



**Universidad Nacional Autónoma de México**  
**Programa de Maestría y Doctorado**  
**en Ciencias Químicas**

Estudio teórico de moléculas de interés fotofísico  
mediante el método de átomos cuánticos  
interactuantes

TESIS

Para optar por el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

P R E S E N T A

M. en C. José de Jesús Jara Cortés

Director de tesis:

Dr. J Jesús Hernández Trujillo

Facultad de Química

Ciudad de México, noviembre 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 teórico de moléculas de interés fotofísico  
mediante el método de átomos cuánticos  
interactuantes

TESIS

Para optar por el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

P R E S E N T A

M. en C. José de Jesús Jara Cortés

Dr. J Jesús Hernández Trujillo  
Facultad de Química



Ciudad de México, 2018

# Agradecimientos

- Al Dr. J Jesús Hernández Trujillo, por el tiempo, esfuerzo y dedicación en mi proyecto y formación académica. Por ayudarme a cumplir mis metas, por sus consejos y sobre todo por su amistad.
- A los doctores Andreas Köster y Jorge Peón, integrantes de mi comité tutor, quienes me brindaron su apoyo y realizaron valiosas aportaciones para la mejora continua de mi proyecto.
- A los miembros del jurado para mi examen de grado, Dr. Carlos Amador, Dr. Jorge Garza, Dr. Jorge Peón, Dr. Alberto Vela y Dr. Raúl Álvarez, por el tiempo dedicado a la lectura de esta tesis y sus consejos para mejorarla.
- Al Posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM, por haberme permitido realizar mis estudios de doctorado y con ello lograr una de mis aspiraciones más anheladas.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada (270166) para la realización de mis estudios de posgrado.
- La Dirección general de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación DGTIC-UNAM, por proporcionar los recursos de cómputo (proyecto LANCAD-UNAM- DGTIC-103) para la realización de los cálculos necesarios en el presente trabajo.
- Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica DGAPA-PAPIIT, por el financiamiento otorgado a través del proyecto IN115318.

*Para Coral y Rebeca,  
con inmenso cariño.*

El presente trabajo de investigación se desarrolló en el edificio F de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. J Jesús Hernández Trujillo.

Los resultados del proyecto fueron presentados en los siguientes congresos:

- XIV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica; Guadalajara, Jalisco, 2015. Análisis de la densidad electrónica y transferencia de energía en cruces evitados e intersecciones cónicas.
- XV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica; Yucatan, Mérida, 2016. Análisis energético de hidrocarburos conjugados policíclicos mediante el método de átomos cuánticos interactuantes.
- FEMTO13 The 13th Femtochemistry Conference; Cancún, Quintana Roo, 2017. Chemical bonding in excited states: study of photophysical processes from a real space perspective.

Asimismo, fue posible obtener las siguientes publicaciones:

- J. Jara-Cortés, J. M. Guevara-Vela, A. M. Pendás y J. Hernández-Trujillo, “Chemical Bonding in Excited States: Energy Transfer and Charge Redistribution from a Real Space Perspective”, *J. Comput. Chem.*, 38, p. 957-970 (2017).
- J. Jara-Cortés y J. Hernández-Trujillo, “Energetic analysis of conjugated hydrocarbons using the interacting quantum atoms method”, *J. Comput. Chem.*, 39, p. 1103-1111 (2018).
- J. Jara-Cortés, B. Landeros-Rivera y J. Hernández-Trujillo, “Unveiling the role of intra and interatomic interactions in the energetics of reaction schemes: a quantum chemical topology analysis”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI: 10.1039/c8cp03775b (2018).

# Estudio teórico de moléculas de interés fotofísico mediante el método de átomos cuánticos interactuantes

Jesús Jara-Cortés  
Facultad de Química, UNAM

## Resumen:

En este trabajo se estudian sistemas moleculares diversos en estados electrónicos basal y excitados mediante la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) y la partición de la energía provista por el método de átomos cuánticos interactuantes (IQA). El proyecto consta de dos partes principales. La primera se enfoca en moléculas en estado basal, donde se estudian las regularidades energéticas de hidrocarburos conjugados, así como conceptos químicos obtenidos a partir de esquemas de reacción. Estos sistemas fueron elegidos para abarcar diversos fenómenos químicos y su finalidad fue proporcionar información relevante que sirva como referencia para comprender las tendencias observadas en las moléculas en estados excitados. Entre los principales resultados obtenidos, fue posible cuantificar la contribución de las interacciones agua-metal, agua-agua, así como de las moléculas de agua y el metal a las energías de hidratación ( $\Delta E_{hyd}$ ) de complejos metálicos(II) del bloque *d*. El análisis de estas cantidades permite explicar el origen del comportamiento de doble joroba que la gráfica de  $\Delta E_{hyd}$  muestra a lo largo de la serie. En la segunda parte, se estudian moléculas en estados excitados para describir algunos procesos fotofísicos arquetipo. Para ello, fue necesario extender la aplicabilidad de la partición de IQA mediante el uso de métodos multiconfiguracionales, lo que requirió procesar la información de la función de onda y obtener las matrices de densidad de primer y segundo orden de los métodos CASSCF, MRCI-SD y CASPT2. Los sistemas estudiados incluyen las características esenciales para discutir los procesos. Por ejemplo, las moléculas de H<sub>2</sub> y He<sub>2</sub> fueron elegidas para analizar la ruptura de enlaces en estados electrónicos singulete y triplete, así como para obtener información sobre las interacciones intermoleculares involucradas en el proceso de formación de excímeros. Adicionalmente, el análisis de IQA de la trayectoria de desactivación del primer estado excitado brillante del uracilo permite cuantificar el papel de las contribuciones atómicas y de pares a la energía, en particular de las interacciones C-N, y con ello racionalizar la forma de la trayectoria de mínima energía y explicar cualitativamente su fotoestabilidad.

# Theoretical study of molecules of photophysical interest by means of the interactive quantum atom method

Jesús Jara-Cortés  
Facultad de Química, UNAM

## Abstract:

In this work diverse molecular systems in electronic ground and excited states are studied through the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and the energy partition provided by the interacting quantum atoms (IQA) method. The project consists of two main parts. The first one focuses on ground state molecules, where the energy regularities of conjugated hydrocarbons are studied, as well as chemical concepts obtained from reaction schemes. The systems were chosen to span several chemical phenomena, and its purpose was provide relevant information that serves as a reference to understand the observed trends in the excited states molecules. Among the main results obtained, in the hydrated complexes it was possible to quantify the water-metal and water-water interactions, as well as the contributions of the water molecules and the metal to the hydration energies ( $\Delta E_{hyd}$ ) of *d*-block metal complexes. The analysis of these quantities allows to explain the origin of the double hump behavior that the graph of  $\Delta E_{hyd}$  shows throughout the serie. In part two, molecules in excited state were studied in order to describe archetypal photophysical processes. For this, it was necessary to extend the applicability of the IQA partition through the use of multiconfiguration methods, which required obtain the first and second order density matrices of the CASSCF, MRCI-SD and CASPT2 methods. The studied systems include the essential characteristics to understand the processes. For example, the molecules of H<sub>2</sub> and He<sub>2</sub> were chosen to analyze the bond breaking of singlet and triplet electronic states, as well as to obtain information on the intermolecular interactions involved in the excimer formation process. Moreover, the IQA analysis of the deactivation path of the first bright excited state of uracil allow quantify the role of the atomic and pair contributions to the energy, in particular of the C-N interactions, which allows to rationalize the shape of the minimum energy path, and with this qualitatively its photostability.

# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Marco teórico</b>	<b>3</b>
2.1	Fotoquímica	3
2.1.1	Intersecciones cónicas	5
2.1.2	Trayectorias de reacción en el estado excitado	7
2.2	Métodos de estructura electrónica	9
2.2.1	Generalidades sobre el método de interacción de configuraciones	9
2.2.2	Método multiconfiguracional de campo autoconsistente	11
2.2.3	Método de interacción de configuraciones multireferencial	14
2.2.4	Teoría de perturbaciones multireferencial	15
2.2.5	Teoría de funcionales de la densidad	19
2.3	Teoría cuántica de átomos en moléculas	22
2.3.1	Densidades de uno y dos electrones	22
2.3.2	Propiedades topológicas de la densidad de carga	23
2.3.3	Particionamiento atómico de propiedades moleculares	25
2.3.4	Índices de localización y deslocalización	26
2.3.5	Método de átomos cuánticos interactuantes	27
<b>3</b>	<b>Descripción del proyecto</b>	<b>30</b>
3.1	Antecedentes	30
3.2	Planteamiento del problema	31
3.3	Hipótesis	33
3.4	Objetivos	33
<b>4</b>	<b>Regularidades energéticas de hidrocarburos conjugados</b>	<b>34</b>
4.1	Detalles computacionales	35
4.2	Relación entre $\delta^{\Omega, \Omega'}$ y $V_{xc}^{\Omega, \Omega'}$	35
4.3	Sistemas modelo	36
4.4	Análisis de IQA de moléculas orgánicas	38
4.5	Enlace H···H	42
<b>5</b>	<b>Análisis de esquemas de reacción</b>	<b>46</b>
5.1	Detalles computacionales	47
5.2	Tensión de anillo	48

5.3	Energía de resonancia . . . . .	51
5.4	Disminución local de aromaticidad . . . . .	53
5.5	Puentes de hidrógeno . . . . .	56
5.6	Interacciones metal-ligando . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Procesos fotofísicos arquetipo</b>	<b>66</b>
6.1	Detalles computacionales . . . . .	66
6.2	Estados excitados de baja energía del H <sub>2</sub> . . . . .	67
6.3	Excímeros de He <sub>2</sub> . . . . .	72
6.4	Transferencia de carga en el LiF . . . . .	77
6.5	Estados excitados del C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	80
6.6	Densidades electrónicas de estados degenerados . . . . .	83
<b>7</b>	<b>Mecanismos de desactivación fotofísica de bases pirimidínicas</b>	<b>86</b>
7.1	Detalles computacionales . . . . .	87
7.2	Uracilo . . . . .	88
7.2.1	Excitación electrónica . . . . .	88
7.2.2	Trayectorias de mínima energía . . . . .	89
7.2.3	Comparación con otros niveles de teoría . . . . .	92
7.2.4	Análisis de la aromaticidad . . . . .	93
7.3	5-Fluorouracilo . . . . .	95
<b>8</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>Matrices de densidad</b>	<b>103</b>
A.1	Descontracción de la función de onda MRCI . . . . .	103
A.2	Matrices de densidad en la base de determinantes de Slater . . . . .	105
A.3	Matrices de densidad MRCI . . . . .	108
A.4	Matrices de densidad CASPT2 . . . . .	109
A.5	Extensión de la partición a DFT . . . . .	110
A.6	Factores de peso . . . . .	111
<b>B</b>	<b>Artículos publicados</b>	<b>115</b>
	<b>Referencias</b>	<b>119</b>
	<b>Lista de acrónimos</b>	<b>129</b>

# 1

## Introducción

Durante los últimos 15 años ha existido un notable progreso en la comprensión de muchos procesos químicos que tienen lugar en estados excitados. Desde el punto de vista experimental, las técnicas espectroscópicas resueltas en el tiempo permiten sondear los cambios en las propiedades electrónicas y estructurales de las moléculas posteriores a un proceso de excitación, lo que proporciona información sobre los perfiles cinéticos de formación y decaimiento de las especies excitadas<sup>[1]</sup>. Por su parte, los desarrollos en hardware, métodos de estructura electrónica y códigos computacionales eficientes permiten realizar cálculos con los que es posible la obtención de espectros electrónicos y vibracionales, perfiles de reacción, así como propiedades estáticas y dinámicas que complementan en conjunto a la información experimental<sup>[2]</sup>. A pesar de la creciente disponibilidad de métodos computacionales, la conexión entre los cálculos y conceptos químicos intuitivos no es sencilla y es a menudo controversial. Este vínculo se obtiene a partir de modelos de enlace y es de vital importancia para

la descripción de moléculas y sólidos, además de ser relevante en diversos campos tales como la química orgánica sintética, química inorgánica, nanotecnología y biología. La teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) y el método de átomos cuánticos interactuantes (IQA) han probado ser herramientas útiles en el estudio de estructura molecular y reactividad. Ambos permiten obtener información cuantitativa sobre las interacciones atómicas y proporcionan un marco teórico unificado para analizar sistemas orgánicos e inorgánicos, procesos de ruptura y formación de enlace, así como interacciones intermoleculares. Aunque el número de aplicaciones de QTAIM en estados excitados se ha incrementado recientemente<sup>[3-11]</sup>, en pocos casos se involucra a la partición de IQA<sup>[12,13]</sup>.

En este trabajo se estudia la utilidad del esquema de descomposición de IQA en la descripción energética de sistemas moleculares, y principalmente, de diversos procesos fotofísicos. Los mecanismos de reacción se analizan a través de la perspectiva estática provista por las superficies de energía potencial del sistema en cuestión, lo que implica seguir el proceso de excitación y la posterior relajación del estado excitado. A lo largo de las trayectorias en las superficies, se cuantifican las contribuciones a la energía provistas por el método de IQA, así como ciertos descriptores de la densidad de carga, con el objetivo de obtener información adicional sobre la evolución de la estructura electrónica de los sistemas. Entre los procesos que pueden describirse bajo la perspectiva de QTAIM/IQA se encuentran: 1) excitación electrónica y emisión de fluorescencia, ya que es posible seguir los cambios en distribución de carga y en las componentes energéticas que toman lugar posterior a la transición; 2) formación de excímeros y exciplejos, dada la descripción atómica y de interacción, así como la información sobre la naturaleza de los términos energéticos; 3) desactivación fotofísica y reacciones fotoquímicas, ya que es posible cuantificar las contribuciones energéticas de las especies involucradas a lo largo de todo el proceso.

# 2

## Marco teórico

### 2.1 Fotoquímica

La fotoquímica estudia los procesos derivados de la interacción entre las moléculas y la radiación electromagnética. Desde el punto de vista computacional, la información obtenida de cálculos químico-cuánticos, acoplada con modelos teóricos, permite interpretar y predecir observaciones experimentales<sup>[14]</sup>. Un concepto importante en la descripción de los estados excitados es el de superficie de energía potencial (SEP). Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, su obtención implica resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo a coordenadas nucleares fijas, proporcionando así una relación entre la energía electrónica y la geometría molecular. Los mínimos en la SEP pueden identificarse con la imagen clásica de estructuras de equilibrio y los puntos de silla de primer orden con los estados de transición.

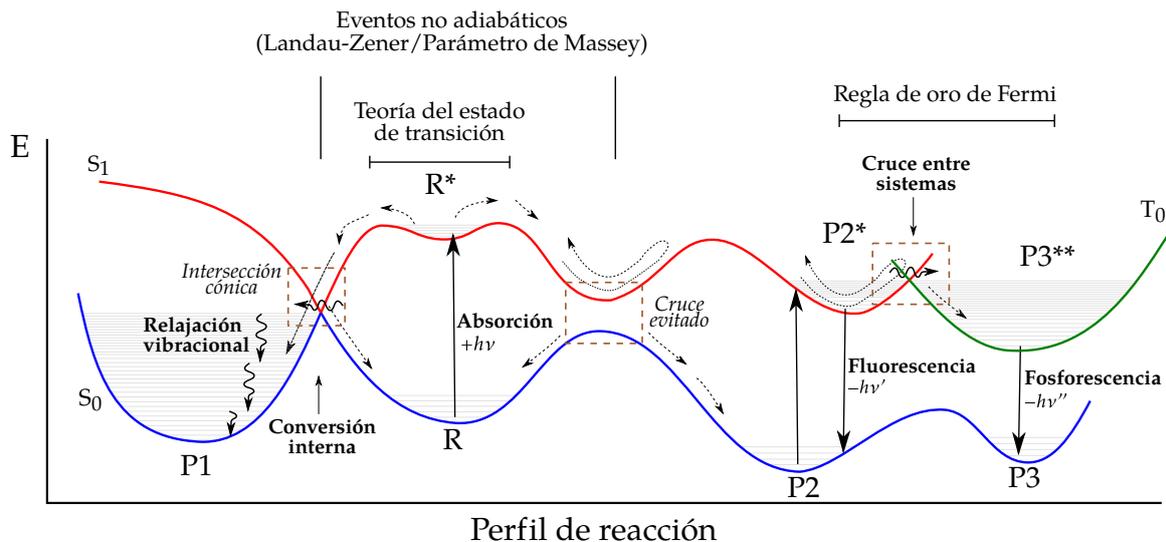


Figura 2.1: Bosquejo de los procesos fotofísicos ( $R \rightarrow R^* \rightarrow R$ ) y fotoquímicos ( $R \rightarrow R^* \rightarrow P$ ) iniciados por absorción de luz. Los símbolos R y P denotan a los reactivos y productos, las líneas sólidas de colores representan las superficies de energía potencial de los estados electrónicos involucrados ( $S_1$  y  $S_1$  singulete,  $T_0$  triplete), las flechas con líneas continuas denotan los procesos de absorción y de relajación radiativos (fluorescencia y fosforescencia), mientras que las líneas onduladas los procesos no radiativos (relajación vibracional, conversión interna, cruce intersistema); las flechas punteadas indican las trayectorias en la superficies de  $S_1$  y los recuadros marrón regiones de (cuasi)degeneración energética. Se señalan también las teorías o modelos empleados para predecir las constantes cinéticas.

El conocimiento de las superficies de energía potencial permite bosquejar algunos de los procesos fotofísicos y fotoquímicos involucrados en un sistema (figura 2.1). El paso inicial es la absorción de luz (o activación térmica) por el cromóforo, que incrementa la energía electrónica y vibracional de la molécula. La transición toma lugar durante el periodo de vibración de la onda de luz. Por ejemplo, en el rango UV/Vis el periodo de excitación va de  $1 \times 10^{-15}$  a  $3 \times 10^{-15}$  s, un intervalo muy breve para que un cambio en estructura pueda ocurrir. Por ello, la molécula excitada debe tener inicialmente la misma geometría del estado basal (principio de Franck-Condon).

El exceso de energía promovido por la absorción de luz puede disiparse a través de procesos unimoleculares radiativos y no radiativos, o también, transferirse a otros sistemas a través de procesos bimoleculares. Por ejemplo, el exceso de energía vibracional puede ser disipado en calor vía colisiones con el solvente, o a su vez, redistribuirse en varios de los modos vibracionales de la molécula. Este proceso es llamado relajación vibracional y es varios órdenes de magnitud más rápido que los procesos intramole-

culares que implican transiciones electrónicas. Como consecuencia, la mayoría de los procesos de desactivación toman lugar desde niveles vibracionales bajos. El proceso de conversión interna involucra una transición isoenergética no radiativa entre estados de la misma multiplicidad, ej.  $S_i^v \rightarrow S_j^u$  (singulete-singulete), y casi siempre es seguido por relajación vibracional. Si la transición no radiativa involucra un cambio en la multiplicidad de espín se denomina cruce intersistema. Entre los procesos de desactivación radiativos se tiene a la fluorescencia y fosforescencia, en donde se llevan a cabo transiciones vibro-electrónicas que involucran la misma o diferente multiplicidad de espín, respectivamente.

### 2.1.1 Intersecciones cónicas

A diferencia de los mecanismos de reacción en estado basal, en los procesos fotoquímicos son comunes los cruces entre SEP. De acuerdo al teorema de no cruce, en la región donde dos superficies de la misma multiplicidad de espín se tocan existen dos conjuntos de coordenadas nucleares ( $n = 2$ ) cuyo desplazamiento remueve la degeneración, así como  $n - 2$  donde los estados permanecen degenerados<sup>[15]</sup>. Esto implica que en sistemas diatómicos ( $n = 1$ ) no puede existir cruces entre las curvas de energía asociadas con la misma simetría espacial. Sin embargo, las SEP de moléculas poliatómicas pueden intersectarse. Las dos coordenadas que remueven la degeneración corresponden al vector diferencia de gradiente,  $\vec{g}$ , y el vector de acoplamiento derivativo,  $\vec{h}$ :

$$\vec{g} = \frac{\partial(E_i - E_j)}{\partial \vec{q}} = \langle \Psi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{q}} | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_j | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{q}} | \Psi_j \rangle$$

$$\vec{h} = (E_i - E_j) \langle \Psi_i | \vec{\nabla}_{\vec{q}} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{q}} | \Psi_j \rangle$$

donde  $\vec{q}$  denota a las coordenadas nucleares. Definiendo  $\hat{x} = \vec{g}/\|\vec{g}\|$ ,  $\hat{y} = \vec{h}/\|\vec{h}\|$ ,  $\hat{s} = \partial(E_i + E_j)/\partial \vec{q}$  y los siguientes parámetros

$$\sigma_x = \frac{\hat{s} \cdot \hat{x}}{d_{gh}}$$

$$\sigma_y = \frac{\hat{s} \cdot \hat{y}}{d_{gh}}$$

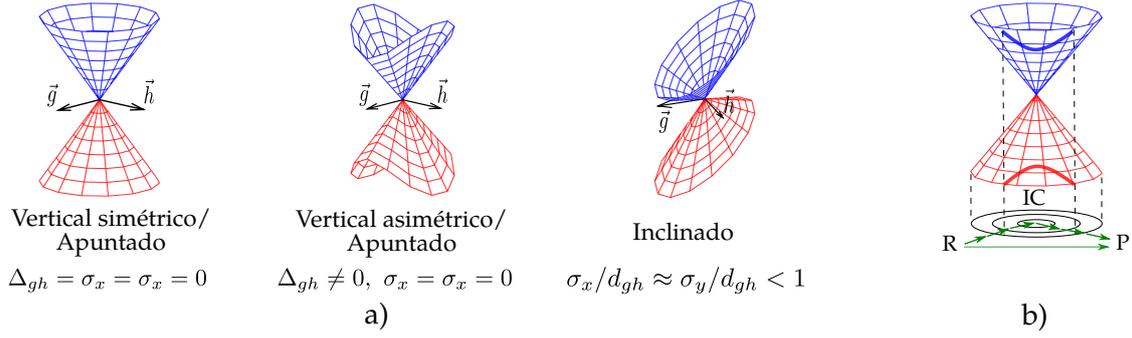


Figura 2.2: a) Clasificación de las intersecciones cónicas de acuerdo a los parámetros de la ecuación (2.1). b) Bosquejo sobre la relación entre un cruce evitado y una intersección cónica en las superficies de energía de una molécula poliatómica.

$$\Delta_{gh} = \frac{\|\vec{g}\|^2 - \|\vec{h}\|^2}{\|\vec{g}\|^2 + \|\vec{h}\|^2}$$

$$d_{gh} = \left( \|\vec{g}\|^2 + \|\vec{h}\|^2 \right)^{1/2}$$

es posible mostrar que en la vecindad del punto de intersección las SEP involucradas tienen la forma de un cono hiperbólico<sup>[15]</sup>:

$$E = d_{gh} \left[ \sigma_x x + \sigma_y y \pm \left( \frac{1}{2}(x^2 + y^2) + \frac{\Delta_{gh}}{2}(x^2 - y^2) \right)^{1/2} \right] \quad (2.1)$$

Por esta razón, los puntos de degeneración se denominan como intersecciones cónicas (IC). La figura 2.2a muestra la clasificación de los cruces de superficies en función de los parámetros de la ecuación (2.1). El espacio abarcado por los vectores  $\vec{g}$  y  $\vec{h}$  recibe el nombre de plano de ramificación, por su parte, el espacio de dimensión  $n - 2$  donde la degeneración prevalece recibe el nombre de espacio de costura. Los mínimos en el espacio de costura se conocen como intersecciones cónicas de mínima energía. Los cruces evitados en las SEP de moléculas poliatómicas surgen cuando las trayectorias de reacción proceden de una región cercana a un punto de intersección cónica de mínima energía, pero no pasan por el mismo (fig. 2.2b). Una característica distintiva que ocurre tanto en la región de un cruce evitado y en la vecindad de un punto de IC es que estados descritos por configuraciones electrónicas diferentes (*e.g.*  $^1\pi\pi^*$  y  $^1n\pi^*$ ) cambian su ordenamiento energético (*e.g.*  $S_2$  a  $S_1$ ) para desplazamientos pequeños a lo largo de la SEP.

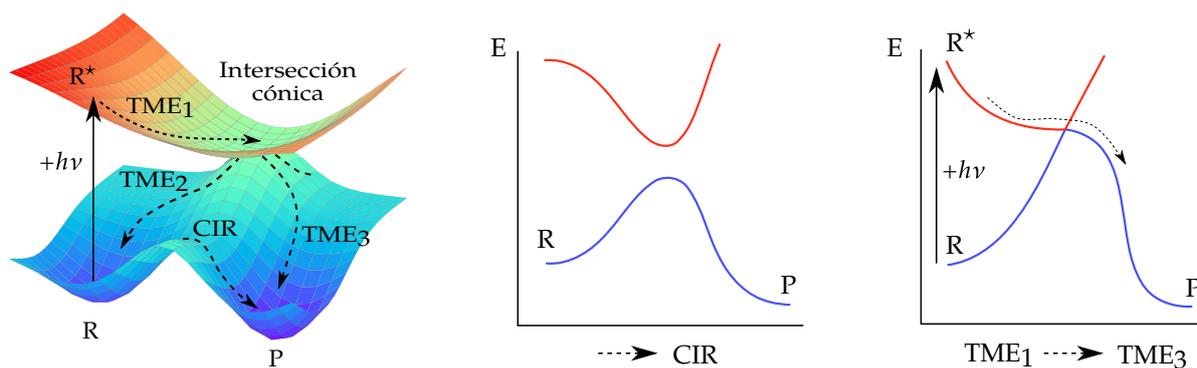


Figura 2.3: Esquema de dos superficies de energía potencial donde se muestra la trayectoria de mínima energía (TME) en el estado excitado así como su posterior ramificación. Se incluye la coordenada intrínseca de reacción (CIR) en el estado basal. Nótese que el perfil dado por la CIR ( $R \rightarrow P$ ) requiere superar una barrera energética, mientras que la trayectoria  $TME_1 \rightarrow TME_3$  ( $R + h\nu \rightarrow R^* \rightarrow P$ ) es favorecida desde el punto de vista energético.

