



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA EN SISTEMAS CONJUGADOS
DEL TIPO DONADOR-ACEPTOR (PUSH-PULL)**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ERIC IVAN SÁNCHEZ FLORES

Dr. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. JUNIO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA EN SISTEMAS
CONJUGADOS DEL TIPO DONADOR-ACEPTOR (PUSH-PULL)**

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

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. ERIC IVAN SÁNCHEZ FLORES

**Dr. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN
INSTITUTO DE QUÍMICA**



Ciudad de México,

2018

Agradecimientos

- Gracias a mis padres, por el apoyo brindado para llegar hasta aquí.

A mi madre que siempre ha estado allí no importando el como, cuando o donde. Siempre estas allí para mi.

A mi padre, que me enseñó la necesidad para lograr las cosas que me he propuesto.

- Gracias a Adriana, Sofia Benitez Rico por soportar la neurosis que me caracteriza.

Adriana Benitez Rico por el amor incondicional y el apoyo que nunca desaparece

Sofia Benitez Rico por que siempre estarás allí, siempre vienes en paquete

- Gracias a CONACyT por el financiamiento otorgado mediante la beca con el número 174083 y el proyecto CONACyT con número 220392.

- Gracias al comité tutor:

Dr. Tomas Rocha Rinza gracias por estar, mucho de este trabajo tiene tu ADN en él

Dr. Miguel Castro Martínez gracias por las enseñanzas y el apoyo

- Al mi tutor el Dr. Fernando Cortés Guzmán gracias por aguantar mis idas, vueltas, y distracciones, mucho de el conocimiento plasmado en este trabajo es lo que me has enseñado y transmitido.

- Gracias al Posgrado en Ciencias Químicas:

Josefina Tenopala Garcia gracias por tu amistad y tu apoyo incondicional

Maricruz Salazar, Valeria Barrientos, Ana Nuñez gracias por estar allí, apoyando siempre tras bambalinas

A los coordinadores Emilio Orgaz Baqué, Adela Rodríguez Romero, Roberto Martínez gracias por su apoyo y sus sutiles muestras de presión para lograrlo

- Gracias a cada una de las personas que me apoyaron de alguna u otra forma en mis estudios de doctorado en ciencias químicas entre ellos Juan Carlos García Ramos, Gilberto Cardoso Mohedano, Rodrigo Galindo Murillo gracias por la compañía, las risas y las largas tertulias con consejos etanólicos, los Toluqueños: "Gabo" David Ramirez Palma, Lillian Ramirez Palma gracias totales por su amistar. No amigo Luis Gutiérrez por sopilotear en el cubiculo.

Índice general

| | |
|---|------------|
| Índice de figuras | v |
| Índice de tablas | vii |
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Antecedentes | 3 |
| 2.1. Sistemas donador–aceptor (push-pull) | 3 |
| 2.2. Cromóforos | 4 |
| 2.3. Bencenos disustituidos | 5 |
| 2.4. Marco teórico | 6 |
| 2.4.1. Teoría del funcional de la densidad | 6 |
| 2.4.2. Teoremas de Hohenberg - Kohn | 6 |
| 2.4.3. Método de Khon-Sham | 7 |
| 2.5. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo | 9 |
| 2.5.1. Teorema de Runge-Gross | 9 |
| 2.5.2. Integral de acción | 10 |
| 2.5.3. Método de Khon-Sham dependiente del tiempo | 10 |
| 2.6. Respuesta lineal. Ecuación de Casida | 12 |
| 2.7. Obtención de propiedades | 15 |
| 2.8. Teoría cuántica de átomos en moléculas | 16 |
| 2.8.1. Obtención de propiedades atómicas | 20 |

| | |
|--|-----------|
| 2.8.2. Obtención de la energía cinética | 21 |
| 2.8.3. Energía total atómica | 21 |
| 2.8.4. Localización y deslocalización electrónica | 21 |
| 2.8.5. Localización electrónica | 22 |
| 2.8.6. Deslocalización electrónica | 24 |
| 2.8.7. Índice de separación de carga | 25 |
| 2.8.8. Aromaticidad | 25 |
| 3. Hipótesis | 26 |
| 4. Objetivos | 27 |
| 5. Metodología | 28 |
| 6. Resultados y discusión | 30 |
| 6.1. Comparación de cálculos de energías de excitación con distintos funcionales | 30 |
| 6.2. Obtención de la densidad electrónica como derivada funcional de la energía | 30 |
| 6.3. Densidad relajada de sistemas excitados | 34 |
| 6.3.1. Implementación | 35 |
| 6.4. Ejemplos representativos: CO y C ₆ H ₆ | 37 |
| 6.4.1. Monóxido de carbono | 37 |
| 6.4.2. Benceno | 41 |
| 6.5. Bencenos disustituidos | 47 |
| 6.6. Cromóforos de proteínas fotorreceptoras | 53 |
| 7. Conclusiones | 57 |
| Bibliografía | 59 |
| Apéndice A. Publicación | 68 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| 2-1. Ejemplo de un sistema tipo push-pull. | 3 |
| 2-2. Cromóforo de la proteína fotoactiva amarilla (PYP). | 4 |
| 2-3. Cromóforo de la proteína verde fluorescente (p-HBDI). | 5 |
| 2-4. Cromóforo <i>trans</i> del retinal. | 5 |
| 2-5. Esqueleto base de bencenos disustituidos y su estructura Zwitteriónica. Donde R1 es: $-\text{COOH}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CHO}$ y R2 es: $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ | 6 |
| 2-6. Densidad electrónica del formaldehído. | 17 |
| 2-7. Contenedor atómico de un átomo de hidrógeno en un benceno disustituido delimitado con una malla blanca. Los puntos críticos de anillo y de enlace se denotan con color rojo y verde respectivamente. Por otro lado, los puntos críticos nucleares coinciden con la posición de los núcleos. | 19 |
| 6-1. Correlación entre la energía de excitación y el CSI para el estado mas bajo $\pi \rightarrow \pi^*$ singulete y triplete del CO. | 41 |
| 6-2. Correlación entre las energías de excitación y el índice de separación de carga de los primeros estados singuletes y tripletes del benceno. | 43 |
| 6-3. Correlación entre las energías de excitación y el índice de separación de carga de los grupos C-H de los primeros estados singuletes y tripletes del benceno. | 44 |

6-4. División de los cromóforos p-coumarato, 4-hidroxibenciliden-1,2-dimetilimidazolinona y retinal, en grupos electrodonador, puente y electroattractor señalados con color rojo, azul y verde respectivamente. 55

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| 2-1. Propiedades moleculares que se pueden calcular a través de derivadas parciales de la energía como se indican en la ecuación (2-41). | 16 |
| 6-1. Desempeño de diferentes funcionales híbridos y puros en el cálculo de los primeros estados excitados $\pi \rightarrow \pi^*$ singletes y tripletes verticales de la molécula de benceno. Las energías se reportan en eV. | 31 |
| 6-2. Cambios en las propiedades de átomos en moléculas relacionadas a diferentes excitaciones verticales del CO. | 39 |
| 6-3. Cambios en la energía atómica y la población electrónica junto con la proporción $\sigma = \Delta E(\Omega)/\Delta N(\Omega)$ para el potencial de ionización (PI) y la afinidad electrónica (AE) del CO. | 39 |
| 6-4. Cambio en las energías atómicas, índices de localización y deslocalización para el benceno debido a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ examinadas. Las comparaciones son hechas entre el estado basal y estado $\pi \rightarrow \pi^*$ singlete y triplete más bajo. Los símbolos atómicos seguidos de un número, por ejemplo C(N) o H(N), indican que hay N átomos de este tipo en la función de onda considerada. Los valores están reportados en unidades atómicas con excepción de las energías de excitación y su cambio correspondiente en los valores atómicos que se dan en eV. Las diferencias entre ΔE y $\sum_{\Omega} E(\Omega)$ se deben a la integración y errores de redondeo. | 46 |

| | |
|--|----|
| 6-5. Bencenos disustituidos usados en este estudio (R_1 representa el grupo electroattractor y R_2 al grupo electrodonador) con su absorción máxima, tanto experimental como teórica, en eV. | 48 |
| 6-6. Diferencias de energía y población electrónica de los grupos aceptores y donadores en presencia de los diferentes grupos donadores. (ΔE en unidades atómicas y ΔN en electrones) | 49 |
| 6-7. Diferencias de energía y población electrónica del grupo puente en presencia de los diferentes grupos donadores. (ΔE en unidades atómicas y ΔN en electrones) | 50 |
| 6-8. Cambios en la energía y población por grupos en los cromóforos retinal, PCA^- y p-HBDI aniónico. Los valores se reportan en unidades atómicas. . | 53 |

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad, el estudio de sistemas con aplicaciones en fotoquímica y fotofísica es importante para el desarrollo de dispositivos como láseres y diodos orgánicos emisores de luz^{1[1]}, transistores de efecto de campo orgánicos^{2[2,3]} y para la modulación de propiedades ópticas de cromóforos usados en bioquímica y biología molecular. Algunos sistemas relevantes en este campo son moléculas conjugadas. Dentro de estos compuestos π conjugados se encuentran los tipo push-pull ($D - \pi - A$), donde A y D son grupos aceptores o donadores de electrones respectivamente, los cuales funcionan como transmisores de electrones para la transferencia interna de carga (ICT, por sus siglas en inglés)^[4].

Un tipo particular de estos sistemas son los cromóforos fluorescentes^[5-7] existentes en sistemas biológicos, que tienen como característica ser moléculas π conjugadas, rígidas y planas. Estas especies tienen muchas propiedades de interés y son usadas como sondas de detección de alta sensibilidad, interruptores de encendido y apagado (switches), etc.^[8]

Parte importante de la comprensión de estos sistemas radica en el estudio de los me-

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

²Los transistores de efecto de campo orgánico (OFETs, por sus siglas en inglés) son dispositivos con tres terminales en el que la corriente a través del semiconductor conectado a dos terminales se controla aplicando un voltaje a la tercera, tratándose así de un interruptor o un amplificador.^[2,3]

canismos por los cuales se pueden modificar las propiedades optoelectrónicas de los sistemas "push-pull" por medio de estudios mecánico-cuánticos. Entre los métodos de análisis, la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT, por sus siglas en inglés) es aplicable al estudio de la estructura electrónica de sistemas en estado excitado del tipo "push-pull"^[9].

Por otra parte, estudios complementarios de las funciones de densidad pueden ayudar a entender la estructura electrónica de moléculas y sus cúmulos tanto en el estado basal como en estados excitados. Un ejemplo de dichos análisis es la teoría cuántica de átomos en moléculas^[10] (QTAIM, por sus siglas en inglés) basada en la topología de la densidad electrónica. Esta tesis consiste en establecer la validez de conjuntar TD-DFT y QTAIM para sistemas en estados electrónicos excitados^[11]. Este mismo enfoque ya ha sido utilizado en la investigación de procesos en fotoquímica como es la fotoisomerización de estilbena^[12].

En el presente trabajo, se ilustra la metodología propuesta mediante el estudio de CO, C₆H₆, de tres cromóforos, el cromóforo de la proteína verde fluorescente (GFP por sus siglas en inglés), el cromóforo de la proteína fotoactiva amarilla y el retinal, así como varios bencenos disustituídos tanto en estado basal como en estado excitado. Para ello se utiliza la metodología de TD-DFT de respuesta lineal con el funcional τ HCTHhyb^[13] y la teoría de átomos en moléculas para estudiar la topología de la densidad electrónica de estos sistemas. Además de usar regresiones multilineales para obtener la correlación entre las propiedades topológicas y la energía de excitación de los diferentes sistemas. Tales correlaciones ilustran el efecto sobre la distribución de carga y las energías de los sistemas examinados.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Sistemas donador-aceptor (push-pull)

Actualmente, los compuestos orgánicos π conjugados son ampliamente estudiados dado que se pueden utilizar en muchos tipos de dispositivos. Entre ellos, los polienos del tipo donador-aceptor son de particular interés. En general, estos tienen estructuras simétricas (D- π -D ó A- π -A) o antisimétricas (D- π -A) donde A y D son grupos aceptores o donadores de electrones. Los sustituyentes A y D en estas estructuras están unidos a cadenas de polimetilenos que contienen enlaces sencillos y dobles alternados que juegan el papel de transmisor electrónico para la transferencia interna de carga como se muestra en la Figura 2-1. El efecto donador-aceptor depende de la "fuerza donadora o aceptora" de los grupos donadores o aceptores, y del sistema conjugado π debido a la formación de una estructura zwitteriónica resonante. Esta influencia es menor en oligómeros de polienos que en aquellas estructuras con anillos aromáticos debido a la formación de estructuras del tipo *p*-quinoidea.

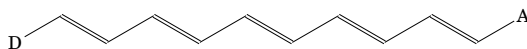


Figura 2-1: Ejemplo de un sistema tipo push-pull.

2.2. Cromóforos

Dentro de los sistemas tipo donador-aceptor se encuentran los cromóforos, moléculas que actúan como pigmentos o colorantes que juegan papeles fundamentales en muchos aspectos de la vida por ejemplo, la clorofila, la bacterioclorofila^[14], el retinal^[15], la melanina^[16], etc. Este tipo de compuestos llevan a cabo muchas funciones como la señalización visual y la translocalización iónica fotoinducida. Los cromóforos también son responsables de la visión nocturna y a colores^[17-19] así como de la fotosíntesis^[20]. Los cromóforos importantes en procesos biológicos se encuentran generalmente unidos a proteínas, algunas de las cuales se discuten a continuación.

Proteína fotoactiva amarilla

La proteína fotoactiva amarilla (PYP, por sus siglas en inglés) es la responsable de la fotoemisión de color azul de la bacteria *Halorhodospira halophila* como respuesta a un estímulo luminoso. Su cromóforo es el ácido *p*-cumárico (Figura 2-2), el cual se usa como modelo en fotoquímica y fotobiología^[21].

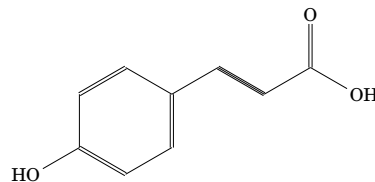


Figura 2-2: Cromóforo de la proteína fotoactiva amarilla (PYP).

Proteína verde fluorescente

Las proteínas verdes fluorescentes (GFP, por sus siglas en inglés) son una clase única de proteínas involucradas en la bioluminiscencia del género *cnidaria*^[22]. La GFP funciona como un aceptor de transferencia de carga. El cromóforo de la proteína es el *p*-hidroxibencilidene dimetil imidazolona (*p*-HBDI) mostrado en la Figura 2-3, y es el responsable de las propiedades ópticas de la proteína GFP.

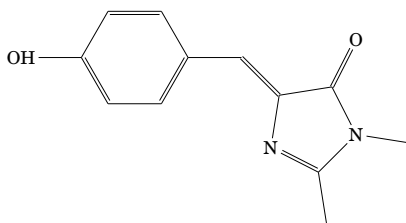


Figura 2-3: Cromóforo de la proteína verde fluorescente (p-HBDI).

Retinal

La molécula retinal^[7] (Figura 2-4) y sus derivados participan en muchos procesos en las células, como por ejemplo en la visión, donde se llevan a cabo reacciones de isomerización *cis-trans*.

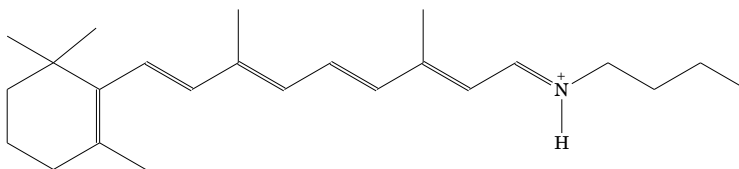


Figura 2-4: Cromóforo *trans* del retinal.

2.3. Bencenos disustituídos

Entre los compuestos usados en este estudio tenemos bencenos disustituídos en las posiciones 1 y 4 con grupos electrodonadores y electroattractores. Estos compuestos al excitarse presentan una transferencia de carga intramolecular^[23] donde el benceno sirve como puente π al formarse la estructura de resonancia zwitteriónica esquematizada en la Figura 2-5 donde se mencionan los diferentes tipos de sustituyentes que se consideraron para examinar el efecto que tienen los sustituyentes en la ICT.

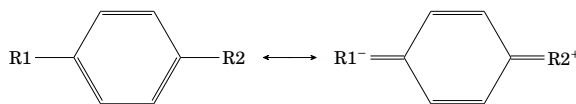


Figura 2-5: Esqueleto base de bencenos disustituídos y su estructura Zwitteriónica. Donde R1 es: $-\text{COOH}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CHO}$ y R2 es: $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$

2.4. Marco teórico

2.4.1. Teoría del funcional de la densidad

Durante las últimas décadas, la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una de las metodologías más usadas para el cálculo de propiedades de moléculas, nanopartículas y cristales^[24–27]. Esto se debe a que proporcionan resultados de una precisión adecuada con un costo computacional relativamente bajo, y por ende se pueden estudiar sistemas más grandes que con los métodos de función de onda. DFT es un procedimiento variacional alternativo a la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo cuya variable central es la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$. Formalmente, DFT es exacta pero se desconoce el funcional universal de Hohenberg y Kohn. Esta teoría está basada en dos teoremas fundamentales probados por Kohn y Hohenberg además del método de Kohn-Sham desarrollado durante la década de 1960s^[28].

2.4.2. Teoremas de Hohenberg - Kohn

Teorema 1. *El potencial externo V_{ext} dentro del Hamiltoniano electrónico está determinado (hasta una constante arbitraria) por la densidad electrónica del estado basal^[28].*

Debido a que V_{ext} establece el Hamiltoniano, la función de onda de cualquier estado electrónico es determinada por la densidad electrónica del estado basal. Este teorema establece la correspondencia uno a uno entre la función de onda y la densidad electrónica, ambas asociadas al estado basal del sistema^[29].

La importancia de este teorema radica en que uno puede en principio, determinar las funciones y los valores propios del Hamiltoniano por medio de una función de 3 variables

espaciales, en lugar de una función de $4N$ variables (donde N es el número de electrones del sistema) como es la función de onda.

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

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

2.4.3. Método de Khon-Sham

Walter Khon y Lu Jeu Sham^[28,30] demostraron que la densidad electrónica correcta puede ser obtenida a través de la resolución de un conjunto de ecuaciones monoelectrónicas. Para ello, se parte de un sistema ficticio S , de N electrones no interactuantes, o fermiones, sobre el cual actúa un potencial local efectivo $V_S(\mathbf{r})$:

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

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

$$\Theta_S = |\Psi_i \Psi_j \cdots \Psi_k\rangle, \quad (2-2)$$

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

$$\hat{f}^{KS} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad (2-3)$$

con el operador monoelectrónico de Khon-Sham, \hat{f}^{KS} , definido en unidades atómicas como:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\mathbf{r}). \quad (2-4)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}). \quad (2-5)$$

Tras considerar la ecuación (2-5) se puede llegar a una expresión de la energía en términos de los orbitales de Kohn-Sham Ψ_i ,

$$E[\{\Psi_i\}] = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \int d^3\mathbf{r} \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i}_{T_S} + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}_{J[\rho]} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2-6)$$

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

Los orbitales Ψ_i que minimizan la energía dada en la ecuación (2-6) son aquellos que satisfacen la ecuación:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (2-7)$$

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

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2-8)$$

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

1. Se define un conjunto inicial de funciones $\Psi_i^{(0)}$.

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

2.5. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo

La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT, por sus siglas en inglés) es una extensión de la DFT para el tratamiento de sistemas bajo potenciales que dependen del tiempo y puede ser utilizada para el estudio de estados excitados. Al respecto, TDDFT es computacionalmente más eficiente que los métodos de función de onda para el estudio de estados electrónicos distintos al estado basal. La TDDFT se basa en el teorema de Runge-Gross el cuál es un análogo del primer teorema de Hohenberg-Kohn.

2.5.1. Teorema de Runge-Gross

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

$$\rho(\mathbf{r}, t) \leftrightarrow v[\rho(\mathbf{r}, t)] + C(t) \leftrightarrow \Psi[\rho(\mathbf{r}, t)]e^{-i\alpha(t)}. \quad (2-9)$$

La demostración de este teorema supone que v_{ext} se puede expandir en una serie de Taylor alrededor del tiempo inicial t_0 .^[31]

2.5.2. Integral de acción

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

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho(\mathbf{r}, t)] | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{r}, t) | \Psi([\rho(\mathbf{r}, t)], t) \rangle. \quad (2-10)$$

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

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} = 0, \quad (2-11)$$

cuando se imponen condiciones a la frontera adecuadas.

2.5.3. Método de Kohn-Sham dependiente del tiempo

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

El sistema de electrones no interactuantes está representado por un determinante

de Slater con orbitales espaciales $\Psi_j(\mathbf{r}, t)$, y por ende, su densidad electrónica equivale a

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_S(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (2-12)$$

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

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_j(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_S(\mathbf{r}, t) \right) \Psi_j(\mathbf{r}, t). \quad (2-13)$$

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

$$A_S[\rho] = B_S[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) v_S(\mathbf{r}, t), \quad (2-14)$$

donde

$$B_S[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho(\mathbf{r}, t)] | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(r) | \Psi[\rho(\mathbf{r}, t)] \rangle, \quad (2-15)$$

La aplicación del principio de acción estacionaria, conduce a

$$\frac{\delta A_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} = 0 = \frac{\delta B_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} - v_S(\mathbf{r}, t), \quad (2-16)$$

de donde el potencial $v_S(\mathbf{r}, t)$ puede reescribirse como

$$v_S(\mathbf{r}, t) = \left. \frac{\delta B_S[\rho]}{\delta \xi(\mathbf{r}, t)} \right|_{\xi(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)} \quad (2-17)$$

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

Por otro lado, el funcional de acción puede escribirse como

$$A[\rho] = B_S[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - A_{xc}[\rho], \quad (2-18)$$

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

$$A_{xc}[\rho] = B_S[\rho] - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}, t)\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - B[\rho], \quad (2-19)$$

siendo

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](\mathbf{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{\text{el-el}} | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (2-20)$$

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

$$\frac{\delta B_S[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}, t)} = v(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}, t)}. \quad (2-21)$$

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

$$v_S(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}, t)}. \quad (2-22)$$

La sustitución de esta última expresión en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2-13) conduce a las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}, t)} \right) \Psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2-23)$$

$$= \hat{F}^{KS} \Psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2-24)$$

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

2.6. Respuesta lineal. Ecuación de Casida

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

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

$$\Delta P = \Delta P_{\mathbf{F}}[\mathbf{F}], \quad (2-25)$$

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

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

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3\mathbf{r}' \chi_{\rho \leftarrow v_{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta v_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2-26)$$

Si la función de respuesta de la densidad electrónica se obtiene explícitamente, se puede usar para el cálculo de cualquier propiedad que se pueda derivar a partir del cambio de densidad electrónica con respecto a cualquier perturbación, como se muestra en la sección 2.7.

