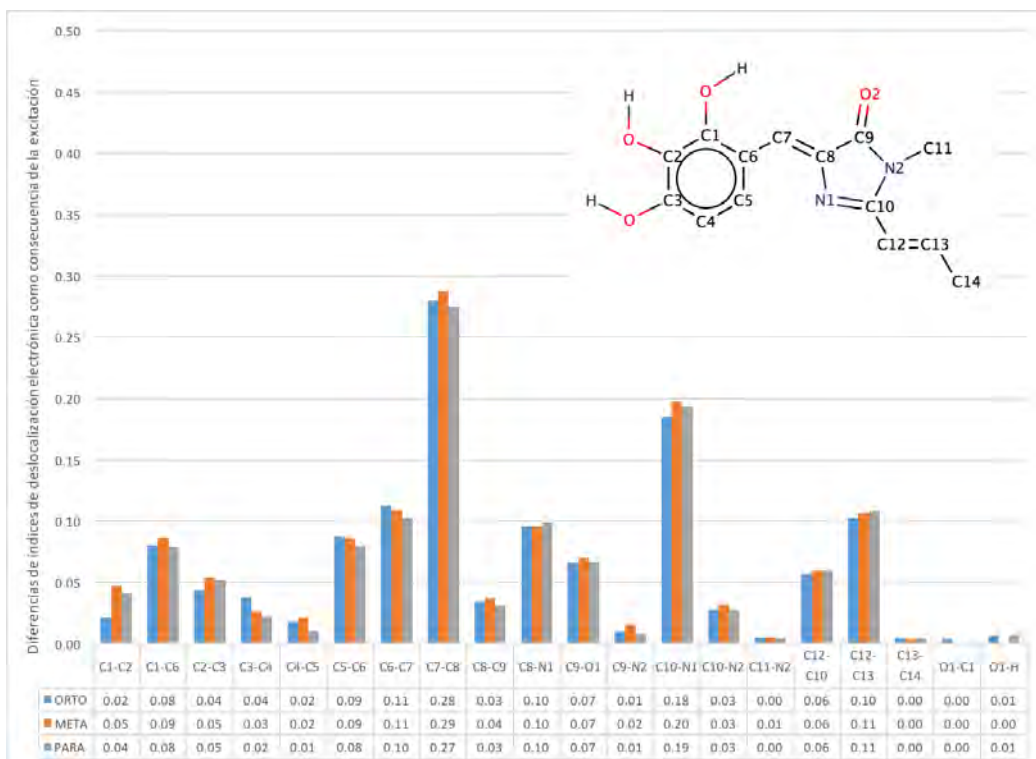


Figura 10. Cambios en los índices de deslocalización en isómeros aniónicos como consecuencia de la fotoexcitación estudiada en estos sistemas.