Desde el punto de vista de la dinámica nuclear, la probabilidad de transición depende de la magnitud del vector de acoplamiento no adiabático<sup>[16]</sup>

$$\Lambda_{ij} = \langle \Psi_i | \vec{\nabla}_q | \Psi_j \rangle = \frac{\langle \Psi_i | \frac{\hat{H}}{\partial q} | \Psi_j \rangle}{E_i - E_j} = \frac{\vec{h}}{E_i - E_j}$$

Dado que en un punto de IC las energías son iguales, la ecuación anterior implica que las regiones del espacio de costura deben jugar un papel importante en el decaimiento entre estados, lo que favorece el proceso de conversión interna. Así como un estado de transición conecta a los reactivos y productos a través de la trayectoria de reacción, una intersección cónica accesible conecta el perfil de reacción con uno o más trayectorias en el estado inferior. La ramificación se lleva a cabo ya que las fuerzas nucleares no están definidas en el punto de IC (cúspide), lo que junto con la topografía local de las superficies, hace posible la presencia de más de dos canales de decaimiento (fig. 2.3).

### 2.1.2 Trayectorías de reacción en el estado excitado

Si la emisión espontánea de radiación fuera el único mecanismo de relajación, el tiempo estadístico medio que una molécula permanece en el estado electrónico superior se denomina como tiempo de vida radiativo natural ( $\tau_0$ ).  $\tau_0$  está relacionado con una constante cinética de decaimiento ( $k_0$ ) como  $\tau_0 = 1/k_0$ . En un sistema real, todos los mecanismos de desactivación compiten con la emisión espontánea, reduciendo el

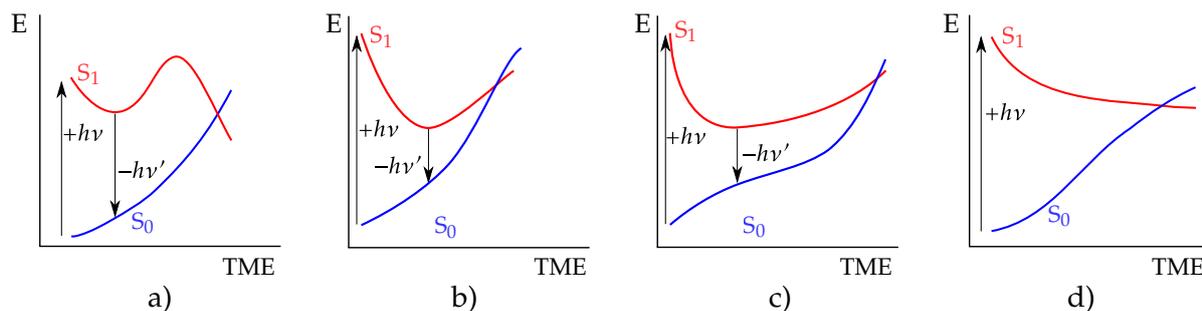


Figura 2.4: Perfiles de relajación del estado excitado. a) Reacción controlada por el tamaño de la barrera. b,c) Reacción controlada por la redistribución de la energía vibracional. d) Trayectoria de desactivación sin barrera.

tiempo de vida observado ( $\tau$ ) con referencia a  $\tau_0$ <sup>[17]</sup>

$$\tau = \frac{1}{k_0 + \sum_i k_i}$$

La importancia relativa de cada proceso está dada por el valor de su constante cinética ( $k_i$ ). Por ejemplo, conversión interna ( $k_{ic}$ ) puede ser el mecanismo de desactivación dominante siempre que se satisfaga  $k_{ic} \gg k_i$ , o el sistema mostrará emisión intensa de fluorescencia siempre que  $k_0 \gg k_i$ . Es posible bosquejar cualitativamente la importancia relativa de cada mecanismo de desactivación a través del conocimiento de la estructura de las SEP. En el enfoque estático<sup>[14]</sup>, la información sobre los tiempos de vida y formación de fotoproductos se racionaliza al seguir las trayectorias de mínima energía (TME) de la molécula, que comienzan en la región de Franck-Condon o en un intermedio del estado excitado y terminan en la geometría de un mínimo del estado basal. A lo largo de todo el proceso se analizan detalles importantes, como la presencia de puntos de silla y las barreras energéticas asociadas, la accesibilidad con el espacio de costura y las topografías en los puntos de intersección.

La figura 2.4 muestra cuatro esquemas de trayectorias de mínima energía. En fig. 2.4a se tiene un perfil que conecta la región de Franck-Condon con un mínimo de  $S_1$ , donde para acceder a la costura  $S_1/S_0$  es necesario superar una barrera energética. Este caso corresponde al de una reacción dominada por la altura de la barrera, donde se espera que el sistema emita fluorescencia. El perfil mostrado en fig. 2.4b es similar al caso anterior, pero el cruce entre superficies se da en un mínimo de la costura  $S_1/S_0$ . El exceso de energía vibracional supera la altura de la barrera, por lo que en principio el

sistema puede acceder al punto de intersección y se espera que se favorezca el mecanismo de conversión interna  $S_1 \rightarrow S_0$ . Sin embargo, los detalles particulares dependen de la redistribución de la energía vibracional en la molécula, que excede el alcance del presente enfoque. Esto depende de la barrera y de la distancia entre las estructuras del mínimo y el punto de intersección. Entre mayor sea la distancia, se requieren mayores distorsiones geométricas para acceder a la costura, por lo que el mecanismo es desfavorecido desde el punto de vista estructural. Por ejemplo, los perfiles 2.4b y 2.4c tienen el mismo mínimo en  $S_1$  y deben superar barreras similares. En ambos casos la topografía de la cónica es inclinada. Sin embargo, en 2.4c debe explorarse una mayor porción de la SEP para acceder a la IC.

En fig. 2.4d se tiene el caso de un perfil de desactivación que va directo de la región de Franck-Condon a un punto de la costura (topografía apuntada), donde se esperan tiempos de vida del orden de decenas de fs. En situaciones más complejas el estado brillante no corresponde con el primer estado excitado y el mecanismo de desactivación involucra varios cruces entre superficies.

## 2.2 Métodos de estructura electrónica

### 2.2.1 Generalidades sobre el método de interacción de configuraciones

El método de interacción de configuraciones (CI) es un procedimiento general que permite obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger electrónica. La función de onda se escribe como una combinación lineal

$$|\Psi_k\rangle = \sum_{i=1}^{N_{dim}} c_i |i\rangle$$

donde  $|i\rangle$  son determinantes de Slater o funciones de configuración de estado (CSF) expresados a partir de la base de orbitales moleculares del sistema. Una característica común de los métodos CI es que los coeficientes de la expansión se evalúan variacionalmente

$$E_k^{prueba} = \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle$$

por lo que la energía puede ser obtenida a partir de la relación  $\partial E_k^{prueba}/\partial \mathbf{c} = 0$ , bajo la restricción de que  $|\Psi_k\rangle$  permanezca normalizada. Esto lleva a una ecuación de valores propios

$$\mathbf{H}\mathbf{c}^k = E_k \mathbf{c}^k \quad (2.2)$$

con elementos de matriz dados por  $H_{ij} = \langle i|\hat{H}|j\rangle$ . Una vez que se encuentra la solución a (2.2), el valor esperado del Hamiltoniano se expresa como

$$E_k = \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle = \sum_{pq} h_{pq} D_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} d_{pqrs} \quad (2.3)$$

en la que  $h_{pq}$  y  $g_{pqrs}$  son las integrales mono y bielectrónicas en la base orbital molecular, mientras que  $D_{pq}$  y  $d_{pqrs}$  corresponden a las matrices de densidad de primer y segundo orden

$$D_{pq} = \sum_{ij} c_i c_j \langle j | \hat{E}_{pq} | i \rangle \quad (2.4)$$

$$d_{pqrs} = \sum_{ij} c_i c_j \langle j | \hat{e}_{pqrs} | i \rangle \quad (2.5)$$

$$\hat{E}_{pq} = a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} \quad (2.6)$$

$$\hat{e}_{pqrs} = \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps} \quad (2.7)$$

donde los índices  $p, q, r$  y  $s$  se refieren a orbitales moleculares,  $\alpha$  y  $\beta$  al espín electrónico,  $a_{p\alpha}^\dagger$  y  $a_{p\alpha}$  son operadores de creación y aniquilación, mientras que  $\hat{E}_{pq}$  y  $\hat{e}_{pqrs}$  son los operadores de excitación mono ( $\hat{E}_{pq}$ ) y bielectrónicos ( $\hat{e}_{pqrs}$ )<sup>[18]</sup>. La mayoría de los métodos CI son caracterizados como enfoques mono o multiconfiguracionales. El primer caso toma como función de referencia un sólo determinante de Slater. Sin embargo, diferentes regiones de la superficie de energía potencial son a menudo descritas por distintos determinantes, lo que implica que una función dominante a una conformación dada puede proveer una mala descripción en otras conformaciones. En el caso multiconfiguracional, la referencia consiste en una combinación lineal de configuraciones. Esta flexibilidad adicional, relativa al enfoque de una sola referencia, permite describir diferentes regiones de la SEP de manera balanceada.

### 2.2.2 Método multiconfiguracional de campo autoconsistente

En el método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF) se optimizan simultáneamente los coeficientes de los orbitales moleculares y de la expansión en configuraciones. Las funciones de onda MCSCF son lo bastante flexibles para describir sistemas o procesos donde la inclusión de correlación estática es importante, como la ruptura y/o formación de enlaces, estados excitados, cruces evitados e intersecciones cónicas, así como procesos de reacoplamiento de espín. Sin embargo, no incluye correlación dinámica en la descripción energética.

Un enfoque satisfactorio para realizar la expansión CI consiste en particionar el conjunto de orbitales moleculares en los subespacios inactivo, activo y externo. Las configuraciones (consistentes con la simetría espacial y de espín) se generan al distribuir los electrones del bloque activo entre los orbitales activos, con el conjunto inactivo doblemente ocupado y el externo desocupado. Los  $m$  electrones y  $n$  orbitales ( $me$ ,  $no$ ) involucrados en la expansión especifican a la función de onda, misma que se denomina de “espacio activo completo”(CAS). La figura 2.5 muestra un bosquejo de los determinantes en el caso CAS (2e,3o). Si el método multiconfiguracional de campo autoconsistente involucra una expansión CAS se denomina como CASSCF.

Una función de onda CASSCF contiene dos tipos de parámetros variacionales<sup>[19]</sup>. La parte orbital ( $\phi$ ) involucra una transformación unitaria

$$\phi' = U\phi = e^{\hat{T}}\phi = (1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \dots)\phi$$

donde  $\hat{T}$  es un operador antihermitiano

$$\hat{T} = \sum_{i>j} T_{ij}(\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji})$$

en el cual se satisface  $T_{ij} = -T_{ji}$ . La parametrización exponencial permite realizar rotaciones entre orbitales moleculares. Si desde el inicio se satisface  $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$ , entonces  $\langle\phi'_i|\phi'_j\rangle = \delta_{ij}$ . Supongamos que la expansión de  $\Psi \equiv |0\rangle$  se expresa en la base de CSF, por lo que es función propia de los operadores  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$ . El espacio variacional de la expansión CI se define a partir de los vectores  $|K\rangle$  expresados en el mismo conjunto de

configuraciones que  $|0\rangle$

$$|K\rangle = \sum_i c_i^K |i\rangle$$

con la propiedad  $\langle K|L\rangle = \delta_{KL}$ . A cada vector le corresponde un parámetro ( $R_{K0}$ ) que describe la contribución de  $|K\rangle$  a  $|0\rangle$

$$\hat{R} = \sum_{K \neq 0} R_{K0} (|K\rangle \langle 0| - |0\rangle \langle K|)$$

donde  $R_{K0} = -R_{0K}$ .  $e^{\hat{R}}$  es el operador unitario que realiza las rotaciones entre  $|K\rangle$  y  $|0\rangle$ . Si inicialmente  $\langle 0|0\rangle = 1$ ,  $|0'\rangle = e^{\hat{R}}|0\rangle$  permanece normalizada. En términos de  $\hat{T}$ ,  $\hat{R}$  y de la expansión Baker-Campbell-Hausdorff<sup>[18]</sup>, la variación de la función de onda CASSCF y el valor esperado de la energía se expresan como

$$|0'\rangle = e^{\hat{T}} e^{\hat{R}} |0\rangle$$

$$\begin{aligned} E(\mathbf{T}, \mathbf{S}) &= \langle 0| e^{-\hat{R}} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} e^{\hat{R}} |0\rangle \\ &= \langle 0| \hat{H} + [\hat{H}, \hat{R}] + [\hat{H}, \hat{T}] \\ &\quad + [[\hat{H}, \hat{R}], \hat{R}] + [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + [[\hat{H}, \hat{R}], \hat{T}] + \dots |0\rangle \\ &= E^0 + \begin{bmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{R} \end{bmatrix}^\top \begin{bmatrix} \mathbf{f}_{orb}^0 \\ \mathbf{f}_{ci}^0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{R} \end{bmatrix}^\top \begin{bmatrix} \mathbf{g}_{orb,orb}^0 & \mathbf{g}_{orb,ci}^0 \\ \mathbf{g}_{ci,orb}^0 & \mathbf{g}_{ci,ci}^0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{R} \end{bmatrix} + \dots \end{aligned} \quad (2.8)$$

Es posible considerar a la ecuación 2.8 como una expansión de Taylor, donde  $\mathbf{f}_{orb}^0$  y  $\mathbf{f}_{ci}^0$ , así como  $\mathbf{g}_{orb,orb}^0$ ,  $\mathbf{g}_{ci,orb}^0$  y  $\mathbf{g}_{ci,ci}^0$  son las primeras y segundas derivadas de la energía con respecto a los parámetros variacionales. La función de onda estacionaria  $|0\rangle$  se obtiene cuando las primeras derivadas son iguales a cero

$$\frac{\partial E}{\partial T_{pq}} = f_{pq}^0 = \langle 0| [\hat{H}, \hat{E}_{pq} - \hat{E}_{qp}] |0\rangle$$

$$\frac{\partial E}{\partial R_{K0}} = f_K^0 = 2 \langle 0| \hat{H} |K\rangle$$

para toda  $K$ ,  $p$  y  $q$ . La condición  $f_{pq}^0 = 0$  representa el teorema de Brillouin generali-

## 2.2. Métodos de estructura electrónica

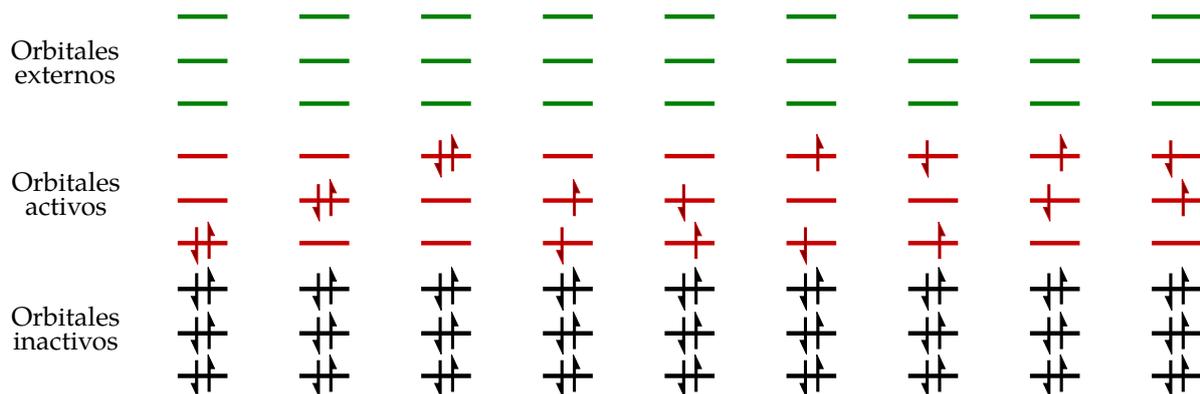


Figura 2.5: Bosquejo de las ocupaciones orbitales en los determinantes de una función de onda singlete CAS (2e,3o).

zado (el Hamiltoniano no acopla a  $|0\rangle$  y configuraciones que involucran excitaciones simples), mientras que  $f_K^0 = 0$  indica que la función de onda no interacciona con su complemento ortogonal, es decir, es una solución de una ecuación del tipo (2.2). Los parámetros  $f_{pq}^0$  son redundantes si  $p$  y  $q$  pertenecen al mismo subespacio orbital, por lo que en el proceso de optimización sólo es necesario incluir las rotaciones entre los bloques inactivo-virtual, activo-virtual, etc. Estas consideraciones conducen al siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{bmatrix} \mathbf{f}_{orb}^0 \\ \mathbf{f}_{ci}^0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{g}_{orb,orb}^0 & \mathbf{g}_{orb,ci}^0 \\ \mathbf{g}_{ci,orb}^0 & \mathbf{g}_{ci,ci}^0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{R} \end{bmatrix} + \dots = \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix}$$

que deben resolverse iterativamente para encontrar la solución a  $|0\rangle$ . Si se evalúan simultáneamente  $n$  estados electrónicos de la misma multiplicidad de espín, la condición  $\partial E / \partial T_{pq} = 0$  suele reemplazarse con

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T_{pq}} = 0$$

donde  $\bar{E}$  está dada por

$$\bar{E} = \sum_j^n w_j E^k$$

y  $\sum w_i = 1$ . Una manera de fijar los factores de peso corresponde a  $w_i = 1/n$  para toda  $i$ .

### 2.2.3 Método de interacción de configuraciones multireferencial

El método de interacción de configuraciones multireferencial (MRCI) involucra una función de onda del tipo<sup>[20]</sup>

$$|\Psi_{MRCI}\rangle = \sum_m c(m) |m\rangle + \sum_m \sum_{i,a} c(m)_i^a |m_i^a\rangle + \sum_m \sum_{i>j,a>b} c(m)_{ij}^{ab} |m_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (2.9)$$

donde los determinantes o CSF se obtienen a partir de una referencia MCSCF

$$|m_i^a\rangle = a_a^\dagger a_i |m\rangle$$

$$|m_{ij}^{ab}\rangle = a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i |m\rangle$$

Ya que la expansión MRCI crece considerablemente con el número de funciones base, comúnmente sólo se incluyen reemplazamientos simples y dobles. El método permite recuperar la mayor parte de la energía de correlación provisto que la referencia proporcione una buena aproximación de orden cero, sin embargo, no es consistente en tamaño.

Los coeficientes en (2.9) pueden obtenerse al resolver el problema de valores propios de  $\mathbf{H}$  (ec. 2.2). Los métodos utilizados en la diagonalización de matrices simétricas involucran recursos considerables de cómputo y almacenamiento, ya que para una matriz de  $m \times m$  escalan como  $\mathcal{O}(m^4)$ , lo que hace prohibitiva su aplicación salvo para sistemas de tamaño pequeño. En la mayoría de los casos, las soluciones a (2.2) se obtienen con métodos directos, en los que se evita la construcción explícita de  $\mathbf{H}$  a través de la formación de productos matriz-vector  $\sigma = \mathbf{H}\mathbf{c}$  evaluados a partir de las integrales mono y bielectrónicas. El esfuerzo computacional depende del número de elementos distintos de cero de  $\mathbf{H}$ , mientras que los requerimientos de almacenamiento dependen del número de vectores de expansión. En el método de Davidson los vectores de expansión ( $\mathbf{x}^j, j = 1 \dots m$ ) forman las columnas de la matriz  $\mathbf{X}$  ( $m \times L$ ), con  $\mathbf{c}^k$  dado por

$$\mathbf{c}^k = \mathbf{X}\tilde{\mathbf{c}}^k$$

Los coeficientes dentro del subespacio  $\tilde{\mathbf{c}}^k$  son evaluados a partir de una ecuación de

valores propios

$$\tilde{\mathbf{H}}\tilde{\mathbf{c}}^k = \tilde{\mathbf{S}}\tilde{\mathbf{c}}\epsilon_k$$

con las matrices de dimensión  $m$  definidas como  $\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{X}^\top \mathbf{H} \mathbf{X}$  y  $\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{X}^\top \mathbf{X}$ . Las cantidades  $\epsilon_k$  y  $\tilde{\mathbf{c}}$  son llamadas valores y vectores propios de Ritz, que debido a la dimensionalidad reducida del problema, pueden obtenerse con técnicas de diagonalización convencionales. La dimensión del subespacio  $m$  se incrementa durante el proceso iterativo, por lo que  $\epsilon_k$  corresponde a la cota superior de  $E_k$ , que es el valor propio de la matriz  $\mathbf{H}$ . El paso crucial corresponde a la formación de los vectores de expansión

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^{nuevo} &= \frac{1}{2} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{c}} \\ &= (\mathbf{H}^0 - \epsilon \mathbf{1})^{-1} (\mathbf{H} - \epsilon \mathbf{1}) \mathbf{c} \\ &= (\mathbf{H}^0 - \epsilon \mathbf{1}) \mathbf{r} \end{aligned}$$

donde  $\mathbf{H}^0$  es una matriz invertible (*e.g.* parte diagonal de  $\mathbf{H}$ ), y  $\mathbf{r}$  recibe el nombre de vector residual. Existen variantes del método de Davidson que incluyen términos adicionales en  $\mathbf{r}$  que permiten incrementar la tasa de convergencia.

## 2.2.4 Teoría de perturbaciones multireferencial

### Teoría de Rayleigh–Schrödinger

Supongamos que se conocen las soluciones de la ecuación de Schrödinger de un sistema dado

$$\hat{H}^0 \Psi_k^0 = E_k^0 \Psi_k^0$$

Ya que  $\Psi_k^0$  forma un conjunto completo, puede emplearse para aproximar las funciones propias de un Hamiltoniano relacionado a  $\hat{H}^0$  por

$$\hat{H} \Psi_k = (\hat{H}^0 + \lambda \hat{V}) \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (2.10)$$

en el que  $\lambda$  puede ser una característica de la perturbación, por ejemplo, la magnitud de un campo eléctrico o magnético. En otros casos,  $\lambda$  es un parámetro continuo que se introduce por conveniencia para abordar un problema a través de las técnicas de

teoría de perturbaciones. La función de onda y la energía se expanden en una serie de potencias en torno a  $\lambda$

$$\Psi_k = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \Psi_k^i$$

$$E_k = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_k^i$$

en donde  $\Psi_k^i$  y  $E_k^i$  son las correcciones de orden  $i$  a la energía y función de onda del  $k$ -ésimo estado, respectivamente. Introduciendo  $\Psi_k$  y  $E_k$  en la ecuación (2.10), así como las condiciones de normalización intermedia  $\langle \Psi_k^0 | \Psi_k^0 \rangle = 1$  y  $\langle \Psi_k^j | \Psi_k^0 \rangle = 0$ , es posible reagrupar los términos resultantes en potencias de  $\lambda$

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 - E_k^0) \Psi_k^0 &= 0 \\ (\hat{H}^0 - E_k^0) \Psi_k^1 &= (E_k^1 - \hat{V}) \Psi_k^0 \\ (\hat{H}^0 - E_k^0) \Psi_k^2 &= (E_k^1 - \hat{V}) \Psi_k^1 + E_k^2 \Psi_k^0 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2.11)$$

de donde puede mostrarse que

$$\begin{aligned} E_k &= E_k^0 + E_k^1 + E_k^2 + \dots \\ &= \langle \Psi_k^0 | \hat{H} | \Psi_k^0 \rangle + \langle \Psi_k^0 | \hat{H} | \Psi_k^1 \rangle + \langle \Psi_k^1 | \hat{H} | \Psi_k^0 \rangle + \langle \Psi_k^1 | \hat{H}^0 - E_k^0 | \Psi_k^1 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.12)$$

### Teoría de perturbaciones de espacio activo completo

Supongamos que el  $k$ -ésimo estado electrónico de un sistema atómico o molecular está descrito por una función de onda de orden cero CASSCF. Estamos interesados en obtener un estimado de la energía de correlación a segundo orden con la teoría de perturbaciones de Rayleigh–Schrödinger<sup>[21]</sup>. Las configuraciones relevantes se agrupan de la siguiente manera:

- $V_0$ : La referencia CASSCF.
- $V_k$ : El complemento ortogonal de  $|\Psi^0\rangle$ .
- $V_{SD}$ : Configuraciones generadas por excitaciones simples y dobles a partir de  $|\Psi^0\rangle$ .