La función de respuesta lineal de Khon-Sham es el cambio en la densidad electrónica por la variación lineal del potencial de Khon-Sham $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$,

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3\mathbf{r}' \chi_{n \leftarrow v_{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta v_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2-27)$$

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

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

$$P_{pq} = P_{pq}^{(0)} + P_{pq}^{(1)}, \quad (2-28)$$

donde

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{pq}^M C_p(t) C_q^*(t) \Psi_p(\mathbf{r}) \Psi_q^*(\mathbf{r}) \quad (2-29)$$

$$= \sum_{pq}^M P_{pq} \Psi_p(\mathbf{r}) \Psi_q^*(\mathbf{r}). \quad (2-30)$$

De igual forma, el Hamiltoniano de Kohn-Sham de la ecuación (2-24) se define como:

$$F_{pq} = F_{pq}^{(0)} + F_{pq}^{(1)}. \quad (2-31)$$

La sustitución de las ecuaciones (2-28) y (2-31) en la siguiente expresión:

$$\sum_q [F_{pq} P_{qr} - P_{pq} F_{qr}] = i \frac{\partial}{\partial t} P_{pr}, \quad (2-32)$$

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

$$\sum_q \left[F_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(1)} - P_{pq}^{(1)} F_{qr}^{(0)} + F_{pq}^{(1)} P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} F_{qr}^{(1)} \right] = i \frac{\partial}{\partial t} P_{pr}^{(1)}. \quad (2-33)$$

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

$$g_{pq} = \frac{1}{2} [f_{pq} e^{-i\omega t} + f_{qp}^* e^{i\omega t}], \quad (2-34)$$

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

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

$$\Delta F_{pq}^{(0)} = \sum_{st} \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} P_{st}^{(1)} \quad (2-35)$$

Bajo la suposición que las transiciones electrónicas ocurren debido a perturbaciones infinitesimales, las energías de excitación se obtienen como los puntos estacionarios del

funcional

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \omega) = \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}^T \overbrace{\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix}}^{\Delta} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix} = \omega \left(\begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}^T \overbrace{\begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix}}^{\Delta} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix} - 1 \right) \quad (2-36)$$

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

$$A_{iajb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + (ia|jb) + (ia|f_{xc}|jb) \quad (2-37)$$

$$B_{iajb} = (ia|bj) + (ia|f_{xc}|jb) \quad (2-38)$$

$$(ia|f_{xc}|jb) = \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_a(\mathbf{r})\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')}\phi_b^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}) \quad (2-39)$$

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

La condición variacional de $G(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \omega)$ conduce a la ecuación de Casida

$$\Lambda \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix} = \omega \Delta \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}. \quad (2-40)$$

2.7. Obtención de propiedades

Muchas propiedades moleculares se pueden obtener a través de derivadas de la energía^[32] con respecto a una perturbación como un campo eléctrico \mathbf{F} o un campo magnético \mathbf{B} externo, un momento magnético nuclear \mathbf{I} o una coordenada nuclear \mathbf{R} . La Tabla 2-1 es un resumen de algunas de las propiedades que se pueden calcular como:

$$\text{Propiedad} \propto \frac{\partial^{n_F+n_B+n_I+n_R} E}{\partial \mathbf{F}^{n_F} \partial \mathbf{B}^{n_B} \partial \mathbf{I}^{n_I} \partial \mathbf{R}^{n_R}}. \quad (2-41)$$

Tabla 2-1: Propiedades moleculares que se pueden calcular a través de derivadas parciales de la energía como se indican en la ecuación (2-41).

| n_F | n_B | n_I | n_R | Propiedad |
|-------|-------|-------|-------|-------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | Energía |
| 1 | 0 | 0 | 0 | Momento dipolar eléctrico |
| 0 | 1 | 0 | 0 | Momento dipolar magnético |
| 0 | 0 | 1 | 0 | Constante de acoplamiento hiperfina |
| 0 | 0 | 0 | 1 | Gradiente de la energía |
| 2 | 0 | 0 | 0 | Polarizabilidad eléctrica |
| 0 | 2 | 0 | 0 | Magnetizabilidad |
| 0 | 0 | 2 | 0 | Acoplamiento espín-espín |
| 0 | 0 | 0 | 2 | Frecuencias armónicas vibracionales |

2.8. Teoría cuántica de átomos en moléculas

La teoría cuántica de átomos en moléculas^[33] se basa en las propiedades topológicas de la densidad electrónica, que actualmente se usa para el estudio de muchos y diversos sistemas y procesos químicos. QTAIM define a los átomos dentro de las moléculas y sus propiedades analizando la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, la cual es un campo escalar que puede ser determinada de manera experimental o bien obtenida mediante cálculos de estructura electrónica.

La topología de la densidad electrónica está dominada por las fuerzas impuestas por los núcleos del sistema, las cuales hacen que $\rho(\mathbf{r})$ sea máxima en las posiciones nucleares y se vuelve cero en la lejanía de los mismos como se muestra en la Figura 2-6. Las propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ se pueden estudiar convenientemente a través de sus puntos críticos.

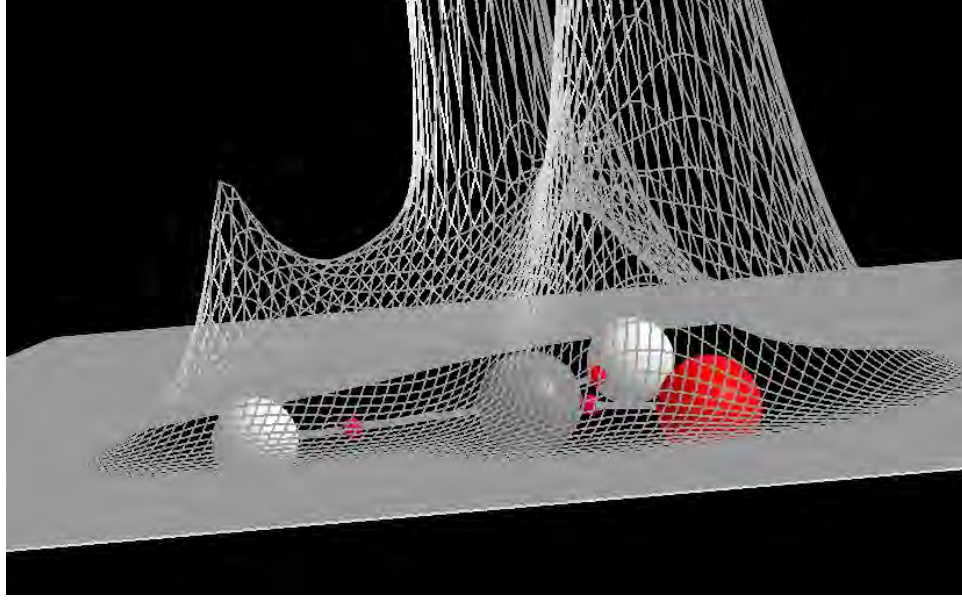


Figura 2-6: Densidad electrónica del formaldehído.

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

$$\nabla\rho = \mathbf{i} \frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial\rho}{\partial z} = \mathbf{0}. \quad (2-42)$$

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

$$\mathbf{A} = \left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{array} \right)_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c}, \quad (2-43)$$

Tras la diagonalización de \mathbf{A} ¹

$$Tr(\mathbf{A}) = \Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}, \quad (2-44)$$

¹ La cuál se puede diagonalizar por ser una matriz real y simétrica.

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

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

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

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

$$n_{\text{NCP}} - n_{\text{BCP}} + n_{\text{RCP}} - n_{\text{CCP}} = 1 \quad (2-45)$$

y es válida para sistemas electrónicos finitos. Mientras que para cristales infinitos se satisface que

$$n_{\text{NCP}} - n_{\text{BCP}} + n_{\text{RCP}} - n_{\text{CCP}} = 0, \quad (2-46)$$

a esta relación se conoce como ecuación de Poincaré-Hopf. Al conjunto $\{n_{\text{NCP}}, n_{\text{BCP}}, n_{\text{RCP}}, n_{\text{CCP}}\}$ se le llama conjunto característico del sistema electrónico examinado.

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

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2-47)$$

La Figura 2-7 muestra una superficie de flujo nulo para un átomo de hidrógeno en un benceno disustituido.

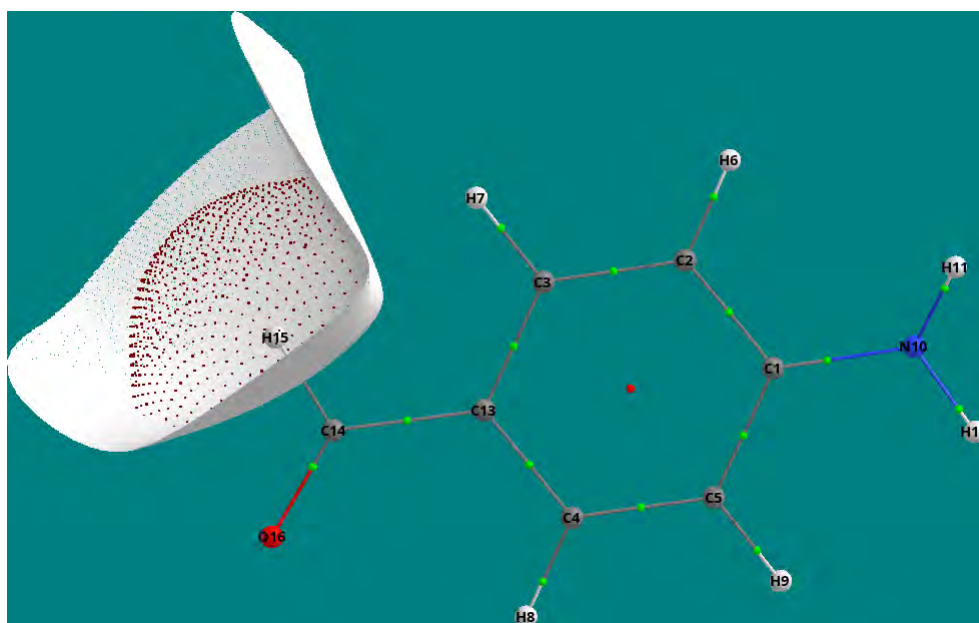


Figura 2-7: Contenedor atómico de un átomo de hidrógeno en un benceno disustituido delimitado con una malla blanca. Los puntos críticos de anillo y de enlace se denotan con color rojo y verde respectivamente. Por otro lado, los puntos críticos nucleares coinciden con la posición de los núcleos.

Una trayectoria de enlace (BP, por sus siglas en inglés) entre dos átomos está compuesta por un par de líneas de flujo que inician en un BCP y cada una de ellas termina en uno de los NCP relacionados con dicho BCP. La densidad electrónica en un BP es un máximo local con respecto a las líneas de flujo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ vecinas. La presencia de un BP así como la compartición de una superficie interatómica y un BCP son indicadores de

una interacción, tal como un enlace químico.^[10]

2.8.1. Obtención de propiedades atómicas

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

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{molécula}} = \sum_i^{\text{átomos}} \left(N \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \left\{ \int d\tau' \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] \right\} \right) = \sum_i^{\text{átomos}} \left(\int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \rho_O \right) = \sum_i^{\text{átomos}} O(\Omega_i), \quad (2-48)$$

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

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

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{N}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\tau' [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi], \quad (2-49)$$

siendo \hat{O} un operador monoeléctrico. Cuando se trata de un operador bielectrónico, el valor promedio de dicho operador en un átomo estará dado por:

$$\langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \hat{O}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2-50)$$

donde se usa la densidad de pares $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ que será discutida en la sección 2.8.4.

2.8.2. Obtención de la energía cinética

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

$$K(\Omega) = -\frac{1}{4}N \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\tau [\Psi \nabla^2 \Psi^* + \Psi^* \nabla^2 \Psi], \quad (2-51)$$

o bien por medio de $\nabla\Psi$

$$G(\Omega) = \frac{1}{2}N \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\tau \nabla_i \Psi^* \cdot \nabla_i \Psi. \quad (2-52)$$

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

2.8.3. Energía total atómica

Para calcular la energía total de un átomo Ω , basta con calcular la energía cinética de Ω y utilizar el teorema virial atómico,

$$E(\Omega) = E_e(\Omega) = T(\Omega) + V(\Omega) = -T(\Omega) = \frac{1}{2}V(\Omega). \quad (2-53)$$

Luego, la energía total del sistema estará dada por:

$$E_{\text{total}} = \sum_{\Omega} E(\Omega). \quad (2-54)$$

2.8.4. Localización y deslocalización electrónica

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

y \mathbf{x}_2

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \overbrace{\int \cdots \int}^{N-2 \text{ posiciones}} \overbrace{\int \cdots \int}^{N-2 \text{ espines}} d\omega_3 \dots d\omega_N d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2, \quad (2-55)$$

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

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

$$\frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} = \rho(\mathbf{x}_2)[1 + f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)], \quad (2-56)$$

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

$$h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2). \quad (2-57)$$

2.8.5. Localización electrónica

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

$$P_n(\Omega) = \frac{N!}{(N-n)!n!} \underbrace{\int_{\Omega} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_n}_{n \text{ veces}} \underbrace{\int_{\Omega} \int_{\Omega'} d\mathbf{x}_{n+1} \dots d\mathbf{x}_N}_{N-n \text{ veces}} \int_{\Omega'} |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2, \quad (2-58)$$

y se tiene que

$$\sum_{n=0}^N P_n = 1. \quad (2-59)$$

El número promedio de electrones en la región Ω está dado por

$$\bar{N}(\Omega) = \sum_{n=0}^N n P_n(\Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}), \quad (2-60)$$

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

$$\Lambda(\bar{N}, \Omega) = \sum_{n=0}^N P_n (n - \bar{N}(\Omega))^2 = \sum_{n=0}^N n^2 P_n(\Omega) - \left[\sum_{n=0}^N n P_n(\Omega) \right]^2 = \bar{N}^2(\Omega) - \bar{N}(\Omega)^2. \quad (2-61)$$

La ecuación (2-61) puede ser expresada en términos de la densidad de pares y la densidad electrónica,

$$\Lambda(\bar{N}, \Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \int \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \right)^2. \quad (2-62)$$

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

$$D_2(\Omega, \Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left(\bar{N}^2(\Omega) - \bar{N}(\Omega) \right) = \frac{1}{2} \left(\bar{N}(\Omega)^2 + F(\Omega, \Omega) \right), \quad (2-63)$$

donde

$$F(\Omega, \Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2-64)$$

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

$$\bar{N}(\Omega)^2 \rightarrow \bar{N}^2(\Omega), \quad (2-65)$$

y

$$D_2(\Omega, \Omega) \rightarrow \frac{1}{2} (\bar{N}(\Omega)^2 - \bar{N}(\Omega)) = \frac{1}{2} \bar{N}(\Omega) (\bar{N}(\Omega) - 1). \quad (2-66)$$

A partir de las ecuaciones (2-63) y (2-64), se tiene que una condición necesaria y suficiente para el cumplimiento de la expresión (2-66) es

$$F(\Omega, \Omega) = -\bar{N}(\Omega). \quad (2-67)$$

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

$$\lambda(\Omega) = |F(\Omega, \Omega)|. \quad (2-68)$$

2.8.6. Deslocalización electrónica

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

$$\delta(\Omega, \Omega') \equiv |F(\Omega, \Omega')| + |F(\Omega', \Omega)|. \quad (2-69)$$

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

$$F(\Omega, \Omega') = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2-70)$$

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

2.8.7. Índice de separación de carga

El índice de separación de carga (CSI, por sus siglas en inglés) definido como:

$$\text{CSI} = \sum_{\Omega} |q(\Omega)|, \quad (2-71)$$

donde $q(\Omega)$ es la carga del átomo Ω , proporciona una medida global de la polaridad local de una molécula.

2.8.8. Aromaticidad

La aromaticidad en este trabajo se evalúa mediante el índice²

$$\theta' = \sqrt{\sum_A (\delta_A - \delta_0)^2}, \quad (2-72)$$

donde δ_0 es la suma de los índices de deslocalización de un átomo de C con todos los otros carbonos en el benceno y δ_A es el valor correspondiente para cada átomo de carbono en un anillo de cualquier molécula aromática. Un valor de θ' alto indica una menor aromaticidad de la molécula que se esté examinando.

²El indicador θ' es una medición de la desviación estadística entre los índices de deslocalización de los átomos de carbono de cualquier molécula aromática y el benceno.

Capítulo 3

Hipótesis

- Las diferencias en las densidades electrónicas del estado basal y de un estado excitado se correlacionan con la energía de excitación correspondiente.
- Es posible determinar factores basados en $\rho(\mathbf{r})$ que permitan predecir los cambios energéticos provenientes de distintos substituyentes.
- Existe una relación simple entre los cambios de las propiedades atómicas de los grupos en un sistema “push-pull” y la energía de excitación del cromóforo.

Capítulo 4

Objetivos

- Conjuntar los métodos de TDDFT y QTAIM para llevar a cabo el análisis de la topología de la densidad electrónica en estados electrónicos excitados.
- Determinar las contribuciones atómicas a los cambios de energía en el proceso de excitación en sistemas conjugados del tipo “push-pull”.
- Determinar el efecto que tienen los diferentes sustituyentes en las contribuciones atómicas.
- Correlacionar la deslocalización electrónica en el estado basal y en el estado excitado con la energía de excitación.

Capítulo 5

Metodología

Para este estudio se usó la teoría de funcionales de la densidad electrónica dependiente del tiempo y la teoría cuántica de átomos en moléculas. Todos los cálculos fueron realizados con el programa GAUSSIAN 09 D.01^[34] y el programa AIMSTUDIO VERSION 16.10.31^[35]. Una vez obtenidas las propiedades topológicas se utilizó el programa CODESSA.^[36] para buscar correlaciones lineales entre la energía de excitación y las distintas propiedades topológicas.

- Se realizaron cálculos de optimización y de punto simple de los diferentes sistemas, se usó la base orbital tipo Pople^[37,38], 6-311++G(2d,2p) que es una base de valencia triple zeta con funciones de polarización y difusas con el funcional híbrido τ HCTHhyb^[13].
- Se compararon las energías de excitación, obtenidas con varios funcionales, de los primeros estados singuletes y tripletes del benceno.
- Una vez que se tuvieron los cálculos de punto simple se calcularon las energías y las densidades electrónicas de los primeros estados excitados singuletes y tripletes de interés con TDDFT.
- Se llevó a cabo el estudio de la topología de la densidad electrónica del estado basal y de los primeros estados excitados singuletes y tripletes del CO, benceno, de los

cromóforos de la GFP y de la PYP, así como de los bencenos disustituidos.

- Se analizaron las poblaciones electrónicas, las energías, los índices de localización y deslocalización electrónica tanto de estado basal como del primer estado excitado singulete y triplete, así como los cambios en estas cantidades como consecuencia de la excitación electrónica.
- Se buscaron correlaciones entre la energía de excitación y diferentes propiedades topológicas de la densidad electrónica.

Capítulo 6

Resultados y discusión

6.1. Comparación de cálculos de energías de excitación con distintos funcionales

Como primera parte para la elección del funcional de intercambio y correlación a usar en el resto del estudio, se hizo un análisis comparativo de los funcionales híbridos y puros disponibles en el programa GAUSSIAN 09 para la descripción de los primeros estados excitados verticales $\pi \rightarrow \pi^*$ singuletes y tripletes del benceno.

Como se puede observar en la Tabla 6-1, el funcional que presenta un mejor comportamiento ante el cálculo de las energías de excitación para los primeros estados excitados es τ HCTHhyb^[39], el cual tiene el menor error medio absoluto (MAE, por sus siglas en inglés), por lo que fue el funcional que se utilizó en los cálculos sucesivos.