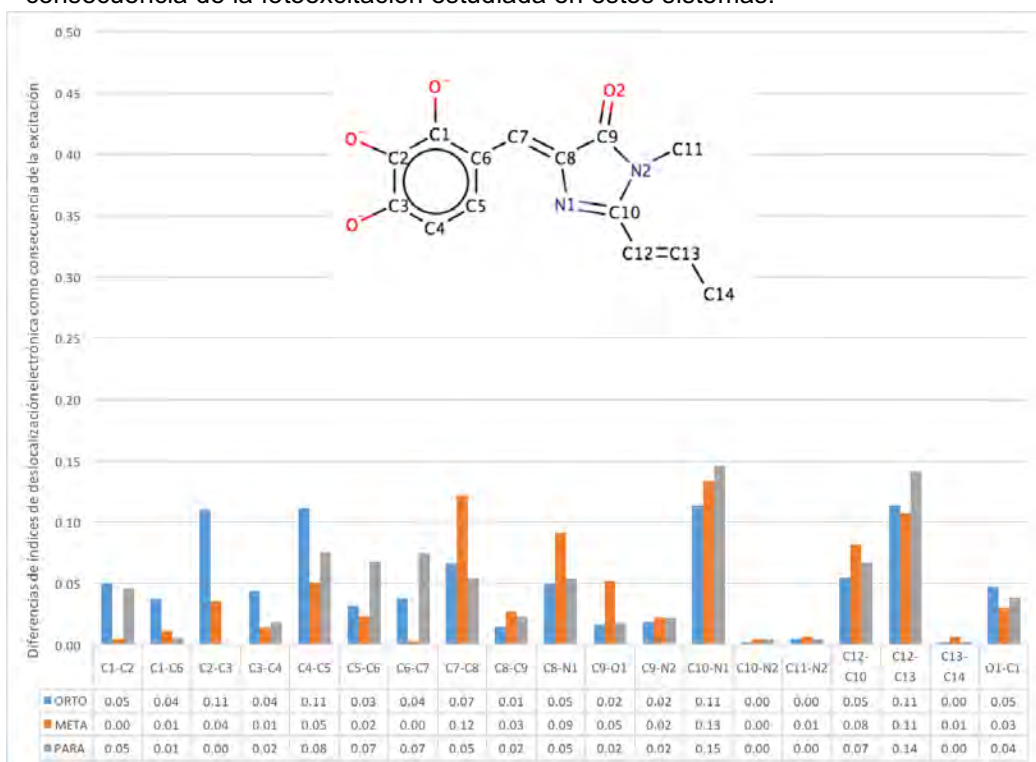


Figura 11. Cambios en los índices de deslocalización en isómeros neutros como consecuencia de la fotoexcitación estudiada en estos sistemas.

## 5.6 Uniformidad en índices de deslocalización electrónica

Las Figuras 12-17 muestran los índices de deslocalización en el estado basal de los sistemas de interés. La uniformidad de estos índices en el estado basal es mayor para los isómeros neutros. Es evidente la uniformidad en el anillo bencénico, lo cual nos da un indicio de un carácter aromático el cual se analiza más detalladamente en la siguiente subsección.

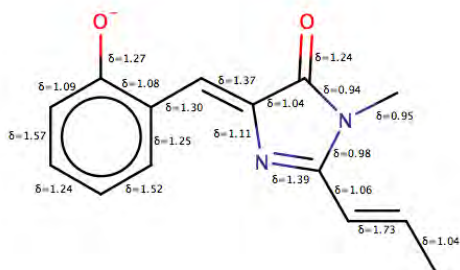


Figura 12. Índices de deslocalización electrónica en el estado basal del isómero *-orto* aniónico

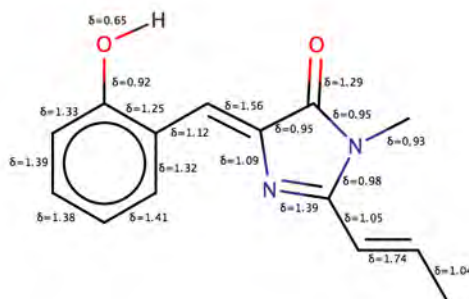


Figura 13. Índices de deslocalización electrónica en el estado basal del isómero *-orto* neutro

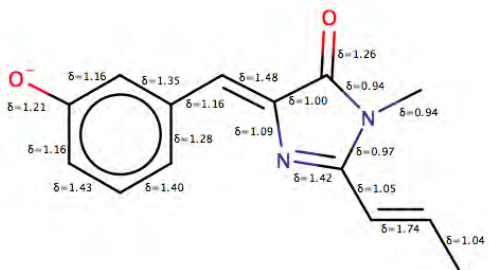


Figura 14. Índices de deslocalización electrónica en el estado basal del isómero *-meta* aniónico.

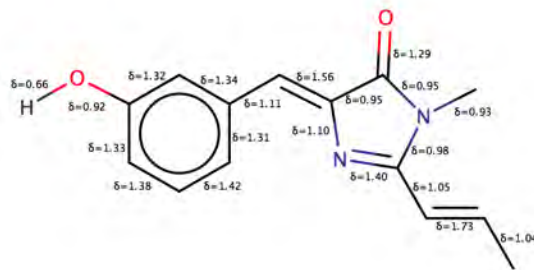


Figura 15. Índices de deslocalización electrónica en el estado basal del isómero *-meta* neutro.