- $V_{TQ}$ : Excitaciones de mayor orden no incluidas en  $V_{SD}$ .

Ya que las funciones en los subespacios  $V_k$  y  $V_{TQ}$  no interactúan con  $|\Psi^0\rangle$  vía el Hamiltoniano total,  $\hat{H}^0$  puede formularse de manera que  $|\Psi^1\rangle \in V_{SD}$ .

$$\begin{aligned} |\Psi^1\rangle &= \sum_{j=1}^M c_j |j\rangle & |j\rangle &\in V_{SD} \\ &= \sum_{p>q} \sum_{r>s} c_{pq}^{rs} \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} |\Psi^0\rangle \end{aligned}$$

Las configuraciones en  $V_{SD}$  se denominan como internas, semiinternas y externas de acuerdo a si cero, una o dos etiquetas en los operadores de excitación pertenecen al espacio orbital secundario. En general, los términos  $\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} |\Psi^0\rangle$  no son linealmente independientes. El problema de correlación electrónica define al Hamiltoniano total, por lo que la descomposición de  $\hat{H}$  en  $\hat{H}^0$  y  $\hat{V}$  es arbitraria. La elección de  $\hat{H}^0$  se realiza de acuerdo a tres condiciones generales: 1) que la expansión perturbativa converja, 2) la posibilidad de realizar una implementación eficiente del método, 3) que el operador  $\hat{H}^0$  sea equivalente al de la teoría de Møller-Plesset si  $|\Psi^0\rangle$  corresponde a un solo determinante de Slater. Esas condiciones se satisfacen con la siguiente definición de  $\hat{H}^0$ :

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 &= \hat{P}_0 \hat{f} \hat{P}_0 + \hat{P}_k \hat{f} \hat{P}_k + \hat{P}_{SD} \hat{f} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ} \hat{f} \hat{P}_{TQ} \\ \hat{f} &= \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq} \\ f_{pq} &= h_{pq} + \sum_{rs} D_{pq}^0 (g_{pqrs} - g_{prqs}) \end{aligned} \tag{2.13}$$

en donde  $\hat{P}_0$ ,  $\hat{P}_k$ ,  $\hat{P}_{SD}$  y  $\hat{P}_{TQ}$  son operadores de proyección en los subespacios  $V_0$ ,  $V_k$ ,  $V_{SD}$  y  $V_{TQ}$  (e.g.  $\hat{P}_0 = |\Psi^0\rangle\langle\Psi^0|$ );  $h_{pq}$  y  $g_{pqrs}$  son las integrales mono y bielectrónicas, mientras que  $D_{pq}^0$  es la matriz de densidad de primer orden de  $|\Psi^0\rangle$ . De acuerdo a (2.11), los coeficientes de la expansión en configuraciones se obtienen al resolver el siguiente sistema de ecuaciones

$$\sum_{j=1}^M c_j \langle i | \hat{H}^0 - E^0 | j \rangle = -\langle i | \hat{H} | \Psi^0 \rangle, \quad i = 1, \dots, M \tag{2.14}$$

La matriz  $f_{pq}$  tiene una estructura en bloques de acuerdo a los tres subespacios orbitales (inactivo, activo, externo), por lo que el operador  $\hat{f}$  describirse con un nuevo conjunto de orbitales que se obtienen al diagonalizar cada uno de los bloques principales de  $\mathbf{f}$ . La estructura de  $\hat{f}$  en la nueva base está dada por

$$\begin{aligned}\hat{f}' &= \hat{f}_D + \hat{f}_N \\ \hat{f}_D &= \sum_p \epsilon_p \hat{E}_{pp} \\ \hat{f}_N &= \sum_{it} (f'_{it} \hat{E}_{it} + f'_{ti} \hat{E}_{ti}) + \sum_{at} (f'_{at} \hat{E}_{at} + f'_{ta} \hat{E}_{ta})\end{aligned}$$

en donde las sumas sobre  $i$ ,  $t$ ,  $a$  y  $p$  corren respectivamente sobre los índices inactivos, activos, secundarios y el espacio orbital completo. La transformación deja invariante la energía y función de onda CASSCF, ya que las rotaciones orbitales intragrupo son redundantes. Con la siguiente notación

$$(f_X)_{ij} = \langle i | \hat{f}_X | j \rangle, \quad X = D, N$$

$$S_{ij} = \langle i | j \rangle, \quad i, j = 1, \dots, M$$

$$V_i = \langle i | \hat{H} | \Psi^0 \rangle$$

la ecuación (2.14) puede reescribirse en forma matricial

$$(\mathbf{f}_D + \mathbf{f}_N - E^0 \mathbf{S}) \mathbf{c} = -\mathbf{V}$$

expresión que se simplifica con ortogonalización simétrica sobre la matriz de traslape ( $\mathbf{\Lambda}_S = \mathbf{U}^\top \mathbf{S} \mathbf{U}$ ), e introduciendo las siguientes transformaciones  $\tilde{\mathbf{f}}_X = \boldsymbol{\eta}' \mathbf{f}_X \boldsymbol{\eta}'^\top$ ,  $\boldsymbol{\eta}' \tilde{\mathbf{c}} = \mathbf{c}$ ,  $\tilde{\mathbf{V}} = \boldsymbol{\eta}'^\top \mathbf{V}$ ,  $\boldsymbol{\eta}' = \mathbf{U}^\top \mathbf{\Lambda}_S^{-1/2}$

$$[\tilde{\mathbf{f}}_D + \tilde{\mathbf{f}}_N - E^0 \mathbf{1}] \tilde{\mathbf{c}} = -\tilde{\mathbf{V}}$$

La estructura diagonal simple de  $\mathbf{f}_D$  y  $\tilde{\mathbf{f}}_N$  permite realizar una segunda ortogonalización  $\mathbf{\Lambda}_D = \mathbf{W}^\top \tilde{\mathbf{f}}_D \mathbf{W}$ . Las siguientes cantidades  $\tilde{\tilde{\mathbf{f}}}_N = \boldsymbol{\eta}^\top \tilde{\mathbf{f}}_N \boldsymbol{\eta}$ ,  $\boldsymbol{\eta} \tilde{\tilde{\mathbf{c}}} = \tilde{\mathbf{c}}$ ,  $\tilde{\tilde{\mathbf{V}}} = \boldsymbol{\eta}^\top \tilde{\mathbf{V}}$  y

$\eta = \mathbf{U}\Lambda_S^{-1/2}\mathbf{W}$ , permiten obtener finalmente

$$[\Lambda_D + \tilde{\mathbf{f}}_N - E^0\mathbf{1}]\tilde{\mathbf{c}} = -\tilde{\mathbf{V}}$$

que conforma el sistema de ecuaciones no lineales CASPT2. Una vez que se obtiene  $\mathbf{c}$ , la contribución de la energía de correlación a segundo orden se evalúa a partir de la ecuación (2.12). En la formulación multiestado del método, XMS-CASPT2<sup>[22]</sup>, el Hamiltoniano de orden cero se obtiene a partir de una matriz efectiva que involucra una serie de los estados de interés, lo que permite el mezclado configuracional de las funciones de onda de referencia y con ello describir correctamente estados degenerados.

### 2.2.5 Teoría de funcionales de la densidad

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) es una formulación alternativa de la mecánica cuántica, basada en los teoremas de Hohenberg-Kohn (HK), que permite introducir a la densidad electrónica como variable fundamental en lugar de la función de onda<sup>[23]</sup>. El primer teorema de HK establece que el potencial externo,  $V_{ext}(\vec{r})$ , es (dentro de una constante aditiva) un funcional único de la densidad electrónica del estado basal,  $\rho(\vec{r})$ . Ya que  $V_{ext}(\vec{r})$  es todo lo que se requiere para especificar al operador Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ), y puesto que  $\hat{H}$  permite acceder al conocimiento de la función de onda y la energía del estado basal ( $\Psi_0$  y  $E_0$ ),  $E_0$  debe ser un funcional único de  $\rho(\vec{r})$ :

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{ext} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_{E_0[\rho]}$

Ya que  $E_0$  se expresa como una suma de componentes energéticas, cada una de estas debe ser funcional de la densidad. En un sistema molecular libre de campos externos esto implica que

$$E_0[\rho] = T[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho] + G[\rho]$$

donde los términos del lado derecho corresponden a las energías cinética, potencial electrón-núcleo y las partes directa e indirecta de la interacción electrón-electrón, respectivamente. A excepción de algunos modelos idealizados, la forma en que  $T$  y  $G$

deben obtenerse a partir de  $\rho(\vec{r})$  es desconocida. El segundo teorema de HK establece que para cualquier densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , que satisface  $\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\tau = N$  y está asociada con un  $V_{ext}(\vec{r})$ ,  $E[\tilde{\rho}]$  corresponde a una cota superior a  $E_0$

$$E_0[\rho] \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{en}[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + G[\tilde{\rho}]$$

El objetivo de DFT consiste en desarrollar funcionales para evaluar  $T[\rho]$  y  $G[\rho]$ . Una de las implementaciones de mayor importancia se basa en la formulación de Kohn y Sham, cuya hipótesis fundamental es que para cada sistema electrónico interactuante con densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  y potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  existe un sistema no interactuante con un potencial local efectivo  $V_n(\vec{r})$  que tiene la misma  $\rho(\vec{r})$ . El sistema ficticio está descrito por funciones de onda monoeléctricas que se obtienen a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham

$$\hat{h}_n \phi_i(\vec{r}, s) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}, s) = \lambda_i \phi_i(\vec{r}, s)$$

$$V_n(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \frac{\delta \bar{V}_{xc}}{\delta \rho}$$

$$\rho_n(\vec{r}) = \sum_i n_i |\phi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r})$$

Este formalismo proporciona una manera de obtener la mayor parte del término de energía cinética,  $T_n = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle$ . Definiendo  $T_c = T - T_n$  y  $\bar{V}_{xc} = G + T_c$ ,  $E$  se escribe como

$$E[\rho_n] = T_n[\rho_n] + V_{en}[\rho_n] + V_{ee}[\rho_n] + \bar{V}_{xc}[\rho_n]$$

con  $\bar{V}_{xc}$  dado por

$$\bar{V}_{xc} = \int \rho_n(\vec{r}) \epsilon_{xc} d\tau$$

en el que  $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$  es el funcional de intercambio-correlación. La aplicación práctica del método requiere aproximar e introducir una parametrización para  $\epsilon_{xc}$ , donde los coeficientes se obtienen a través de la imposición de restricciones que debe satisfacer el verdadero funcional (condiciones de escalamiento, cota de Lieb-Oxford, libre de auto-interacción, etc.), o en la contraparte empírica, mediante ajuste entre la información de

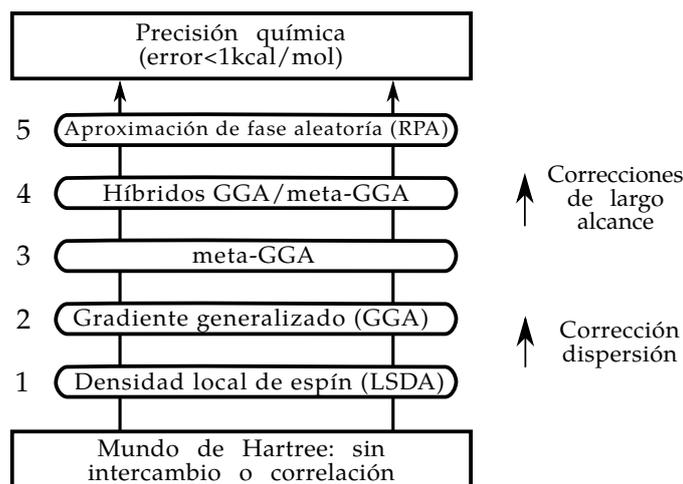


Figura 2.6: Estructura jerárquica (escalera de Jacob) introducida por John Perdew, compuesta por cinco niveles (peldaños) que corresponden a modelos crecientemente sofisticados del funcional de intercambio-correlación. Ya que cada nivel contiene nuevo contenido físico que está ausente en niveles inferiores, se espera que la precisión mejore al ascender por la jerarquía<sup>[24]</sup>.

los cálculos con datos experimentales precisos. Una dificultad mayor en el desarrollo de funcionales de la densidad es que los mismos no son sistemáticamente mejorables. Es decir, no existe garantía de que al utilizar ingredientes adicionales ( $\rho$ ,  $\nabla\rho$ , etc.) en la expresión de  $\epsilon_{xc}$ , o el hacer que  $\epsilon_{xc}$  satisfaga más restricciones exactas lleve a un mejor desempeño general. Sin embargo, una posible jerarquía en DFT fue introducida por John Perdew<sup>[24]</sup>, misma que se denomina “escalera de Jacob” (fig. 2.6) por una analogía metafórica. Debajo del primer nivel no se considera el término  $\bar{V}_{xc}$ . Ascender por los niveles introduce ingredientes adicionales en la forma funcional de  $\epsilon_{xc}$ , culminando en la “denominada precisión química”, que es donde el error en los cálculos se reduce abajo de un umbral preestablecido (<1 kcal/mol).

El funcional más simple depende sólo de la densidad electrónica y define el primer nivel de la jerarquía, y se conoce como aproximación de la densidad local de espín (LSDA). La parte de intercambio de LSDA tiene una forma analítica exacta (gas homogéneo de electrones), mientras que en la parte de correlación existen ajustes precisos. El siguiente nivel toma en cuenta las inhomogeneidades en la densidad al incluir a  $\nabla\rho(\vec{r})$  en la descripción de  $\epsilon_{xc}$ . Esta aproximación define a los funcionales de gradiente generalizado (GGA), mismos que mejoran la descripción energética respecto a LSDA. Dos cantidades independientes adicionales son utilizadas para mejorar la precisión de

$\epsilon_{xc}$ : el laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , o la densidad de energía cinética  $\tau = \sum_i |\nabla\phi_i|^2$ . Los funcionales que incluyen estas cantidades conforman el tercer nivel de la jerarquía y se conocen bajo el nombre de meta-GGA. En el cuarto peldaño el funcional de intercambio (GGA o meta-GGA) se mezcla con una fracción de intercambio exacto (tipo Hartree-Fock, pero evaluado a partir de los orbitales de Kohn-Sham). En la teoría existen diversos métodos que permiten mejorar la precisión de los niveles, como el tratamiento empírico de la contribución de dispersión.

## 2.3 Teoría cuántica de átomos en moléculas

### 2.3.1 Densidades de uno y dos electrones

Las funciones de onda ( $\Psi$ ) moleculares son cantidades complejas que involucran las coordenadas espaciales y de espín de todos los electrones. Usualmente, consisten de un gran número de determinantes construidos de orbitales moleculares, mismos que a su vez son combinaciones lineales de funciones base que contienen varios parámetros numéricos. Consecuentemente,  $\Psi$  por sí sola no proporciona una imagen clara de la distribución electrónica y su relación con las propiedades físicas y químicas del sistema<sup>[25]</sup>. Esta información está contenida en las distribuciones de densidad de uno y dos electrones

$$\rho_1(\vec{r}) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.15)$$

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.16)$$

en el que  $N$  es el número de electrones del sistema y  $\mathbf{x}_i$  representa las coordenadas espaciales y de espín ( $s_i$ ) de la  $i$ -ésima partícula.  $\rho_1(\vec{r})/N$  determina la probabilidad por unidad de volumen de encontrar un electrón en  $\vec{r}$  independientemente de las posiciones y espines de los electrones restantes. Alternativamente, puede determinarse a través de experimentos de dispersión de rayos-X de alta resolución en sólidos cristalinos. La densidad de pares  $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)/N(N-1)$ , determina la probabilidad por unidad de volumen de encontrar simultáneamente a dos electrones en las posiciones centradas en  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$ , y comúnmente se expresa como una suma que involucra términos de pares

independientes y correlacionados

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) - \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.17)$$

Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, el conocimiento de (2.16) y de la forma reducida de (2.15) proporciona la información necesaria para determinar la energía electrónica no relativista de un sistema molecular en ausencia de campos externos

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) \Big|_{\vec{r}'_1 \rightarrow \vec{r}_1} d\vec{r}_1 - \sum_A \int \frac{\rho_1(\vec{r}_1)}{r_{1A}} d\vec{r}_1 + \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2^{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= T + V_{en} + V_{nn} + V_{ee} + V_{xc} \end{aligned} \quad (2.18)$$

tal que  $E$  se obtiene de la suma de las energías cinética y potencial electrón-núcleo, núcleo-núcleo, electrón-electrón (parte directa) y de intercambio-correlación. En la práctica, la evaluación de (2.18) para un método de estructura electrónica particular requiere expresar a las distribuciones de densidad en función de la base orbital molecular ( $\phi_i$ )

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{r}) &= \sum_{ij} D_{ij} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \\ \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \sum_{ijkl} d_{ijkl} \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_2) \phi_l(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

donde  $D_{ij}$  y  $d_{ijkl}$  son las matrices de densidad de primer y segundo orden.

### 2.3.2 Propiedades topológicas de la densidad de carga

El análisis de los puntos críticos ( $\vec{r}_c$  o PC) de  $\rho(\vec{r})$  y de las regiones en el espacio definidas por su campo vectorial gradiente  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$  proveen las herramientas necesarias para la definición de elementos de estructura molecular, como átomos, grupos funcionales, entre otros<sup>[26]</sup>. La clasificación de los puntos críticos se realiza a través del rango  $m$  (número de eigenvalores distintos de cero) y firma (suma algebraica de los signos de los eigenvalores) de la matriz hessiana de  $\rho(\vec{r})$  evaluada en  $\vec{r}_c$ . Para  $m = 3$ , hay cuatro

Tabla 2.1: Clasificación de los puntos críticos de  $\rho(\vec{r})$  en términos de la firma ( $m$ ) y rango ( $n$ ) del hessiano, así como su interpretación en la teoría de QTAIM.

$(m,n)$	Punto estacionario en $\rho(\vec{r})$	Interpretación	Tipo
$(3,-3)$	Máximo local	Posición nuclear	Punto crítico nuclear
$(3,-1)$	Silla de primer orden	Par de átomos conectados <sup>a</sup>	Punto crítico de línea <sup>b</sup>
$(3,+1)$	Silla de segundo orden	Anillo de átomos conectados	Punto crítico de anillo
$(3,+3)$	Mínimo local	Cúmulo de átomos conectados formando una jaula	Punto crítico de jaula

a) Átomos compartiendo una superficie interatómica

b) De acuerdo a lo sugerido en la referencia [ 27]

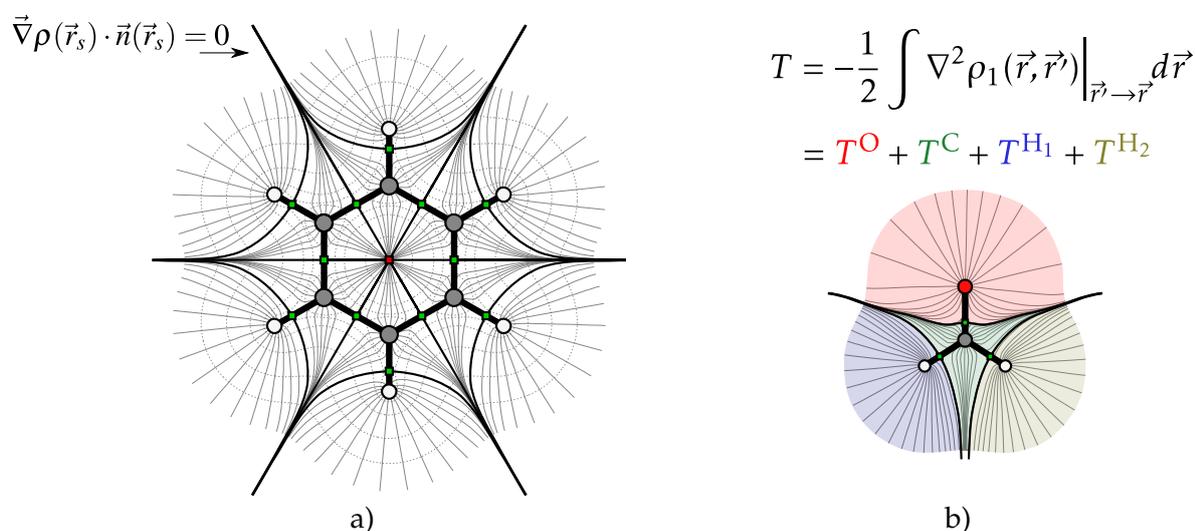


Figura 2.7: a) Gráfica molecular, curvas de nivel de  $\rho(\vec{r})$  (líneas punteadas), superficies interatómicas y trayectorias de  $\nabla\rho(\vec{r})$  en el plano de la molécula de benceno. b) Bosquejo de las regiones atómicas en la molécula de formaldehído y de la evaluación del valor esperado del operador de energía cinética.

tipos de puntos críticos no degenerados (tabla 2.1).

En la mayoría de los casos la densidad electrónica sólo exhibe máximos en las posiciones nucleares. Cada PC  $(3,-3)$  en  $\rho(\vec{r})$  tienen asociado un atractor en  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ , que implica la presencia de trayectorias gradiente que terminan en el PC nuclear. Las regiones en el espacio que involucran conjuntos de trayectorias que terminan en un solo atractor constituyen las cuencas atómicas. En QTAIM, un átomo es la unión de un máximo y su cuenca. Las trayectorias de gradiente en la frontera de las cuencas forman una superficie ( $\vec{r}_s$ ) que permite delimitar las regiones atómicas y satisface la condición de cero flujo  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_s) \cdot \vec{n}(\vec{r}_s) = 0$ , donde  $\vec{n}(\vec{r}_s)$  es un vector normal a  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_s)$  en  $\vec{r}_s$ . Los PC

$(3, -1)$  son nombrados como puntos críticos de línea y definen lo que comúnmente se denomina como una trayectoria de enlace, ya que su aparición involucra la presencia de un par de líneas de gradiente que terminan en un PC  $(3, -3)$ . La unión de todas las trayectorias de enlace y los puntos críticos nucleares de una molécula constituyen su gráfica molecular, que resume la conectividad entre pares de átomos. Los PC  $(3, +1)$  se nombran como puntos críticos de anillo, ya que aparecen en sistemas que contienen anillos. Finalmente, los PC  $(3, +3)$  corresponden con mínimos locales de  $\rho(\vec{r})$  y se llaman puntos críticos de caja, ya que aparecen en sistemas que comprenden grupos de átomos formando cajas. La figura 2.7 muestra algunos de los elementos de estructura en las moléculas de benceno y formaldehído.

### 2.3.3 Particionamiento atómico de propiedades moleculares

QTAIM es una generalización de la mecánica cuántica a subsistemas abiertos, donde el término  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_s) \cdot \vec{n}(\vec{r}_s) = 0$  aparece como una condición necesaria para poder entender las ecuaciones de movimiento a subregiones y juega un papel importante en la definición topológica de átomo. Uno de los principales resultados de la teoría permite expresar a las propiedades moleculares monoeléctricas como una suma de contribuciones evaluadas en las cuencas atómicas  $(\Omega)$ <sup>[26]</sup>. Es decir, al definir la partición  $\cup_i \Omega_i = \mathbb{R}^3$  se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= \int \hat{O}\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_1} d\vec{r} = \sum_{\Omega} \int_{\Omega} \hat{O}\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_1} d\vec{r} \\ &= \sum_{\Omega} O^{\Omega} = \sum_{\Omega} \langle O \rangle^{\Omega} \end{aligned}$$

donde  $\langle O \rangle$  es el valor esperado del operador  $\hat{O}$  y  $O^{\Omega}$  es la contribución de  $\Omega$ . Li y Parr mostraron<sup>[28]</sup> que preservando la indistinguibilidad de los electrones y el significado físico de las componentes energéticas es posible particionar a  $\rho(\vec{r})$  en densidades de subconjuntos  $\rho^{\Omega}(\vec{r})$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\Omega} w_{\Omega}(\vec{r})\rho(\vec{r}) = \sum_{\Omega} \rho^{\Omega}(\vec{r})$$

con  $w_{\Omega}(\vec{r}) \geq 0$  y  $\sum_{\Omega} w_{\Omega}(\vec{r}) = 1 \forall r \in \mathbb{R}^3$ . Si

$$w_{\Omega}(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \vec{r} \in \Omega \\ 0 & \text{si } \vec{r} \notin \Omega \end{cases}$$

se recupera el resultado obtenido por la teoría de QTAIM

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= \int \hat{O}\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}'_1 \rightarrow \vec{r}_1} d\vec{r} = \sum_{\Omega} \int w_{\Omega}(\vec{r}) \hat{O}\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}'_1 \rightarrow \vec{r}_1} d\vec{r} \\ &= \sum_{\Omega} \int_{\Omega} \hat{O}\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}'_1 \rightarrow \vec{r}_1} d\vec{r} = \sum_{\Omega} O^{\Omega} \end{aligned} \quad (2.19)$$

La figura 2.7b ilustra este punto al bosquejar la obtención del término de energía cinética en la molécula de formaldehído. La definición  $\rho_2^{\Omega, \Omega'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = w_{\Omega} w_{\Omega'} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  induce una partición de la densidad de dos electrones, y con ello, permite expresar el valor esperado de un operador bielectrónico como una suma de pares

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{2} \int \int \hat{A}\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\Omega, \Omega'} \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \hat{A}\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\Omega, \Omega'} A^{\Omega, \Omega'} \end{aligned} \quad (2.20)$$

donde  $A^{\Omega, \Omega'}$  es la contribución de  $\Omega$  y  $\Omega'$  a  $\langle A \rangle$ .