6.2. Obtención de la densidad electrónica como derivada funcional de la energía

Una vez establecido el funcional de intercambio y correlación que será utilizado en este estudio, se discute el proceder para el cálculo de la densidad electrónica de estados

Tabla 6-1: Desempeño de diferentes funcionales híbridos y puros en el cálculo de los primeros estados excitados $\pi \rightarrow \pi^*$ singuletes y tripletes verticales de la molécula de benceno. Las energías se reportan en eV.

| Funcional | Singulete | | | Triplete | | | | MAE |
|----------------|--------------------|------------|------------|--------------------|------------|------------|------------|--------|
| | Estado electrónico | | | Estado electrónico | | | | |
| | $^1B_{2u}$ | $^1B_{1u}$ | $^1E_{1u}$ | $^3B_{1u}$ | $^3E_{1u}$ | $^3B_{2u}$ | $^3E_{2g}$ | |
| B1B95 | 5.43 | 6.13 | 6.99 | 3.97 | 4.78 | 5.11 | 7.52 | 0.1844 |
| B1LYP | 5.41 | 6.03 | 6.94 | 3.66 | 4.68 | 5.05 | 7.32 | 0.1810 |
| B3LYP | 5.37 | 6.02 | 6.92 | 3.79 | 4.68 | 5.04 | 7.32 | 0.1682 |
| B3P86 | 5.41 | 6.09 | 7.00 | 3.74 | 4.69 | 5.04 | 7.33 | 0.1817 |
| B3PW91 | 5.41 | 6.09 | 6.99 | 3.70 | 4.67 | 5.04 | 7.30 | 0.1811 |
| B971 | 5.41 | 6.07 | 6.96 | 3.93 | 4.75 | 5.11 | 7.44 | 0.1589 |
| B972 | 5.42 | 6.08 | 6.99 | 3.88 | 4.75 | 5.12 | 7.41 | 0.1652 |
| B98 | 5.42 | 6.07 | 6.96 | 3.86 | 4.74 | 5.11 | 7.41 | 0.1650 |
| BhandH | 5.63 | 6.17 | 7.14 | 3.44 | 4.82 | 5.21 | 7.61 | 0.2910 |
| BhandHLYP | 5.59 | 6.08 | 7.12 | 3.10 | 4.76 | 5.16 | 7.44 | 0.2864 |
| BMK | 5.60 | 6.29 | 7.16 | 4.05 | 4.96 | 5.28 | 7.83 | 0.3286 |
| Cam-B3LYP | 5.46 | 6.13 | 7.03 | 3.55 | 4.75 | 5.07 | 7.50 | 0.2259 |
| HSEh1PBE | 5.45 | 6.11 | 7.01 | 3.58 | 4.67 | 5.06 | 7.29 | 0.1958 |
| M06 | 5.25 | 5.78 | 6.73 | 3.61 | 4.57 | 5.07 | 7.13 | 0.2620 |
| M062X | 5.54 | 6.30 | 7.04 | 4.32 | 4.97 | 5.23 | 7.94 | 0.3552 |
| M06HF | 5.69 | 6.45 | 7.00 | 4.55 | 5.13 | 5.35 | 7.67 | 0.3665 |
| mPW1LYP | 5.40 | 6.02 | 6.91 | 3.67 | 4.68 | 5.05 | 7.30 | 0.1828 |
| mPW1PBE | 5.45 | 6.11 | 7.01 | 3.56 | 4.68 | 5.05 | 7.30 | 0.1998 |
| mPW1PW91 | 5.45 | 6.11 | 7.00 | 3.56 | 4.67 | 5.05 | 7.30 | 0.1991 |
| mPW3PBE | 5.40 | 6.09 | 6.96 | 3.71 | 4.67 | 5.04 | 7.30 | 0.1759 |
| O3LYP | 5.33 | 6.02 | 6.88 | 3.94 | 4.67 | 5.00 | 7.26 | 0.1533 |
| PBE1PBE | 5.46 | 6.13 | 7.02 | 3.60 | 4.69 | 5.06 | 7.33 | 0.1983 |
| τ HCTHhyb | 5.37 | 6.03 | 6.93 | 3.86 | 4.69 | 5.07 | 7.30 | 0.1520 |
| wB97 | 5.52 | 6.22 | 7.16 | 3.40 | 4.88 | 5.14 | 7.75 | 0.3380 |
| wB97X | 5.50 | 6.20 | 7.12 | 3.55 | 4.84 | 5.13 | 7.69 | 0.2908 |
| wB97XD | 5.47 | 6.17 | 7.05 | 3.75 | 4.81 | 5.13 | 7.60 | 0.2327 |
| X3LYP | 5.38 | 6.03 | 6.92 | 3.76 | 4.69 | 5.04 | 7.32 | 0.1719 |
| Experimental | 4.90 | 6.20 | 6.94 | 3.94 | 4.76 | 5.60 | 7.24 | — |

excitados en TDDFT que se desarrolló en este trabajo. Para obtener la densidad electrónica se puede hacer una derivada funcional de la energía con respecto al potencial

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N. \quad (6-1)$$

Dado que la energía total del estado excitado es la suma de la energía del estado basal (GS, por sus siglas en inglés) más la energía de la excitación ω ,

$$E_{\text{exc}} = E_{\text{basal}} + \omega \quad (6-2)$$

una propiedad molecular del estado excitado, por ejemplo, una derivada con respecto a la perturbación ξ , equivale a la suma de las propiedades asociadas al GS y a la parte de la excitación que es igual a la derivada de ω ,

$$\frac{\partial E_{\text{exc}}}{\partial \xi} = \frac{\partial E_{\text{basal}}}{\partial \xi} + \frac{\partial \omega}{\partial \xi}, \quad (6-3)$$

Por otro lado, el funcional $G(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \omega)$ (ecuación 2-36) tiene que cumplir con la condición de normalización de (\mathbf{x}, \mathbf{y})

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \omega} &= - \left(\begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}^T \Delta \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix} - 1 \right) = 0 \\ &\Rightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}^T \Delta \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix} = 1, \end{aligned} \quad (6-4)$$

y con la ecuación de Casida (2-40).

La condición de que $G(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \omega)$ sea estacionaria con respecto a sus parámetros implica que

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \omega) = \omega, \quad (6-5)$$

y por lo tanto:

$$\frac{d\omega}{d\xi} = \frac{dG}{d\xi} \quad (6-6)$$

y como G es variacional con respecto a \mathbf{x} , \mathbf{y} y ω

$$\begin{aligned} \frac{dG}{d\xi} &= \frac{\partial G}{\partial \xi} + \sum_i \frac{\partial G}{\partial x_i} \frac{dx_i}{d\xi} + \sum_i \frac{\partial G}{\partial y_i} \frac{dy_i}{d\xi} + \sum_i \frac{\partial G}{\partial \omega} \frac{d\omega}{d\xi} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}^T \frac{\partial \Lambda}{\partial \xi} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (6-7)$$

donde la derivada $\frac{\partial \Lambda}{\partial \xi}$ involucra a las derivadas de los coeficientes $C_{\mu p \sigma}$ con respecto a la perturbación, $\frac{\partial C_{\mu p \sigma}}{\partial \xi}$. Estos coeficientes satisfacen

$$\varphi_{p\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu p \sigma} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (6-8)$$

Posteriormente, se encuentran los puntos estacionarios del funcional,

$$L[\mathbf{x}, \mathbf{y}, \omega, C, Z, W] = G[\mathbf{x}, \mathbf{y}, \omega] + \sum_{ia\sigma} Z_{ia\sigma} F_{ia\sigma} - \sum_{pq\sigma, p \leq q} W_{pq\sigma} (S_{pq\sigma} - \delta_{pq}), \quad (6-9)$$

donde se tiene que cumplir la condición variacional

$$\frac{\partial L}{\partial C_{\mu p \sigma}} = 0, \quad (6-10)$$

que implica

$$\sum_{jb\sigma'} (A + B)_{ia\sigma jb\sigma'} Z_{jb\sigma'} = -R_{ia\sigma}, \quad (6-11)$$

donde conocemos \mathbf{A} y \mathbf{B} (ecuaciones (2-37) y (2-38)). Por otro lado, $\mathbf{R}_{ia\sigma}$ está definido^[40]

por

$$\begin{aligned}
R_{ia\sigma} &= \sum_b \{(X+Y)_{ib\sigma} H_{ab\sigma}^+ [X+Y] + (X-Y)_{ib\sigma} H_{ab\sigma}^- [X-Y]\} \\
&- \sum_j \{(X+Y)_{ja\sigma} H_{ji\sigma}^+ [X+Y] + (X-Y)_{ja\sigma} H_{ji\sigma}^- [X-Y]\} \\
&+ H_{ia\sigma}^+ [U] + 2 \sum_{jb\sigma'kc\sigma''} g_{ia\sigma jb\sigma'kc\sigma''}^{xc} (X+Y)_{jb\sigma'} (X+Y)_{kc\sigma''}. \quad (6-12)
\end{aligned}$$

Una vez determinado Z a través de la ecuación (6-11) se obtiene la matriz relajada de un electrón,

$$P = U + Z, \quad (6-13)$$

donde los elementos de U están dados por:

$$U_{ab\sigma} = \frac{1}{2} \sum_i \{(\mathbf{x}+\mathbf{y})_{ia\sigma} (\mathbf{x}+\mathbf{y})_{ib\sigma} + (\mathbf{x}-\mathbf{y})_{ia\sigma} (\mathbf{x}-\mathbf{y})_{ib\sigma}\}, \quad (6-14)$$

$$U_{ij\sigma} = -\frac{1}{2} \sum_a \{(\mathbf{x}+\mathbf{y})_{ia\sigma} (\mathbf{x}+\mathbf{y})_{ja\sigma} + (\mathbf{x}-\mathbf{y})_{ia\sigma} (\mathbf{x}-\mathbf{y})_{ja\sigma}\}, \quad (6-15)$$

$$U_{ia\sigma} = U_{ai\sigma} = 0. \quad (6-16)$$

6.3. Densidad relajada de sistemas excitados

La densidad relajada del sistema excitado es igual a la densidad del estado basal más la densidad de la excitación

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{pq\sigma} P_{pq\sigma} \varphi_{p\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{q\sigma}(\mathbf{r}), \quad (6-17)$$

de donde la densidad electrónica del estado excitado está dada por

$$\rho_{\text{exc}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{basal}}(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r}). \quad (6-18)$$

Con esta densidad electrónica es posible llevar a cabo el análisis topológico de la densidad

electrónica como se discute en la sección 2.8.

6.3.1. Implementación

Ahora, se especifican los pasos a seguir para determinar $\rho(\mathbf{r})$ en estados excitados de capa cerrada por medio de TDDFT y el programa de estructura electrónica GAUSSIAN 09:

1. Leer la sección de la densidad total CI, que contiene la matriz de densidad relajada de primer orden en la base orbital atómica.
2. Diagonalizar la matriz de densidad relajada del paso anterior para determinar los orbitales naturales asociados a la matriz de densidad relajada de un electrón junto con las ocupaciones correspondientes.

Con respecto a los estados excitados de capa abierta, el procedimiento es un poco más complicado. El primer paso es el mismo que para el de capa cerrada pero a partir de allí la consideración para sistemas de capa abierta requiere:

1. Leer la sección de "densidad de espín", que abarca la matriz de densidad relajada de espín de un electrón $\rho_s(\mathbf{r})$ en términos de las bases orbitales atómicas.
2. Formar las matrices de densidad relajada $\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) + \rho_s(\mathbf{r})$ y $\rho_\beta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_s(\mathbf{r})$
3. Se diagonalizan las matrices de densidad relajada del paso anterior para determinar los orbitales moleculares naturales α y β junto con las ocupaciones correspondientes.

Los orbitales moleculares naturales junto con sus ocupaciones obtenidas por cualquiera de los dos procedimientos anteriores constituye una representación de las matrices de densidades total, α y β obtenidas del archivo de control de GAUSSIAN 09. Estas metodologías permiten la determinación de la topología de $\rho(\mathbf{r})$ y el cálculo de las propiedades QTAIM por el mismo procedimiento que se usaría con una molécula en el estado

basal. Una de las propiedades es la energía atómica, $E(\Omega)$ que puede ser aproximada usando alguna de las siguientes expresiones

$$E(\Omega) \approx K_{\text{escalada}}(\Omega) = \frac{E}{T} T(\Omega) = \left(1 + \frac{V}{T}\right) T(\Omega) \quad (6-19)$$

$$E'(\Omega) \approx \frac{E - W}{T} T(\Omega) + W(\Omega) = \left(1 + \frac{V - W}{T}\right) T(\Omega) + W(\Omega), \quad (6-20)$$

donde E , T , V se refiere a las energías molecular, cinética y potencial respectivamente, mientras que W es el virial de las fuerzas en los núcleos de la molécula. $T(\Omega)$ ($W(\Omega)$) indica la contribución del contenedor Ω a T (W). Las ecuaciones (6-19) y (6-20) son usadas cuando el teorema del virial molecular no se cumple exactamente (que es usualmente el caso para métodos aproximados como DFT) y recuperan la energía molecular del sistema,

$$E = \sum_{\Omega} K_{\text{escalada}}(\Omega) = \sum_{\Omega} E'(\Omega) \quad (6-21)$$

como es fácilmente verificable. Además, la expresión (6-20) toma en consideración el hecho de que la configuración nuclear del estado excitado no sea un punto estacionario de la hipersuperficie de energía potencial correspondiente. Por lo tanto, el virial de las fuerzas ejercidas en el núcleo constituyen una contribución no despreciable a la energía atómica y tiene que ser tomada en cuenta para el cálculo de $E(\Omega)$.

La energía cinética atómica y molecular dentro del formalismo de Kohn-Sham pueden ser dividida en contribuciones no interactuantes (T_s) y correlación (T_c), nombrada como $T = T_s + T_c$ y $T(\Omega) = T_s(\Omega) + T_c(\Omega)$. Como usualmente $T_c \ll T_s$ y $T_c(\Omega) \ll T_s(\Omega)$ ^[41] entonces las expresiones (6-19) y (6-20) pueden ser reescritas como

$$E(\Omega) \approx K_{\text{escalada}}(\Omega) = \frac{E}{T_s} T_s(\Omega) = \left(1 + \frac{V}{T_s}\right) T_s(\Omega) \quad (6-22)$$

$$E'(\Omega) \approx \frac{E - W}{T_s} T_s(\Omega) + W(\Omega) = \left(1 + \frac{V - W}{T_s}\right) T_s(\Omega) + W(\Omega). \quad (6-23)$$

Las ecuaciones 6-22 y 6-23 son usadas en este trabajo como una aproximación para

tratar el incumplimiento del teorema del virial molecular de los cálculos DFT y por ende, considerar las fuerzas ejercidas sobre los núcleos.

Una vez comentados estos detalles importantes acerca de la implementación del método propuesto en esta tesis, presentamos los resultados del análisis topológico de la densidad electrónica y el cálculo de las propiedades de átomos en moléculas de los estados electrónicamente excitados mencionados al inicio de esta sección.

6.4. Ejemplos representativos: CO y C₆H₆

6.4.1. Monóxido de carbono

Los cambios en algunas de las propiedades de átomos en moléculas como son la energía, la población electrónica, los momentos dipolares y cuadrupolares atómicos y momentos cuadrupolo asociados a distintas excitaciones electrónicas verticales del CO se muestran en la Tabla 6-2. De acuerdo con las expresiones (6-22) y (6-23), el átomo de oxígeno presenta una contribución desestabilizante que domina la energía del estado excitado mientras, el átomo de carbono se estabiliza ligeramente en los primeros estados singlete y triplete $\pi \rightarrow \pi^*$. Esta estabilización disminuye con la energía de excitación hasta que el átomo de carbono tiene una carga positiva en $E(\Omega)$ para los estados $^1\Sigma^+$ y $2^3\Sigma^+$. En todos los casos, el átomo de oxígeno incrementa su energía, sobrecompensando la estabilización del átomo de carbono. Esto es consistente con el hecho de que la suma de los cambios en la energía atómica debe ser igual a la energía de excitación. Los valores de $\Delta E(\Omega)$ están relacionados con los cambios en la población electrónica como se espera de acuerdo a la relación entre energía y densidad electrónica. De acuerdo a la Tabla 6-2, hay una transferencia de carga electrónica del oxígeno al carbono. Es posible definir la proporción

$$\sigma(\Omega) = \frac{\Delta E'(\Omega)}{\Delta N(\Omega)} \quad (6-24)$$

como el costo energético que se tiene al donar o aceptar densidad electrónica en un proceso dado. Los valores de $\sigma(\Omega)$ para los átomos de carbono y oxígeno asociados con la excitación $\pi \rightarrow \pi^*$ mostrados en la Tabla 6-2 son en casi todos los casos negativos con la excepción del átomo de carbono en los estados $^1\Sigma^+$ y $2^3\Sigma^+$. Así, para los estados excitados de CO una ganancia o pérdida de población electrónica está acompañada de una respectiva estabilización o desestabilización del átomo. Esto concuerda con lo mencionado anteriormente del flujo de carga electrónica junto con el comportamiento presentado por los átomos de O y C en los procesos de PI y la AE respectivamente como lo muestra la Tabla 6-3. En efecto, una consecuencia de una excitación electrónica conlleva un rearrreglo de $\rho(\mathbf{r})$, es decir, la remoción o inserción de densidad electrónica en diferentes partes de la molécula puede estar relacionada con el PI y la AE. En otras palabras, la fotoexcitación puede ser entendida en términos de $\sigma(\Omega)$ como la resistencia a la transferencia de electrones entre los átomos de una misma molécula que ocurre con el cambio en la configuración electrónica. Los valores de $\sigma(\Omega)$ para el oxígeno son mas grandes en magnitud que los valores correspondientes para el carbono tanto en el proceso de excitación como en el PI y AE indicando una mayor dificultad de remover densidad electrónica del oxígeno.

La Tabla 6-2 también presenta los cambios en el índice de separación de carga (CSI, por sus siglas en inglés) el cual es una propiedad molecular o de grupo que describe los cambios en la polarización de carga y está definido como la suma del valor absoluto de las cargas atómicas en un grupo o en una molécula. El CSI ha sido usado exitosamente como descriptor en los análisis de relaciones cuantitativas estructura-actividad (QSAR, por sus siglas en inglés), por ejemplo, como una herramienta predictiva para calcular coeficientes de partición. La energía de excitación y el CSI presentan un coeficiente de correlación alto como se muestra en la Figura 6-1 donde se puede observar que en términos generales la energía de excitación se incrementa con la polarización de la molécula. Además de los cambios en la energía y la población electrónica, la fotoexcitación modifica los momentos atómicos eléctricos multipolares $Q_{km}(\Omega)$ con $m \geq 1$. Debido a la simetría,

Tabla 6-2: Cambios en las propiedades de átomos en moléculas relacionadas a diferentes excitaciones verticales del CO.

| ^a Estado | Átomo | $\Delta N(\Omega)$ | $\Delta K_{\text{escalada}}(\Omega)$ | $E'(\Omega)$ | $\Delta V(\Omega)$ | $\Delta \mu_z(\Omega)$ | $\Delta Q_{zz}(\Omega)$ | $\sigma(\Omega)$ | CSI |
|---------------------|-------|--------------------|--------------------------------------|--------------|--------------------|------------------------|-------------------------|------------------|------|
| $1\Sigma^-$ | C | 0.43 | -0.79 | -0.61 | 35.24 | 0.15 | 1.80 | -1.84 | 1.44 |
| | O | -0.43 | 10.61 | 10.45 | -17.61 | -0.40 | -0.40 | -24.55 | |
| 1Δ | C | 0.41 | -0.40 | -0.23 | 37.42 | 0.17 | 1.78 | -0.99 | 1.48 |
| | O | -0.41 | 10.53 | 10.36 | -14.99 | -0.40 | -0.38 | -25.53 | |
| $1\Sigma^+$ | C | 0.31 | 4.47 | 4.63 | 86.45 | 0.43 | 7.53 | 14.04 | 1.67 |
| | O | -0.31 | 9.01 | 8.87 | 15.95 | -0.53 | -2.72 | -28.30 | |
| $1^3\Sigma^+$ | C | 0.49 | -2.73 | -2.58 | 33.14 | 0.10 | 1.56 | -5.48 | 1.31 |
| | O | -0.50 | 10.61 | 10.47 | -21.27 | -0.43 | -0.45 | -21.17 | |
| 3Δ | C | 0.46 | -1.84 | -1.68 | 33.98 | 0.11 | 1.66 | -3.99 | 1.38 |
| | O | -0.46 | 10.64 | 10.49 | -20.31 | -0.42 | -0.42 | -22.94 | |
| $3\Sigma^-$ | C | 0.43 | -0.79 | -0.61 | 35.24 | 0.15 | 1.80 | -1.84 | 1.44 |
| | O | -0.43 | 10.61 | 10.45 | -17.61 | -0.40 | -0.40 | -24.55 | |
| $2^3\Sigma^+$ | C | 0.44 | 2.55 | 2.67 | 202.47 | 0.31 | 14.56 | 5.73 | 1.42 |
| | O | -0.44 | 11.34 | 11.25 | 21.99 | -0.31 | -0.03 | -25.46 | |

^a Los valores de referencia en unidades atómicas del carbono y oxígeno en la molécula de CO en el estado basal son: $N(\text{C}) = 4.845954$, $N(\text{O}) = 9.153491$, $E(\text{C}) = -37.198008$, $E(\text{O}) = -76.122320$, $V(\text{C}) = 114.427117$, $V(\text{O}) = 136.081459$, $\mu_z(\text{C}) = 1.636504$, $\mu_z(\text{O}) = 0.864263$, $Q_{zz}(\text{C}) = 0.215180$, $Q_{zz}(\text{O}) = 0.164933$ y $\text{CSI} = 2.31$.

Tabla 6-3: Cambios en la energía atómica y la población electrónica junto con la proporción $\sigma = \Delta E(\Omega)/\Delta N(\Omega)$ para el potencial de ionización (PI) y la afinidad electrónica (AE) del CO.

| Especie | Átomo | $\Delta K_{\text{escalada}}$ | $\Delta E'$ | ΔN | σ |
|---------------|-------|------------------------------|-------------|------------|----------|
| CO^+ | C | 6.96 | 6.94 | -0.58 | -11.97 |
| | O | 7.24 | 7.27 | -0.41 | -17.73 |
| CO^- | C | -0.51 | -0.44 | 0.86 | -0.51 |
| | O | 1.95 | 1.88 | 0.13 | 14.46 |

los momentos multipolares atómicos del CO satisfacen la condición $Q_{km}(\Omega) = 0$, excepto para $m = 0$. La Tabla 6-2 muestra los cambios en μ_z y Q_{zz} para los átomos de carbono y oxígeno en los estados excitados considerados. En general, el flujo de carga resultante de la fotoexcitación, refuerza el momento dipolar atómico del CO y por lo tanto el dipolo del estado excitado es mayor que en el estado basal. Los cambios en los momentos dipolo y la población electrónica sugieren mayor carácter nucleofílico de la molécula de CO en el estado excitado en comparación con el estado basal. Este incremento en la nucleofilia es consistente con el aumento de volumen en el átomo de carbono. El cambio en el momento cuadrupolar atómico $Q_{zz}(\Omega)$ indica la separación de la densidad electrónica de los ejes moleculares debido a la relación:

$$Q_{zz}(\Omega) = -2Q_{xx}(\Omega) = -2Q_{yy}(\Omega). \quad (6-25)$$

Un valor negativo o positivo en el valor de $Q_{zz}(\Omega)$ implica que la carga electrónica se acerca o aleja respectivamente del eje molecular en el estado excitado. Esto refuerza la interpretación del carácter nucleofílico de la molécula de CO en el estado excitado. Los cambios en $Q_{zz}(\Omega)$ indican una fuerte reorganización de la densidad electrónica dentro de la molécula como consecuencia de la fotoexcitación. La magnitud de la reorganización de $\rho(\mathbf{r})$ como consecuencia de la excitación electrónica reflejada en los valores de ΔQ_{zz} en la Tabla 6-2 es mayor que el de la molécula de CO al formar complejos con metales de transición.^[42]

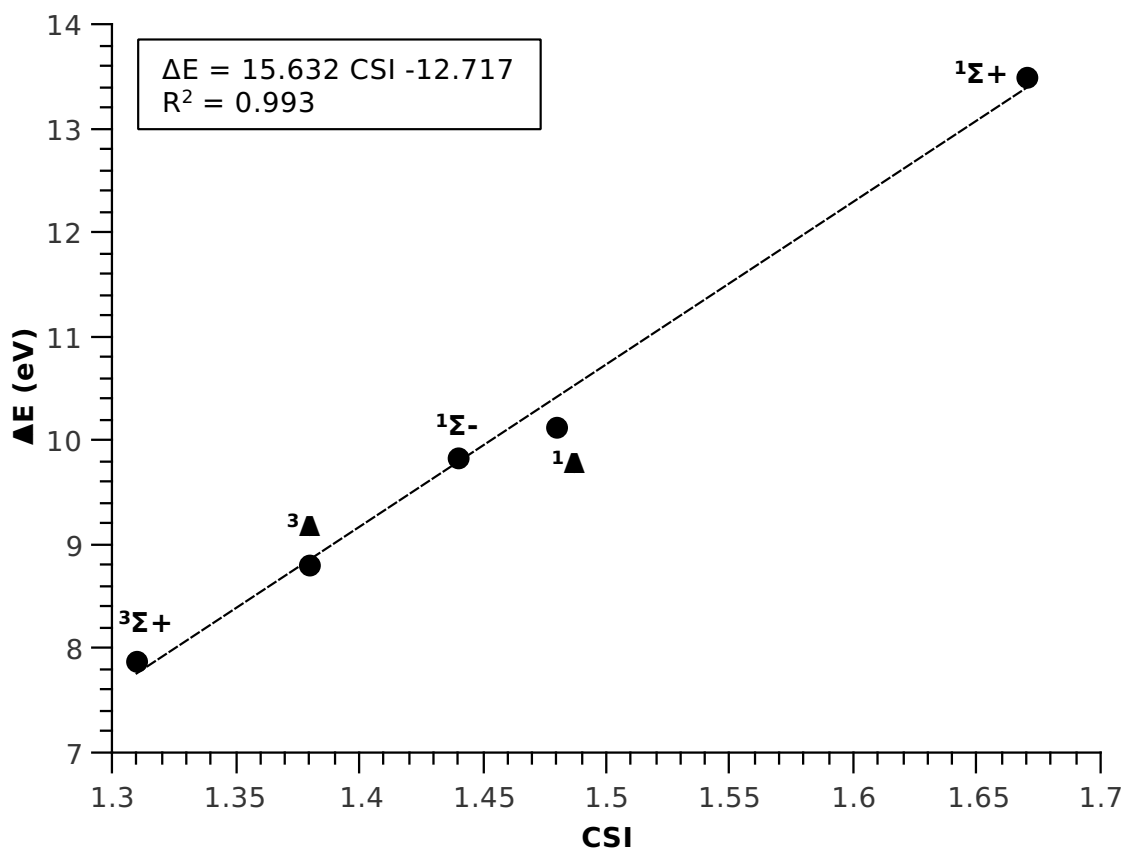


Figura 6-1: Correlación entre la energía de excitación y el CSI para el estado mas bajo $\pi \rightarrow \pi^*$ singlete y triplete del CO.