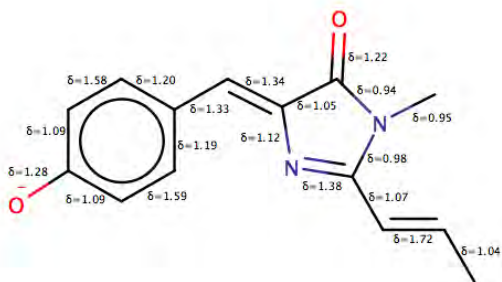


Figura 16. Índices de deslocalización electrónica en el estado basal *-para* aniónico

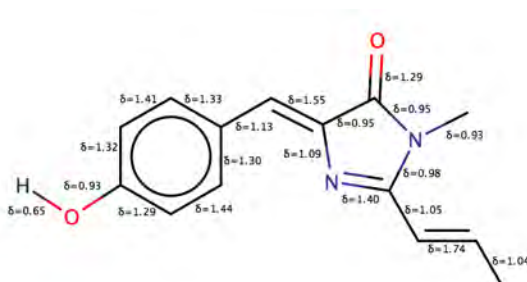


Figura 17. Índices de deslocalización electrónica en el estado basal del isómero *-para* neutro

## 5.7 Índices de aromaticidad

La Tabla 2 muestra distintos índices de aromaticidad en el estado basal para los anillos fenol/fenóxido de los cromóforos examinados en esta tesis en el estado basal.

Tabla 2. Valores de diferentes índices de aromaticidad de fenol/fenóxido en el estado basal. El carácter aromático disminuye al descender en la tabla.

Isómeros	FLU*1/2	PDI	$I_{ring}$	$I_{NG}$	MCI	$I_{NB}$	$\theta'$
- <i>meta</i> neutro	0.0476	0.0876	0.0369	0.0396	0.0541	0.0392	0.3098
- <i>orto</i> neutro	0.0574	0.0864	0.0364	0.0395	0.0532	0.0391	0.1881
- <i>para</i> neutro	0.0578	0.0845	0.0360	0.0394	0.0523	0.0390	0.3278
- <i>meta</i> aniónico	0.1136	0.0648	0.0223	0.0364	0.0300	0.0355	0.6686
- <i>orto</i> aniónico	0.1686	0.0582	0.0170	0.0348	0.0225	0.0338	0.8976
- <i>para</i> aniónico	0.1812	0.0421	0.0152	0.0341	0.0186	0.0328	0.8740

Los índices de aromaticidad en el estado basal indican que los isómeros neutros tienen un mayor carácter aromático que los aniónicos. El enunciado anterior se basa en lo especificado en el marco teórico, que establece un aumento en la aromaticidad con (i) un incremento en los índices  $PDI$ ,  $I_{ring}$ ,  $I_{NG}$ ,  $MCI$  e  $I_{NB}$  y (ii) una disminución de  $FLU^{\frac{1}{2}}$ ,  $\theta'$ . Esto es consistente con el hecho que la carga del ión fenóxido se deslocaliza en el anillo de benceno, lo cual rompe el sexteto de Clar (Figuras 18 (b) y (c)) y con la observación que  $\delta(C - O)$  entre el carbono ipso del fenol y el átomo de oxígeno (Figuras 12-17) es mayor en los cromóforos aniónicos que en los neutros, en particular para los isómeros *-orto* y *-para*. Esto trae consigo que la energía de excitación de los sistemas neutros sea mayor que la de los compuestos aniónicos. Este efecto es mayor en los isómeros *-orto* y *-para* en sus formas aniónicas, lo cual disminuye aún más la energía de excitación del sistema, debido a que el sistema push-pull en estos sistemas trae consigo una pérdida mayor en la aromaticidad.

## 6. Conclusiones

El análisis de las excitaciones verticales de los cromóforos examinados nos indicó que las energías de excitación en las moléculas neutras tienen valores mayores y no tienen un cambio considerable entre ellas. Sin embargo, los isómeros aniónicos tienen valores menores de las energías de excitación con el siguiente comportamiento  $-meta > -para > -orto$ .

Por otro lado, la transferencia de carga intramolecular como consecuencia de la fotoexcitación explica el orden de las energías de excitación para los isómeros aniónicos, pero no para los neutros. Esto nos indica que el sistema push-pull esta se manifiesta solo para los isómeros aniónicos.

Estos cambios se deben al carácter aromático que se indica con los índices de aromaticidad. Estos son consistentes con: (i) la mayor energía de excitación de los sistemas neutros y (ii) el hecho de que el isómero  $-meta$  aniónico tiene una energía de excitación mayor que los otros dos isómeros cargados.