### 2.3.4 Índices de localización y deslocalización

Supongamos que se tiene un sistema molecular compuesto de  $N$  electrones y particionado en  $M$  regiones atómicas. De acuerdo a la ecuación 2.19, el número de electrones en la cuenca  $\Omega$  está dado por

$$N^{\Omega} = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Debido a la condición  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , el conteo de  $N^{\Omega}$  no puede llevarse a cabo independientemente<sup>[29]</sup>. Dado un par de cuencas  $\Omega$  y  $\Omega'$ , el grado de fluctuación electrónica

se cuantifica a través de la varianza y covarianza

$$\sigma_{\Omega}^2 = \langle \Omega \Omega \rangle - \langle \Omega \rangle^2 = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \left[ \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right]^2$$

$$cov_{\Omega \Omega'} = \langle \Omega \Omega' \rangle - \langle \Omega \rangle \langle \Omega' \rangle = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \left[ \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] \left[ \int_{\Omega'} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right]$$

La expresión (2.17) permite simplificar las ecuaciones

$$\sigma_{\Omega}^2 = - \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \lambda^{\Omega}$$

$$cov_{\Omega \Omega'} = - \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \delta^{\Omega, \Omega'}$$

Ya que  $\sigma_{\Omega}^2$  es una medida de la fluctuación electrónica dentro de la cuenca, podemos interpretar a  $\lambda^{\Omega}$  como el número de electrones localizados en  $\Omega$ , por lo que  $\lambda^{\Omega}$  recibe el nombre de índice de localización. El termino  $\delta^{\Omega, \Omega'}$  da en cuenta de la fluctuación electrónica entre los pares  $\Omega$  y  $\Omega'$  y recibe el nombre de índice de deslocalización.  $\delta^{\Omega, \Omega'}$  permite cuantificar el número de electrones compartidos entre dos cuencas. Los índices de localización y deslocalización están relacionado con  $N$  de la siguiente manera

$$N = \sum_{\Omega} \lambda^{\Omega} + \frac{1}{2} \sum_{\Omega' \neq \Omega} \delta^{\Omega, \Omega'}$$

Tanto  $\lambda^{\Omega}$  y  $\delta^{\Omega, \Omega'}$  han sido utilizados en la construcción de modelos, por ejemplo, en la cuantificación de ordenes de enlace y de conceptos como conjugación y aromaticidad<sup>[30]</sup>.

### 2.3.5 Método de átomos cuánticos interactuantes

El método de átomos cuánticos interactuantes es un esquema de descomposición energética aplicable a cualquier partición exhaustiva del espacio tridimensional en regiones disjuntas ( $\cup_i \Omega_i = \mathbb{R}^3$ )<sup>[31,32]</sup>. La ventaja de elegir las cuencas atómicas ( $\Omega$ ) de QTAIM es que proporcionan un valor único de  $T^{\Omega}$  dentro de una gran clase de densidades de energía cinética<sup>[33]</sup>. También, cualquier unión de esos dominios es considerado como un sistema cuántico propio y el análisis puede realizarse jerárquicamente con átomos, grupos funcionales o moléculas. El fundamento de IQA consiste en descomponer los valores esperados de los operadores de energía cinética o potencial en una

suma de términos evaluados en  $\Omega$ . Considérese como ejemplo la evaluación de  $V_{xc}$ :

$$\begin{aligned} V_{xc} &= -\frac{1}{2} \sum_{\Omega} \int_{\vec{r}_1 \in \Omega} \int_{\vec{r}_2 \in \Omega} \frac{\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{1}{2} \sum_{\Omega, \Omega'} \int_{\vec{r}_1 \in \Omega} \int_{\vec{r}_2 \in \Omega'} \frac{\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \sum_{\Omega} V_{xc}^{\Omega} + \sum_{\Omega, \Omega'} V_{xc}^{\Omega, \Omega'} \end{aligned}$$

Si se consideran las relaciones (2.19) y (2.20) en la evaluación de todos los términos energéticos presentes en el lado derecho de (2.18), es posible agrupar el resultado en contribuciones mono y bicéntricas y con ello expresar la energía electrónica del sistema en la siguiente forma

$$E = \sum_{\Omega} (T^{\Omega} + V_{en}^{\Omega} + V_{ee}^{\Omega} + V_{xc}^{\Omega}) + \sum_{\Omega, \Omega'} (V_{ne}^{\Omega, \Omega'} + V_{en}^{\Omega, \Omega'} + V_{nn}^{\Omega, \Omega'} + V_{ee}^{\Omega, \Omega'} + V_{xc}^{\Omega, \Omega'}) \quad (2.21)$$

Uniendo a las componentes núcleo-núcleo, núcleo-electrón y la parte directa del término electrón-electrón en un sólo valor electrostático

$$\begin{aligned} V_{ele}^{\Omega} &= V_{en}^{\Omega} + V_{ee}^{\Omega} \\ V_{ele}^{\Omega, \Omega'} &= V_{ne}^{\Omega, \Omega'} + V_{en}^{\Omega, \Omega'} + V_{nn}^{\Omega, \Omega'} + V_{ee}^{\Omega, \Omega'} \end{aligned}$$

la ecuación (2.21) se simplifica a

$$E = \sum_{\Omega} (T^{\Omega} + V_{ele}^{\Omega} + V_{xc}^{\Omega}) + \sum_{\Omega, \Omega'} (V_{ele}^{\Omega, \Omega'} + V_{xc}^{\Omega, \Omega'})$$

donde los términos  $V_{ele}^{\Omega, \Omega'}$  y  $V_{xc}^{\Omega, \Omega'}$  se interpretan con la parte iónica y covalente de la interacción entre  $\Omega$  y  $\Omega'$ . Con las siguientes definiciones

$$\begin{aligned} E_{self}^{\Omega} &= T^{\Omega} + V_{ele}^{\Omega} + V_{xc}^{\Omega} \\ E_{int}^{\Omega, \Omega'} &= V_{ele}^{\Omega, \Omega'} + V_{xc}^{\Omega, \Omega'} \end{aligned}$$

es posible reescribir  $E$  como

$$E = \sum_{\Omega} E_{self}^{\Omega} + \sum_{\Omega, \Omega'} E_{int}^{\Omega, \Omega'} \quad (2.22)$$

que corresponde a la ecuación principal del método de IQA. Su aplicación para un método de estructura electrónica particular requiere del conocimiento de las matrices de densidad de primer y segundo orden, así como la información de los orbitales moleculares. El apéndice A muestra el procedimiento para evaluar  $D_{pq}$  y  $d_{pqrs}$  para los métodos MRCI y CASPT2, la estimación de  $V_{xc}^{\Omega}$  y  $V_{xc}^{\Omega, \Omega'}$  con DFT, así como un procedimiento aproximado para llevar a cabo la partición sin el conocimiento explícito de la densidad de pares.

# 3

## Descripción del proyecto

### 3.1 Antecedentes

QTAIM ha sido considerada una teoría de estado basal debido a ciertos problemas en el procedimiento topológico para definir átomos en estados excitados<sup>[34]</sup>. No existe ningún inconveniente conceptual en extender el uso de QTAIM al estudio de estados excitados, sin embargo, la mayoría de los sistemas presentan comportamiento multiconfiguracional, por lo que se requiere de métodos de cálculo especiales para evaluar la energía y la función de onda. Entre las principales aplicaciones de QTAIM en el estudio de procesos fotofísicos se tienen: la dinámica cuántica de  $\rho(r)$ , el enlace químico en metallocenos, complejos donador-aceptor, formación de excímeros y aromaticidad<sup>[3-11]</sup>. Realizar la partición de IQA requiere la obtención de las matrices de densidad de primer y segundo orden, un procedimiento no trivial para funciones de onda correlacionadas que no involucran la diagonalización del Hamiltoniano. En el

caso de las teorías de cúmulos acoplados y Møller-Pleset (CCSD y MP2), las expresiones energéticas se pueden reescribir en términos de matrices efectivas (consistentes con la evaluación de la energía), mismas que pueden obtenerse a partir del vector CI y los coeficientes de acoplamiento<sup>[35–37]</sup>. También es posible evaluar  $D_{pq}$  y  $d_{pqrs}$  con el formalismo lagrangiano de los respectivos métodos<sup>[38]</sup>.

La aplicación de IQA en el estudio de sistemas en estados electrónicos excitados es escasa. Esto se debe en parte a la imposibilidad de obtener las matrices de densidad de segundo orden con métodos que incluyen correlación electrónica, o de poder llevar a cabo la partición con el formalismo de DFT. Aunque  $D_{pq}$  y la información orbital son accesibles al usuario en la mayoría de los programas computacionales, este no es el caso de  $d_{pqrs}$ . Al momento de comenzar el proyecto de doctorado sólo existían dos estudios en la literatura que involucraban el uso de IQA en el análisis de procesos fotofísicos<sup>[12,13]</sup>. El primero se enfoca en el enlace químico en los estados  $X^1\Sigma_g^+$  y  $b^3\Sigma_u^+$  de la molécula de hidrógeno, mientras que en el segundo en la descripción de la estructura electrónica del estado  $1^1n\pi^*$  de la molécula de formaldehído.

## 3.2 Planteamiento del problema

Dada la relevancia del método de descomposición de IQA en la racionalización de procesos químicos, y al escaso número de trabajos en estados electrónicos excitados, se propone realizar un estudio donde se extienda la aplicabilidad del método de IQA a los métodos multiconfiguracionales.

El proyecto consta de dos partes principales. En la primera de ellas se estudian las regularidades energéticas de hidrocarburos conjugados y conceptos químicos cuantificados a partir de esquemas de reacción. Los sistemas se eligieron para abarcar diversos fenómenos químicos y su finalidad fue proporcionar información relevante que sirva de referencia para comprender las tendencias observadas en las moléculas en estados excitados. Por ejemplo, en la discusión del concepto de aromaticidad. Ya que la mayoría de las moléculas consideradas no presentan carácter multiconfiguracional, se optó por realizar los cálculos con los niveles de teoría Hartree-Fock y DFT, mismos que muestran un menor escalamiento en el tiempo de computo con respecto al tamaño

del sistema en referencia a los métodos correlacionados *ab initio*. El análisis realizado permite cuantificar y discutir conceptos como aromaticidad, tensión de anillo y cooperatividad con descriptores que pueden relacionarse a la naturaleza de los términos energéticos, o a tipos de átomos o interacciones particulares.

En la segunda parte, se estudiaron sistemas en estados electrónicos excitados con el objetivo de describir algunos procesos fotofísicos arquetipo. Las moléculas elegidas corresponden a prototipos que incluyen las características esenciales para abordar la discusión. En este caso, la descripción multiconfiguracional es necesaria, lo que requiere la obtención de  $D_{pq}$  y  $d_{pqrs}$  a partir de la información de la función de onda para llevar a cabo la partición de IQA. La molécula del  $H_2$  es usada como modelo para la descripción de la ruptura y formación de enlaces, el  $He_2$  permite estudiar las interacciones intermoleculares relevantes en la formación de excímeros, el LiF para analizar la transferencia de carga en torno a un cruce evitado y las intersecciones cónicas del  $C_2H_4$  permiten estudiar la redistribución energética en la vecindad de puntos de (cua-si)degeneración. Con la información obtenida es posible realizar una interpretación nueva de los procesos fotofísicos elementales desde el punto de vista de la densidad electrónica. Se muestra como preguntas generales sobre un sistema, *e.g.* ¿Cuál es la naturaleza del enlace químico en cada uno de los estados electrónicos del  $H_2$ ? o ¿Cuál es la principal fuente de estabilidad de los excímeros?, pueden expresarse en el lenguaje de IQA.

Adicionalmente, se describe la trayectoria de desactivación del primer estado excitado brillante del uracilo y el 5-fluorouracilo, con la finalidad de analizar los factores electrónicos/estructurales que afectan el mecanismo de desactivación. En este caso IQA proporciona información sobre los fragmentos de las moléculas que favorecen la (des)estabilización, es decir, que tipo de interacciones se debilitan o refuerzan, de manera que sea posible explicar el perfil observado en el uracilo y el efecto directo del sustituyente, lo que permite discutir cualitativamente la fotoestabilidad de las moléculas.

## 3.3 Hipótesis

Los descriptores de la densidad de carga basados en la teoría cuántica de átomos en moléculas en conjunto con el esquema de descomposición energética del método de átomos cuánticos interactuantes permitirán obtener información relevante sobre la naturaleza de los procesos fotofísicos.

## 3.4 Objetivos

El objetivo principal es:

- Evaluar la evolución de la estructura electrónica de procesos fotofísicos mediante la teoría de QTAIM y el método de IQA.

mientras que en los objetivos específicos:

- Investigar si los métodos propuestos proveen de un marco teórico adecuado para la descripción de conceptos químicos en una base energética.
- Calcular matrices de densidad de primer y segundo orden a partir de la función de onda de métodos multiconfiguracionales (CASSCF, MRCI, CASPT2).
- Analizar los cambios en la distribución de carga que se dan en la ruptura y/o formación de enlace, así como en la formación de complejos intermoleculares en estados excitados.
- Describir las condiciones que deben de satisfacer las densidades electrónica y de pares de estados (cuasi)degenerados.
- Determinar por qué la trayectoria intrínseca de reacción que conecta a los estados  $^1\pi\pi^*$  y  $S_0$  del uracilo procede sin la presencia de una barrera.

# 4

## Regularidades energéticas de hidrocarburos conjugados

Se ha demostrado que el análisis topológico de la densidad carga permite describir detalladamente la estructura electrónica de moléculas y sólidos. En el caso de hidrocarburos policíclicos,  $\rho(\vec{r})$  proporciona información microscópica cuantitativa a través de las propiedades en los puntos críticos de enlace y la deslocalización electrónica entre los átomos topológicos. Como consecuencia, QTAIM ha sido relevante en el estudio de sistemas aromáticos en estados basal y excitados<sup>[3,9,30,39]</sup>. El enfoque de átomos cuánticos interactuantes provee un esquema de descomposición que puede aplicarse en cualquier geometría molecular. En particular, Bradi y Foroutan-Nejad<sup>[40]</sup> enfatizaron el vínculo teórico entre la longitud de enlace, la deslocalización electrónica y la energía de interacción de intercambio entre los átomos de hidrocarburos policíclicos. Ellos sugieren que la estabilización aromática está determinada por  $V_x^{\Omega,\Omega'}$  y proponen índices de aromaticidad similares al índice FLU de Matito et al.<sup>[41]</sup> pero utilizando el enfoque de IQA. Como un complemento al análisis topológico usual de la densidad electrónica, en esta sección se presenta un estudio que involucra un gran número de

sistemas aromáticos, antiaromáticos y no aromáticos, con la finalidad de encontrar regularidades energéticas en cada grupo y su relación con la deslocalización electrónica.

## 4.1 Detalles computacionales

En este trabajo se analizaron las geometrías de equilibrio de las siguientes moléculas: 37 aromáticas (bencenos sustituidos, ciclofanos, aniones y cationes orgánicos, sistemas tipo Clar), 13 antiaromáticas (ciclobutadieno, pentaleno, s-indaceno, fulvenos sustituidos) y 39 no aromáticas (hidrocarburos alifáticos saturados y polienos). A menos que se indique lo contrario, la naturaleza de los puntos estacionarios se verificó mediante la evaluación de frecuencias vibracionales. Los cálculos de estructura electrónica se realizaron con los métodos Hartree-Fock (HF), DFT/M06-2X y el conjunto base aug-cc-pVTZ<sup>[42,43]</sup>. Este nivel de cálculo es adecuado para obtener geometrías de equilibrio y densidades de los sistemas orgánicos estudiados. En general, los resultados obtenidos con HF concuerdan satisfactoriamente con los de M06-2X. La trayectoria de reacción para la conversión de benceno a benceno de Dewar se evaluó al nivel CASSCF (6e,6o). Los cálculos HF y DFT se realizaron con el programa Gaussian09<sup>[44]</sup>, mientras que la parte CASSCF se llevó a cabo con Molpro<sup>[45]</sup>. El análisis de IQA se llevó a cabo con Aimall<sup>[46]</sup> y Promolden<sup>[31]</sup>. En promedio, la diferencia entre la energía total de los cálculos moleculares y la obtenida por la partición de IQA es del orden de 1 kcal/mol (error numérico debido a las integraciones). Mayores desviaciones ocurren en algunas componentes de IQA en casos particulares, pero ello no afecta las tendencias analizadas, ya que los cambios energéticos en los procesos de interés son al menos un orden de magnitud mayores.

## 4.2 Relación entre $\delta^{\Omega,\Omega'}$ y $V_{xc}^{\Omega,\Omega'}$

La estabilidad de muchas moléculas conjugadas se asocia al concepto de deslocalización electrónica<sup>[39,47-49]</sup>. Sin embargo, la relación directa de esta cantidad y las contribuciones de energía raramente se discute. En el marco de QTAIM, la conexión del índice de deslocalización con las contribuciones de IQA se ha analizado con ante-

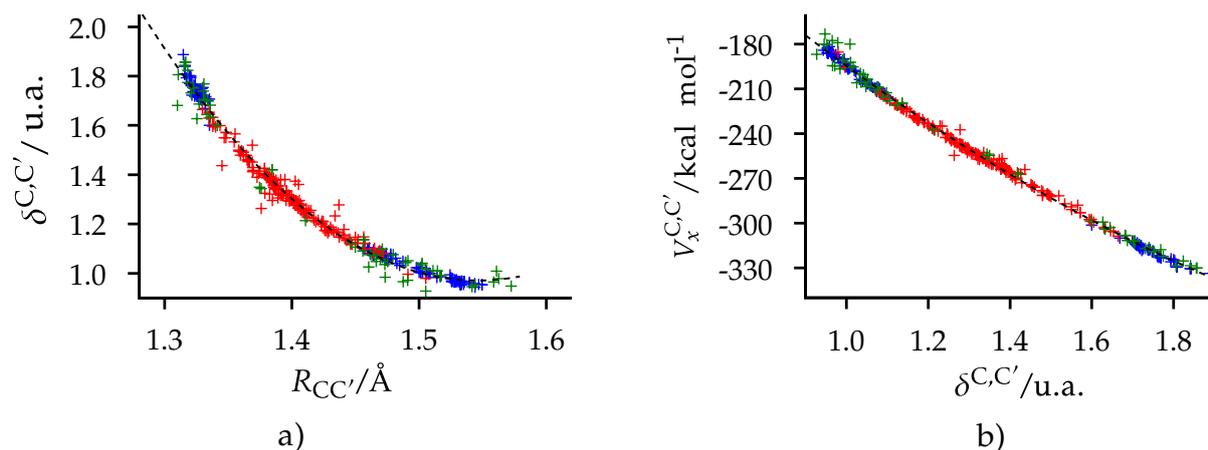


Figura 4.1: a) Índices de deslocalización C-C en función de la distancia interatómica y b)  $V_x^{C,C'}$  para el conjunto completo de sistemas estudiados. Coeficientes de correlación cuadráticos de 0.99 son obtenidos en ambos casos. Los puntos azules, rojos y verdes corresponden respectivamente a las moléculas no aromáticas, aromáticas y antiaromáticas.

rioridad a partir de la definición de la energía de intercambio-correlación<sup>[40,50]</sup>. Una expansión multipolar del operador  $r_{12}^{-1}$  en la expresión de  $V_x^{\Omega,\Omega'}$  tiene un término principal de la forma  $V_x^{\Omega,\Omega'} = -0.5\delta^{\Omega,\Omega'}/R_{CC}$ . Sin embargo, esta aproximación a menudo no recupera una fracción significativa de  $V_x^{\Omega,\Omega'}$ . Por ejemplo, sólo el 57.05% y 71.44% del total de  $V_x^{\Omega,\Omega'}$  es obtenida en las geometrías de equilibrio del etano y etileno. La figura 4.1a revela la relación que existe entre  $R_{C,C'}$  y  $\delta^{\Omega,\Omega'}$  en todo el conjunto completo de sistemas estudiados, mientras que 4.1b muestra que entre mayor es el número de electrones compartidos entre los átomos de carbono más estabilizante es la contribución de intercambio a  $E_{int}^{C,C'}$ . Esto sugiere, al menos empíricamente, que la relación entre el índice de deslocalización y la energía interatómica de intercambio-correlación puede emplearse en el análisis.

### 4.3 Sistemas modelo

Es ilustrativo analizar el efecto de las distorsiones dentro y fuera del plano en las componentes de energía del  $C_6H_6$ , ya que los cambios en estas cantidades proveen información de como una modificación estructural afecta a la estabilidad del sistema. La trayectoria de mínima energía que conecta la geometría de equilibrio del  $C_6H_6$  con el 1,3,5-ciclohexatrieno se presenta en la figura 4.2a. Esta molécula plana distorsionada,

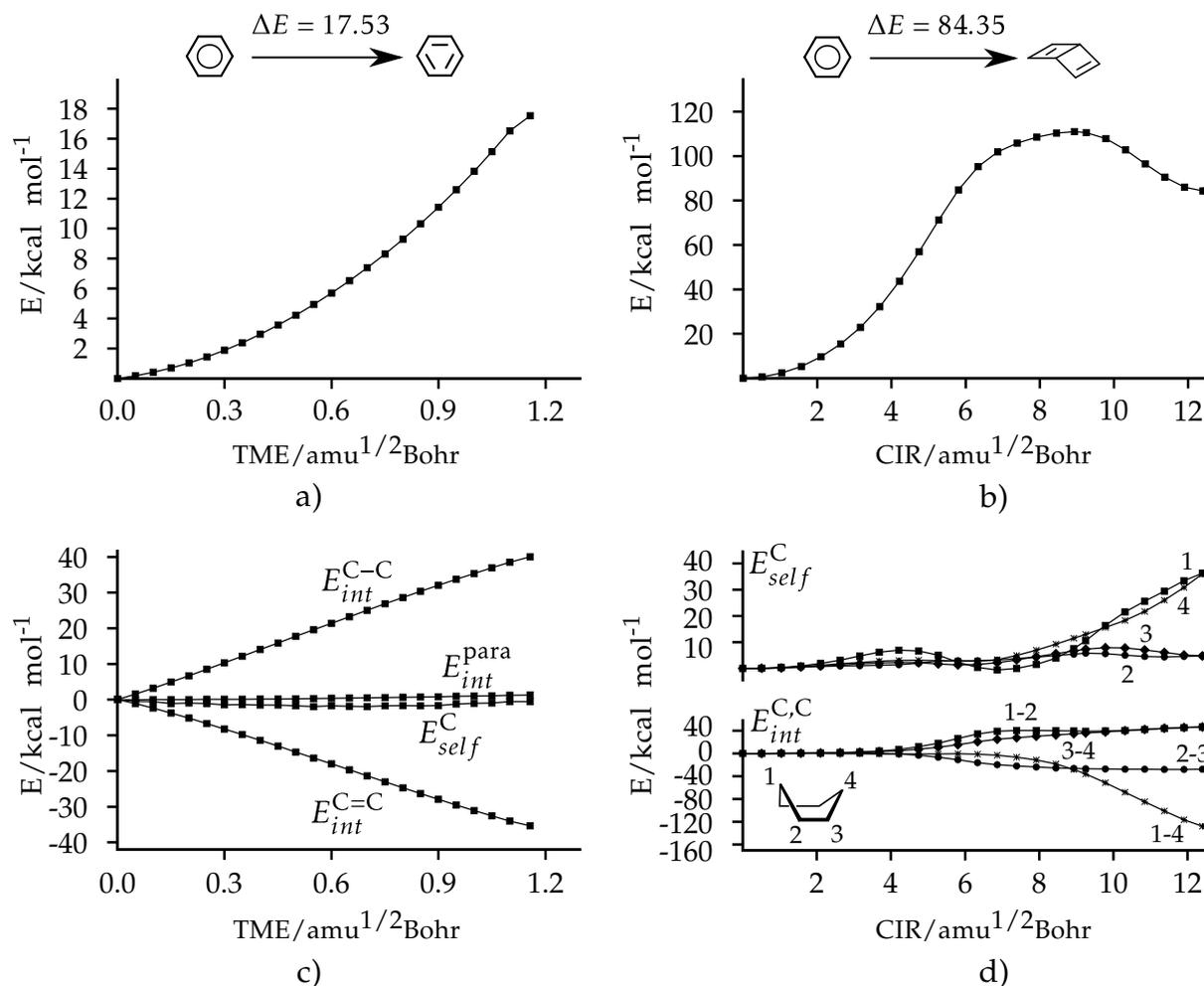


Figura 4.2: Trayectorias de mínima energía que conectan al  $C_6H_6$  con: a) la estructura hipotética 1,3,5-ciclohexatrieno y b) benceno de Dewar. Auto-energías de los carbonos y términos de interacción C,C para las TME c) benceno  $\rightarrow$  1,3,5-ciclohexatrieno y d) benceno  $\rightarrow$  benceno de Dewar. Los datos están referidos a la geometría de equilibrio del  $C_6H_6$ .

donde las distancias C-C y C=C se fijaron a los valores correspondientes al etano y etileno, se toma como un modelo de la estructura hipotética de Kekulé. La figura 4.2c muestra el efecto de la alternación de enlace en las componentes energéticas del  $C_6H_6$  a lo largo de la TME. Mientras las distorsiones en el plano tienen un efecto menor en las auto-energías, los términos de interacción son afectados y diferenciados de acuerdo a su tendencia hacia los enlaces simple C-C o doble C=C, siendo los cambios en  $E_{int}^{C-C}$  desestabilizantes y aquellos en  $E_{int}^{C=C}$  estabilizantes, con el primero dominando en magnitud. Existe una pequeña desestabilización por el incremento en  $E_{int}^{C,C'}$  entre carbonos en posición para, con cambios pequeños en los carbonos meta. Todas esas variaciones contribuyen con 85% de las 17.5 kcal/mol involucradas en el proceso global.