6.4.2. Benceno

La Tabla 6-4 muestra los cambios en la energías atómicas, los índices de localización y deslocalización electrónica, así como el CSI para toda la molécula y para el grupo C–H de diferentes estados excitados Franck-Condon de la molécula de benceno. La densidad electrónica es completamente simétrica para los estados no degenerados (estados B) en contraste con los estados que presentan degeneración (estados E). La demostración de esto es relativamente sencilla. Si R es una operación de simetría, \mathcal{O}_R su operador aso-

ciado y Ψ una función de onda molecular entonces:

$$\begin{aligned} (\mathcal{O}_R(\Psi^*\Psi))(\mathbf{r}') &= (\Psi^*\Psi)(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r})\Psi^*(\mathbf{r}) = (\mathcal{O}_R\Psi^*)(\mathbf{r}')(\mathcal{O}_R\Psi)(\mathbf{r}') \\ &\longrightarrow \mathcal{O}_R(\Psi\Psi^*) = (\mathcal{O}_R\Psi)(\mathcal{O}_R\Psi^*), \end{aligned} \quad (6-26)$$

donde la transformación de R mapea las coordenadas electrónicas \mathbf{r} en \mathbf{r}' . Si Ψ es una base para una representación no degenerada (unidimensional) del grupo molecular entonces

$$\mathcal{O}_R(\Psi^*\Psi) = (\mathcal{O}_R\Psi^*)(\mathcal{O}_R\Psi) = (\epsilon\Psi)^*(\epsilon\Psi) = \epsilon^2\Psi^*\Psi = \Psi^*\Psi \quad (6-27)$$

en la cual ϵ es un número complejo de módulo 1. La ecuación (6-27) significa que la densidad electrónica asociada a una función de onda que es una base para una representación no degenerada del grupo molecular tiene que ser completamente simétrica. De lo contrario, si Ψ_i es un elemento de una base para una representación n -dimensional, $\alpha = \{\Psi_i : i = 1 \dots n\}$ de un grupo molecular, entonces $\mathcal{O}_R\Psi_i = \sum_{j=1}^n \Gamma_{ji} \Psi_j$, y la ecuación (6-27) no se cumple. Por lo tanto

$$\mathcal{O}_R(\Psi_i^*\Psi_i) = \mathcal{O}_R(\Psi_i^*)\mathcal{O}_R(\Psi_i) = \sum_{jk} \Gamma_{ji}^* \Gamma_{ki} \Psi_j^* \Psi_{ki}, \quad (6-28)$$

de ahí que la densidad electrónica asociada con Ψ_i no es completamente simétrica.

Tal simetría de la densidad electrónica implica que los átomos de carbono e hidrógeno son equivalentes para las funciones de onda no degeneradas. Por otro lado, los átomos en los estados E se encuentran divididos en dos grupos, uno con cuatro átomos y otro con dos, como se ve en los índices de localización y las energías atómicas de la Tabla 6-4. Los cambios en la población electrónica como consecuencia de la fotoexcitación son del orden $\Delta q(C) = -0.036$ y de $\Delta q(H) = 0.015$ para el estado ${}^1E_{1u}$ con una $\rho(\mathbf{r})$ no completamente simétrica y $|\Delta q(C)| = |\Delta q(H)| = 2.2 \times 10^{-3}$ para ${}^3B_{1u}$. Sin embargo la molécula de benceno presenta una alta correlación entre la energía de excitación y el CSI de la molécula de C_6H_6 tal como se muestra en la Figura 6-2.

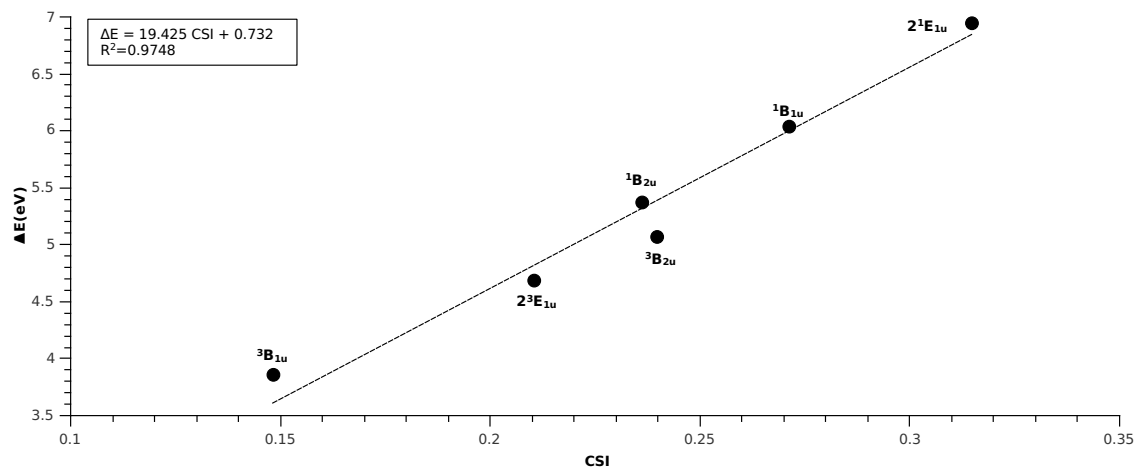


Figura 6-2: Correlación entre las energías de excitación y el índice de separación de carga de los primeros estados singletes y tripletes del benceno.

De manera similar al CO, la energía de excitación se incrementa con la polarización de la molécula. La aditividad de las propiedades atómicas permite definir grupos C–H dentro del anillo de benceno y su contribución a los cambios en la población electrónica, la separación de carga y la energía de excitación. Debido a la simetría de los estados B , los cambios en la población electrónica de los grupos C–H son cero y los valores correspondientes para los estados E son muy pequeños. Sin embargo hay una correlación entre la energía de excitación y el CSI del grupo C–H como se muestra en la Figura 6-3, lo cual indica que la energía de excitación aumenta con la polarización de este enlace.

Los índices de localización y deslocalización cambian sustancialmente como consecuencia de la fotoexcitación: los electrones están más localizados en el estado excitado que en el estado basal como se muestra en la Tabla 6-4. El incremento en el índice de localización está en el intervalo de 1.2–1.5 electrones más localizados en los seis átomos de carbono del benceno. El aumento en $\lambda(C)$ implica que la compartición de pares de electrones entre los carbonos se ve reducido como consecuencia de la excitación. La mayor disminución en el índice de deslocalización ocurre en los átomos de carbono en la posición *orto*-. No obstante, el mayor porcentaje de cambio en la deslocalización es para los carbonos en posición *para*- en los que la deslocalización entre electrones puede dis-

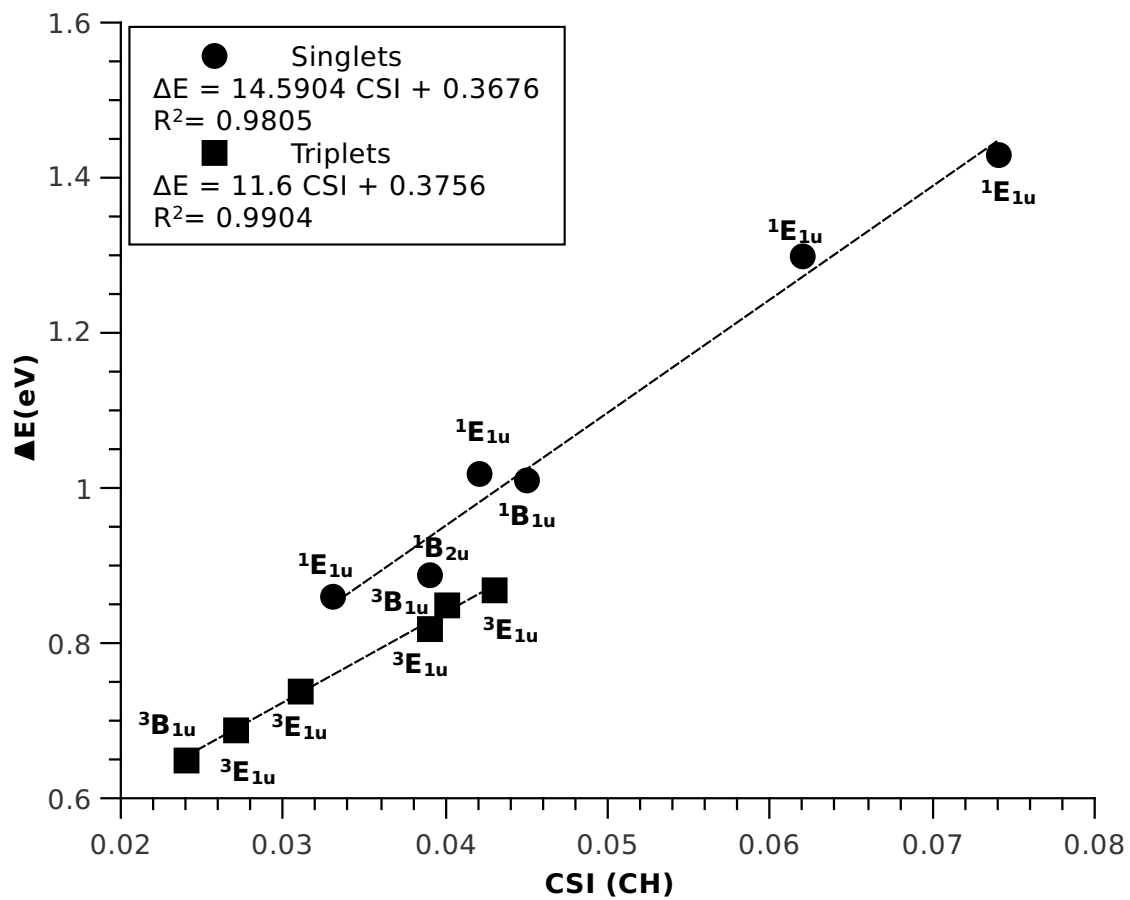


Figura 6-3: Correlación entre las energías de excitación y el índice de separación de carga de los grupos C–H de los primeros estados singletes y tripletes del benceno.

minuir hasta un 90%. Esta disminución de deslocalización entre los átomos de carbono sugiere que la aromaticidad del benceno se ve reducida en el estado excitado. Esta noción es consistente con la idea de que los orbitales π^* se ocupan con la excitación. Los valores del índice θ' para las excitaciones $\pi \rightarrow \pi^*$ consideradas son aproximadamente del doble que aquellas relacionadas con otros fenómenos como la protonación del benceno para dar lugar al catión bencenonio. Estos resultados indican un uso potencial de los métodos presentados en este artículo para estudiar los cambios de aromaticidad en redes extendidas de enlaces π donde la TDDFT puede ser aplicada de manera rutinaria.

Tabla 6-4: Cambio en las energías atómicas, índices de localización y deslocalización para el benceno debido a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ examinadas. Las comparaciones son hechas entre el estado basal y estado $\pi \rightarrow \pi^*$ singulete y triplete más bajo. Los símbolos atómicos seguidos de un número, por ejemplo C(N) o H(N), indican que hay N átomos de este tipo en la función de onda considerada. Los valores están reportados en unidades atómicas con excepción de las energías de excitación y su cambio correspondiente en los valores atómicos que se dan en eV. Las diferencias entre ΔE y $\sum_{\Omega} E(\Omega)$ se deben a la integración y errores de redondeo.

| Estado | Átomo | ΔE_{mol} | $\Delta E(\Omega)$ | $\Delta \lambda(\Omega)$ | $\Delta \delta(\text{C, C orto-})$ | $\Delta \delta(\text{C, C meta-})$ | $\Delta \delta(\text{C, C para-})$ | CSI _{mol} | CSI(CH) | θ' | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-------|-------------------------|--------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|---------|-----------|------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------------|------|------|------|------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|------|------|-------|------------|-------|------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------------|-------|------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------------|------|------|------|------------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------------|------|------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|
| $^1B_{2u}$ | C | 5.37 | 0.77 | 0.20 | -0.13 | -0.01 | -0.09 | 0.237 | 0.039 | 0.939 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H | | 0.13 | -0.01 | | | | | | | $^1B_{1u}$ | C | 6.03 | 0.82 | 0.24 | -0.16 | -0.02 | -0.09 | 0.271 | 0.045 | 1.112 | H | 0.19 | -0.01 | $^1E_{1u}$ | C(2) | 6.93 | 1.21 | 0.23 | -0.18 | -0.02 | -0.09 | 0.316 | 0.074 | 0.936 | H(2) | 0.28 | -0.01 | C(4) | 0.74 | 0.24 | H(4) | 0.26 | -0.01 | $^1E_{1u}$ | C(2) | 6.93 | 0.57 | 0.23 | -0.14 | -0.02 | -0.07 | 0.315 | 0.033 | 1.173 | H(2) | 0.25 | -0.01 | C(4) | 1.05 | 0.23 | H(4) | 0.27 | -0.01 | $^3B_{1u}$ | C | 3.86 | 0.62 | 0.26 | -0.19 | -0.02 | -0.09 | 0.148 | 0.024 | 1.263 | H | 0.02 | 0.01 | $^3E_{1u}$ | C(2) | 4.69 | 0.50 | 0.21 | -0.14 | -0.01 | -0.08 | 0.210 | 0.027 | 1.028 | H(2) | 0.08 | 0.00 | C(4) | 0.79 | 0.21 | H(4) | 0.11 | 0.00 | $^3E_{1u}$ | C(2) | 4.69 | 0.88 | 0.21 | -0.15 | -0.02 | -0.09 | 0.210 | 0.043 | 0.942 | H(2) | 0.10 | -0.01 | C(4) | 0.60 | 0.21 | H(4) | 0.08 | 0.01 | $^3B_{1u}$ | C | 5.04 | 0.72 | 0.19 | -0.13 | -0.01 | -0.09 | 0.240 | 0.040 | 0.903 | H | 0.12 | -0.01 | $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 0.32 | 0.33 | -0.27 | 0.00 | -0.09 | 0.21 | 0.036 | 1.503 | H(2) | 0.06 | 0.01 | C(4) | 1.47 | 0.14 | H(4) | 0.17 | 0.00 | $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 1.85 | 0.08 | -0.14 | -0.01 | 0.12 | 0.21 | 0.034 | 0.447 | H(2) | 0.21 | -0.01 | C(4) | 0.70 | 0.27 | H(4) | 0.10 | 0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $^1B_{1u}$ | C | 6.03 | 0.82 | 0.24 | -0.16 | -0.02 | -0.09 | 0.271 | 0.045 | 1.112 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H | | 0.19 | -0.01 | | | | | | | $^1E_{1u}$ | C(2) | 6.93 | 1.21 | 0.23 | -0.18 | -0.02 | -0.09 | 0.316 | 0.074 | 0.936 | H(2) | 0.28 | -0.01 | | C(4) | | 0.74 | 0.24 | | | | | | | H(4) | 0.26 | -0.01 | $^1E_{1u}$ | C(2) | 6.93 | 0.57 | 0.23 | -0.14 | | -0.02 | | -0.07 | 0.315 | | | | | | | 0.033 | 1.173 | H(2) | 0.25 | -0.01 | C(4) | 1.05 | 0.23 | H(4) | 0.27 | -0.01 | $^3B_{1u}$ | C | 3.86 | 0.62 | 0.26 | -0.19 | -0.02 | -0.09 | 0.148 | 0.024 | 1.263 | H | | 0.02 | | 0.01 | $^3E_{1u}$ | | | | | | | C(2) | 4.69 | 0.50 | 0.21 | -0.14 | -0.01 | -0.08 | 0.210 | 0.027 | | 1.028 | | H(2) | 0.08 | | | | | | | 0.00 | C(4) | 0.79 | 0.21 | H(4) | 0.11 | 0.00 | $^3E_{1u}$ | C(2) | 4.69 | 0.88 | 0.21 | -0.15 | -0.02 | -0.09 | 0.210 | 0.043 | 0.942 | H(2) | 0.10 | -0.01 | C(4) | 0.60 | | 0.21 | | H(4) | 0.08 | | | | | | | 0.01 | $^3B_{1u}$ | C | 5.04 | 0.72 | 0.19 | -0.13 | -0.01 | -0.09 | | 0.240 | | 0.040 | 0.903 | | | | | | | H | 0.12 | -0.01 | $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 0.32 | 0.33 | -0.27 | 0.00 | -0.09 | 0.21 | 0.036 | 1.503 | H(2) | 0.06 | 0.01 | C(4) | 1.47 | 0.14 | H(4) | 0.17 | 0.00 | $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 1.85 | 0.08 | -0.14 | -0.01 | 0.12 | 0.21 | 0.034 | 0.447 | H(2) |
| $^1E_{1u}$ | C(2) | 6.93 | 1.21 | 0.23 | -0.18 | -0.02 | -0.09 | 0.316 | 0.074 | 0.936 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(2) | | 0.28 | -0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C(4) | | 0.74 | 0.24 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(4) | | 0.26 | -0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $^1E_{1u}$ | C(2) | 6.93 | 0.57 | 0.23 | -0.14 | -0.02 | -0.07 | 0.315 | 0.033 | 1.173 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(2) | | 0.25 | -0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C(4) | | 1.05 | 0.23 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(4) | | 0.27 | -0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $^3B_{1u}$ | C | 3.86 | 0.62 | 0.26 | -0.19 | -0.02 | -0.09 | 0.148 | 0.024 | 1.263 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H | | 0.02 | 0.01 | | | | | | | $^3E_{1u}$ | C(2) | 4.69 | 0.50 | 0.21 | -0.14 | -0.01 | -0.08 | 0.210 | 0.027 | 1.028 | H(2) | 0.08 | 0.00 | C(4) | 0.79 | 0.21 | H(4) | 0.11 | 0.00 | $^3E_{1u}$ | C(2) | 4.69 | 0.88 | 0.21 | -0.15 | -0.02 | -0.09 | 0.210 | 0.043 | 0.942 | H(2) | 0.10 | -0.01 | C(4) | 0.60 | 0.21 | H(4) | 0.08 | 0.01 | $^3B_{1u}$ | C | 5.04 | 0.72 | 0.19 | -0.13 | -0.01 | -0.09 | 0.240 | 0.040 | 0.903 | H | 0.12 | -0.01 | $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 0.32 | 0.33 | -0.27 | 0.00 | -0.09 | 0.21 | 0.036 | 1.503 | H(2) | 0.06 | 0.01 | C(4) | 1.47 | 0.14 | H(4) | 0.17 | 0.00 | $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 1.85 | 0.08 | -0.14 | -0.01 | 0.12 | 0.21 | 0.034 | 0.447 | H(2) | 0.21 | -0.01 | C(4) | 0.70 | 0.27 | H(4) | 0.10 | 0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $^3E_{1u}$ | C(2) | 4.69 | 0.50 | 0.21 | -0.14 | -0.01 | -0.08 | 0.210 | 0.027 | 1.028 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(2) | | 0.08 | 0.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C(4) | | 0.79 | 0.21 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(4) | | 0.11 | 0.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $^3E_{1u}$ | C(2) | 4.69 | 0.88 | 0.21 | -0.15 | -0.02 | -0.09 | 0.210 | 0.043 | 0.942 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(2) | | 0.10 | -0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C(4) | | 0.60 | 0.21 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(4) | | 0.08 | 0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $^3B_{1u}$ | C | 5.04 | 0.72 | 0.19 | -0.13 | -0.01 | -0.09 | 0.240 | 0.040 | 0.903 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H | | 0.12 | -0.01 | | | | | | | $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 0.32 | 0.33 | -0.27 | 0.00 | -0.09 | 0.21 | 0.036 | 1.503 | H(2) | 0.06 | 0.01 | C(4) | 1.47 | 0.14 | H(4) | 0.17 | 0.00 | $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 1.85 | 0.08 | -0.14 | -0.01 | 0.12 | 0.21 | 0.034 | 0.447 | H(2) | 0.21 | -0.01 | C(4) | 0.70 | 0.27 | H(4) | 0.10 | 0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 0.32 | 0.33 | -0.27 | 0.00 | -0.09 | 0.21 | 0.036 | 1.503 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(2) | | 0.06 | 0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C(4) | | 1.47 | 0.14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(4) | | 0.17 | 0.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 1.85 | 0.08 | -0.14 | -0.01 | 0.12 | 0.21 | 0.034 | 0.447 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(2) | | 0.21 | -0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C(4) | | 0.70 | 0.27 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | H(4) | | 0.10 | 0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

6.5. Bencenos disustituidos

En la sección anterior se estudiaron sistemas pequeños que permitieron establecer la metodología para entender el fenómeno de la excitación electrónica en términos de propiedades atómicas. Ahora, analizamos la perturbación que producen los sustituyentes electrodonadores y electroattractores en las propiedades atómicas, tanto en estado basal como, en estado excitado. Además, buscamos encontrar las variables electrónicas que determinan los cambios en la energía atómica durante la excitación. Se realizaron cálculos de bencenos disustituidos en las posiciones 1 y 4 con diferentes grupos donadores (R_1) y aceptores (R_2) de electrones mostrados en la Figura 2-5 y la Tabla 6-5. Para examinar el efecto de cada sustituyente, se consideró el benceno disustituido con el grupo R_1 fijo con diferentes grupos R_2 , de manera que se forman seis conjuntos de cinco moléculas, las cuales están agrupadas por el nombre del grupo R_1 . El nivel de teoría utilizado fue τ HCTHhyb/6-311++G(2d,2p) que, como se mostró en las secciones anteriores, es adecuado para describir la redistribución electrónica del benceno durante la excitación electrónica. La Tabla 6-5 muestra la absorción máxima observada y calculada para las 30 moléculas, donde se nota que la diferencia entre los valores experimentales y los teóricos es menor a 0.5 eV, lo que valida el nivel de teoría utilizado.