## 7. Bibliografía

1. D. M. Shcherbakova, O. M. Subach, and V. V. Verkhusha, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, **51**, 10724–10738.
2. D. M. Chudakov, S. Lukyanov, and K. A. Lukyanov, *Trends Biotechnol*, 2005, **23**, 605–613.
3. Y. Shen, T. Lai, and R. E. Campbell, *Neurophotonics*, 2015, **2**, 031203.
4. Y. Shen, M. Rosendale, R. E. Campbell, and D. Perrais, *J Cell Biol*, 2014, **207**, 419–432.
5. R. N. Day and M. W. Davidson, *Chem Soc Rev*, 2009, **38**, 2887–2921.
6. R. Y. Tsien, *Annu Rev Biochem*, 1998, **67**, 509–544.
7. O. Shimomura, F. H. Johnson, and Y. Saiga, *J Cell Comp Physiol*, 1962, **59**, 223–239.
8. R. Heim, D. C. Prasher, and R. Y. Tsien, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 1994, **91**, 12501–12504.
9. O. V. Stepanenko, V. V. Verkhusha, I. M. Kuznetsova, V. N. Uversky, and K. K. Turoverov, *Curr Protein Pept Sci*, 2008, **9**, 338–369.
10. R. Heim and R. Y. Tsien, *Curr Biol*, 1996, **6**, 178–182.
11. M. V. Matz, A. F. Fradkov, Y. A. Labas, A. P. Savitsky, A. G. Zaraisky, M. L. Markelov, and S. A. Lukyanov, *Nat Biotechnol*, 1999, **17**, 969–973.
12. A. F. Fradkov, Y. Chen, L. Ding, E. V. Barsova, M. V. Matz, and S. A. Lukyanov, *FEBS Lett*, 2000, **479**, 127–130.
13. G. S. Baird, D. A. Zacharias, and R. Y. Tsien, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2000, **97**, 11984–11989.
14. L. A. Gross, G. S. Baird, R. C. Hoffman, K. K. Baldrige, and R. Y. Tsien, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2000, **97**, 11990–11995.
15. X. He, A. F. Bell, and P. J. Tonge, *Org Lett*, 2002, **4**, 1523–1526.
16. S. Boyé, H. Krogh, I. B. Nielsen, S. B. Nielsen, S. U. Pedersen, U. V. Pedersen, L. H. Andersen, A. F. Bell, X. He, and P. J. Tonge, *Phys Rev Lett*, 2003, **90**, 118103.
17. Valeur B. Molecular fluorescence principles and applications, 1<sup>o</sup> ed., Ed. Wiley-

VCH, 2002, Weinheim, pp. 46-48.

18. M. A. Wall, M. Socolich, and R. Ranganathan, *Nat Struct Biol*, 2000, **7**, 1133–1138.
19. M. Albota, D. Beljonne, J. L. Brédas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. L. Wu, and C. Xu, *Science*, 1998, **281**, 1653–1656.
20. X. Ma, L. Yan, X. Wang, Q. Guo, and A. Xia, *Phys Chem Chem Phys*, 2011, **13**, 17273–17283.
21. I. A. Gofman, *J Appl Spectrosc*, 1970, **12**, 798–800.
22. N. C. Shaner, R. E. Campbell, P. A. Steinbach, B. N. G. Giepmans, A. E. Palmer, and R. Y. Tsien, *Nat Biotechnol*, 2004, **22**, 1567–1572.
23. T. Rocha-Rinza, O. Christiansen, D. B. Rahbek, B. Klærke, L. H. Andersen, K. Lincke, and M. B. Nielsen, *Chemistry (Easton)*, 2010, **16**, 11977–11984.
24. J. Dong, K. M. Solntsev, O. Poizat, and L. M. Tolbert, *J Am Chem Soc*, 2007, **129**, 10084–10085.
25. L. Gutiérrez-Arzaluz, F. Cortés-Guzmán, T. Rocha-Rinza, and J. Peón, *Phys Chem Chem Phys*, 2015, **17**, 31608–31612.
26. L. Gutiérrez-Arzaluz, D. Ramírez-Palma, F. Buitrón-Cabrera, T. Rocha-Rinza, F. Cortés-Guzmán, and J. Peon, *Chem Phys Lett*, 2017,
27. E. Schrödinger, *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 1049–1070.
28. Szabo A., Ostlund N.S., *Modern quantum chemistry*, 1<sup>o</sup> ed., Ed. McGraw-Hill, New York, 1989, pp. 40-41,43-44, 45-46, 380-391, 180-190.
29. A. Pais, *Science*, 1982, **218**, 1193–1198.
30. D. R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1928, **24**, 89.
31. K. Hirao, *Chem Phys Lett*, 1992, **190**, 374–380.
32. Landau D. P., Binder K., *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. 4<sup>o</sup> Ed., Cambridge University Press, U.K., 2015, pp. 351-352.
33. Kalos M. H., Whitlock P. A., *Monte Carlo methods*. 2<sup>o</sup> Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp. 170-172.
34. W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, *J Phys Chem*, 1996, **100**, 12974–12980.