El segundo ejemplo corresponde a la distorsión angular fuera del plano para generar el benceno de Dewar, un intermediario estable mostrado en la figura 4.2b. Debido a la naturaleza multiconfiguracional documentada del proceso<sup>[51]</sup>, la coordenada intrínseca de reacción (CIR) se evaluó al nivel CASSCF (6e, 6o) sin restricciones de simetría. Al presente nivel de cálculo, la CIR involucra una barrera de 110.97 kcal/mol con referencia al  $C_6H_6$ , con un estado de transición a  $8.93 \text{ amu}^{1/2}\text{Bohr}$ . El análisis de IQA muestra que como consecuencia de la distorsión fuera del plano  $E^C$  se incrementan, con cambios grandes de hasta 36 kcal/mol. Comparado a la estructura plana, el enlace C2-C3 es más corto en el benceno de Dewar, por lo que  $E_{int}^{C2,C3}$  decrece debido a la ganancia de carácter de doble enlace. Puede ser observado que  $E_{int}^{C1,C4}$  realiza la mayor estabilización acompañado de la aparición de la trayectoria de enlace durante el proceso. El efecto opuesto es observado en las interacciones C1-C2 y C3-C4 en línea con su evolución hacia enlaces simples. El incremento en las auto-energías,  $E_{int}^{C1,C2}$  y  $E_{int}^{C3,C4}$  explica el origen de la barrera en la curva de energía potencial. En la parte final de la CIR, esos cambios son parcialmente compensados por la estabilización de C2-C3 que evoluciona hacia un enlace doble y la aparición del enlace simple C1-C4, lo que proporciona la estructura final doblada. Todos estos cambios contribuyen 96% de las 84.35 kcal/mol involucradas en el proceso de isomerización benceno  $\rightarrow$  benceno de Dewar.

## 4.4 Análisis de IQA de moléculas orgánicas

En esta sección se analizan las regularidades que presentan las componentes energéticas de IQA de las moléculas orgánicas. Algunas de ellas se muestran en la figura 4.3a organizadas por el grado de alternación de enlace, que se refiere al número de máximo de enlaces (formales) simples y dobles adyacentes que se encuentran alternados. Entre menor es la alternación de enlace, más cercanos son los valores de  $\delta^{C,C'}$  (y las distancias carbono-carbono) a los del  $C_2H_6$  o  $C_2H_4$ . Mientras que las auto-energías de los carbonos no muestran una tendencia definida (fig. 4.3b), una situación diferente ocurre en  $E_{int}^{C,C'}$ . Los valores de  $E_{int}^{C,C'}$  mostrados en la figura 4.3c se encuentran entre los del etano y etileno (denotados por líneas punteadas horizontales). En general, las

#### 4.4. Análisis de IQA de moléculas orgánicas

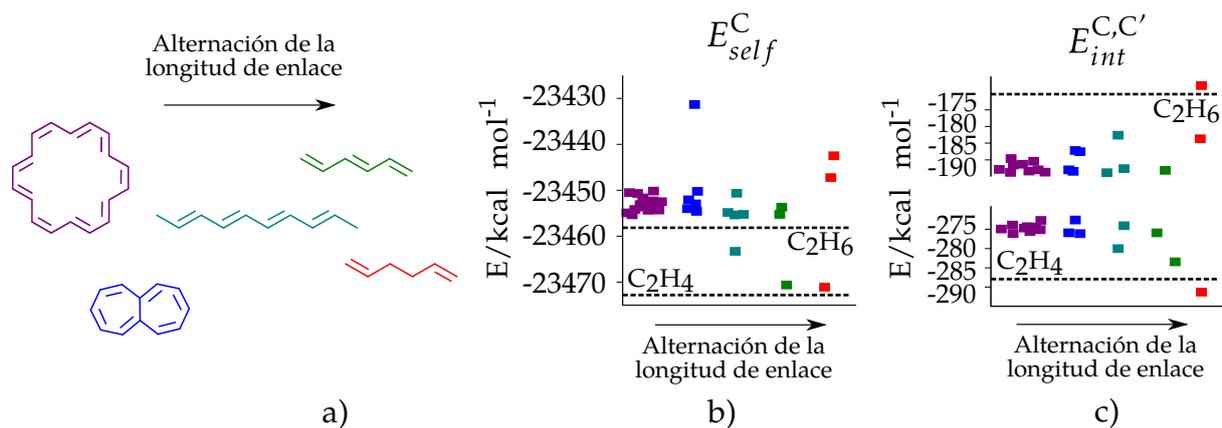


Figura 4.3: a) Algunas de las moléculas no aromáticas estudiadas, b) auto-energías de sus carbonos y c) energías de interacción entre carbonos enlazados. Los datos del  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$  se denotan por líneas horizontales punteadas.

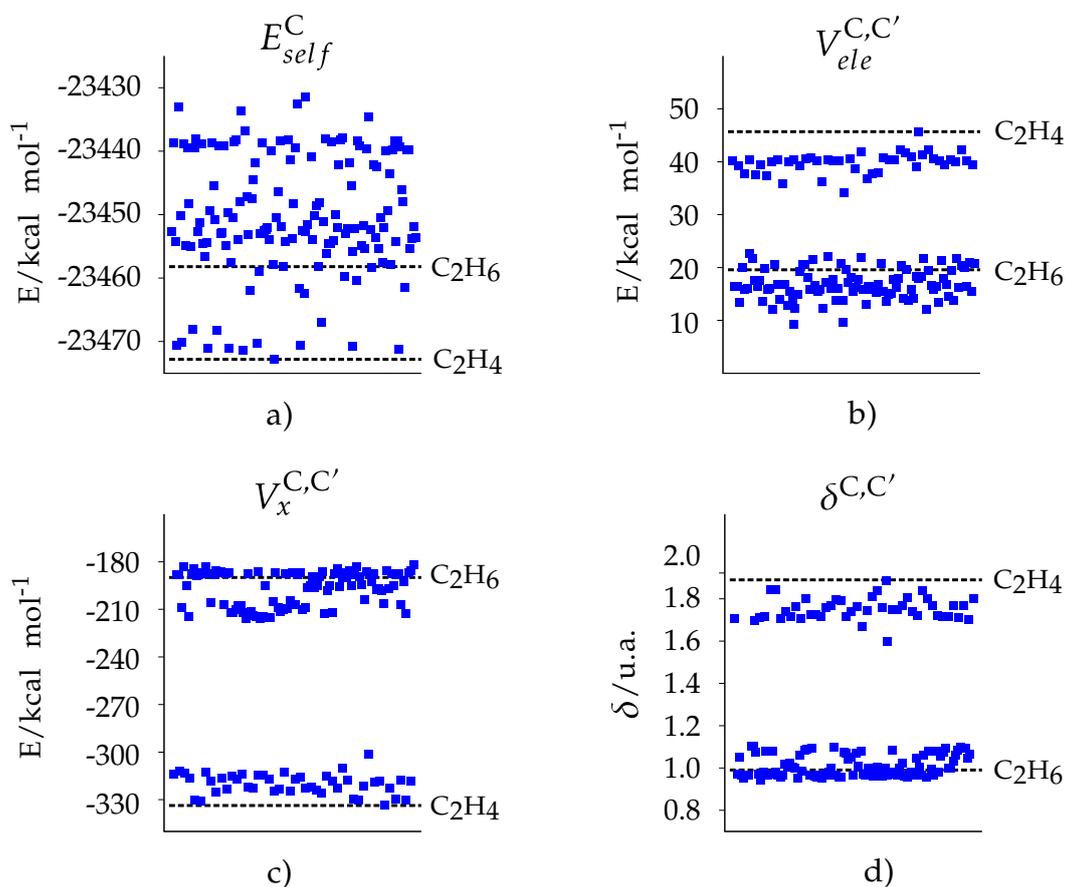


Figura 4.4: Contribuciones de IQA de las moléculas no aromáticas. a) auto-energías de los carbonos. Componentes b) electrostática y c) de intercambio a  $E_{int}^{C,C'}$ . d) Índice de deslocalización entre átomos de carbono enlazados.

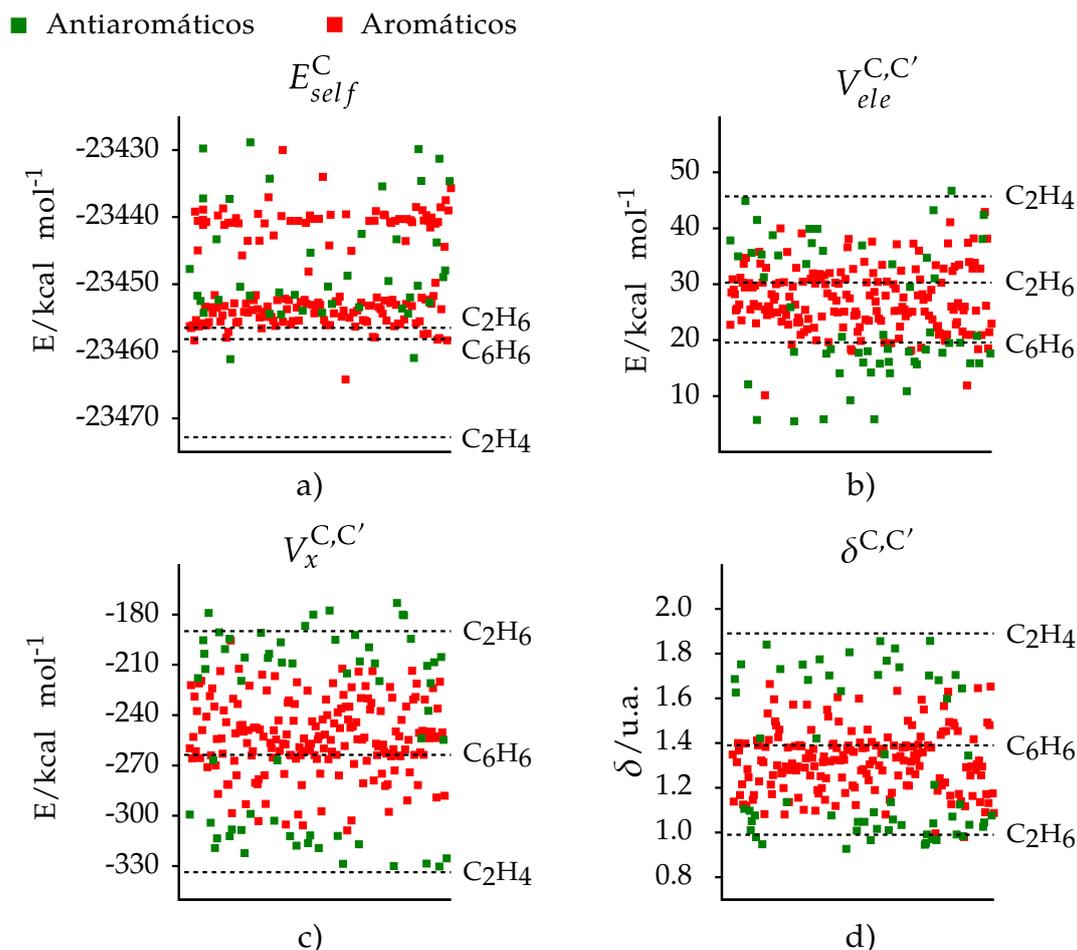


Figura 4.5: Contribuciones de IQA de las moléculas aromáticas y antiaromáticas. a) autoenergías de los carbonos. Componentes b) electrostática y c) de intercambio a  $E_{int}^{C,C'}$ . d) Índice de deslocalización entre átomos de carbono enlazados.

energías de interacción y las deslocalizaciones aparecen cerca de los valores de referencia cuando los enlaces están localizados. Esas mismas observaciones se mantienen en casi todo el grupo estudiado, ya que los valores de  $V_{ele}^{C,C'}$ ,  $V_x^{C,C'}$  y  $\delta^{C,C'}$  se agrupan cerca de los datos del  $C_2H_6$  y  $C_2H_4$  (fig. 4.4).

En los grupos aromático y antiaromático,  $E^C$  y sus componentes muestran una gran dispersión y ninguna distinción clara puede ser observada (fig. 4.5). Por otra parte, en las moléculas aromáticas las interacciones C-C y sus componentes se distribuyen en torno a los valores del  $C_6H_6$ , mientras que en los sistemas antiaromáticos forman dos grupos separados alrededor del etano y etileno. Los índices de deslocalización C-C siguen las mismas tendencias mostradas por  $E_{int}^{C,C'}$ . De los resultados discutidos hasta ahora, puede concluirse que las contribuciones de pares a la energía de interacción

#### 4.4. Análisis de IQA de moléculas orgánicas

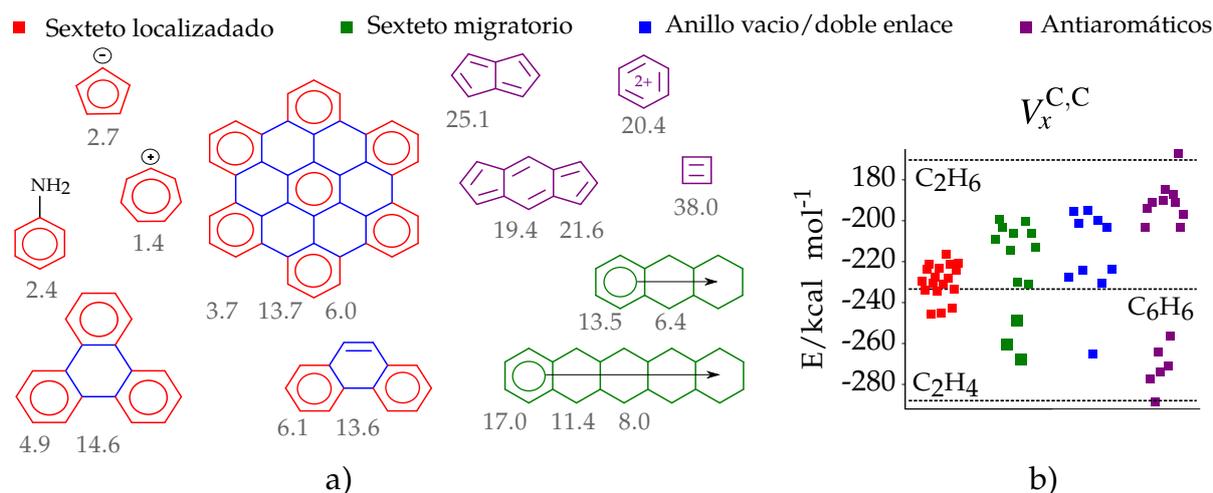


Figura 4.6: a) Algunas de las moléculas aromáticas y antiaromáticas estudiadas y b) sus energías de interacción C-C. Los números debajo de los anillos corresponden al descriptor  $D_x^{int}$  (ec. 4.1).

y la deslocalización electrónica permiten diferenciar el grupo aromáticas del resto, pero no así entre los grupos no aromático y antiaromático. La figura 4.6 provee ejemplos específicos de como el entorno químico afecta a las componentes energéticas de la molécula. El código de colores usado se basa en la clasificación de Clar<sup>[52]</sup>: sextetos localizados o migratorios, anillos vacíos, enlaces simples y dobles localizados. De acuerdo a la figura 4.6b, las energías de interacción C-C en los anillos con sextetos localizados, incluyendo a los cationes ciclopentadienilo y tropilio, son cercanos al valor de  $E_{int}^{C,C'}$  en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, lo que muestra que la carga molecular no tiene ningún efecto en la descripción de los términos de interacción. En el resto de los sistemas, los datos se aproximan a los del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> cuando se va desde los sextetos migratorios a los anillos vacíos y los sistemas antiaromáticos. En éste último caso puede observarse cierta semejanza con el grupo no aromático discutido en la sección previa.

Se realizaron varias propuestas de índices de aromaticidad en términos de las componentes de IQA. Por ejemplo, se propuso un índice de semejanza de acuerdo a lo descrito en la referencia [ 9]:

$$D_x^{int} = \frac{1}{N} \left[ \sum_i^k ({}^i V_x^{C,C'} - V_x^{ref})^2 \right]^{1/2} \quad (4.1)$$

donde  $k$  es el número de átomos de C en el anillo,  ${}^i V_x^{C,C'}$  la energía de interacción

de intercambio del  $i$ -ésimo enlace C-C y  $V_x^{ref}$  es un valor de referencia, benceno en este estudio. Este índice cuantifica la semejanza de los términos de interacción de intercambio de un anillo dado con el benceno: entre más cercano a cero sea el valor, se interpreta que el anillo es más aromático. El desempeño de  $D_x^{int}$  se comparó con el de otros descriptores estructurales, magnéticos y electrónicos de aromaticidad, entre los que se encuentra HOMA<sup>[53]</sup>, NICS<sup>[54]</sup> y FLU basado en  $\delta^{C,C'}$ <sup>[41]</sup> y  $V_x^{C,C'}$ <sup>[40]</sup>.

En el caso de  $D_x^{int}$ , valores cercanos a cero son obtenidos en los anillos aromáticos. Por ejemplo, los datos de  $D_x^{int}$  mostrados en 4.6a señalan que los anillos externos del trifenileno (o fenantreno) son más aromáticos que los centrales, y también, que la aromaticidad en los  $n$ -acenos se incrementa desde los anillos externos a los internos, tendencias que han sido descritas previamente en términos del índice  $FLU_\delta$ <sup>[41]</sup>. De manera similar al caso de HOMA y  $FLU_\delta$ ,  $D_x^{int}$  no permite separar los grupos no aromático y antiaromático y tiene un desempeño similar al de otros descriptores geométricos y electrónicos. Solo NICS puede proporcionar aproximadamente una distinción de los tres grupos. Sin embargo, esto no debe tomarse como un resultado general ya que existen casos donde NICS clasifica incorrectamente sistemas aromáticos o antiaromáticos<sup>[55]</sup>.

## 4.5 Enlace H···H

En las secciones previas no se analizaron las componentes energéticas de los átomos de hidrógeno, ya que en la mayoría de los casos muestran poca variación. La excepción son las interacciones del tipo H···H, que aparecen en la región bahía de algunos sistemas aromáticos policíclicos. Este tipo de interacción se ha estudiado extensivamente en la literatura. En particular, la presencia del contacto H···H en el bifenilo han llamado la atención, ya que aparece en su estado de transición planar<sup>[56-59]</sup>. Al presente nivel de cálculo, un ángulo de torsión de 44.08° y una barrera de 2.91 kcal/mol fueron obtenidas, en concordancia con un reporte previo<sup>[60]</sup> que incluye Hartree-Fock y otros niveles de cálculo. Por otra parte, el ángulo de torsión experimental<sup>[61]</sup> es de 44.4°, por lo que la metodología empleada permite realizar una descripción aceptable del proceso. La coordenada intrínseca de reacción obtenida al nivel HF se muestra en la

figura 4.7. La rotación desde la geometría de equilibrio hacia el estado de transición se ha analizado con anterioridad con el enfoque de IQA<sup>[62,63]</sup>, por ello, sólo se discuten las principales características de proceso como un preámbulo para abordar a los otros sistemas.

La figura 4.8 resume los principales cambios en las componentes atómicas y de interacción a lo largo de la CIR. Al ir del conformero de equilibrio al estado de transición (ET), las auto-energías de los átomos de H se incrementan y las contribuciones  $E_{int}^{H,H}$  ( $V_x^{H,H}$ ) se vuelven más estabilizantes con la aparición de la trayectoria de enlace H-H. Los términos de interacción no enlazados y C-H de los hidrógenos orto  $H_1$  y  $H_2$  se vuelven más negativos en el ET planar. Estos cambios resultan en una pequeña estabilización de 0.32 kcal/mol al ir del mínimo al ET. En el caso de los átomos de C, la suma de las cantidades  $E^C$  se vuelve ligeramente negativa ( $\approx -0.20$  kcal/mol), mientras que el incremento en  $E_{int}^{C,C'}$  desestabiliza la molécula ( $\approx 2.85$  kcal/mol). De acuerdo a Pendás *et al.*<sup>[62]</sup>, contribuciones estabilizantes grandes de  $V_x^{H,H'}$  señalan canales de intercambio preferenciales, manifestados por la aparición de las trayectorias de enlace H-H, aunque el incremento en las auto-energías lleva a una desestabilización general. En resumen, la barrera de energía involucrada en la torsión es consecuencia de la disminución de las interacciones favorables C-C. En términos de las energías de intercambio, la aromaticidad tomada en cuenta por  $D_x^{int}$  no cambia significativamente durante la rotación ( $D_x^{int}$  va de 1.37 a 1.56 en ET).

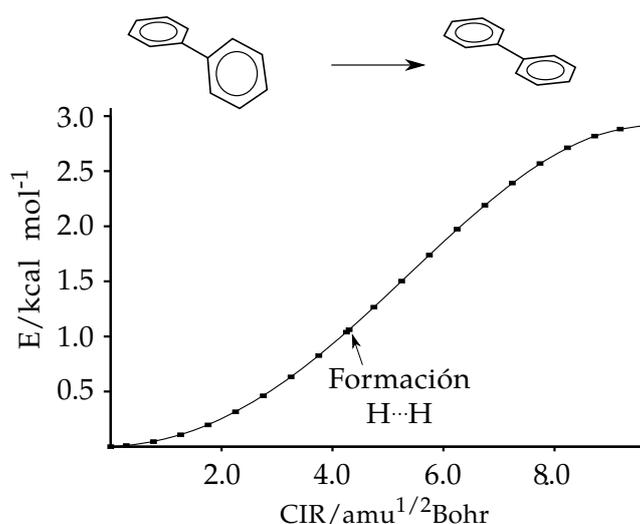


Figura 4.7: Coordenada intrínseca de reacción para la rotación interna del bifenilo.

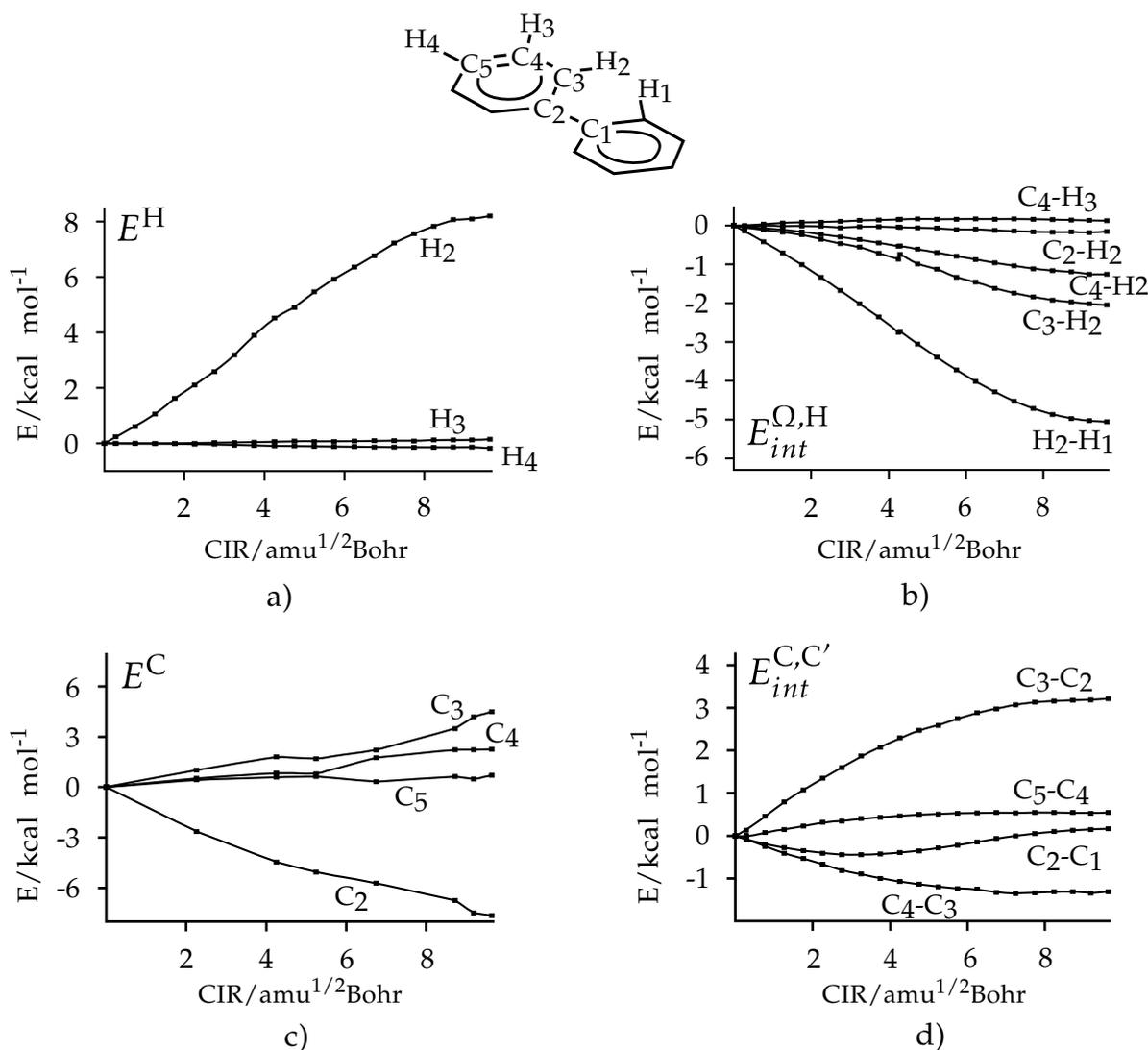


Figura 4.8: Componentes de IQA a lo largo de la CIR que involucra la torsión angular del bifenilo. a) Auto-energías de H, b) energías de interacción C-H y H-H, c) auto-energías de C, d) energías de interacción C-C. Los valores reflejan la suma de todos los átomos o enlaces equivalentes y están referidos a la geometría de equilibrio.