Se espera que estas moléculas, modelos mínimos de sistemas donador-aceptor, presenten una transferencia de carga entre ambos grupos, cuya magnitud debería variar dependiendo de los grupos involucrados. Además, que el separador π (el anillo aromático) no tenga una participación de importancia en el proceso. También se espera que esta transferencia provocara la desestabilización de los grupos para explicar la diferencia energética entre el estado basal y el excitado. La partición del espacio en cuencas atómicas permite obtener las propiedades energéticas y de población electrónica de los grupos donador, aceptor y separador para determinar el rol que juegan en la transferencia de carga y en la desestabilización de la molécula durante la excitación.

Tabla 6-5: Bencenos disustituídos usados en este estudio (R_1 representa el grupo electroatractor y R_2 al grupo electrodonador) con su absorción máxima, tanto experimental como teórica, en eV.

| -R1 | -R2 | Teórico | Experimental | Error |
|---------------------|-----------------------------------|---------|------------------------|--------|
| -COOH | -NH ₂ | 4.6251 | 4.5920 ^[43] | -0.033 |
| | -OCH ₃ | 4.8304 | 5.0298 ^[44] | 0.199 |
| | -C(CH ₃) ₃ | 5.1254 | 5.2204 ^[45] | 0.095 |
| | -CH ₃ | 5.1643 | 4.4792 ^[46] | -0.685 |
| | -OH | 4.9694 | 5.0196 ^[47] | 0.050 |
| -CO-CH ₃ | -NH ₂ | 4.3971 | 3.9485 ^[48] | -0.449 |
| | -OCH ₃ | 4.5861 | 4.6258 ^[49] | 0.040 |
| | -C(CH ₃) ₃ | 4.8909 | 4.9239 ^[50] | 0.033 |
| | -CH ₃ | 4.9250 | 5.0730 ^[50] | 0.148 |
| | -OH | 4.7121 | 5.2314 ^[51] | 0.519 |
| -CN | -NH ₂ | 4.8598 | 4.6122 ^[52] | -0.248 |
| | -OCH ₃ | 5.0868 | 4.9994 ^[53] | -0.087 |
| | -C(CH ₃) ₃ | 5.2877 | 5.3932 ^[54] | 0.106 |
| | -CH ₃ | 5.3246 | 4.6263 ^[55] | -0.698 |
| | -OH | 5.2011 | 5.0400 ^[56] | -0.161 |
| -COOCH ₃ | -NH ₂ | 4.6352 | 4.3503 ^[57] | -0.285 |
| | -OCH ₃ | 4.8646 | 5.1876 ^[58] | 0.323 |
| | -C(CH ₃) ₃ | 6.0225 | 6.1461 ^[59] | 0.124 |
| | -CH ₃ | 5.1695 | 5.0606 ^[60] | -0.109 |
| | -OH | 4.9816 | 4.8583 ^[61] | -0.123 |
| -COONH ₂ | -NH ₂ | 4.6139 | No encontrado | |
| | -OCH ₃ | 5.0216 | No encontrado | |
| | -C(CH ₃) ₃ | 5.5428 | No encontrado | |
| | -CH ₃ | 5.5492 | No encontrado | |
| | -OH | 5.0715 | No encontrado | |
| -COH | -NH ₂ | 4.3880 | 5.3442 ^[62] | 0.956 |
| | -OCH ₃ | 4.5560 | 4.0255 ^[63] | -0.531 |
| | -C(CH ₃) ₃ | 4.8802 | No encontrado | |
| | -CH ₃ | 4.9182 | 4.7142 ^[64] | -0.204 |
| | -OH | 4.6963 | 4.3503 ^[65] | -0.346 |

Tabla 6-6: Diferencias de energía y población electrónica de los grupos aceptores y donadores en presencia de los diferentes grupos donadores. (ΔE en unidades atómicas y ΔN en electrones)

| Aceptor | | | | | |
|--------------------|-----------------|------------------|----------------------------------|-----------------|--------|
| ΔE | NH ₂ | OCH ₃ | C(CH ₃) ₃ | CH ₃ | OH |
| COOH | 0.058 | 0.056 | 0.039 | 0.071 | 0.049 |
| CO-CH ₃ | 0.020 | 0.002 | 0.006 | 0.035 | 0.015 |
| CN | 0.051 | 0.039 | 0.037 | 0.059 | 0.048 |
| COOCH ₃ | 0.094 | 0.077 | 0.163 | 0.091 | 0.066 |
| CONH ₂ | 0.089 | 0.135 | 0.140 | 0.141 | 0.169 |
| COH | 0.026 | 0.004 | 0.001 | 0.027 | 0.027 |
| ΔN | | | | | |
| COOH | 0.113 | 0.101 | 0.138 | 0.130 | 0.138 |
| CO-CH ₃ | 0.175 | 0.194 | 0.191 | 0.184 | 0.191 |
| CN | 0.029 | 0.047 | 0.019 | 0.008 | 0.032 |
| COOCH ₃ | 0.074 | 0.117 | -0.464 | 0.126 | 0.139 |
| CONH ₂ | -0.096 | -0.255 | -0.217 | -0.061 | -0.340 |
| COH | 0.124 | 0.154 | 0.166 | 0.157 | 0.126 |

| Donador | | | | | |
|--------------------|-----------------|------------------|----------------------------------|-----------------|--------|
| ΔE | NH ₂ | OCH ₃ | C(CH ₃) ₃ | CH ₃ | OH |
| COOH | 0.055 | 0.118 | 0.124 | 0.054 | 0.089 |
| CO-CH ₃ | 0.058 | 0.119 | 0.127 | 0.056 | 0.088 |
| CN | 0.053 | 0.127 | 0.129 | 0.052 | 0.094 |
| COOCH ₃ | 0.053 | 0.106 | 0.068 | 0.050 | 0.084 |
| CONH ₂ | 0.034 | 0.070 | 0.079 | 0.037 | 0.041 |
| COH | 0.058 | 0.122 | 0.130 | 0.057 | 0.090 |
| ΔN | | | | | |
| COOH | -0.082 | -0.109 | -0.067 | -0.041 | -0.080 |
| CO-CH ₃ | -0.090 | -0.114 | -0.071 | -0.047 | -0.076 |
| CN | -0.037 | -0.097 | -0.040 | -0.016 | -0.065 |
| COOCH ₃ | -0.084 | -0.084 | 0.045 | -0.038 | -0.079 |
| CONH ₂ | -0.017 | -0.009 | 0.013 | -0.005 | 0.007 |
| COH | -0.087 | -0.116 | -0.068 | -0.044 | -0.075 |

Tabla 6-7: Diferencias de energía y población electrónica del grupo puente en presencia de los diferentes grupos donadores. (ΔE en unidades atómicas y ΔN en electrones)

| ΔE | NH ₂ | OCH ₃ | C(CH ₃) ₃ | CH ₃ | OH |
|--------------------|-----------------|------------------|----------------------------------|-----------------|--------|
| COOH | 0.057 | 0.004 | 0.025 | 0.065 | 0.045 |
| CO-CH ₃ | 0.083 | 0.048 | 0.046 | 0.090 | 0.069 |
| CN | 0.074 | 0.021 | 0.029 | 0.084 | 0.049 |
| COOCH ₃ | 0.023 | -0.005 | -0.010 | 0.049 | 0.033 |
| CONH ₂ | 0.046 | -0.021 | -0.015 | 0.026 | -0.024 |
| COH | 0.077 | 0.041 | 0.048 | 0.098 | 0.055 |
| ΔN | | | | | |
| COOH | -0.031 | 0.008 | -0.071 | -0.089 | -0.057 |
| CO-CH ₃ | -0.085 | -0.081 | -0.121 | -0.137 | -0.116 |
| CN | 0.007 | 0.050 | 0.021 | 0.008 | 0.032 |
| COOCH ₃ | 0.010 | -0.033 | 0.419 | -0.088 | -0.061 |
| CONH ₂ | 0.113 | 0.263 | 0.204 | 0.066 | 0.332 |
| COH | -0.037 | -0.038 | -0.099 | -0.113 | -0.051 |

En la Tabla 6-6 se presentan las diferencias tanto de energía como de población de las diferentes combinaciones de grupos funcionales entre la primera excitación vertical y el estado basal. Las propiedades de grupo, $P(\text{grupo})$, fueron calculadas aprovechando sus cualidades aditivas y de transferibilidad, como se muestra en la ecuación 6-29.^[10]

$$P(\text{grupo}) = \sum_{i=1}^n P_i(\text{átomo}) \quad (6-29)$$

En general, se puede decir que los grupos electroaceptores sufren una desestabilización al recibir electrones mientras que los electrodonadores presentan una desestabilización al transferirlos. Ambos grupos contribuyen al incremento de energía molecular como consecuencia de la fotoexcitación. No obstante, el anillo aromático tiene comportamientos diferentes de acuerdo con la pareja donador/aceptor presente. Es interesante observar que el grupo separador π no es inocente, sino que participa, reteniendo carga recibida por el donador o incrementando la transferencia de carga hacia el aceptor como

lo muestra la tabla 6-7. Cabe señalar que cuando se encuentra un grupo nitrilo o amida el grupo puente retiene la carga con todos los grupo donadores analizados. La pareja que promueve la mayor transferencia de carga es $-\text{COCH}_3/\text{OCH}_3$ con 0.194 e. En este caso 0.114 e vienen del grupo donador y el resto del anillo aromático (0.81 e). La mayor contribución a la desestabilización de este sistema viene del grupo donador con 0.119 u.a. (3.2 eV), mientras que el anillo aromático contribuye con 0.048 u.a. (1.3 eV) y finalmente el grupo aceptor sólo se desestabiliza 0.002 u.a. (0.05 eV). Las parejas que involucran al grupo cetona tienen la mayor transferencia de electrones y en todas ellas el separador π intensifica esta transferencia. Después del grupo cetona, el grupo aldehído presenta las mayores transferencias de carga. Estos grupos tienen en común que presentan las menores desestabilizaciones de los grupos aceptores.

Por otro lado, las menores transferencia de carga son observadas en las parejas que involucran al grupo ciano. Por ejemplo, la pareja CN/CH_3 solo presenta una transferencia de 0.008 electrones. De los 0.016 e donados por el grupo metilo, 0.008 e son retenidos por el anillo aromático. Estos procesos están acompañados de una desestabilización similar entre los tres grupos: 0.059 u.a. (1.6 eV), 0.052 u.a. (1.4 eV) y 0.084 u.a. (2.3 eV) para el aceptor, el donador y el separador respectivamente.

Es importante notar que el grupo amida tiene un comportamiento contrario a lo que se esperaba. En lugar de actuar como un grupo aceptor, se comporta como un donador en todos los casos. Pierde entre 0.061 e y 0.096 e con una desestabilización entre 0.089 u.a. y 0.169 u.a. En general, esta población electrónica se queda en el anillo aromático.

La relación $\Delta E/\Delta N$ provee información del costo energético que acompaña a una transferencia de carga durante una excitación electrónica. El grupo ceto tiene valores bajos de este cociente, en promedio de 0.087 u.a./e, mientras que el grupo ciano presenta un promedio de 2.8 u.a./e, con un valor máximo de 7.7 u.a./e cuando el fragmento $-\text{CN}$ se acopla con el metilo. Se puede decir que a menor valor de $\Delta E/\Delta N$, la transferencia electrónica se favorece en mayor medida. Cuando se observa un cambio en el carácter electrodonador y electroatractor del grupo se tienen valores negativos de $\Delta E/\Delta N$.

Se buscó una ecuación que relacionara el cambio en la energía de grupo con el de su población electrónica. Para el grupo aceptor, la ecuación (6-30) presenta una relación lineal entre ambos factores con una R^2 de 0.7504. Para el grupo donador o separador las correlaciones fueron muy pobres. Para el caso del grupo aceptor la cantidad R^2 de la correlación muestra que ΔN determina ΔE pero faltan más factores que modulen esta relación para obtener valores de R^2 más elevados.

$$\Delta E(\text{aceptor}) = -0.2491\Delta N(\text{aceptor}) + 0.0732 \quad (6-30)$$

También se encontró que el cambio en las propiedades del grupo aceptor correlacionan de manera aceptable con la energía de excitación de la molécula como lo muestra la ecuación (6-31) con un valor de R^2 de 0.7214. Se puede decir, entonces, que tanto la transferencia electrónica como la energía de excitación dependen de las capacidades electro atractoras de este grupo en el sistema *push pull*.

$$\Delta E(\text{molécula}) = 5.2701\Delta E(\text{aceptor}) + 9.0235\Delta N(\text{aceptor}) + 5.0341 \quad (6-31)$$

Se buscó encontrar mejores correlaciones con otras propiedades como la localización o la deslocalización pero no fue posible. También se recurrieron a enfoques que consideran múltiples variables pero la calidad de la correlación se incrementó únicamente de manera marginal.

De este estudio se esperaba encontrar contribuciones aditivas a la energía de excitación que pudieran ser transferidas de un sistema a otro y que pudieran ser utilizadas en el diseño de sistemas *push pull* valiéndose del concepto de transferencia compensatoria.^[66] Sin embargo, no fue posible tener estas contribuciones transferibles debido a que el comportamiento de los grupos funcionales depende de los efectos cooperativos o anticoperativos que se dan entre ellos.

6.6. Cromóforos de proteínas fotorreceptoras

En la sección anterior se estudiaron los efectos de los sustituyentes electrodonadores y electroattractores que permiten analizar la perturbación producida por dichos sustituyentes en la excitación. En esta sección se evalúan los cambios en la población electrónica y en la energía de grupo en tres cromóforos (retinal, ácido *trans-p*-hidroxicinámico y *p*-hidroxibencilidenoimidazolona) que están presentes en tres proteínas relevantes,^[7,21,22] a los cuales nos referiremos como retinal, PCA⁻ y p-HBDI aniónico respectivamente. El proceso de solvotocromismo se da cuando hay un cambio en el entorno electrónico de las moléculas debido a la presencia de disolvente. Existen dos variantes en la influencia del disolvente, el *hipsocromismo* que es cuando se disminuye la longitud de onda o incrementa la energía (corrimiento hacia el rojo) y el *batocromismo* que es cuando disminuye la longitud de onda y la absorción aumenta en energía (corrimiento al azul). Un análisis de la variación de la población y energía electrónica de distintos grupos podría ayudar a un mejor entendimiento de estos procesos. Estos cambios se ven reflejados en la Tabla 6-8 y cada inciso de la Figura 6-4 de los cromóforos de esta sección presenta el cambio en la población electrónica (corchetes) y el cambio en la energía (llaves) al darse el proceso de la excitación en fase gas.

Tabla 6-8: Cambios en la energía y población por grupos en los cromóforos retinal, PCA⁻ y p-HBDI aniónico. Los valores se reportan en unidades atómicas.

| | | Donador | Puente | Aceptor |
|---------|-----------|---------|---------|---------|
| Retinal | Energía | 2.8917 | 0.6162 | -0.1566 |
| | Población | -0.1588 | 0.0888 | 0.0696 |
| PFA | Energía | 1.7594 | -0.2646 | 1.8455 |
| | Población | -0.0602 | 0.0332 | 0.0267 |
| GFP | Energía | 2.6286 | -0.6074 | 0.9777 |
| | Población | -0.1872 | 0.0644 | 0.1229 |

El retinal no es un sistema donador-aceptor, por lo cual se usó como un sistema con-

trol para poder visualizar el comportamiento de la densidad electrónica en sistemas conjugados. La energía experimental de absorción de esta molécula es de 3.41 eV^[67] en metanol. Por otro lado, el cálculo de estructura electrónica en fase gas indica una energía de 2.87 eV, lo cual sugiere un efecto hipsocrómico del disolvente sobre este cromóforo. Al darse el proceso de excitación hay un reacomodo en la población electrónica donde el anillo de ciclohexeno sustituido (encerrado en rojo en la Figura 6-4c), actúa como donador de electrones perdiendo 0.1588 electrones, los cuales se distribuye por todo el sistema π conjugado (puente) hasta llegar al otro extremo, al aldehído (aceptor). Este reacomodo de electrones conduce a una desestabilización general de la molécula, siendo el grupo donador el que más se desestabiliza.

El cromoforo pCA⁻ presenta una absorción 3.65 eV^[68] en etilenglicol y un valor calculado de 3.7837 eV, lo cual indica que el disolvente ejerce un efecto ligeramente batocrómico. En el caso del cromóforo de la proteína fotoactiva amarilla, el grupo donador de electrones, un fenóxido, (indicado en rojo en la Figura 6-4a) se desestabiliza perdiendo 0.0602 electrones que se distribuyen en los enlaces conjugados y el grupo aceptor, un metil ester (indicado en verde en la Figura 6-4a). Lo anterior provoca una estabilización del grupo puente, la cual es sobrecompensada por los cambios en energía de los grupos donador y aceptor de electrones del sistema.

En el caso del cromóforo de la proteína verde fluorescente la absorción experimental es de 2.59 eV^[69] en agua, mientras que el valor teórico es de 3.02 eV, lo que sugiere un efecto batocrómico del disolvente. El comportamiento es parecido a la molécula de PFA en el cual la pérdida de electrones en el grupo donador desestabiliza tanto al grupo donador como al aceptor mientras que el grupo puente, que en este caso solo se trata de -CH- se estabiliza al aumentar su población electrónica.

El solvatocromismo, se origina por un rearrreglo de la población electrónica que conlleva a la formación de un complejo de transferencia de carga interna. Esta redistribución tiene un impacto energético que se puede observar al comparar en cada caso las energías de excitación experimental y teórica para cada cromóforo. Podemos observar que el

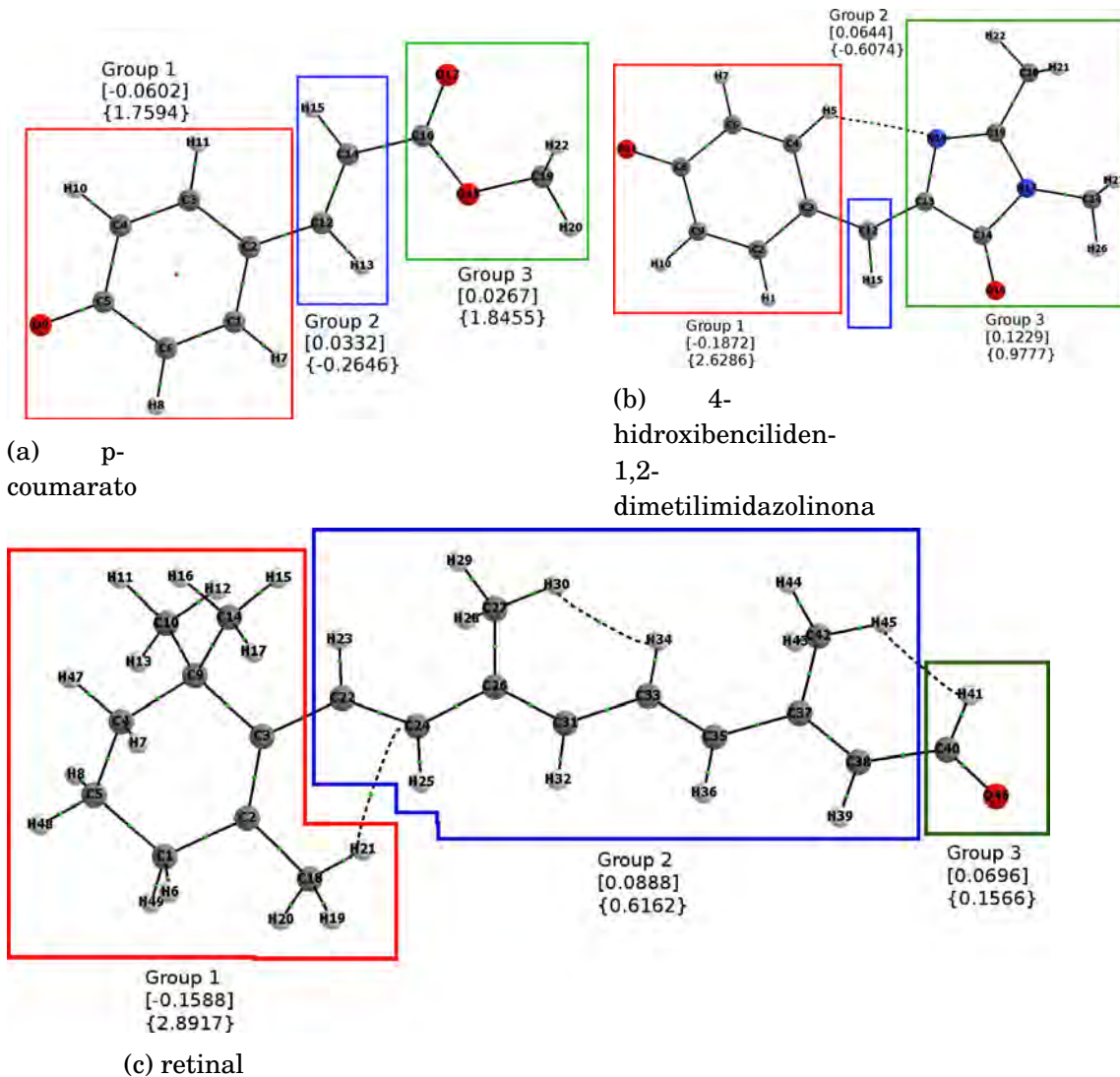


Figura 6-4: División de los cromóforos p-coumarato, 4-hidroxiciliden-1,2-dimetilimidazolinona y retinal, en grupos electrodonador, puente y electroattractor señalados con color rojo, azul y verde respectivamente.

p-HBDI y el pCA⁻, en efecto, se comportan como compuestos *push-pull*, es decir, al donar electrones estos se mueven a través del sistema conjugado hasta el aceptor, provocando una desestabilización tanto del donador como del aceptor. El sistema π puente sufre una estabilización que compensa el aumento de energía de la molécula. Esto ocurre en contraste a los bencenos disustituídos, examinados en la sección anterior en los cuales el sistema π actúa diferente de acuerdo a quienes sean los grupos donadores y aceptores. Esto puede deberse a que en pCA⁻ el electrodonador se trata de un anillo aromático que tiene que perder cierto grado de aromaticidad, mientras que por ejemplo, el puente en p-HBDI está compuesto de un solo enlace. Es de hacer notar, que el grupo puente presenta una conducción y una estabilización que disminuyen con el tamaño del sistema π . En el caso del retinal, el grupo puente contribuye con la desestabilización del sistema y presenta una transferencia pobre, cual puede ser el origen de que este sistema no sea considerado *push-pull*. El único contraste con el comportamiento *push-pull* es el p-HBDI en el estado excitado adiabático, puesto que el donador y el aceptor ceden población electrónica a el grupo puente, desestabilizando a la molécula por completo.