35. P. E. Blöchl, T. Pruschke, and M. Potthoff, *Phys. Rev. B*, 2013, **88**.
36. Á. Nagy, *Phys. Rev. A*, 2002, **66**.
37. K. Pernal, O. Gritsenko, and E. J. Baerends, *Phys. Rev. A*, 2007, **75**.
38. Levine I., *Química Cuántica*, 5º ed., Ed. Isabela Capela, 2001, España, pp 205-209, 290-291.
39. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871.
40. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
41. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys Rev, B Condens Matter*, 1988, **37**, 785–789.
42. M. A. Rohrdanz, K. M. Martins, and J. M. Herbert, *J Chem Phys*, 2009, **130**, 054112.
43. T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, *Chem Phys Lett*, 2004, **393**, 51–57.
44. E. Runge, E. Gross, Density-functional theory of time-dependent system. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 997.
45. A. Dreuw and M. Head-Gordon, *Chem Rev*, 2005, **105**, 4009–4037.
46. Marques M., Rubio A., Ullrich C. A., Burke K., Nogueira F., Gross E. K. U., *Time-dependent density functional theory*, Springer, Berlin, 2006. pp 6-7, 8-10.
47. Casida M. E., Time-dependent density functional response theory of molecular systems: *Theory, computational methods, and functionals, in recent developments and applications of modern density functional theory*, edited by J.M. Seminario, Elsevier, Amsterdam, pp 391-439.
48. R. F. W. Bader, *Chem Rev*, 1991, **91**, 893–928.
49. Matta C. F., Boyd R. J., *The quantum theory of atoms in molecules: From solid state to DNA and drug design*. 1ª Ed., Wiley-VCH, Weinheim, pp 1-5, 9-10, 13-14, 15-17.
50. G. N. Lewis, *J Am Chem Soc*, 1916, **38**, 762–785.
51. R. F. W. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K. E. Laidig, and P. Speers, *J Am Chem Soc*, 1996, **118**, 4959–4965.
52. T. M. Krygowski and H. Szatyłowicz, *ChemTexts*, 2015, **1**.

53. M. García-Revilla and J. Hernández-Trujillo, *Phys Chem Chem Phys*, 2009, **11**, 8425–8432.
54. F. Feixas, E. Matito, J. Poater, and M. Solà, *J Comput Chem*, 2008, **29**, 1543–1554.
55. M. Giambiagi, M. Segre de Giambiagi, C. D. dos Santos Silva, and A. Paiva de Figueiredo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 3381–3392.
56. J. Cioslowski, E. Matito, and M. Solà, *J Phys Chem A*, 2007, **111**, 6521–6525.
57. P. Bultinck, M. Rafat, R. Ponec, B. Van Gheluwe, R. Carbó-Dorca, and P. Popelier, *J Phys Chem A*, 2006, **110**, 7642–7648.
58. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
59. AIMAll (Version 16.10.31), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2016 (aim.tkgristmill.com)
60. E. Matito, Institute of Computational Chemistry and Catalysis, University of Girona, ESI-3D: Electron sharing indices program for 3D molecular space partitioning, University of Girona, Catalonia, Spain, 2015. <http://ematito.webs.com/programs.htm> (accessed January 2, 2017)
61. J. Dong, K. M. Solntsev, and L. M. Tolbert, *J Am Chem Soc*, 2006, **128**, 12038–12039.
62. B. M. Muñoz-Flores, R. Santillán, Rodríguez, G. Ramos, J. L. Maldonado, M. Romero, and N. Farfán, *Rev. latinoam. Quim.* 2012, 40, 178-186