El enlace hidrógeno-hidrógeno fue también observado en las gráficas moleculares de algunos hidrocarburos policíclicos. La figura 4.9 muestra  $E_{self}^H$  y  $E_{int}^{H,H'}$  en las moléculas donde se encontró una trayectoria de enlace  $H \cdots H$ . Los datos de  $E^H$  y  $E_{int}^{H,H'}$  se agrupan en dos conjuntos, de acuerdo a si los átomos de hidrógeno comparten ( $H_b$ ) o no ( $H_{nb}$ ) una superficie interatómica. En general, los valores de  $E^H$  son menos negativos en  $H_b$ , aunque esto se compensa por una mayor  $E_{int}^{H,H'}$  que tiene su origen en el término  $V_x^{H,H'}$ . El hecho de que  $E^{H_b} > E^{H_{nb}}$  se debe a la disminución del volumen atómico, lo que hace que el término de energía cinética se incremente, mientras que

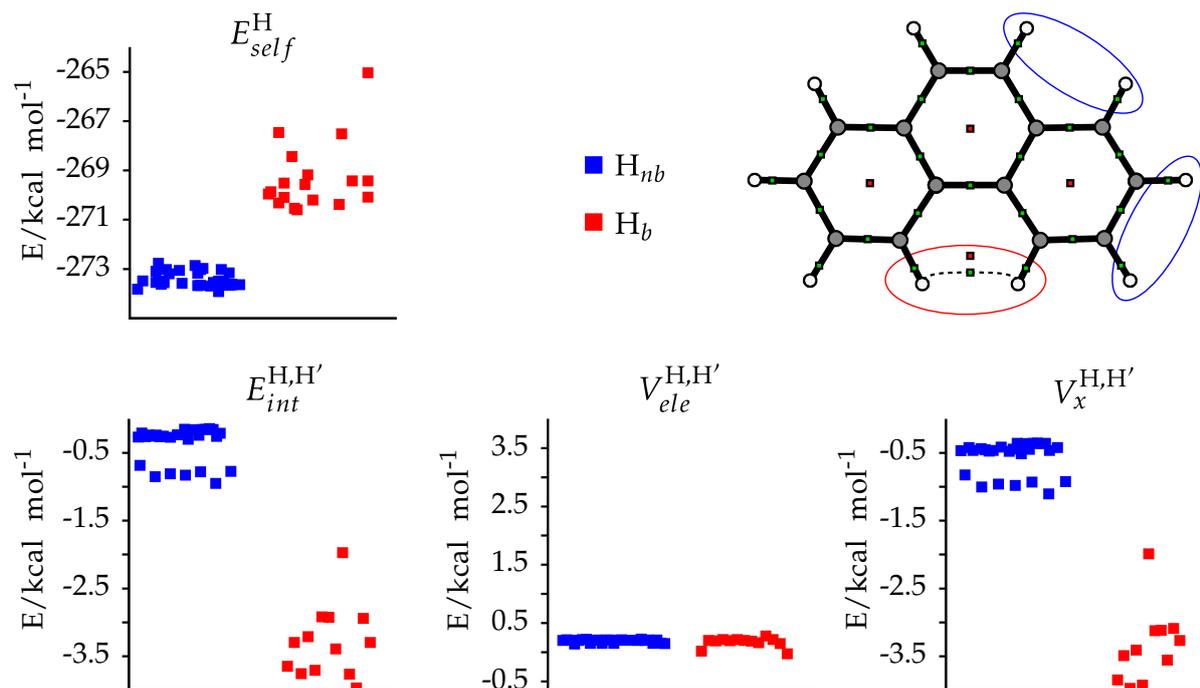


Figura 4.9: a) Auto-energías de los hidrógenos y b) energías de interacción H,H en los sistemas que presentan contactos H···H (ejemplificado en el caso del fenantreno).

las energías  $E_{int}^{H,H'}$  son más negativas debido a la componente  $V_x^{H,H'}$  [56]. En resumen, si se consideran las contribuciones no enlazadas con otros átomos,  $H_b$  realiza contribuciones menos negativas a la energía que  $H_{nb}$ . Por ello, como en el caso del bifenilo, el enlace H···H observado en algunas de las moléculas aromáticas estudiadas refleja interacciones estabilizantes dominadas por la contribución de intercambio.

# 5

## Análisis de esquemas de reacción

Esquemas de reacción químicos, como la jerarquía de reacciones homodesmóticas, son a menudo diseñados para cálculos termoquímicos precisos<sup>[64,65]</sup>. Estos consideran el balance de los entornos formales de hibridación y enlace entre reactivos y productos. En ocasiones se utilizan para explorar conceptos químicos tales como hiperconjugación, resonancia o tensión al relacionar las características estructurales y/o electrónicas no balanceadas con el cambio energético de la reacción ( $\Delta E_{\text{reac}}$ )<sup>[66-69]</sup>. En términos de interpretación, la principal desventaja de esta metodología es que sólo proporciona un valor energético global<sup>[70]</sup>, lo que hace necesario recurrir a modelos del enlace químico para asignar un significado a  $\Delta E_{\text{reac}}$ <sup>[71]</sup>. Por ejemplo, no es clara la extensión en la que el comportamiento de doble joroba observado en las energías de hidratación de los cationes metálicos de transición de la primera fila es una consecuencia de la división de los orbitales *d* predicha por la teoría de campo cristalino o de las interacciones metal-ligando. También, en la mayoría de los casos los cambios energéticos de las moléculas de agua no se toman en consideración<sup>[72]</sup>.

El presente estudio muestra el uso de la partición de IQA como una herramienta interpretativa para realizar la descripción energética de esquemas de reacción, de manera que los fenómenos químicos subyacentes pueden ser trazados a los cambios en estructura electrónica de los átomos y grupos funcionales involucrados. Entre las situaciones de enlace analizadas se tiene a la tensión de anillo en  $n$ -cicloalcanos, la energía de resonancia de los 4, 6 y 8 anulenos, la aromaticidad de  $n$ -acenos,  $n$ -fenacenos y  $n$ -helicenos, el enlace de hidrógeno en cúmulos cíclicos de fluoruro de hidrógeno y las interacciones metal-ligando en los cationes metálicos hidratados del bloque- $d$ .

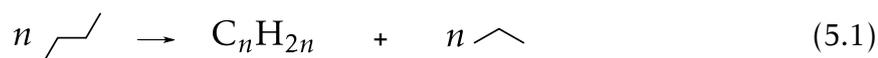
## 5.1 Detalles computacionales

La mayoría de los cálculos de estructura electrónica se realizaron con el funcional M06-2X con el programa Gaussian09<sup>[42,44]</sup>. La excepción fueron los cationes metálicos hidratados del bloque  $d$ , donde se empleó el funcional B3LYP<sup>[73,74]</sup>, ya que estudios previos han mostrado que funcionales híbridos que incluyen un gran porcentaje (>%40) de intercambio Hartree-Fock exhiben mal desempeño en la predicción de entalpías de formación<sup>[75]</sup>. Para evitar errores relacionados a las integraciones numéricas se utilizó una malla de integración considerable (175,974 puntos para H, 250,974 en el resto de los átomos)<sup>[76]</sup>. El conjunto base cc-pVQZ<sup>[43]</sup> se usó en el estudio de los anulenos, los  $n$ -cicloalcanos y las moléculas aromáticas, aug-cc-pVQZ en los cúmulos de fluoruro de hidrógeno y def2-QZVPPD<sup>[77]</sup> en los cationes hidratados del bloque  $d$ . En los complejos metálicos, los cálculos se llevaron a cabo bajo el formalismo de Kohn-Sham no restringido. A menos que se indique lo contrario, las geometrías corresponden a estructuras de equilibrio, que fueron verificadas por el cálculo de sus frecuencias vibracionales. El análisis de IQA fue realizado con el programa Aimall<sup>[46]</sup>. Aunque existen mejores alternativas a B3LYP para el estudio termoquímico de los complejos metálicos, la partición energética de IQA puede llevarse a cabo con un número restringido de funcionales (M06-2X, B3LYP, LSDA) con Aimall. Para evitar los errores numéricos en la evaluación de las componentes energéticas globales, la partición de IQA se evaluó de acuerdo al procedimiento presentado en el apéndice A.6.

En las secciones siguientes, las contribuciones de IQA son etiquetadas por un subíndice  $b$  para átomos enlazados y por  $nb$  para los no enlazados por una trayectoria de enlace definida en QTAIM. Si  $\Omega$  y  $\Omega'$  representan dos tipos de átomos,  $E_b^{\Omega,\Omega'}$  y  $E_{nb}^{\Omega,\Omega'}$  corresponden a las sumas totales de las energías de interacción. En lo siguiente, los términos “estabilización o desestabilización” atómica, así como “reforzamiento o debilitamiento” de las interacciones de pares son siempre referidos a los sistemas de referencia propuestos para cada esquema de reacción.

## 5.2 Tensión de anillo

El concepto de tensión de anillo (TA) se utiliza para explicar la reactividad y termoquímica de compuestos cíclicos. En términos estructurales, un sistema con TA tiene parámetros geométricos que se desvían de un supuesto valor ideal, tal que la compresión/elongación de enlaces, distorsiones angulares, torsión angular e interacciones no enlazantes dan lugar a las formas de tensión de enlace, angular (Baeyer), torsional (Pitzer) o transanular (Prelog)<sup>[78,79]</sup>. Una forma de cuantificar TA involucra evaluar la diferencia entre los calores de formación de una molécula cíclica y una contraparte elegida libre de tensión<sup>[69,80,81]</sup>. En este trabajo, el cambio energético ( $\Delta E_{TA}$ ) de la siguiente familia de reacciones se usa para describir tensión de anillo en  $n$ -cicloalcanos ( $C_nH_{2n}$ )<sup>[69]</sup>:



donde  $n$  va de 3 a 12 (ciclopropano a ciclododecano) y las moléculas de referencia corresponden a butano y propano. Formalmente, la ecuación 5.1 considera el costo energético de construir los cicloalcanos a partir de unidades  $-CH_2-$  no tensionadas obtenidas por diferencia entre los grupos metileno y metilo del butano y propano. Los valores de  $\Delta E_{TA}$  fueron evaluados para los conformeros de mínima energía, cuyas tendencias obtenidas se muestran en la línea punteada de la figura 5.1a. Nótese la presencia de un mínimo de 2.70 kcal/mol en  $n = 6$ . En todos los casos los valores de  $\Delta E_{TA}$  son positivos.

Dos grupos de moléculas se toman en cuenta en el análisis: de  $n = 3, \dots, 6$ , se denominan anillos pequeños, mientras que de  $n = 7, \dots, 12$  como anillos grandes. Una

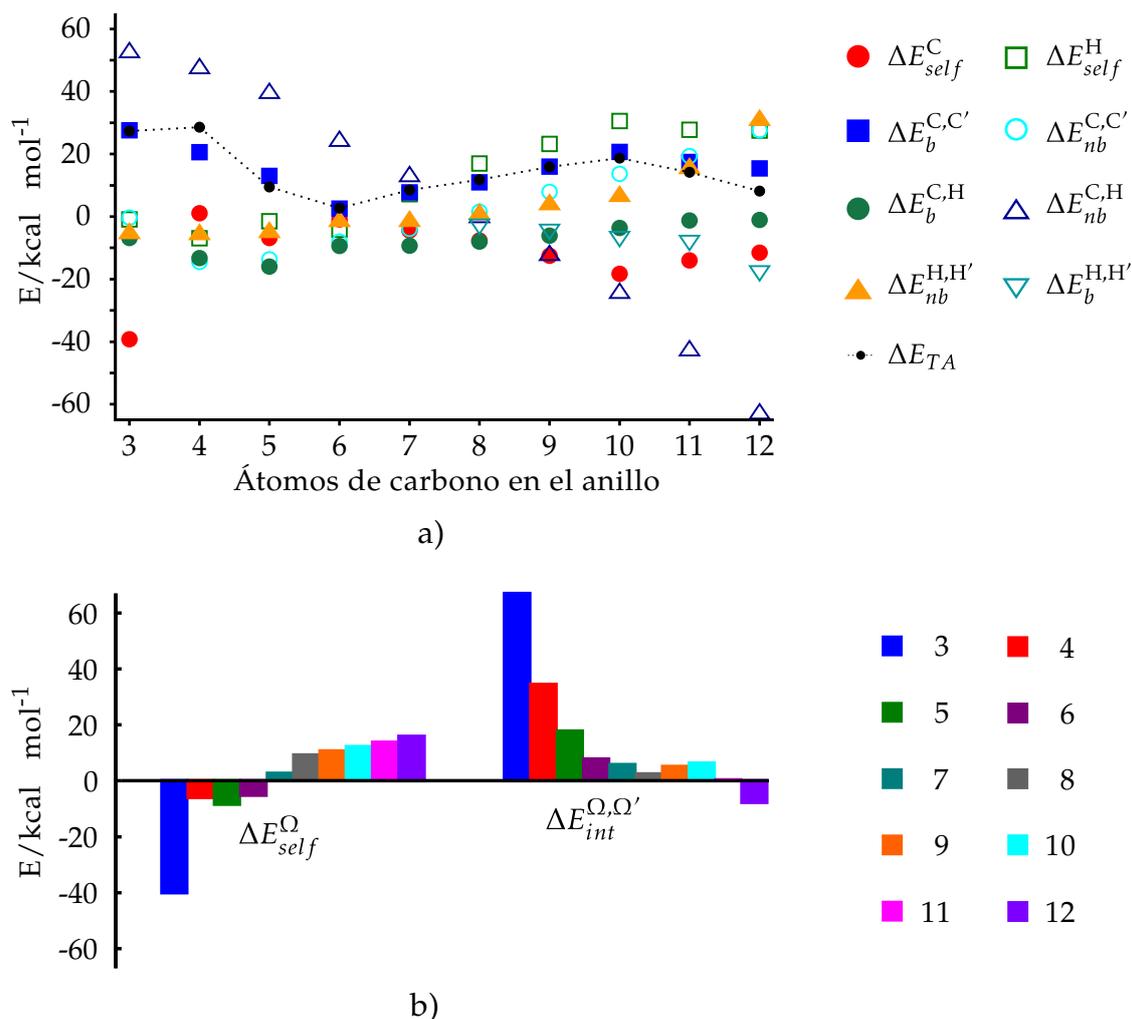


Figura 5.1: a) Componentes atómicas y de interacción a  $\Delta E_{TA}$  para la formación de los cicloalcanos a partir de butano y propano (esquema 5.1). b) Suma total de las partes atómicas y de interacción.

característica en común de ambos grupos son los valores positivos de  $\Delta E_b^{C,C'}$ , que siguen tendencias similares a las de  $\Delta E_{TA}$  en función del tamaño del anillo (fig. 5.1a). Con respecto a la referencia, lo anterior indica que los enlaces C-C son más débiles en los cicloalcanos, lo que sugiere que la tensión de enlace contribuye a  $\Delta E_{TA}$  en todos los casos. De la figura 5.1a puede observarse que la TA en los anillos pequeños está asociada con interacciones C-H no enlazadas desfavorables ( $\Delta E_{nb}^{C,H} > 0$ ). Por su parte, las interacciones no enlazadas 1,3 entre C,C y H,H son ligeramente reforzadas, tal y como lo muestran los valores negativos de  $\Delta E_{nb}^{C,C'}$  y  $\Delta E_{nb}^{H,H}$ . Esto está en contradicción con el carácter repulsivo previamente asignado y sugerido como responsable para algunas de las tendencias observadas en TA. Por ejemplo, los grandes valores de  $\Delta E_{TA}$

en ciclopropano y ciclobutano han sido interpretados como una consecuencia de las distancias más cortas entre los carbonos 1,3<sup>[82,83]</sup>.

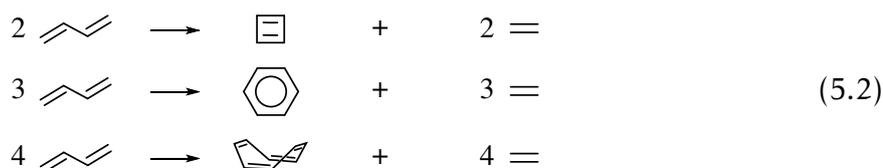
Es interesante notar que el ciclopropano y ciclobutano tienen casi los mismos valores de  $\Delta E_{TA}$ , que en términos del análisis de IQA es resultado de una combinación de dos factores:  $\Delta E_b^{C,C'}$  y  $\Delta E_{nb}^{C,H}$  disminuyen en magnitud a medida que el tamaño del sistema se incrementa, y  $\Delta E_{self}^C$  es grande y negativo en  $C_3H_3$  con valores cercanos a cero en los otros anillos pequeños. Los valores negativos de  $\Delta E_{self}^C$  y  $\Delta E_b^{C,H}$  en el ciclopropano pueden relacionarse con la interpretación de la TA del modelo orbital, donde surge como consecuencia de la rehibridación efectiva  $sp^2$  que incrementa la estabilidad atómica de C y refuerza el enlace C-H<sup>[84]</sup>. Debe hacerse notar que el ciclohexano, considerado el alcano cíclico menos tensionado, tiene el valor más pequeño de  $\Delta E_{TA}$  y la menor desviación de las componentes de IQA.

En el grupo de anillos grandes, la TA difiere del conjunto anterior en que  $\Delta E_b^{C,C}$ ,  $\Delta E_{nb}^{C,C}$  y  $\Delta E_{nb}^{H,H}$  son menos favorables comparadas con las referencias acíclicas. Una característica de las moléculas con  $n \geq 8$  es la presencia de enlaces H-H que contribuyen a los valores negativos de  $\Delta E_b^{H,H}$ . Sin embargo, esto es acompañado por el incremento en las auto-energías de H así como en los contactos H,H no covalentes, que lleva a un incremento de energía neto que suma a la TA. La aparición de las trayectorias de enlace H-H es consecuencia de las conformaciones adoptadas por los sistemas, donde los enlaces C-H apuntan hacia el centro del anillo. Adicionalmente, las interacciones C,H no enlazadas van de ser la contribución más desestabilizante a la más estabilizante de los anillos pequeños a los grandes. En el caso de los sistemas con  $n > 6$ ,  $\Delta E_{TA}$  es inherente a la estabilización de los átomos de hidrógeno en conjunto con interacciones no enlazadas H,H y C,C menos favorables, que concuerda con la noción de efecto estérico o tensión transanular<sup>[79]</sup>. La información anterior se resume en la figura 5.1b, donde las tendencias observadas en las contribuciones atómicas y de interacción a  $\Delta E_{TA}$  del grupo de anillos pequeños son parcialmente invertidas en el otro conjunto. A medida que el tamaño del sistema se incrementa, la estabilidad relativa de los cicloalcanos pasa de tener un origen interatómico a uno intraatómico, siendo el primero dominado por  $\Delta E_{nb}^{C,H}$  y el último por  $\Delta E_{self}^H$ . Finalmente, otros alcanos lineales diferentes al propano y butano fueron considerados como referencia en la evaluación de  $\Delta E_{TA}$ . En general,

el incremento del tamaño de la referencia tiene un efecto despreciable en  $\Delta E_{TA}$  y el análisis de IQA lleva a tendencias similares a las mostradas en la figura 5.1. Por consiguiente, la interpretación de la tensión de anillo prevalece.

## 5.3 Energía de resonancia

El concepto de energía de resonancia (ER) es utilizado en química orgánica para describir la estabilidad de sistemas conjugados y, en el caso de moléculas cíclicas, está relacionado con las nociones de aromaticidad y antiaromaticidad<sup>[85,86]</sup>. El cambio energético ( $\Delta E_{ER}$ ) asociado a la formación de 1,3-ciclobutadieno ( $C_4H_4$ ), benceno ( $C_6H_6$ ) y 1,3,5,7-ciclooctatetraeno ( $C_8H_8$ ) a partir de t-1,3-butadieno y etileno se ha usado con anterioridad<sup>[66]</sup> para cuantificar ER:



La tabla 5.1 muestra los valores de  $\Delta E_{ER}$  para las reacciones del esquema (5.2). La diferencia formal entre reactivos y productos es la formación del anillo y el patrón de enlace, tal que valores negativos y positivos de  $\Delta E_{ER}$  corresponden a estabilización o desestabilización comparado con la referencia. En otras palabras, toman en cuenta el costo energético de construir los anillos a partir de grupos =CH-CH= hipotéticos, obtenidos por diferencia del butadieno y etileno.

Las contribuciones energéticas de las reacciones del esquema (5.2) se presentan en la tabla 5.1 y sus cambios totales en fig. 5.2a. De acuerdo al análisis de IQA el valor positivo de  $\Delta E_{ER}$  en el caso de  $C_4H_4$  surge de los cambios energéticos del esqueleto de carbono, es decir, desestabilización de los átomos de C así como de las interacciones enlazadas C-C. En contraste, en  $C_6H_6$  los cambios en las auto-energías de C proporcionan contribuciones estabilizantes importantes a  $\Delta E_{ER}$ . Además a la esperada ganancia en estabilidad en  $C_6H_6$  debido a  $E_b^{C,C'}$  y  $E_{nb}^{C,C'}$ , se obtiene un rol dominante en las interacciones C-H. Este es un resultado significativo, ya que este término no es generalmente tomado en cuenta cuando se discute la ER en compuestos aromáticos. Los

Tabla 5.1: Cambios de energía totales ( $\Delta E_{ER}$ ) y la suma de las contribuciones atómicas y de interacción a  $\Delta E_{ER}$  para la formación de 1,3-ciclobutadieno, benceno y 1,3,5,7-ciclooctatetraeno a partir de los esquemas planteados en (5.2). Los datos están dados en kcal/mol.

	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
$\Delta E_{self}^C$	41.11	-10.91	13.32
$\Delta E_{self}^H$	0.41	-2.37	6.05
$\Delta E_b^{C,C'}$	21.81	-2.72	-3.04
$\Delta E_{nb}^{C,C'}$	-0.20	-5.17	0.13
$\Delta E_b^{C,H}$	0.91	-15.66	-7.92
$\Delta E_{nb}^{C,H}$	13.79	11.04	5.00
$\Delta E_{nb}^{H,H'}$	3.47	3.41	4.48
$\Delta E_{ER}$	81.30	-22.37	18.02

Tabla 5.2: Cambios de energía totales ( $\Delta E_{ER}$ ) y la suma de las contribuciones atómicas y de interacción a  $\Delta E_{ER}$  para la formación de 1,3-ciclobutadieno y benceno a partir de los esquemas planteados en (5.3). Los datos están dados en kcal/mol.

	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
$\Delta E_{self}^C$	19.31	-18.46
$\Delta E_{self}^H$	5.23	-0.44
$\Delta E_b^{C,C'}$	23.11	-6.55
$\Delta E_{nb}^{C,C'}$	2.48	-3.64
$\Delta E_b^{C,H}$	-10.68	-7.72
$\Delta E_{nb}^{C,H}$	-5.36	4.06
$\Delta E_{nb}^{H,H'}$	1.27	-1.91
$\Delta E_{ER}$	35.37	-34.65

cambios en C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> son más complejos, ya que la estructura de equilibrio es tubular, así que se espera que otros efectos diferentes a la alternación de enlace estén presentes. En esta molécula, el valor positivo de  $\Delta E_{ER}$  resulta de contribuciones atómicas y de pares no enlazados menos favorables. Sin embargo, el ciclooctatetraeno tiene interacciones enlazadas más favorables que los sistemas de referencia.