Capítulo 7

Conclusiones

Se estableció una metodología para el estudio de estados excitados bajo la teoría de átomos en moléculas y el formalismo de TD-DFT, bajo esta metodología se analizaron los primeros singuletes y tripletes de varios sistemas, encontrando que:

- Describe bien los cambios en la población y la energía en el proceso de excitación.
- Es posible relacionar los cambios en la energía de excitación y las propiedades de átomos en moléculas.
- Para los sistemas sencillos (monóxido de carbono y benceno) con los cuales se estableció la metodología se obtuvieron correlaciones entre la energía de excitación y el índice de separación de carga para los primeros singuletes y tripletes. Se constata que el modelo funciona al describir propiedades como el potencial de ionización y la afinidad electrónica de manera adecuada. Así también para los estados del benceno que no son completamente simétricos, se pudo obtener una correlación entre la energía de excitación y el índice de separación de carga por grupos $-CH$. A través de esta metodología también se puede evaluar cómo aumenta o disminuye la aromaticidad. Abriendo la posibilidad del estudio de la aromaticidad de sistemas π .
- Para los sistemas de bencenos disustituídos podemos decir que con la metodología

establecida, es posible estudiar sistemas tipo donador-aceptor. Haciendo uso de la partición en cuencas atómicas usando las propiedades de aditividad y transferibilidad, es posible estudiar los diferentes sustituyentes por separado, encontrando que en general los dos grupos se desestabilizan, donando o aceptando electrones. El grupo puente retiene o promueve la transferencia electrónica de acuerdo a los grupos de sustituyentes.

- La relación $\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta N}$ funciona como un buen descriptor del costo energético de la transferencia de carga entre grupos y cuando se obtienen valores negativos hay un cambio en el carácter donador o aceptor del grupo.
- Las propiedades en el grupo aceptor correlacionarán de manera aceptable con la energía de excitación, lo que influye en el comportamiento "push-pull".
- Los efectos cooperativos y anticooperativos de los diferentes sustituyentes, no permitieron la obtención de un modelo genérico que pudiera predecir propiedades de sistemas "push-pull", para el uso como herramienta de diseño de estos sistemas.
- Al estudiar los cromóforos de proteínas fotorreceptoras, podemos observar que en efecto estos se comportan como sistemas "push-pull", solo que en este caso el sistema π se comporta de manera diferente que en el caso de los bencenos, debido a factores como la disminución de la aromaticidad, así como el tamaño del sistema π .
- Podemos decir que la metodología presentada en este estudio es adecuada para la descripción de sistemas excitados y complementa a los análisis tradicionales hechos con orbitales moleculares, momentos dipolares, cambios geométricos, etc.

Bibliografía

- [1] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, and J. C. Sturm. Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 72(5):519, 1998.
- [2] Tatsuo Hasegawa and Jun Takeya. Organic field-effect transistors using single crystals. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10(2):024314, 2009.
- [3] A. Salleo, M. L. Chabinyc, M. S. Yang, and R. A. Street. Polymer thin-film transistors with chemically modified dielectric interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 81(23):4383, 2002.
- [4] A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce, and J. M. Lehn. Intramolecular charge transfer in donor-acceptor molecules. *J. Phys. Chem*, 94(10):3894, 1990.
- [5] Tomás Rocha-Rinza, Ove Christiansen, Dennis B. Rahbek, Benedikte Klærke, Lars H. Andersen, Kasper Lincke, and Mogens Brøndsted Nielsen. Spectroscopic implications of the electron donor–acceptor effect in the photoactive yellow protein chromophore. *Chem. - Eur. J.*, 16(39):11977, 2010.
- [6] J. Rajput, D. B. Rahbek, L. H. Andersen, T. Rocha-Rinza, O. Christiansen, K. B. Bravaya, A. V. Erokhin, A. V. Bochenkova, K. M. Solntsev, J. Dong, J. Kowalik, L. M. Tolbert, M. Axman Petersen, and M. Brøndsted Nielsen. Photoabsorption studies of neutral green fluorescent protein model chromophores in vacuo. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:9996, 2009.

- [7] Iben B. Nielsen, Michael Åxman Petersen, Lutz Lammich, Mogens Brøndsted Nielsen, and Lars H. Andersen. Absorption studies of neutral retinal schiff base chromophores. *J. Phys. Chem. A*, 110(46):12592, 2006.
- [8] Herbert Meier. Conjugated oligomers with terminal donor–acceptor substitution. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44(17):2482, 2005.
- [9] Jay C. Amicangelo. Theoretical study of the benzene excimer using time-dependent density functional theory. *J. Phys. Chem. A*, 109(40):9174, 2005.
- [10] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. International Ser. of Monogr. on Chem. Clarendon Press, 1994. ISBN 9780198558651.
- [11] Eric Iván Sánchez-Flores, Rodrigo Chávez-Calvillo, Todd A. Keith, Gabriel Cuevas, Tomás Rocha-Rinza, and Fernando Cortés-Guzmán. Properties of atoms in electronically excited molecules within the formalism of TDDFT. *J. Comput. Chem.*, 35(10):820, 2014.
- [12] Luis Gutiérrez-Arzaluz, Tomás Rocha-Rinza, and Fernando Cortés-Guzmán. Stilbene photoisomerization driving force as revealed by the topology of the electron density and QTAIM properties. *Comput. Theor. Chem.*, 1053:214, 2015. Special Issue: Understanding structure and reactivity from topology and beyond.
- [13] A. Daniel Boese and Nicholas C. Handy. New exchange-correlation density functionals: The role of the kinetic-energy density. *The Journal of Chemical Physics*, 116(22):9559, 2002.
- [14] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, and N. W. Isaacs. Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature*, 374(6522):517, Apr 1995.

- [15] Dieter Oesterhelt, Marion Meentzen, and Liselotte Schuhmann. Reversible dissociation of the purple complex in bacteriorhodopsin and identification of 13-cis and all-trans-retinal as its chromophores. *Eur. J. Biochem.*, 40(2):453, 1973.
- [16] Antony R Young. Chromophores in human skin. *Phys. Med. Biol.*, 42(5):789, 1997.
- [17] George Wald. Molecular basis of visual excitation. *Science*, 162(3850):230, 1968.
- [18] Gerd G. Kochendoerfer, Steven W. Lin, Thomas P. Sakmar, and Richard A. Mathies. How color visual pigments are tuned. *Trends Biochem. Sci.*, 24(8):300, 2017/03/28 1999.
- [19] B. K. Fung, J. B. Hurley, and L. Stryer. Flow of information in the light-triggered cyclic nucleotide cascade of vision. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 78(1):152, Jan 1981. 6264430[pmid].
- [20] Michael T. Madigan and Thomas D. Brock. *Brock biology of microorganisms*. Pearson/Benjamin Cummings, San Francisco, CA, 2009.
- [21] Klaas J. Hellingwerf, Johnny Hendriks, and Thomas Gensch. Photoactive yellow protein, a new type of photoreceptor protein: Will this “yellow lab” bring us where we want to go? *J. Phys. Chem. A*, 107(8):1082, 2003.
- [22] A. G. Collins. Phylogeny of medusozoa and the evolution of cnidarian life cycles. *J. Evol. Biol.*, 15(3):418, 2002.
- [23] Milan Kivala and François Diederich. Acetylene-derived strong organic acceptors for planar and nonplanar push-pull chromophores. *Acc. Chem. Res.*, 42(2):235, 2009.
- [24] F. Mark Chadwick, Nicholas H. Rees, Andrew S. Weller, Tobias Krämer, Marcella Iannuzzi, and Stuart A. Macgregor. A rhodium–pentane sigma-alkane complex: Characterization in the solid state by experimental and computational techniques. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 55(11):3677, 2016.

- [25] Sandeep Ghosh, Roberto Gaspari, Giovanni Bertoni, Maria Chiara Spadaro, Mirko Prato, Stuart Turner, Andrea Cavalli, Liberato Manna, and Rosaria Brescia. Pyramid-shaped wurtzite cdse nanocrystals with inverted polarity. *ACS Nano*, 9 (8):8537, 2015.
- [26] Jingyun Ye and J. Karl Johnson. Design of lewis pairfunctionalized metal organic frameworks for co2 hydrogenation. *ACS Catal.*, 5(5):2921, 2015.
- [27] Al-Moatasem El-Sayed, Matthew B. Watkins, Tibor Grasser, Valery V. Afanasév, and Alexander L. Shluger. Hydrogeninduced rupture of strained sio bonds in amorphous silicon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, 114:115503, Mar 2015.
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [29] A. Dreuw and M. Head-Gordon. Single-reference *ab initio* methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chem. Rev.*, 105(11):4009, Nov 2005.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [31] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997, 1984.
- [32] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 2006. ISBN 0470011874.
- [33] Werner Kutzelnigg. Atoms in molecules. a quantum theory. *Angew. Chem.*, 104(10): 1423, 1992.
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnen-

berg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision D.01, 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

- [35] Todd A. Keith. Aimall (version 15.09.27), 2015. AIMAll (Version 15.09.27), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015 (aim.tkgristmill.com).
- [36] KS. Shawnee Mission. Comprehensive descriptors for structural and statistical analysis (codessa), 2002. Semichem, Inc.
- [37] David Feller. The role of databases in support of computational chemistry calculations. *J. Comput. Chem.*, 17(13):1571, 1996.
- [38] Karen L. Schuchardt, Brett T. Didier, Todd Elsethagen, Lisong Sun, Vidhya Gurumoorthi, Jared Chase, Jun Li, and Theresa L. Windus. Basis set exchange: A community database for computational sciences. *J. Chem. Inf. Model.*, 47(3):1045, 2007.
- [39] A. Daniel Boese and Nicholas C. Handy. New exchange-correlation density functionals: The role of the kinetic-energy density. *J. Chem. Phys.*, 116(22):9559, 2002.
- [40] Filipp Furche and Reinhart Ahlrichs. Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. *J. Chem. Phys.*, 117(16):7433, 2002.
- [41] Péter Süle. Kinetic contribution to the correlation energy density: benchmark to tc[n] energy functionals. *Chem. Phys. Lett.*, 259(1):69, 1996.

- [42] Fernando Cortés-Guzmán and Richard F.W. Bader. Complementarity of q_taim and mo theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 249(5):633, 2005.
- [43] Yulan Zhang, Shengxin Lu, Wei Liu, Chengbiao Zhao, and Rimo Xi. Preparation of anti-tetracycline antibodies and development of an indirect heterologous competitive enzyme-linked immunosorbent assay to detect residues of tetracycline in milk. *J. Agric. Food Chem.*, 55(2):211, 2007.
- [44] Yasushi Kamaya, Yuki Fukaya, and Kyoji Suzuki. Acute toxicity of benzoic acids to the crustacean daphnia magna. *Chemosphere*, 59(2):255, 2005.
- [45] Nicolas Authier, Jean-Pierre Gillet, Joseph Fialip, Alain Eschalier, and François Coudore. Assessment of neurotoxicity following repeated cremophor / ethanol injections in rats. *Neurotoxic. Res.*, 3(3):301, May 2001.
- [46] Paresh Chandra Ray and Puspendu Kumar Das. K_a values of weak organic acids in protic solvents obtained from their first hyperpolarizabilities in solution. *J. Phys. Chem.*, 99(51):17891, 1995.
- [47] José Carlos Lugo-González, Paola Gómez-Tagle, Xiaomin Huang, Jorge M. del Campo, and Anatoly K. Yatsimirsky. Substrate specificity and leaving group effect in ester cleavage by metal complexes of an oximate nucleophile. *Inorg. Chem.*, 56(4):2060, 2017.
- [48] D Madhavan and K Pitchumani. Efficient triplet–triplet energy transfer using clay-bound ionic sensitizers. *Tetrahedron*, 58(44):9041, 2002.
- [49] Nadine Friebe, Katja Schreiter, Joachim Kubel, Benjamin Dietzek, Norbert Moszner, Peter Burtscher, Alexander Oehlke, and Stefan Spange. Fluorosolvatochromism of furanyl- and thiophenyl-substituted acetophenones. *New J. Chem.*, 39:5171, 2015.

- [50] Xi-Kui Jiang, Guo-Zhen Ji, Daniel Ze-Rong Wang, and John Rong-Yuan Xie. Successful application of the spin-delocalization substituent constant σ . to the correlation of the uv spectra of some model compounds with para-y-substituted phenyl groups. *J. Phys. Org. Chem.*, 8(12):781, 1995.
- [51] G. A. Seitimova, B. K. Eskalieva, G. Sh. Burasheva, M. Iqbal Choudhary, and Achyut Adhikari. Polyphenols from several psammopelitothalophytes. *Chem. Nat. Compd.*, 53(2):375, Mar 2017.
- [52] Beata Szczepanik, Stanisław Styrzcz, and Maciej Góra. Protolytic dissociation of cyanoanilines in the ground and excited state in water and methanol solutions. *Spectrochim. Acta, Part A*, 71(2):403, 2008.
- [53] Lap Tak Cheng, Wilson Tam, Sylvia H. Stevenson, Gerald R. Meredith, Geert Rikken, and Seth R. Marder. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives. *J. Phys. Chem*, 95(26):10631, 1991.
- [54] Cornelis A. van Walree, Martin R. Roest, Wouter Schuddeboom, Leonardus W. Jenneskens, Jan W. Verhoeven, John M. Warman, Huub Kooijman, and Anthony L. Spek. Comparison between sime2 and cme2 spacers as σ -bridges for photoinduced charge transfer. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(35):8395, 1996.
- [55] Paula J. MacLeod, Alexandra L. Pincock, James A. Pincock, and Kim A. Thompson. Photochemical equilibration/isomerization of p-, m-, and o-methylbenzonitrile. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(26):6443, 1998.
- [56] Anne Jeppesen, Bjarne E. Nielsen, Dennis Larsen, Olivia M. Akselsen, Theis I. Sölling, Theis Brock-Nannestad, and Michael Pittelkow. Croconamides: a new dual hydrogen bond donating motif for anion recognition and organocatalysis. *Org. Biomol. Chem.*, 15:2784, 2017.

- [57] B. Van de Graaf, A. J. Hoefnagel, and B. M. Wepster. Substituent effects. 7. microscopic dissociation constants of 4-amino- and 4-(dimethylamino)benzoic acid. *J. Org. Chem.*, 46(4):653, 1981.
- [58] Anwar , Xuan-Ming Duan, Shuji Okada, Hiro Matsuda, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi. First hyperpolarizability of benzoate anions and esters. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, page 2451, 1998.
- [59] L. Vanderheyden and Th. Zeegers-Huyskens. Absolute raman intensities of the carbonyl stretching band in para substituted methyl benzoates. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 93(12):1423, 1989.
- [60] Robert A. McClelland and Geeta Patel. Kinetics and mechanism of the hydrolysis of anilide acetals. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(23):6908, 1981.
- [61] Mohamed R. Elghobashy, Lories I. Bebawy, Rafeek F. Shokry, and Samah S. Abbas. Successive ratio subtraction coupled with constant multiplication spectrophotometric method for determination of hydroquinone in complex mixture with its degradation products, tretinoin and methyl paraben. *Spectrochim. Acta, Part A*, 157:116, 2016.
- [62] Alessandra Molinari, Andrea Maldotti, and Rossano Amadelli. Probing the role of surface energetics of electrons and their accumulation in photoreduction processes on tio₂. *Chem. - Eur. J.*, 20(25):7759, 2014.
- [63] R. Harish, S. Divakar, Anup Srivastava, and T. Shivanandappa. Isolation of antioxidant compounds from the methanolic extract of the roots of *decalepis hamiltonii* (wight and arn.). *J. Agric. Food Chem.*, 53(20):7709, 2005.
- [64] Sanjay Pratihari. Electrophilicity and nucleophilicity of commonly used aldehydes. *Org. Biomol. Chem.*, 12:5781, 2014.

- [65] Melinda J. Waterman, Ari S. Nugraha, Rudi Hendra, Graham E. Ball, Sharon A. Robinson, and Paul A. Keller. Antarctic moss biflavonoids show high antioxidant and ultraviolet-screening activity. *J. Nat. Prod.*, 80(8):2224, 2017.
- [66] F Cortés-Guzmán and R.F.W Bader. Transferability of group energies and satisfaction of the virial theorem. *Chem. Phys. Lett.*, 379(1):183, 2003.
- [67] Jun-ya Hasegawa, Kazuhiro J. Fujimoto, and Tsutomu Kawatsu. A configuration interaction picture for a molecular environment using localized molecular orbitals: The excited states of retinal proteins. *J. Chem. Theory Comput.*, 8(11):44521, 2012.
- [68] Agathe Espagne, Pascale Changenet-Barret, Pascal Plaza, and Monique M. Martin. Solvent effect on the excited-state dynamics of analogues of the photoactive yellow protein chromophore. *J. Phys. Chem. A*, 110(10):3393, 2006.
- [69] Jian Dong, Kyril M. Solntsev, and Laren M. Tolbert. Solvatochromism of the green fluorescence protein chromophore and its derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(37):12038, 2006.

Properties of Atoms in Electronically Excited Molecules within the Formalism of TDDFT

Eric Iván Sánchez-Flores,^[a] Rodrigo Chávez-Calvillo,^[b] Todd A. Keith,^[c] Gabriel Cuevas,^[a] Tomás Rocha-Rinza,^{*[a]} and Fernando Cortés-Guzmán^{*[a,d]}

The topological analysis of the electron density for electronic excited states under the formalism of the quantum theory of atoms in molecules using time-dependent density functional theory (TDDFT) is presented. Relaxed electron densities for electronic excited states are computed by solving a Z-vector equation which is obtained by means of the Sternheimer interchange method. This is in contrast to previous work in which the electron density for excited states is obtained using DFT instead of TDDFT, that is, through the imposition of molecular occupancies in accordance with the electron configuration of the excited state under consideration. Once the electron density of the excited state is computed, its topological characteri-

zation and the properties of the atoms in molecules are obtained in the same manner that for the ground state. The analysis of the low-lying $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet and triplet vertical excitations of CO and C₆H₆ are used as representative examples of the application of this methodology. Altogether, it is shown how this procedure provides insights on the changes of the electron density following photoexcitation and it is our hope that it will be useful in the study of different photophysical and photochemical processes. © 2014 Wiley Periodicals, Inc.

DOI: 10.1002/jcc.23559

Introduction

Photochemistry (PC) and photophysics (PP) have evolved as important branches of physical and organic chemistry. This is evidenced by the large number of important photochemical reactions which have found application in organic synthesis.^[1] For instance, the photodimerization of anthracenes is, in many cases, a clean reaction in which the product is obtained with a high yield.^[2] Other examples include the photoisomerization and rearrangement of olefins,^[3,4] photoaddition of benzene derivatives,^[5] photoreduction of α - β unsaturated carbonyls,^[6,7] photocondensation of quinones to produce synthons,^[8,9] photochemical hydrogen abstraction of aromatic aldehydes,^[10] photooxygenation based upon the use of sensitizers,^[11,12] and photocycloadditions of polycyclic aromatic hydrocarbons.^[13] Besides photochemical reactions, photophysical processes are also important in the chemistry and physics of atoms and molecules in excited states. The competition among distinct photophysical processes frequently regulates the photochemical mechanism followed by a photoexcited molecule.^[14–16] For instance, the intersystem crossing rates are determinant for the NO₂ dissociation in nitroaromatic compounds.^[17,18] The relative rates of photophysical processes also determine whether a molecule can be potentially used for a given application. Therefore, the complete understanding of the relationship between molecular structure and photophysical and photochemical behavior will largely promote the development of phototechnological devices.

Indeed, PP and PC are involved in various important applications. Some examples of this are the use of conjugated polymers and organic photoconductors in a wide range of electronic,^[19] magneto-opto-electronic,^[20] and photonic devices.^[21] Other applications include field-effect transistors,^[22] light-emitting diodes,^[23] photovoltaics,^[24] photorefraction^[25] as well as solid-

state lighting,^[26] and sensing.^[27] Finally, PC and PP will likely play a crucial role in addressing worldwide problems such as global warming, energy crisis, and environmental protection in which the use of renewable and costless energy sources such as the sunlight^[24] is an issue of paramount importance.

The aforementioned relevance of PP and PC has ensured continuous efforts aimed at thoroughly understanding the change in physical and chemical properties of an atom or molecule as a consequence of photoexcitation. Quantum chemical calculations have been used to rationalize and complement experimental data concerned with the events accompanying the absorption and emission of radiation by a sample. The change in energy associated with the transition from an electronic state to another, or equivalently the wavelength of photoabsorption or photoemission, together with the probability of occurrence of the transition are, of course, critical issues. There is a diversity of methodologies used to determine the

[a] E. I. Sánchez-Flores, G. Cuevas, T. Rocha-Rinza, F. Cortés-Guzmán
Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México 04510, D. F. México
E-mail: tomasrocharinza@gmail.comx, fercor@unam.mx

[b] R. Chávez-Calvillo
Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México 04510, D. F. México

[c] T. A. Keith
Semichem, Inc., 12456 West 62nd Terrace, Suite D Shawnee, Kansas 66216

[d] F. Cortés-Guzmán
Departamento de Química Teórica, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5, C.P. 50200, Toluca, Mexico
Contract grant sponsor: DGAPA-UNAM; Contract grant number: PAPIIT IB202312-2, IN208113 (T.R.R. and F.C.G.)

© 2014 Wiley Periodicals, Inc.

energy of ground and excited states along with the associated oscillator strength which include multiconfigurational perturbation theory to second order (CASPT2^[28,29] or MRMP2^[30–33]) configuration interaction singles (CIS),^[34] equation of motion^[35] or linear response coupled cluster methods.^[36–38] The time-dependent density functional theory (TDDFT) has emerged as an alternative for the calculation of excitation energies,^[39] transition intensities and excited states properties with reasonable accuracy^[40] at a relatively inexpensive computational cost.

Usually, the analysis of excited states is done in terms of geometry modifications, molecular orbitals, dipole moments, and the electron density difference between the ground and the excited state of interest.^[41–47] Recently, the analysis of the topological properties of the electron density ($\rho(\vec{r})$) at different levels of theory such as CIS,^[48] CASSCF,^[49] CASPT2,^[50] and EOM-CCSD^[51] has given insights about the electronic structure and properties of molecules in an excited state, in a similar fashion that for the ground state (GS).^[52–61] Density functional theory (DFT) instead of its time-dependent counterpart, TDDFT, has also been used to obtain electron densities for low-lying singlet and triplet excited states of organometallic compounds.^[62,63] This was accomplished by imposing the proper MO occupancy of the excited state in agreement with the electron configuration of the excited state in question.^[62] Afterwards, the electron density is obtained in the usual manner, that is, $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i\sigma} \lambda_{i\sigma} |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2$, wherein the sum is over all the occupied orbitals $\varphi_{i\sigma}(\vec{r})$ with occupation numbers $\lambda_{i\sigma}$ and σ denotes the spin projection. A different approach is followed in this work with the aim to contribute to the understanding of electronic excited states by studying the topology of $\rho(\vec{r})$ and the properties of the atoms in electronically excited molecules within the theoretical framework provided by TDDFT. For this purpose, the present article is organized as follows. First, we review the theoretical basis for the calculation of the electron density of excited states within the scheme of TDDFT. This approach is based upon the consideration of relaxed densities by means of the Sternheimer interchange method which conduces to a Z-vector^[64] equation whose solution provides the electron density difference between the ground and the excited state under consideration. Then, we consider the topological analysis and the computation of the properties of atoms in molecules for low-lying $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet and triplet vertical excitations of CO and C₆H₆ as illustrative examples. Finally, some concluding remarks are given. Overall, we show how this kind of investigation provides a detailed description of the electronic redistribution following the photoexcitation of a molecule, together with an account of the change of bonding as well as of accumulation and depletions of electronic charge in an excited state which we hope will prove useful in the study of distinct photochemical and photophysical processes.

Obtention of the Electron Density for an Excited State using TDDFT

TDDFT excited state properties, in a similar way to the GS case, can be calculated as derivatives of the excited state energy with respect to an external perturbation, for example, a nuclear coordinate or a component of a static electric

field.^[65,66] Because the total excited state energy is the sum of the GS and the excitation energy (ω), then excited state properties are correspondingly, a sum of the associated GS property and an excitation part equal to the derivative of ω ,^[66]

$$E_{\text{excst}}^\gamma = E_{\text{grst}}^\gamma + \omega^\gamma = E_{\text{grst}}^\gamma + G^\gamma[X, Y, \omega], \quad (1)$$

where E_{excst} (E_{grst}) is the excited (ground) state energy and a derivative with respect to a perturbation is denoted by a superscript γ . Additionally, $G[X, Y, \omega]$ is given by

$$G[X, Y, \omega] = \langle X, Y | \Lambda | X, Y \rangle - \omega \langle \langle X, Y | \Delta | X, Y \rangle - 1 \rangle, \quad (2)$$

where $|X, Y\rangle$ are transition vectors,^[34] while Λ and Δ are the superoperators

$$\Lambda = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix}, \quad \Delta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

The matrix elements $A_{ia\sigma jb\sigma'}$ and $B_{ia\sigma jb\sigma'}$ in eq. (1) can be found somewhere else, for example, in Refs. [34] and [66]. As commonly used, indices i, j, \dots refer to occupied, a, b, \dots to virtual and p, q, \dots to general Kohn-Sham (KS) molecular orbitals. The calculation of the derivatives in the RHS of eq. (1) entails those of the KS orbitals because the operators A and B depend on these functions which in turn are dependent upon the external perturbation. The computation of these derivatives can be circumvented by introducing relaxed densities, allowing in this way the calculation of excited states first-order properties and electron densities. Relaxed densities can be obtained independently of the perturbation using the Sternheimer interchange method which leads to the Z-vector equation.^[64–67] The consideration of the Lagrangian function^[66]

$$L[X, Y, \omega, C, Z, T] = G[X, Y, \omega] + \sum_{i\alpha\sigma} Z_{i\alpha\sigma} F_{i\alpha\sigma} - \sum_{pq\sigma, p \leq q} T_{pq\sigma} (S_{pq\sigma} - \delta_{pq}) \quad (4)$$

simplifies considerably the derivation of the Z-equation which ultimately allows the obtention of relaxed densities. The Lagrangian in eq. (2) is stationary with respect to all its parameters, and, in particular, the variational conditions concerning the orbital coefficients,^[66]

$$\frac{\partial L}{\partial C_{vp\sigma}} = 0 \quad \text{with} \quad \varphi_{p\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\nu} C_{\nu p\sigma} \chi_{\nu}(\vec{r}), \quad (5)$$

leads to the Z-equation^[65,66]

$$\sum_{jb\sigma'} (A+B)_{ia\sigma jb\sigma'} Z_{jb\sigma'} = -R_{ia\sigma}, \quad (6)$$

The definitions of the matrix elements $R_{ia\sigma}$ together with details of the obtention of eq. (4) can be found in Ref. [66]. Once eq. (4) is solved, the relaxed difference one-particle density matrix P can be calculated as^[65,66]

Table 1. Performance of different hybrid and pure functionals in the calculation of the lowest $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet and triplet vertical excitations of the benzene molecule

| Functional | Singlet electronic states | | | | | Triplet electronic states | | MAE |
|--------------|---------------------------|------------|------------|------------|------------|---------------------------|------------|--------|
| | $^1B_{2u}$ | $^1B_{1u}$ | $^1E_{1u}$ | $^3B_{1u}$ | $^3E_{1u}$ | $^3B_{2u}$ | $^3E_{2g}$ | |
| B1B95 | 5.43 | 6.13 | 6.99 | 3.97 | 4.78 | 5.11 | 7.52 | 0.1844 |
| B1LYP | 5.41 | 6.03 | 6.94 | 3.66 | 4.68 | 5.05 | 7.32 | 0.1810 |
| B3LYP | 5.37 | 6.02 | 6.92 | 3.79 | 4.68 | 5.04 | 7.32 | 0.1682 |
| B3P86 | 5.41 | 6.09 | 7.00 | 3.74 | 4.69 | 5.04 | 7.33 | 0.1817 |
| B3PW91 | 5.41 | 6.09 | 6.99 | 3.70 | 4.67 | 5.04 | 7.30 | 0.1811 |
| B971 | 5.41 | 6.07 | 6.96 | 3.93 | 4.75 | 5.11 | 7.44 | 0.1589 |
| B972 | 5.42 | 6.08 | 6.99 | 3.88 | 4.75 | 5.12 | 7.41 | 0.1652 |
| B98 | 5.42 | 6.07 | 6.96 | 3.86 | 4.74 | 5.11 | 7.41 | 0.1650 |
| BhandH | 5.63 | 6.17 | 7.14 | 3.44 | 4.82 | 5.21 | 7.61 | 0.2910 |
| BhandHLYP | 5.59 | 6.08 | 7.12 | 3.10 | 4.76 | 5.16 | 7.44 | 0.2864 |
| BMK | 5.60 | 6.29 | 7.16 | 4.05 | 4.96 | 5.28 | 7.83 | 0.3286 |
| Cam-B3LYP | 5.46 | 6.13 | 7.03 | 3.55 | 4.75 | 5.07 | 7.50 | 0.2259 |
| HSEh1PBE | 5.45 | 6.11 | 7.01 | 3.58 | 4.67 | 5.06 | 7.29 | 0.1958 |
| M06 | 5.25 | 5.78 | 6.73 | 3.61 | 4.57 | 5.07 | 7.13 | 0.2620 |
| M062X | 5.54 | 6.30 | 7.04 | 4.32 | 4.97 | 5.23 | 7.94 | 0.3552 |
| M06HF | 5.69 | 6.45 | 7.00 | 4.55 | 5.13 | 5.35 | 7.67 | 0.3665 |
| mPW1LYP | 5.40 | 6.02 | 6.91 | 3.67 | 4.68 | 5.05 | 7.30 | 0.1828 |
| mPW1PBE | 5.45 | 6.11 | 7.01 | 3.56 | 4.68 | 5.05 | 7.30 | 0.1998 |
| mPW1PW91 | 5.45 | 6.11 | 7.00 | 3.56 | 4.67 | 5.05 | 7.30 | 0.1991 |
| mPW3PBE | 5.40 | 6.09 | 6.96 | 3.71 | 4.67 | 5.04 | 7.30 | 0.1759 |
| O3LYP | 5.33 | 6.02 | 6.88 | 3.94 | 4.67 | 5.00 | 7.26 | 0.1533 |
| PBE1PBE | 5.46 | 6.13 | 7.02 | 3.60 | 4.69 | 5.06 | 7.33 | 0.1983 |
| tHCTHhyb | 5.37 | 6.03 | 6.93 | 3.86 | 4.69 | 5.07 | 7.30 | 0.1520 |
| wB97 | 5.52 | 6.22 | 7.16 | 3.40 | 4.88 | 5.14 | 7.75 | 0.3380 |
| wB97X | 5.50 | 6.20 | 7.12 | 3.55 | 4.84 | 5.13 | 7.69 | 0.2908 |
| wB97XD | 5.47 | 6.17 | 7.05 | 3.75 | 4.81 | 5.13 | 7.60 | 0.2327 |
| X3LYP | 5.38 | 6.03 | 6.92 | 3.76 | 4.69 | 5.04 | 7.32 | 0.1719 |
| Experimental | 4.90 | 6.20 | 6.94 | 3.94 | 4.76 | 5.60 | 7.24 | – |

The excitation energies are reported in eV.

$$P=U+Z, \quad (7)$$

wherein the expressions for the elements of the unrelaxed difference density matrix U can be found in Ref. [65]. Equation (7) implies that the corresponding relaxed difference density is

$$\Delta\rho(\vec{r})=\sum_{pq\sigma} P_{pq\sigma}\Phi_{p\sigma}(\vec{r})\Phi_{q\sigma}(\vec{r}). \quad (8)$$

The identification of the matrix P with the electron density difference matrix comes from the fact that the functional derivative of the excitation energy with respect to a local external potential is equal to the density given by eq. (8).^[66,68] The one particle density matrix P allows to calculate the change in first-order properties as a consequence of photoexcitation. More importantly for this work, an excited state electron density, $\rho_{\text{excst}}(\vec{r})$, can be obtained as

$$\rho_{\text{excst}}(\vec{r})=\rho_{\text{grst}}(\vec{r})+\Delta\rho(\vec{r}), \quad (9)$$

where $\rho_{\text{grst}}(\vec{r})$ is the GS electron density and $\Delta\rho(\vec{r})$ is given in eq. (8). This permits the characterization of excited states through the topological properties of their electron densities and the computation of the properties of atoms in molecules which is the main objective of this article.

Some Test Applications

Computational details

As representative examples, we consider the topology of the electron density and the computation of the properties of atoms in molecules for $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet and triplet Franck–Condon states of the systems CO and C₆H₆, together with the ionization states of the former, CO⁺ and CO[−]. The corresponding electron densities were computed with the hybrid functional tHCTHhyb^[69] along with the basis set 6-311++G(2d,2p)^[70] as implemented in the program GAUSSIAN 09.^[71] This functional was chosen after the consideration of the performance of different hybrid and pure functionals in the description of the lowest $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet and triplet vertical excitations of the benzene molecule as shown in Table 1. The functional tHCTHhyb exhibits the lowest mean absolute error and thus, it was selected to carry out the subsequent calculations of this work. The ionization potential (IP) and electron affinity (EA) of CO obtained in this work agree very well with previous high level *ab initio* calculations (CCSD(T)/aug-cc-pVQZ).^[72]

We used the program AIMAll developed by Keith^[73], in order to perform the topological analysis of the electron density and the calculation of the properties of atoms in molecules. Concerning excited states, AIMAll reads the GAUSSIAN 09 checkpoint file to obtain the relaxed first-order density matrix in terms of the atomic orbital (AO) basis. More

specifically, the steps to determine $\rho(\mathbf{r})$ for closed shell excited states are:

1. Read the "total CI density" data section, which contains the relaxed one-electron density matrix in the AO basis.
2. Diagonalize the relaxed density matrix from the previous step to determine the natural orbitals associated to the relaxed one-electron density matrix together with their corresponding occupancies which are generally fractional and they might sometimes be larger than 2 or less than zero.

Concerning open shell excited states, the procedure is slightly more involved. The first step remains the same than that used for closed shell excited states, but thereafter, the consideration of open shell systems requires to:

2. Read the "spin CI density" data section, which encompass the relaxed one-electron spin density matrix, $\rho_S(\mathbf{r})$, in the AO basis.
3. Form the relaxed $\rho_\alpha(\mathbf{r}) = (\rho(\mathbf{r}) + \rho_S(\mathbf{r}))/2$ and $\rho_\beta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_S(\mathbf{r})$ density matrices in the AO basis.
4. Diagonalize the relaxed density matrices from the preceding step to determine natural α and β natural molecular orbitals along with their occupancies. In a similar way than closed shell systems, these occupancies are normally fractional and occasionally they are outside the interval [0,1].

The natural molecular orbitals accompanied by their occupancies procured after either of the above procedures constitute a convenient representation of the total, α or β density matrices obtained from a GAUSSIAN 09 formatted checkpoint file. These methodologies enable the determination of the topology of $\rho(\mathbf{r})$ and the computation of the properties of the atoms in the molecules in the same way that for a molecule in its GS.

One of these properties is the atomic energy, $E(\Omega)$ which can be approximated based upon either of the expressions

$$E(\Omega) \approx K_{\text{scaled}}(\Omega) = \frac{E}{T} T(\Omega) = \left(1 + \frac{V}{T}\right) T(\Omega) \quad (10)$$

$$E'(\Omega) \approx \frac{E-W}{T} T(\Omega) + W(\Omega) = \left(1 + \frac{V-W}{T}\right) T(\Omega) + W(\Omega) \quad (11)$$

where E , T , and V refer to the molecular, kinetic, and potential energies, respectively, while W is the virial of the forces on the nuclei of the molecule. $T(\Omega)$ ($W(\Omega)$) indicates the contribution of basin Ω to T (W). Equations (10) and (11) are used when the molecular virial theorem is not exactly fulfilled (which is usually the case in approximated methods such as DFT) and they recover the molecular energy of a system

$$E = \sum_{\Omega} K_{\text{scaled}}(\Omega) = \sum_{\Omega} E'(\Omega) \quad (12)$$

as it is easily verified. Furthermore, expression (11) takes into consideration the fact that the nuclear configuration of the excited state is not in a stationary point of the corresponding

potential energy hypersurface (only vertical excitations are considered in this work). Hence, the virial of the energy-gradient forces exerted on the nuclei makes a nonnegligible contribution to atomic energy and should be taken into account.

The molecular and atomic kinetic energy within the KS formalism can be divided in the noninteracting (T_S) and correlation (T_C) contributions,^[74] namely, $T = T_S + T_C$ and $T(\Omega) = T_S(\Omega) + T_C(\Omega)$. Since usually $T_C \ll T_S$ and $T_C(\Omega) \ll T_S(\Omega)$ ^[75] then expressions (10) and (11) can be rewritten like*

$$E(\Omega) \approx K_{\text{scaled}}(\Omega) = \frac{E}{T_S} T_S(\Omega) = \left(1 + \frac{V}{T_S}\right) T_S(\Omega) \quad (13)$$

$$E'(\Omega) \approx \frac{E-W}{T_S} T_S(\Omega) + W(\Omega) = \left(1 + \frac{V-W}{T_S}\right) T_S(\Omega) + W(\Omega) \quad (14)$$

as done in Ref. [76]. Equations (13) and (14) were used in this work as an approximation to account for both the lack of satisfaction of the molecular virial theorem from DFT calculations and the nonzero forces on the nuclei.

Once given the details of the performed calculations, we proceed to present the results of the topological analysis of the electron density and the computation of the properties of atoms in molecules of the electronically excited states mentioned at the beginning of this section.

Carbon monoxide

The changes of some of the properties of the atoms in molecules such as energy, electronic population as well as the atomic dipole and quadrupole moments associated with several low-lying $\pi \rightarrow \pi^*$ vertical excitations of CO are shown in Table 2. We first consider the variation in atomic energies accompanying the distinct excitation processes. Expressions (13) and (14) indicate that the oxygen atom presents a destabilizing contribution which dominates the energy of the excited state whereas the carbon atom is slightly stabilized in the first singlet and triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ states. This stabilization is decreased with the excitation energy until the carbon atom eventually has a positive change in $E(\Omega)$ for the states $^1\Sigma^+$ and $2^3\Sigma^+$. In every case, the oxygen atom increases its energy and more than compensates the stabilization of the carbon atom. This is consistent with the fact that the sum of the atomic energy changes must equal the excitation energy. These values of $\Delta E(\Omega)$ are related with changes in the atomic electron population as expected by DFT. According to Table 2, there is a flow of electronic charge from the oxygen to the carbon atom which is reduced with the excitation energy. It is possible to define the ratio

$$\sigma(\Omega) = \frac{\Delta E'(\Omega)}{\Delta N(\Omega)} \quad (15)$$

as the energy cost by donating or accepting electron density in a given process. The values of $\sigma(\Omega)$ for the carbon and

*Although Ref. [75] deals with equilibrium geometries wherein both W and $W(\Omega)$ vanish, Supporting Information Tables S1 and S2 corroborate the suitability of expressions (13) and (14).

Table 2. Changes in the properties of atoms in molecules related to different low-lying $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet and triplet vertical excitations of CO

| State | Atom | $\Delta N(\Omega)$ | $\Delta K_{\text{scaled}}(\Omega)$ | $\Delta E'(\Omega)$ | $\Delta V(\Omega)$ | $\Delta \mu_z(\Omega)$ | $\Delta Q_{zz}(\Omega)$ | $\sigma(\Omega)$ | CSI |
|---------------|------|--------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|------------------|------|
| $1^1\Sigma^-$ | C | 0.43 | -0.79 | -0.61 | 35.24 | 0.15 | 1.80 | -1.42 | 1.44 |
| | O | -0.43 | 10.61 | 10.45 | -17.61 | -0.40 | -0.40 | -24.30 | |
| $1^1\Delta$ | C | 0.41 | -0.40 | -0.23 | 37.42 | 0.17 | 1.78 | -0.56 | 1.48 |
| | O | -0.41 | 10.53 | 10.36 | -14.99 | -0.40 | -0.38 | -25.27 | |
| $1^1\Sigma^+$ | C | 0.31 | 4.47 | 4.63 | 86.45 | 0.43 | 7.53 | 14.94 | 1.67 |
| | O | -0.31 | 9.01 | 8.87 | 15.95 | -0.53 | -2.72 | -28.61 | |
| $1^3\Sigma^+$ | C | 0.49 | -2.73 | -2.58 | 33.14 | 0.10 | 1.56 | -5.27 | 1.31 |
| | O | -0.50 | 10.61 | 10.47 | -21.27 | -0.43 | -0.45 | -20.94 | |
| $3^3\Delta$ | C | 0.46 | -1.84 | -1.68 | 33.98 | 0.11 | 1.66 | -3.65 | 1.38 |
| | O | -0.46 | 10.64 | 10.49 | -20.31 | -0.42 | -0.42 | -22.80 | |
| $3^3\Sigma^-$ | C | 0.43 | -0.79 | -0.61 | 35.24 | 0.15 | 1.80 | -1.42 | 1.44 |
| | O | -0.43 | 10.61 | 10.45 | -17.61 | -0.40 | -0.40 | -24.30 | |
| $2^3\Sigma^+$ | C | 0.44 | 2.55 | 2.67 | 202.47 | 0.31 | 14.56 | 6.07 | 1.42 |
| | O | -0.44 | 11.34 | 11.25 | 21.99 | -0.31 | -0.03 | -25.57 | |

The changes in energy are given in eV. Otherwise, atomic units are used throughout. The reference values in atomic units of the carbon and oxygen within the CO molecule in ground state are: $N(\text{C})=4.845954$, $N(\text{O})=9.153491$, $E(\text{C})=-37.198008$, $E(\text{O})=-76.122320$, $V(\text{C})=114.427117$, $V(\text{O})=136.081459$, $\mu_z(\text{C})=1.636504$, $\mu_z(\text{O})=0.864263$, $Q_{zz}(\text{C})=0.215180$, $Q_{zz}(\text{O})=0.164933$ and $\text{CSI}=2.31$.

oxygen atoms associated with $\pi \rightarrow \pi^*$ excitations of CO, presented in Table 2 are in most cases negative with the exception of the C atom in the $1^1\Sigma^+$ and $2^3\Sigma^+$ states. Thus, for low-lying π excited states of CO a gain (loss) of electron population is accompanied by a stabilization (destabilization) of the atom. This is in agreement with the aforementioned flow of electron charge previously mentioned in the excitation process (from the oxygen to the carbon atom) along with the behavior exhibited by the O and the C atoms in the IP and EA processes respectively as revealed in Table 3. Indeed, an electronic excitation involves a rearrangement of $\rho(\mathbf{r})$, that is, a removal and insertion of electron density in different parts of the molecule which can be related to IP and EA. In other words, photoexcitation can be understood in terms of $\sigma(\Omega)$ as the resistance to the transfer of electrons within the atoms in a molecule occurring with the change of electron configuration. The $\sigma(\Omega)$ values for O are larger in magnitude than the corresponding values for C, both for the excitation, IP and EA (Tables 2 and 3) indicating a greater difficulty to remove electron density for the former than for the latter. Table 2 also presents the charge separation index (CSI) which is a molecular or a group property that describes the charge polarization in the structure and it is defined by the sum of the absolute value of atomic charges in the group or the molecule. The CSI has successfully been used as a descriptor in Quantitative Structure-Activity Relationship analysis, for example, as a predictive tool to calculate partition coefficients.^[77] There is a high correlation coefficient between the excitation energy and the CSI shown in Figure 1 in which it can be observed that in gen-

eral terms, the excitation energy increases with the polarization of the molecule. Besides the changes in energy and electronic populations, the atomic electric multipole moments, $Q_{km}(\Omega)$ with $m \geq 1$, are also modified. In virtue of its symmetry, the atomic multipole moments of CO satisfy the condition $Q_{km}(\Omega)=0$ unless $m=0$.^[78] Table 2 shows the changes in μ_z and Q_{zz} for C and O in the considered excited states of CO. Regarding the dipole moment, it is well known that the charge transfer dipoles are more than counterbalanced by the atomic polarization dipoles which are ultimately responsible of the molecular dipole moment of CO in its GS.^[79] In general, the flow of charge resulting from photoexcitation reinforces the molecular dipole moment of CO and, therefore, the dipole of the excited state is larger than that of the GS. The changes in electron populations and the atomic dipole moments suggest a larger nucleophilic character of the CO molecule in a low-lying $\pi \rightarrow \pi^*$ valence excited state in comparison to the GS. This increase in nucleophile strength is also supported by the augmentation in the atomic volume of the carbon atom shown in Table 2.