Los cambios netos de las componentes  $\Delta E_{self}^{\Omega}$  y  $E_{int}^{\Omega,\Omega'}$  se muestran en fig. 5.2b. Excepto por  $V_{ele}^{\Omega,\Omega'}$ , todos los cambios energéticos que son favorables en el benceno son desfavorables en C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>. Estos resultados sugieren que la energía de resonancia en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> tiene su origen en una mayor estabilidad atómica e interacciones interatómicas más estabilizantes, a excepción de los términos C,H y H,H no enlazados. De acuerdo a este análisis, en los tres casos la energía electrostática atómica contribuye en mayor medida al valor observado de  $\Delta E_{RE}$ . Las energías de resonancia de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> también se evaluaron tomando como referencia al c-1,3-butadieno y etileno, o al (E)-1,3,5-hexatrieno y t-1,3-butadieno. Aunque valores diferentes de  $\Delta E_{ER}$  a los mostrados en la tabla 5.1 fueron obtenidos, tendencias similares se observaron en la descomposición energética, por lo que la interpretación permanece sin cambios. Por otra parte, las siguientes reacciones

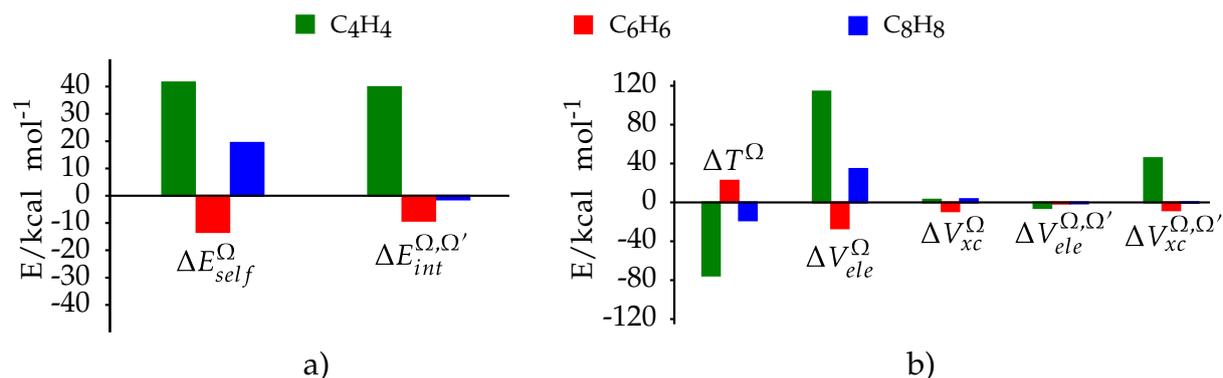
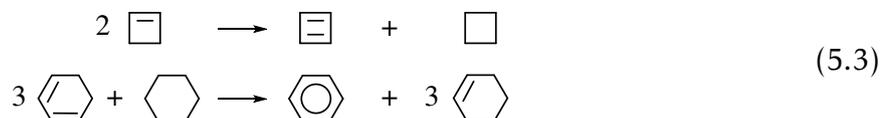


Figura 5.2: Cambios totales de las componentes de energía de IQA para la formación de 1,3-ciclobutadieno, benceno y 1,3,5,7-ciclooctatetraeno a partir de t-1,3-butadieno and etileno (esquema 5.2).



toman en cuenta características estructurales adicionales<sup>[87]</sup>, y se cree proporcionan mejores valores de  $\Delta E_{ER}$  que los dados por los esquemas en 5.2 para C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. De la tabla 5.2 se tiene que aunque los valores de  $\Delta E_{ER}$  del C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (35.70 kcal/mol) y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (-34.65 kcal/mol) difieren a los mostrados en la tabla 5.1, se observan aproximadamente las mismas tendencias y la (des)estabilización de las moléculas surge de los cambios energéticos del esqueleto de carbono, por lo que la interpretación química se mantiene.

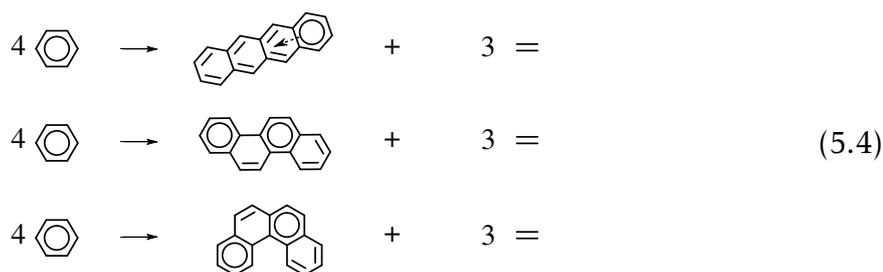
## 5.4 Disminución local de aromaticidad

Es conocido que los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) conformados por  $n$  anillos fusionados sufren una pérdida global de estabilidad y disminución local de aromaticidad comparado a  $n$  moléculas de benceno<sup>[39,88]</sup>. Este fenómeno se denomina como dilución aromática (DA). Debe mencionarse que el modelo de Clar provee un conjunto de reglas simples que permite asignar sextetos aromáticos a HAP planos que pueden ser usadas como guía cualitativa para analizar la DA. La aromaticidad local no depende sólo del tamaño de HAP sino también del arreglo tridimensional de los anillos. En este trabajo se propone cuantificar la DA en tres series de  $n$ -HAP (donde HAP= acenos, fenacenos y helicenos,  $n = 2, \dots, 7$ ) en términos de las energías de reac-

ción ( $\Delta E_{DA}$ ) de las siguientes reacciones isodésmicas:



$\Delta E_{DA}$  siempre es positiva, con los valores grandes indicando una mayor DA. Por propósitos de claridad, solo HAP del mismo tamaño son comparados. Los siguientes esquemas son ejemplos de reacciones en el caso del benzo[b]antraceno, criseno y benzo[c]fenantreno



El análisis de este tipo de reacciones permite cuantificar las contribuciones estabilizantes o desestabilizantes a  $\Delta E_{DA}$  ocasionados por la fusión lineal o angular de los anillos. De acuerdo a las reglas de Clar, se espera que las series de los  $n$ -acenos y  $n$ -fenacenos sigan las mismas tendencias que el antraceno y fenantreno, con las moléculas angulares teniendo un menor grado de DA por su mayor número de sextetos, como es ilustrado en el esquema 5.4. Aunque los helicenos exhiben el mismo número y patrón de sextetos que los correspondientes fenacenos, la desviación de la planaridad y la presencia de las interacciones anillo-anillo afecta los cambios energéticos.

La figura 5.3a muestra la gráfica de  $\Delta E_{DA}$  en función de  $n$  para las tres series de HAP. Los valores observados son consistentes con la discusión previa. De las figuras 5.3b y 5.3c se nota que cuando los cambios intrínsecos a las energías atómicas son desfavorables, los valores de las energías de interacción globales son estabilizantes en los fenacenos y helicenos, aunque no en los acenos. Un análisis detallado de los cambios en las componentes energéticas muestra que el incremento de las energías atómicas tiene un origen electrostático. Interessantemente, las contribuciones estabilizantes a  $\Delta E_{ER}$  en  $\text{C}_6\text{H}_6$  siempre son desestabilizantes a  $\Delta E_{DA}$  en los HAP, lo que indica que la DA puede interpretarse como una disminución de la energía de resonancia.

Las componentes de energía individuales (fig. 5.4) comprenden en todos los casos efectos desestabilizantes del incremento en las energías atómicas de los carbonos y de

#### 5.4. Disminución local de aromaticidad

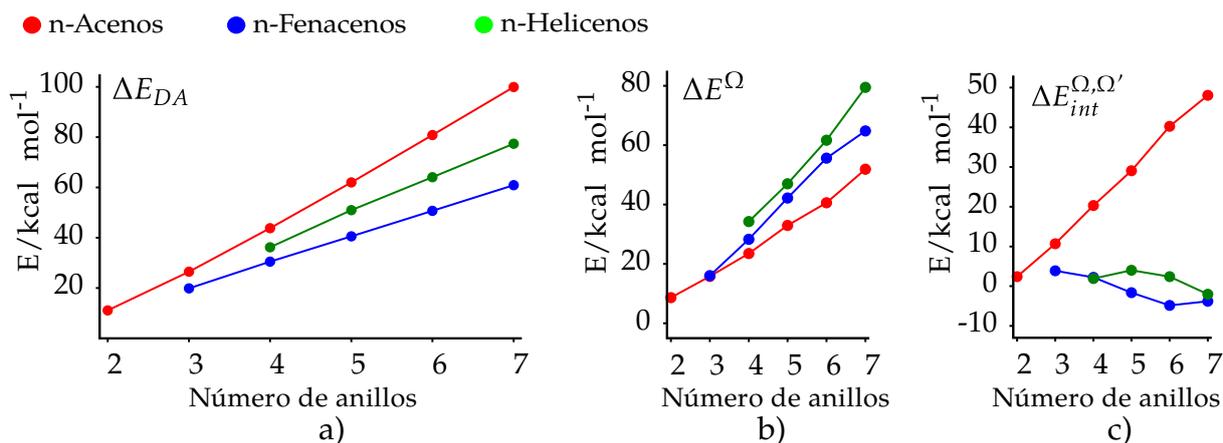


Figura 5.3: a) Valores de  $\Delta E_{DA}$  en función del número de anillos en los acenos, fenacenos y helicenos. Contribuciones b) atómicas y de c) interacción totales a  $\Delta E_{DA}$ .

las interacciones C,H enlazadas y no enlazadas. Una comparación de esas tendencias y los datos de la tabla 5.1 muestra que las contribuciones de  $\Delta E_{self}^C$  y  $\Delta E_b^{C,H}$  al cambio energético total son invertidos de  $\Delta E_{ER}$  a  $\Delta E_{DA}$ , *i.e.* cuando esas componentes aportan favorablemente a  $\Delta E_{ER}$ , son desfavorables en  $\Delta E_{DA}$ . Nuevamente, la dilución aromática es una consecuencia de la disminución de la energía de resonancia. El incremento de  $\Delta E_{int}^{\Omega, \Omega'}$  en los helicenos en referencia a los fenacenos está relacionado con la pérdida de planaridad y a la aparición de los contactos C-H y H-H interanillo. Tanto  $E_{nb}^{C,C'}$  y  $E_{nb}^{H,H'}$  son de naturaleza estabilizante en cada caso. El primer término es relevante en los helicenos por el número de contactos interanillo y el último contribuye en casi todos los casos. Los cambios en las auto-energías de los hidrógenos son despreciables en los acenos y helicenos, pero desfavorecen al valor de  $\Delta E_{DA}$  de los fenacenos. En contraste,  $E_{nb}^{H,H'}$  proporciona estabilidad a esos sistemas, en concordancia con lo que se discutió en la secciones 4.4 y 4.5 sobre las regularidades energéticas en HAP. Contrario a la principal influencia presupuesta sobre las interacciones enlazadas C-C, ellas tienen un efecto menor sobre la DA. Por otra parte, los valores de  $\Delta E_b^{C,C'}$  sólo son negativos en los fenacenos, en línea con el número de sextetos aromáticos predichos en estos compuestos.

En conclusión, la dilución aromática en HAP está relacionada con la pérdida de estabilidad atómica de los carbonos, así como con interacciones enlazadas y no enlazadas C,H menos favorables. La estabilidad relativa de familias de HAP depende del

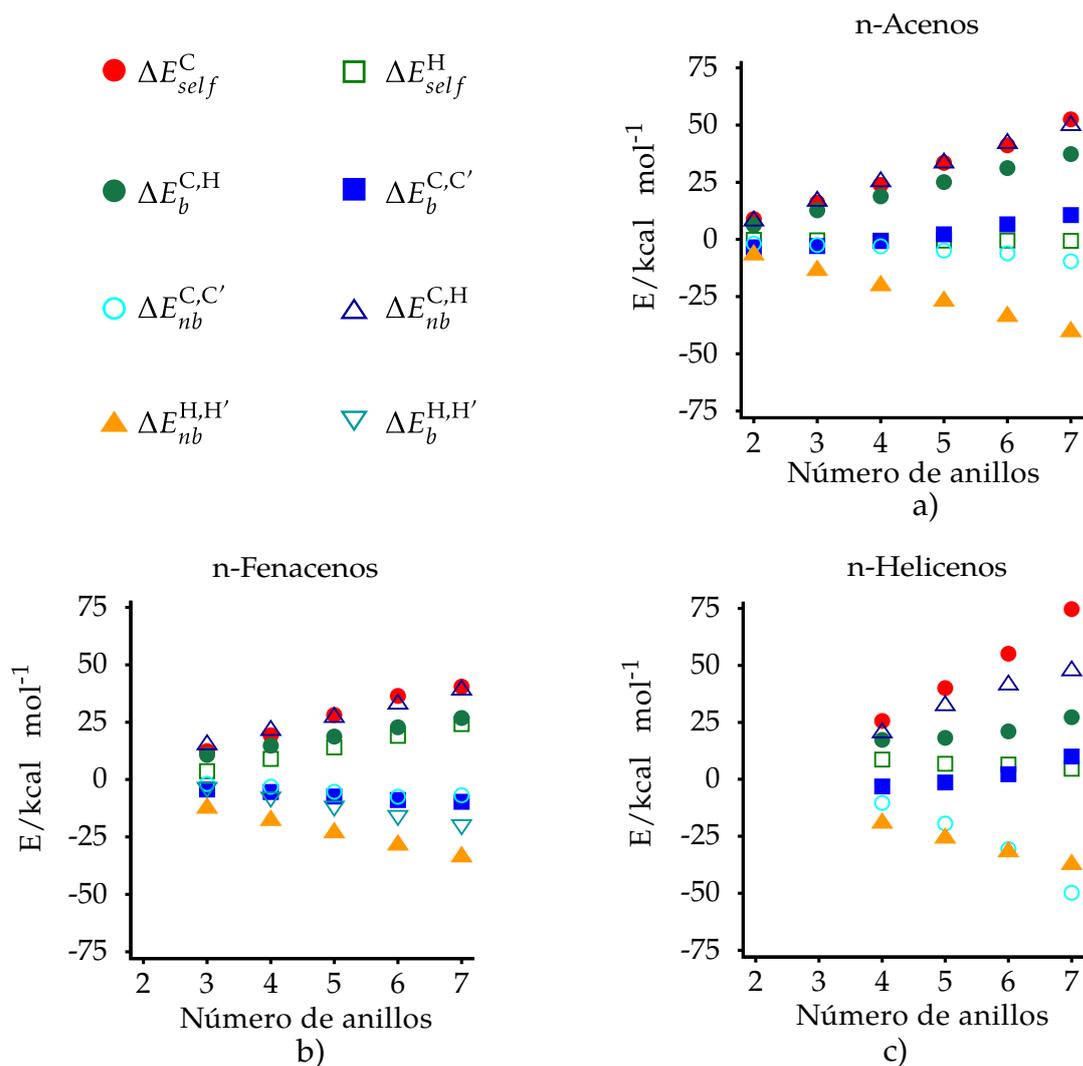


Figura 5.4: Cambios en las componentes atómicas y de interacción de los a) acenos, b) fenacenos y c) helicenos.

entorno de enlace. Por ejemplo, en los fenacenos el término  $E_b^{C,C'}$  es más favorable que en los otros dos grupos. Por otro lado, en los helicenos las interacciones enlazadas C-C son más pequeñas en magnitud que el término asociado a los fenacenos, lo que es compensado por contribuciones favorables C,C no enlazadas entre los anillos apilados en la hélice.

## 5.5 Puentes de hidrógeno

De acuerdo a la IUPAC, el enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre un átomo H de un fragmento intra o intermolecular X-H en el cual X es más electrone-

gativo que H y un átomo o grupo en la misma o en diferente molécula, en donde existe evidencia de formación de enlace<sup>[89]</sup>. Una de las particularidades de los cúmulos que involucran puentes de hidrógeno son los efectos cooperativos, que surgen de la naturaleza de muchos cuerpos de la energía de interacción y que realizan contribuciones no aditivas a la energía total. El análisis de IQA se ha utilizado con anterioridad en el estudio del enlace de hidrógeno en un amplio rango de sistemas, lo que ha permitido desvelar detalles importantes de su origen y obtener información sobre la relación de los efectos cooperativos/anticooperativos y patrones estructurales<sup>[90-93]</sup>. En este apartado se estudia la formación de cúmulos de fluoruro de hidrógeno, que han atraído la atención desde los puntos de vista teórico<sup>[54,94-97]</sup> y experimental<sup>[94,98-100]</sup>. Estudios teórico previos han mostrado que estos complejos se agrupan en estructuras cíclicas (excepto el dímero), siendo ésta la única conformación estable<sup>[54,95,96]</sup>, lo que es respaldado por información experimental en fase gas<sup>[98-100]</sup>. En este trabajo, la energía de formación del cúmulo ( $\Delta E_{PH}$ ) para el proceso



donde  $n = 2, \dots, 10$  se descompone con el enfoque de IQA para obtener una imagen conceptual simple que puede relacionarse a análisis previos basados en cargas atómicas y deslocalización electrónica. El valor de  $\Delta E_{PH}$  disminuye en función de  $n$  y los mayores cambios entre miembros sucesivos toman lugar del dímero al pentámero como consecuencia de los efectos cooperativos. En términos estructurales, a medida que el tamaño del complejo crece hay un incremento y decremento en las distancias intra e intermoleculares HF. La distancia intramolecular H-F ( $R_{H-F}$ ) va de 0.918 Å en el monómero a *ca.* 0.965 Å en el hexámero, permaneciendo relativamente constante en este valor en miembros sucesivos de la serie. Por su parte, la distancia intermolecular H...F disminuye de 1.80 Å en el dímero a 1.46 Å en el hexámero.

Es posible considerar la formación del cúmulo como un proceso de tres etapas: 1) elongación de los monómeros a la geometría final del cúmulo, 2) relajación de las densidades electrónicas de los monómeros debido a la presencia de las demás moléculas y 3) interacción entre los fragmentos relajados. Los pasos 1 y 2 llevan a la energía de deformación ( $\Delta E_{def}^{HF}$ ), que puede ser expresarse a partir de la suma de los cambios de

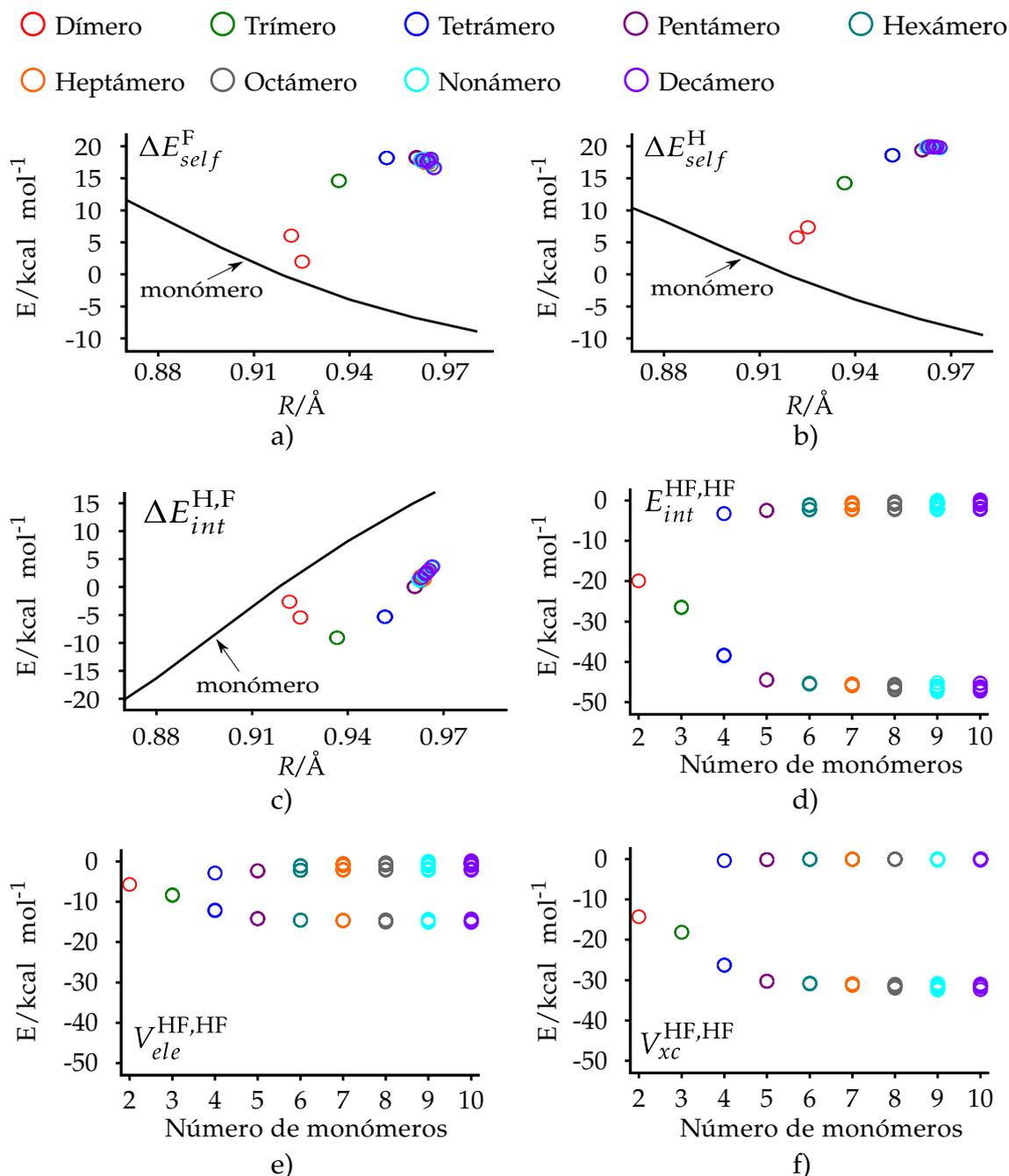


Figura 5.5: Auto-energías de los átomos de a) flúor y b) hidrógeno así como las c) energías de interacción intraatómicas H-F en función de la distancia  $R_{H-F}$  para todas las moléculas de los complejos. Los valores están referidos a la geometría de equilibrio del monómero de HF. d) Energías de interacción intermoleculares HF-HF, así como sus componentes e) electrostática y de f) intercambio-correlación en términos del tamaño del cúmulo (número de monómeros).

las auto-energías ( $\Delta E_{self}^H$  y  $\Delta E_{self}^F$ ) más la interacción H-F intramolecular ( $\Delta E_{int}^{H-F}$ ). Los valores de referencia son los de la geometría de equilibrio del monómero en todos los casos. El tercer paso toma en cuenta la interacción HF, HF' ( $E_{int}^{HF,HF'}$ ). De acuerdo a lo

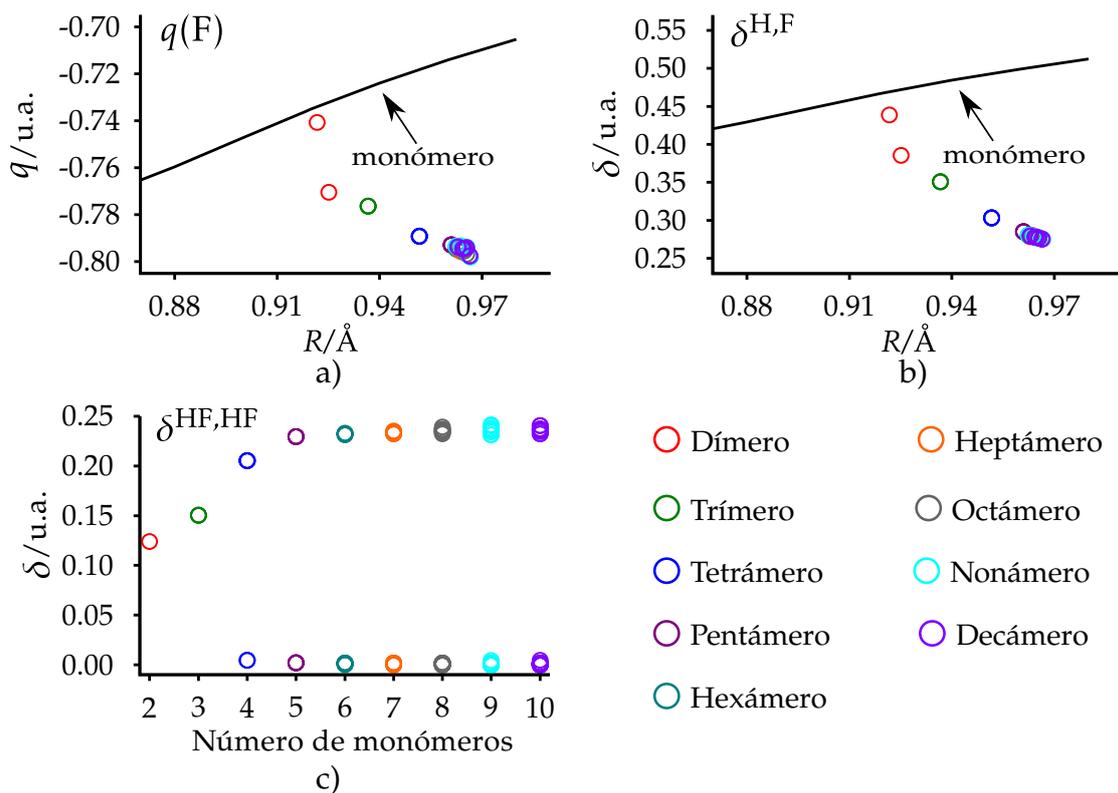


Figura 5.6: a) Carga atómica del Flúor e b) índice de deslocalización H-F intramolecular en función de la distancia  $R_{\text{H-F}}$ . c) Índice de deslocalización intermolecular HF-HF en función del tamaño del cúmulo (número de monómeros).

anterior,  $\Delta E_{\text{PH}} = \Delta E_{\text{def}}^{\text{HF}} + E_{\text{int}}^{\text{HF,HF}'}$ .