Table 3. Changes in the atomic energy and electron population together with the ratio $\sigma = \Delta E(\Omega) / \Delta N(\Omega)$ for the IP and EA processes of CO

| Specie | Atom | ΔK_{scaled} | $\Delta E'$ | ΔN | σ |
|-----------------|------|----------------------------|-------------|------------|----------|
| CO ⁺ | C | 6.96 | 6.94 | -0.58 | -11.97 |
| | O | 7.24 | 7.27 | -0.41 | -17.73 |
| CO ⁻ | C | -0.51 | -0.44 | 0.86 | -0.51 |
| | O | 1.95 | 1.88 | 0.13 | 14.46 |

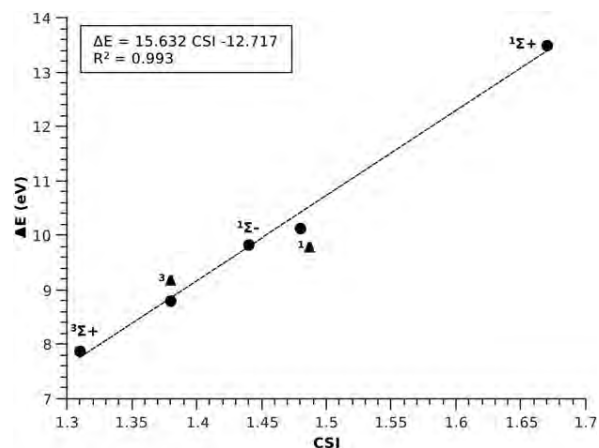
**Figure 1.** Correlation between the excitation energy and the CSI for low-lying singlet and triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ states of CO.

Table 4. Change in atomic energies, localization, and delocalization indices for the benzene molecule due to photoexcitation

| State | Atom | ΔE_{mol} | $\Delta K_{\text{scaled}}(\Omega)$ | $\Delta E'(\Omega)$ | $\Delta \lambda(\Omega)$ | $\Delta \delta$ (C, C ortho-) | $\Delta \delta$ (C, C meta-) | $\Delta \delta$ (C, C para-) | CSI _{mol} | CSI(CH) | θ' |
|------------|------|-------------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------|---------|-----------|
| $^1B_{2u}$ | C | 5.37 | 0.77 | 0.81 | 0.20 | -0.13 | -0.01 | -0.09 | 0.237 | 0.039 | 0.939 |
| | H | | 0.13 | 0.08 | -0.01 | | | | | | |
| $^1B_{1u}$ | C | 6.03 | 0.82 | 0.86 | 0.24 | -0.16 | -0.02 | -0.09 | 0.271 | 0.045 | 1.112 |
| | H | | 0.19 | 0.15 | -0.01 | | | | | | |
| $^1E_{1u}$ | C(2) | 6.93 | 1.21 | 1.18 | 0.23 | -0.18 | -0.02 | -0.09 | 0.316 | 0.074 | 0.936 |
| | H(2) | | 0.28 | 0.25 | -0.01 | | | | | | |
| | C(4) | | 0.74 | 0.80 | 0.24 | | | | | | |
| | H(4) | | 0.26 | 0.22 | -0.01 | | | | | | |
| $^1E_{1u}$ | C(2) | 6.93 | 0.57 | 0.66 | 0.23 | -0.14 | -0.02 | -0.07 | 0.315 | 0.033 | 1.173 |
| | H(2) | | 0.25 | 0.20 | -0.01 | | | | | | |
| | C(4) | | 1.05 | 1.06 | 0.23 | | | | | | |
| | H(4) | | 0.27 | 0.24 | -0.01 | | | | | | |
| $^3B_{1u}$ | C | 3.86 | 0.62 | 0.67 | 0.26 | -0.19 | -0.02 | -0.09 | 0.148 | 0.024 | 1.263 |
| | H | | 0.02 | -0.02 | 0.01 | | | | | | |
| $^3E_{1u}$ | C(2) | 4.69 | 0.50 | 0.66 | 0.21 | -0.14 | -0.01 | -0.08 | 0.210 | 0.027 | 1.028 |
| | H(2) | | 0.08 | 0.03 | 0.00 | | | | | | |
| | C(4) | | 0.79 | 0.77 | 0.21 | | | | | | |
| | H(4) | | 0.11 | 0.05 | 0.00 | | | | | | |
| $^3E_{1u}$ | C(2) | 4.69 | 0.88 | 0.81 | 0.21 | -0.15 | -0.02 | -0.09 | 0.210 | 0.043 | 0.942 |
| | H(2) | | 0.10 | 0.06 | -0.01 | | | | | | |
| | C(4) | | 0.60 | 0.70 | 0.21 | | | | | | |
| | H(4) | | 0.08 | 0.04 | 0.01 | | | | | | |
| $^3B_{1u}$ | C | 5.04 | 0.72 | 0.77 | 0.19 | -0.13 | -0.01 | -0.09 | 0.240 | 0.040 | 0.903 |
| | H | | 0.12 | 0.08 | -0.01 | | | | | | |
| $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 0.32 | 1.30 | 0.33 | -0.27 | 0.00 | -0.09 | 0.21 | 0.036 | 1.503 |
| | H(2) | | 0.06 | -0.02 | 0.01 | | | | | | |
| | C(4) | | 1.47 | 1.08 | 0.14 | | | | | | |
| | H(4) | | 0.17 | 0.11 | 0.00 | | | | | | |
| $^3E_{2g}$ | C(2) | 7.30 | 1.85 | 0.97 | 0.08 | -0.14 | -0.01 | 0.12 | 0.21 | 0.034 | 0.447 |
| | H(2) | | 0.21 | 0.15 | -0.01 | | | | | | |
| | C(4) | | 0.70 | 1.25 | 0.27 | | | | | | |
| | H(4) | | 0.10 | 0.02 | 0.01 | | | | | | |

The comparisons are made between the ground state and low-lying $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet and triplet states. Atomic symbols followed by a number, that is, C(N) or H(N), indicate that there are N atoms of this kind in the wavefunction under consideration. Atomic units are used throughout with the exception of the excitation energies and their corresponding change in the atomic values which are given in eV. The differences between ΔE and $\sum_{\Omega} E(\Omega)$ are due to integration and rounding errors.

The change in the atomic quadrupole moment $Q_{zz}(\Omega)$ indicates the separation of the electron density from the molecular axis, in virtue of the relation

$$Q_{zz}(\Omega) = -2Q_{xx}(\Omega) = -2Q_{yy}(\Omega), \quad (16)$$

or equivalently

$$\Delta(Q_{zz}(\Omega) + 2Q_{xx}(\Omega)) = 0 \quad (17)$$

Hence, a positive (negative) value of $\Delta Q_{zz}(\Omega)$ implies $\Delta Q_{xx}(\Omega) < 0$ ($\Delta Q_{xx}(\Omega) > 0$), i.e. that the electronic charge is farther away (closer) from the molecular axis in the $\pi \rightarrow \pi^*$ excited state than in the GS. Thus, according to Table 2, the electron density moves away from the molecular axis in the carbon atom as a result of a $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation, whereas the opposite is true for the oxygen atom. This reinforces the former interpretation of a stronger nucleophilic character of the CO molecule in a low-lying $\pi \rightarrow \pi^*$ state in comparison to its GS. The changes in ΔQ_{zz} in the low-lying $\pi \rightarrow \pi^*$ states of CO indicate a strong reorganization of the electron density within the molecule as a consequence of photoexcitation. An understanding of the magnitude of this rearrangement of $\rho(\vec{r})$ can be obtained by noting that the reported values of ΔQ_{zz} in

Table 2 is greater than that observed in a CO molecule when it forms a complex with a transition metal.^[80]

Benzene

Table 4 shows the changes in atomic energies, localization, and delocalization indices[†] as well as the CSI of the whole

[†]The localization, $\lambda(\Omega) = |F(\Omega, \Omega)|$ and delocalization indices, $\delta(\Omega, \Omega') = |F(\Omega, \Omega')| + |F(\Omega', \Omega)|$ wherein^[81,82]

$$|F(\Omega, \Omega')| = \left| \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \right| \quad (18)$$

are obtained by using the Müller approximation,^[83] (i.e., the estimation of the exchange correlation part of the pair density in terms of natural occupancies and molecular orbitals) as suggested by Wang and Werstiuik.^[84] The Müller approximation yields an improved exchange correlation contribution to $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ due to the presence of fractional natural occupation numbers (indicative of electron correlation) in the diagonalization processes discussed in the computational details section. This situation is to be contrasted with the GS KS procedure in which the Müller approximation is inapplicable.

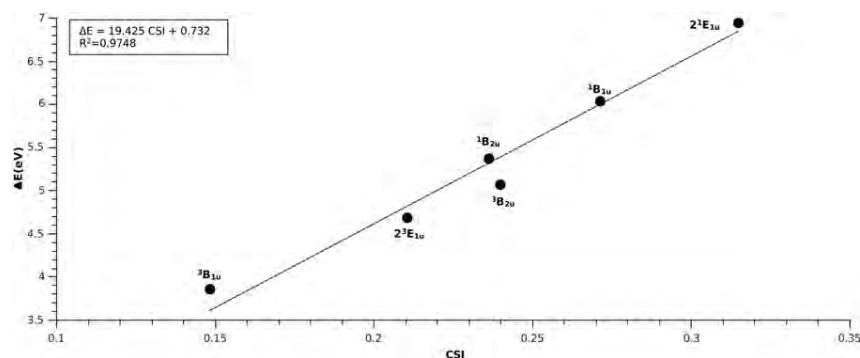


Figure 2. Correlation between the excitation energy and the CSI for low-lying singlet and triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ states of C_6H_6 .

molecule and the group C—H for distinct low-lying $\pi \rightarrow \pi^*$ Franck–Condon states of the benzene molecule. The electron density is completely symmetric for nondegenerate states (B states) in contrast with those presenting degeneracy (E states).[‡] This implies that the carbon and hydrogen atoms are divided in two groups for degenerate states: one with four atoms and the second with two as illustrated in the changes in atomic energies and localization indices in Table 4. As opposed to the molecule of CO discussed in the previous section, changes in atomic electron populations as a consequence of $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation of benzene are small: they lie between $\Delta q(C) = -0.036$ and $\Delta q(H) = 0.015$ for the state ${}^1E_{1u}$ with a non-completely symmetric $\rho(\vec{r})$ and $|\Delta q(C)| = |\Delta q(H)| = 2.2 \times 10^{-3}$ for ${}^3B_{1u}$. Nonetheless, the benzene molecule presents also a high correlation between the CSI of the molecule and the excitation energy shown in Figure 2 which indicates, in a similar way that in CO, that the excitation energy is increased with the polarization of the molecule. The additivity of atomic properties enables to define groups C—H, within the benzene ring and determine its contribution to the changes in electron population, charge separation and excitation energy. In virtue of the symmetry of the electron density for the B states the change in the electron population of the C—H groups is zero and the corresponding values for the E states turn out to be very small. However, there is also a correlation between the excitation energy [calculated as $\Delta E'$ using eq. (12)] and the CSI

[‡]If Ψ is a molecular wavefunction which is a basis for a nondegenerate representation of the molecular group, then the definition of an operator O_R associated to a symmetry transformation R implies^[85]

$$\begin{aligned} O_R |\Psi|^2 &= (O_R \Psi)(O_R \Psi^*) \\ &= |\Psi|^2 \quad (|\Psi|^2 = 1) \end{aligned} \quad (19)$$

which means that the electron density is completely symmetric. The second row of eq. (19) is not applicable if Ψ is an element of a basis $B = \{\Psi_i : i = 1 \dots n\}$ of an n -dimensional ($n > 1$) representation of the molecular group, that is, $O_R \Psi_i = \sum_{j=1}^n \Gamma_{ji} \Psi_j$ and hence $O_R |\Psi_i|^2 = \sum_{jk} \Gamma_{ji}^* \Gamma_{ki} \Psi_j^* \Psi_k$.

of the C—H group as shown in Figure 3. Once again, the excitation energy increases with the polarization of this bond.

Localization and delocalization indices are substantially changed as a consequence of photoexcitation: electrons are more localized in the $\pi \rightarrow \pi^*$ excited states than in the GS as shown in Table 4. The increase in the localization indices accounts for about 1.2–1.5 electrons more localized in the six carbon atoms of benzene. This increase in $\lambda(C)$ implies that the sharing of electron pairs among carbon atoms within the benzene molecule is reduced as a consequence of photoexcitation. The largest decrease in delocalization occurs for carbons in ortho- position, however the larger percentage change in delocalization is for carbons in para- position for which the delocalization between electrons can decrease up to 90%. According with chemical intuition, the diminution in the delocalization between the carbon atoms suggests that the aromaticity of C_6H_6 in an excited states is reduced with respect to the GS. This is also in agreement with the idea that the stability of the benzene molecule should be reduced since π^* orbitals become populated with the excitation under consideration. The electron delocalization-based aromaticity index^[86]

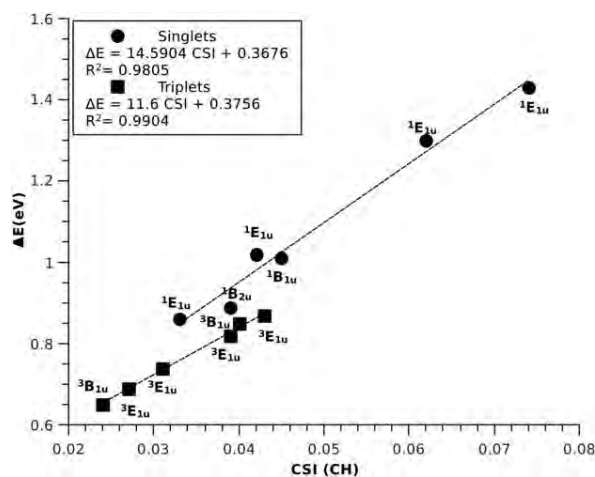


Figure 3. Correlation between the excitation energy and the CSI of the C—H group for low-lying Franck–Condon singlet and triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ states of C_6H_6 .

$$\theta' = \sqrt{\sum_A (\delta_A - \delta_0)^2} \quad (20)$$

in which δ_0 equals the sum of electron delocalization of a carbon atom within the C_6H_6 molecule in its GS and δ_A is the correspondent value in a $\pi \rightarrow \pi^*$ excited state, is used to evaluate the aromatic character of different excited states of the benzene molecule. The larger the value of θ' , the less aromatic the corresponding excited state with $\theta' = 0$ for the benzene molecule in its ground state. Table 4 shows that the values of θ' for the considered excited $\pi \rightarrow \pi^*$ are roughly twice as large as those related with other phenomena like the protonation of benzene to form the benzenium cation.^[86] This comparison gives an idea of the changes of the electronic structure and therefore in aromaticity experienced by a C_6H_6 molecule in virtue of a $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation. Another important aromaticity index based on electron delocalization is the paradelocalization index^[87–89] (PDI) which has been applied to the study of low-lying electronically excited states of prototypical organic molecules.^[49] Although, the changes in PDI calculated with the CASSCF approximation in Ref. [49] are in general larger than that reported in Table 4, both set of values indicate a reduction in aromaticity after photoexcitation. This indicates a potential use of the methods presented in this article to the study of changes of aromaticity in large π conjugated systems wherein TDDFT can be routinely applied.

Acknowledgments

T.R.R. and F.C.G. gratefully acknowledge DGTIC/UNAM for computer time. The authors would also like to express their gratitude to the reviewers for their constructive criticism.

Keywords: TDDFT · properties of atoms in molecules · excited states · aromaticity · delocalization indexes

How to cite this article: E. I. Sánchez-Flores, R. Chávez-Calvillo, T. A. Keith, G. Cuevas, T. Rocha-Rinza, F. Cortés-Guzmán. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 820–828. DOI: 10.1002/jcc.23559



Additional Supporting Information may be found in the online version of this article.

- [1] N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052.
[2] H. Bouas-Laurent, J. -P. Desvergne, A. Castellan, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248.
[3] C. Dugave, L. Demange, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2475.
[4] J. Bao, P. M. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4164.
[5] N. Hoffmann, *Synthesis* **2004**, 481.
[6] H. Graals, R. Fröhlich, C. Wolff, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1999, 1057.
[7] C. Brulé, N. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 69.
[8] C. Schiel, M. Oelgemöller, J. Mattay, *Synthesis* **2001**, 1275.
[9] C. Schiel, M. Oelgemöller, J. Ortner, J. Mattay, *Green Chem.* **2001**, *3*, 224.
[10] K. C. Nicolaou, D. Gray, J. Tae, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3679.
[11] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1685.
[12] W. Adam, M. Prein, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 275.
[13] K. Mizuno, M. Hajime, A. Sugimoto, K. Chiyonobu, In *Photocycloaddition and Photoaddition Reactions of Aromatic Compounds*; V. Ramamurthy, K. S. Schanze, Eds.; Marcel Dekker: New York, **2001**; p. 127.
[14] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*; Dover Publications: Mineola, **1989**.
[15] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, **2002**.
[16] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer: Baltimore, **2006**.
[17] E. F. Plaza-Medina, W. Rodríguez-Córdoba, J. Peón, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9782.
[18] E. F. Plaza-Medina, W. Rodríguez-Córdoba, R. Morales-Cueto, J. Peón, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577.
[19] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, *428*, 911.
[20] M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *Science* **2002**, *296*, 1443.
[21] P. Kumar, P. Kwiat, A. Migdall, S. W. Nam, J. Vuckovic, F. N. C. Wong, *Quantum Inf. Process.* **2004**, *3*, 215.
[22] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 206803.
[23] E. F. Schubert, T. Gessmann, J. K. Kim, *Light Emitting Diodes*; Cambridge University Press, Cambridge UK, **2006**.
[24] J. Hachmann, R. Olivares-Amaya, S. Atahan-Evrenk, C. Amador-Bedolla, R. S. Sánchez-Carrera, A. Gold-Parker, L. Vogt, A. M. Brockway, A. Aspuru-Guzik, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2241.
[25] J. Scott, L. Pautmeier, W. Moerner, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 9.
[26] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585.
[27] K. Li, Y. Chen, W. Lu, N. Zhu, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4109.
[28] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
[29] K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
[30] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 374.
[31] K. Hirao, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 517.
[32] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 59.
[33] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 397.
[34] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009.
[35] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7029.
[36] H. Koch, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3345.
[37] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409.
[38] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7429.
[39] D. Jacquemin, V. Wathelet, E. A. Perpète, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2420.
[40] M. Parac, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6844.
[41] E. V. Gromov, I. Burghardt, J. T. Hynes, H. Köppel, L. S. Cederbaum, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *190*, 241.
[42] E. V. Gromov, I. Burghardt, H. Köppel, L. S. Cederbaum, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4623.
[43] E. V. Gromov, I. Burghardt, H. Köppel, L. S. Cederbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6798.
[44] T. Rocha-Rinza, O. Christiansen, D. B. Rahbek, B. Klærke, L. H. Andersen, K. Lincke, M. B. Nielsen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11977.
[45] T. Rocha-Rinza, O. Christiansen, J. Rajput, A. Gopalan, D. B. Rahbek, L. H. Andersen, A. V. Bochenkova, A. a. Granovsky, K. B. Bravaya, A. V. Nemukhin, K. L. Christiansen, M. B. Nielsen, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9442.
[46] U. K. Genick, S. M. Soltis, P. Kuhn, I. L. Canestrelli, E. D. Getzoff, *Nature* **1998**, *392*, 206.
[47] D. Jacquemin, T. Le Bahers, C. Adamo, I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5383.
[48] R. F. W. Bader, D. Bayles, G. L. Heard, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10095.
[49] F. Feixas, J. Vandenbussche, P. Bultinck, E. Matito, M. Solà, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20690.
[50] P. B. Coto, D. Roca-Sanjuán, L. Serrano-Andrés, A. Martín-Pendás, S. Martí, J. Andrés, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 3032.
[51] Y.-G. Wang, K. B. Wiberg, N. H. Werstiuik, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3592.
[52] C. F. Matta, A. A. Arabi, *Future Med. Chem.* **2011**, *3*, 969.
[53] R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 677.

- [54] B. G. Oliveira, R. C. M. U. Araujo, M. N. Ramos, *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1155.
- [55] E. Matito, M. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 647.
- [56] L. J. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1251.
- [57] A. A. Popov, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9707.
- [58] R. Bianchi, G. Gervasio, D. Marabello, *C.R. Chim.* **2005**, *8*, 1392.
- [59] F. Cortés-Guzmán, R. Bader, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633.
- [60] F. Cortés-Guzmán, R. Bader, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 95.
- [61] M. García-Revilla, T. Rocha-Rinza, *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 3627.
- [62] L. Bertini, P. Fantucci, L. De Gioia, *Organometallics* **2011**, *30*, 487.
- [63] L. Bertini, C. Greco, L. De Gioia, P. Fantucci, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5657.
- [64] N. C. Handy, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5031.
- [65] J. Hutter, *Lect. Notes Phys.* **2006**, *706*, 217.
- [66] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433.
- [67] C. van Caillie, R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 249.
- [68] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
- [69] A. D. Boese, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9559.
- [70] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [71] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, J. B. Farkas, Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision B.1; Gaussian Inc: Wallingford CT, **2009**.
- [72] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 16a, R. D. Johnson, III, Ed.; August **2013**. Available at: <http://cccbdb.nist.gov/>. Last accessed February 5, 2014.
- [73] T. A. Keith, AIMAll (Version 12.06.03); TK Gristmill Software: Overland Park KS, **2012**. Available at: aim.tkgristmill.com. Last accessed February 5, 2014.
- [74] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's guide to Density Functional Theory*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2001**.
- [75] P. Süle, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 69.
- [76] C. F. Matta, A. A. Arabi, T. A. Keith, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8864.
- [77] C. F. Matta, A. Arabi, *Future Med. Chem.* **2011**, *3*, 969.
- [78] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*; Oxford University Press: New York, **1997**.
- [79] C. F. Matta, R. J. Boyd, In *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, C. F. Matta, R. J. Boyd, Eds.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, **2007**; pp. 1–34.
- [80] F. Cortés-Guzmán, R. F. W. Bader, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *2*, 633.
- [81] X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
- [82] R. F. W. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K. E. Laidig, P. Speers, *Society* **1996**, *7863*, 4959.
- [83] A. Müller, *Phys. Lett.* **1984**, *105A*, 446.
- [84] Y.-G. Wang, N. H. Werstiuik, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 379.
- [85] D. M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*; Dover Publications Inc., New York, **1973**.
- [86] M. García-Revilla, J. Hernández-Trujillo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8425.
- [87] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1113.
- [88] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 400.
- [89] W. Heyndrickx, P. Salvador, P. Bultinck, M. Solà, E. Matito, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 386.

Received: 10 September 2013

Revised: 31 December 2013

Accepted: 19 January 2014

Published online on 15 February 2014