La figura 5.5 resume la información energética y estructural de los complejos estudiados. Los cambios intramoleculares se grafican en función de  $R_{\text{H-F}}$ , y los términos intermoleculares se muestran en función del tamaño del anillo. Las figuras 5.5a-c muestran el cambio energético involucrado en el paso 1 (líneas sólidas) y 2 (distancia vertical entre los puntos y la línea sólida). Mientras los cambios en las auto-energías se vuelven cada vez más desestabilizantes de  $n = 2$  a  $n = 6$ , permanecen casi constantes en los complejos más grandes. Esto muestra que los efectos cooperativos se manifiestan hasta el hexámero. La formación de los complejos de  $(\text{HF})_n$  involucra una transferencia de carga del H al F (figuras 5.6a y 5.7)<sup>[95,96]</sup>. Las figuras 5.5a-c también muestran que mientras las auto-energías atómicas se incrementan con el valor de  $n$ ,  $\Delta E_{\text{int}}^{\text{H,F}}$  realiza una contribución negativa hasta el tetramero y se vuelve positivo en miembros sucesivos de la serie. Los cambios en este término tienen un origen electrostático en el dímero y se vuelven positivos en los otros complejos por la disminución de la compo-

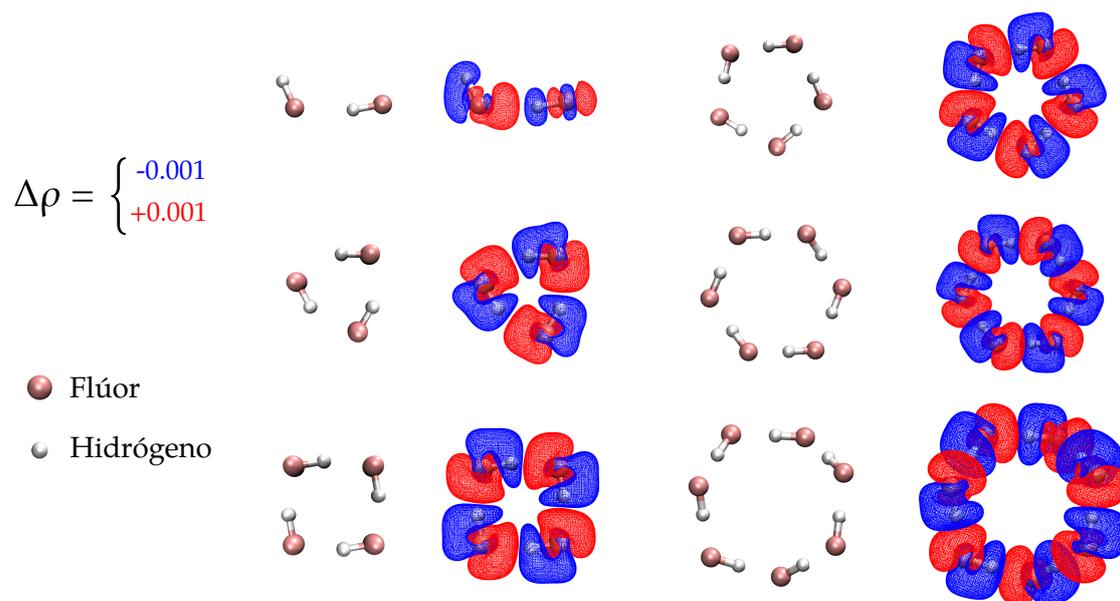


Figura 5.7: Isosuperficies de diferencia de densidad ( $\Delta\rho$ ) de algunos de los complejos de HF.  $\Delta\rho$  corresponde a la densidad del cúmulo menos la suma de las densidades de cada uno de los monómeros aislados en la geometría del cúmulo.

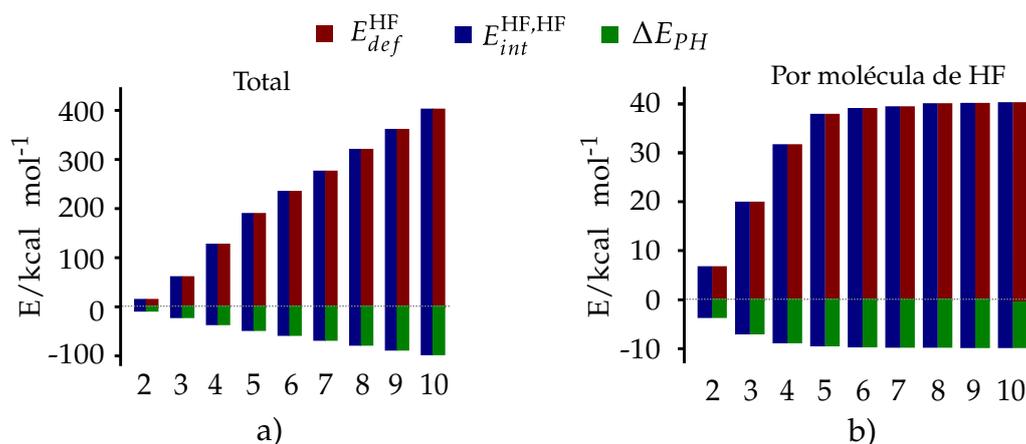


Figura 5.8: Energía de formación del cúmulo junto con sus componentes de deformación e interacción en función del número de monómeros. El término  $E_{int}^{HF, HF'}$  está desplazado para mostrar su proporción relativa con respecto a  $E_{def}^{HF}$ , pero es negativo en todos los casos.

nente de intercambio-correlación.

En lo que respecta a las energías de interacción intermoleculares, la magnitud de estas se incrementan cuando  $n$  va de  $n = 2$  a  $n = 6$  y permanecen casi constantes para valores de  $n$  mayores (fig. 5.5d). Dos grupos de datos son observados, uno que involucra a pares de moléculas vecinas y domina en magnitud, y otro asociado a fragmentos HF no enlazados. Desde el punto de vista de la naturaleza de las interacciones in-

termoleculares, los valores de  $E_{int}^{HF, HF}$  entre moléculas vecinas están dominados por la parte de intercambio-correlación, mientras que en las moléculas no enlazadas es de tipo electrostática (figs. 5.5e y f). Esto último es consecuencia de las mayores distancias entre los centros de HF tal que el término  $V_x c^{HF, HF}$  es despreciable en esos casos. En concordancia con información previa<sup>[95]</sup>, a medida que el tamaño del cúmulo va de  $n = 2$  a  $n = 6$  el valor de la deslocalización electrónica entre moléculas vecinas de HF se incrementa, y permanece relativamente constante cuando  $n > 6$  (fig. 5.6c). Dada la relación  $V_{xc}^{\Omega, \Omega'} \approx -0.5 \delta^{\Omega, \Omega'} / R_{\Omega, \Omega'}$ <sup>[50]</sup>, el comportamiento del término de intercambio-correlación, reflejado en  $E_{int}^{HF, HF}$ , tiene su origen en el incremento de la deslocalización electrónica.

En resumen, la transferencia de carga intramolecular y la deslocalización electrónica intermolecular se incrementa a lo largo de la serie. Aunque la interacción intratómica se vuelven menos favorable, aquella entre moléculas de HF vecinas se vuelve más fuerte. Este efecto es más notable del dímero al hexámero, donde los efectos cooperativos son manifestados y los mayores cambios en las distancias toman lugar. Las energías de deformación e interacción son mostradas en la figura 5.8. El incremento de  $|\Delta E_{PH}|$  con el tamaño del cúmulo es un resultado de la estabilización que proporcionan las interacciones HF...HF. Las correspondientes contribuciones por molécula se muestran en fig. 5.8b, donde se observa que de  $n = 2$  a  $n = 6$   $E_{int}^{HF, HF}$  se refuerza en miembros sucesivos de la serie (cooperatividad), y de  $n = 7$  en adelante la inclusión de una nueva molécula realiza aproximadamente una contribución aditiva a las componentes de energía.

## 5.6 Interacciones metal-ligando

Si las entalpías de hidratación ( $\Delta H_{hid}$ ) de los metales(II) de transición de la primera fila se grafican contra el número de electrones  $d$ , se observa la aparición de dos mínimos<sup>[101,102]</sup>. Este comportamiento de doble joroba (CDJ) ha sido explicado por los principios subyacentes de las teorías del campo cristalino y ligando<sup>[103]</sup>, bajo la suposición de que el número de coordinación del catión metálico (considerando solo la primera esfera de solvatación) es igual a seis. Esto es respaldado por datos experi-

mentales<sup>[104,105]</sup>, excepto para el escandio<sup>[72]</sup>, cuyo catión no es estable en el estado de oxidación II. De acuerdo a la teoría del campo cristalino, en una geometría octaédrica los electrones  $d$  se distribuyen en niveles doble y triplemente degenerados  $e_g$  y  $t_{2g}$ . Para un ligando de campo débil como el agua, altas configuraciones de espín son favorecidas, lo que explica el CDJ. Por otro lado, la teoría del campo ligando incluye interacciones metal-ligando que se cree contribuyen al CDJ.

La partición de IQA ha sido empleada en estudios previos sobre la descripción cuantitativa de las interacciones metal-ligando en complejos de coordinación con carbonilos<sup>[106,107]</sup>. En este trabajo se evalúan los efectos electrónicos que determinan el CDJ en las energías de hidratación ( $\Delta E_{hid}$ ) de los cationes metálicos del bloque-d



donde  $M \in \{Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn\}$ , incluyendo al  $Ca_2^+$  como referencia con cero electrones  $d$ . Sólo se encontraron distorsiones de Jahn-Teller en los complejos de Cr y Cu, en concordancia con información teórica y experimental<sup>[108-110]</sup>.

La figura 5.9 muestra las energías de deformación del agua y el metal ( $E_{def}^M$  y  $E_{def}^{H_2O}$ ), las interacciones metal-agua y agua-agua ( $E_{int}^{M,H_2O}$  y  $E_{int}^{H_2O,H_2O}$ ).  $E_{def}^M$  (fig. 5.9b) puede ser relacionado a la energía de estabilización del campo cristalino, y exhibe el CDJ que muestra  $\Delta E_{hid}$  (fig. 5.9e). Los valores positivos de  $E_{def}^{H_2O}$  indican desestabilización intramolecular de las moléculas de agua tras la complejación y dependen del grado de distorsión Jahn-Teller (fig. 5.9a), es decir, sistemas con alta simetría muestran un sólo un valor de  $E_{def}^{H_2O}$ , mientras que en los casos menos simétricos se tienen dos o más. Entre mayor es la distancia agua-metal, más pequeña es la energía de deformación. La misma relación con los argumentos geométricos se observa en los términos de interacción (figs. 5.9c y 5.9d).

En lo que respecta a la interacción agua-agua, dos grupos de datos son observados en fig. 5.9c: uno para contactos  $H_2O-H_2O$  cercanos, con contribuciones favorables a  $\Delta E_{hid}$ , y otro para ligandos en lados opuestos del metal. La descomposición de las energías ligando-ligando revela que las componentes iónicas ( $V_{ele}^{H_2O,H_2O} > 0$ ) y covalentes ( $V_{xc}^{H_2O,H_2O} < 0$ ) permanecen casi constantes en todos los casos, con un efecto neto total estabilizante. Información más relevante se obtiene del análisis de las componen-

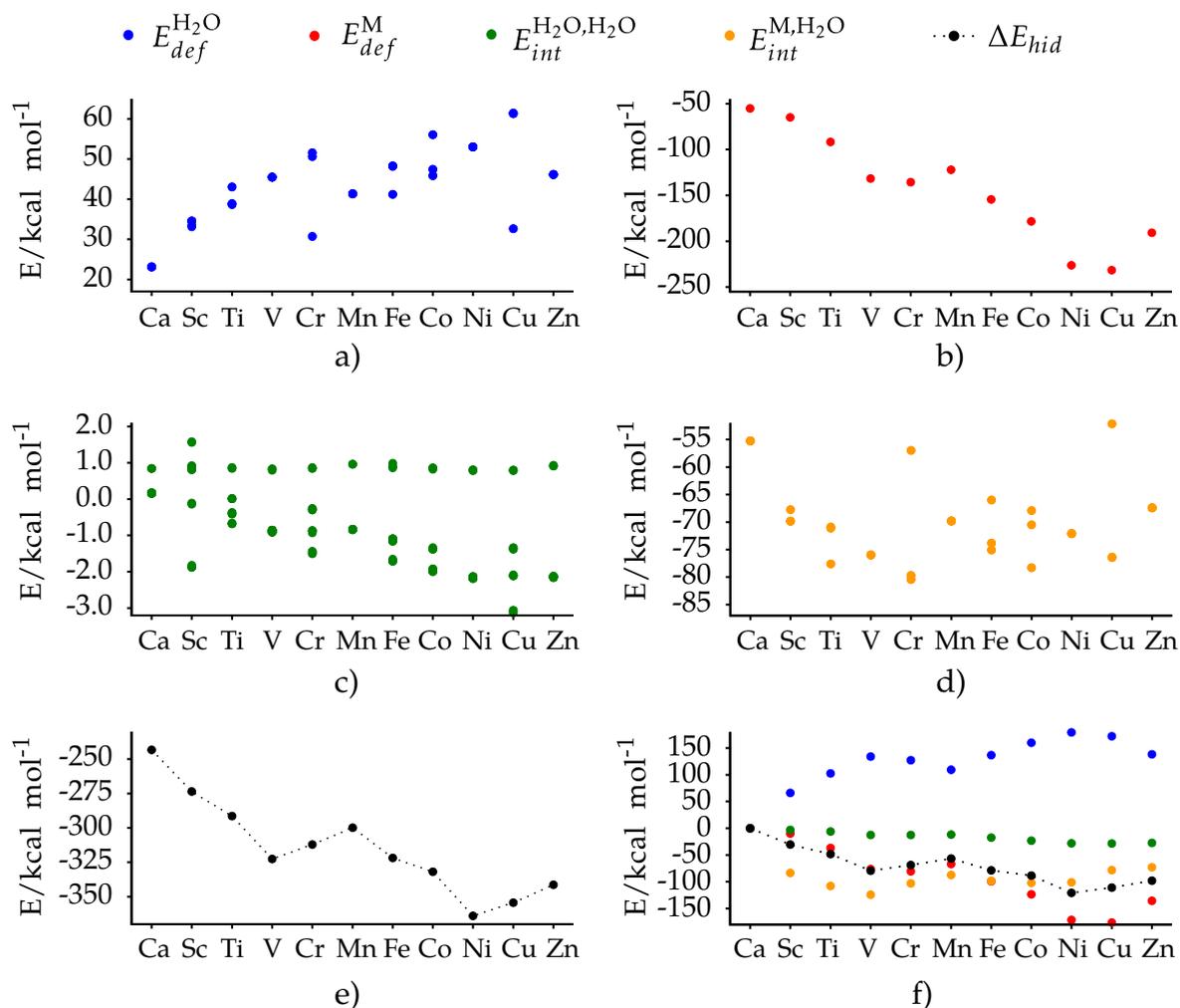


Figura 5.9: Componentes de IQA en función del número de electrones  $d$  para la formación de los complejos  $[M(H_2O)_6]^{+2}$ . Energías de deformación de las a) moléculas de agua y b) el metal. Términos de interacción c) agua-agua, d) metal-agua. e) Energías de hidratación. f) Suma total de las componentes referidas a los valores del calcio. Nótese que se usan diferentes escalas en cada caso.

tes iónicas y covalentes a  $E_{int}^{M,H_2O}$ . Aunque ambas contribuciones son estabilizantes, la magnitud de  $V_{ele}^{M,H_2O}$  disminuye y  $V_{xc}^{M,H_2O}$  se incrementa con el número de electrones  $d$ . Por ello, el origen de la interacción metal-ligando pasa parcialmente de ser electrostática a covalente a lo largo de la serie (fig. 5.10).

La figura 5.11 muestra la redistribución de densidad electrónica que ocurre por la formación de los complejos hidratados. Las isosuperficies de  $\Delta\rho(\vec{r})$  revelan que la transferencia de carga toma lugar desde los átomos de hidrógeno a los centros metálicos y a las regiones coordinadas de los átomos de oxígeno. Una imagen clara de la relación entre el CDJ mostrado por  $\Delta E_{hid}$  y las componentes de energía atómicas es obtenida

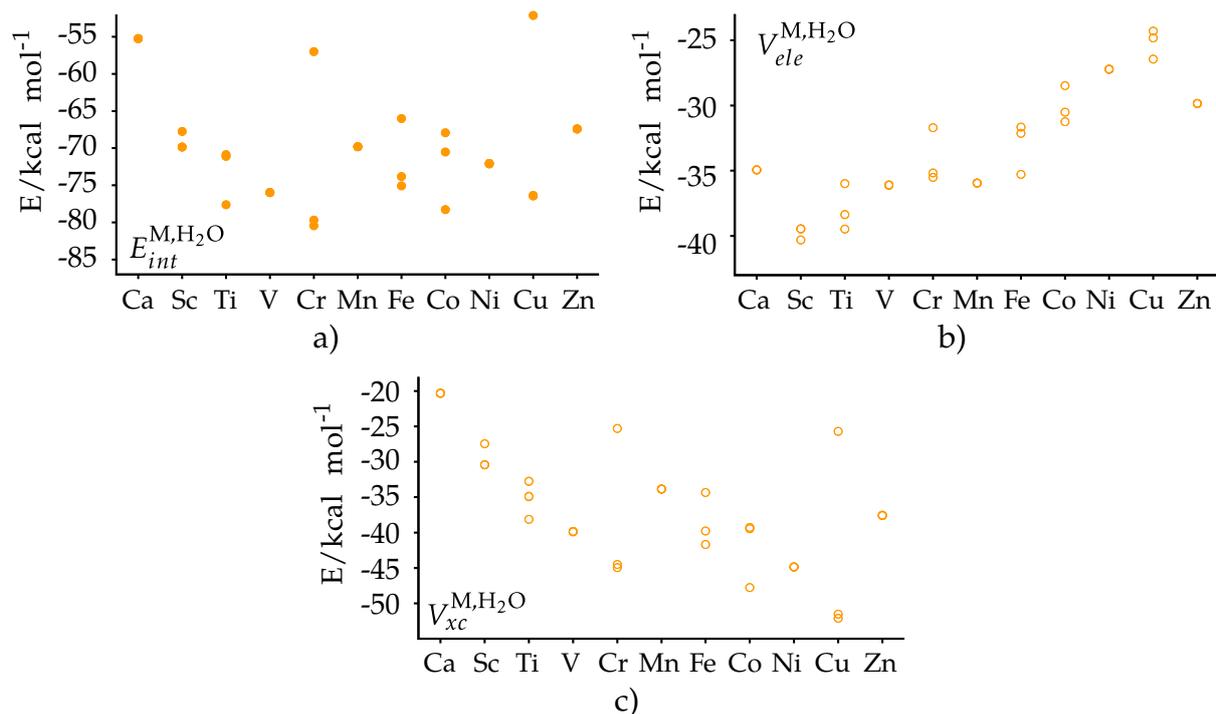


Figura 5.10: Energías de interacción metal-agua y sus componentes electrostática y de intercambio-correlación.

de las energías de deformación e interacción totales (fig. 5.9f), donde los valores están referidos a los del complejo de Ca. Puede observarse que  $E_{def}^{H_2O}$  muestra un comportamiento invertido de CDJ con contribuciones desfavorables a  $\Delta E_{hid}$  en todos los casos, en acuerdo con la transferencia de carga de los átomos de H al centro metálico. Los términos metal-agua y agua-agua también presentan CDJ e incrementan la estabilidad de los complejos. En términos de contribuciones relativas, el CDJ en  $\Delta E_{hid}$  emerge de  $E_{def}^M$  y  $E_{int}^{M,H_2O}$ , que está en acuerdo con el análisis de las teorías de campo ligando y cristalino. En resumen, el carácter covalente metal-ligando de los complejos  $[M(H_2O)_6]^{+2}$  se incrementa al ir del Ca al Zn, contrario a sugerencias previas<sup>[72,103]</sup>. Este análisis soporta a las teorías del campo ligando y cristalino en considerar el “comportamiento de doble joroba” de las energías de hidratación como consecuencia de la estabilización del centro metálico dado por la complejación y también por el incremento de las interacciones metal-ligando a lo largo de la serie.

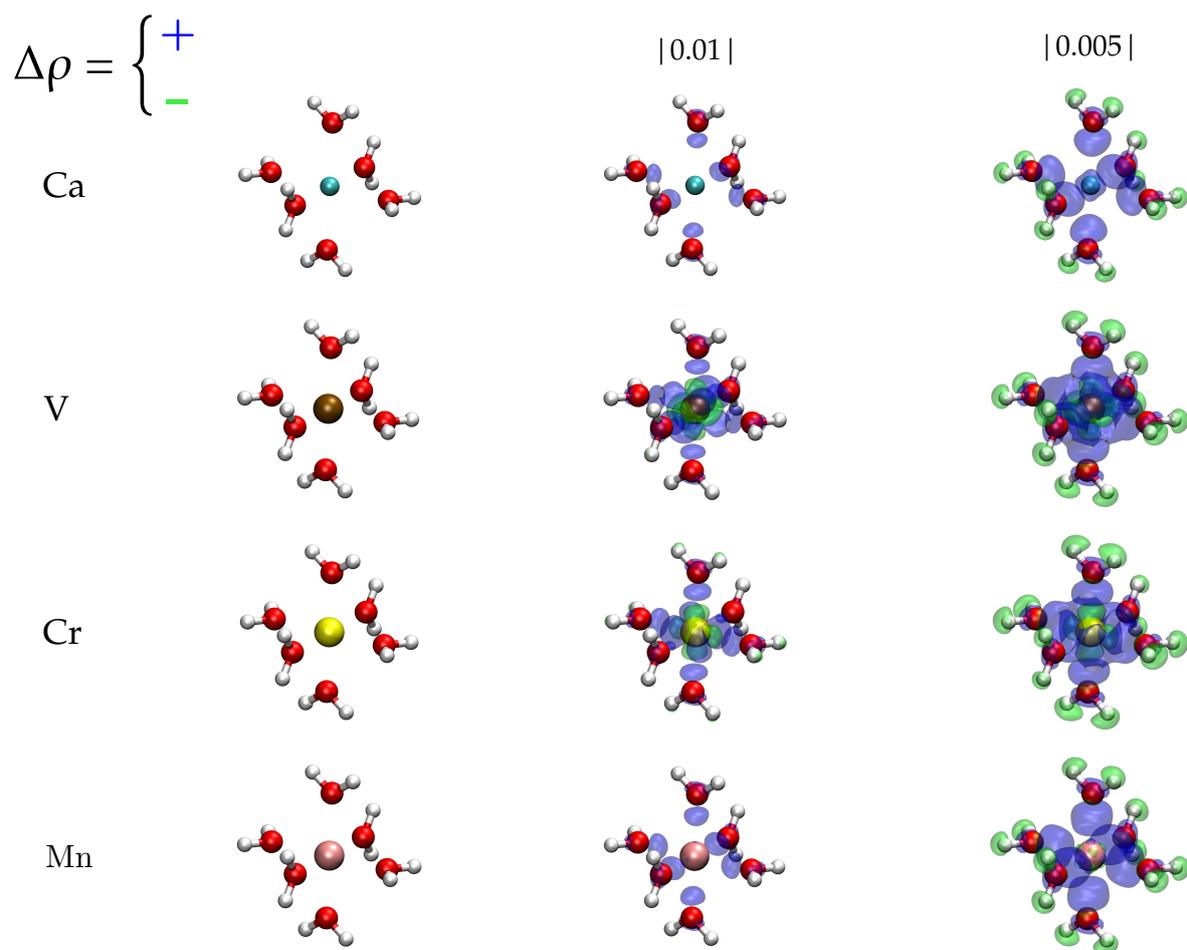


Figura 5.11: Isosuperficies de diferencia de densidad ( $\Delta\rho$ ) de algunos de los complejos hidratados de  $[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ .  $\Delta\rho$  corresponde a la densidad del cúmulo menos la suma de las densidades de cada uno de los monómeros aislados en la geometría del cúmulo.

# 6

## Procesos fotofísicos arquetipo

En esta sección, se estudian sistemas moleculares simples en estados basal y excitados como arquetipos de algunos procesos químicos fundamentales. El  $\text{H}_2$  se eligió como modelo para la ruptura y/o formación de enlaces simples, el complejo de  $\text{He}_2$  para describir la formación de excímeros, el  $\text{LiF}$  como representativo de procesos de transferencia de carga y finalmente, la rotación interna en el  $\text{C}_2\text{H}_4$  para realizar la descripción de las intersecciones cónicas entre superficies de energía potencial. En general, se muestra cómo es posible realizar la interpretación de procesos fotofísicos elementales con un enfoque centrado en la densidad electrónica.

### 6.1 Detalles computacionales

Los cálculos de estructura electrónica se realizaron al nivel de teoría MRCI-SD con el conjunto base d-aug-cc-pVDZ<sup>[111]</sup>. Las funciones de onda de referencia corresponden a SA-CASSCF (promedio de estados) con pesos iguales en todos los casos, restringiendo la simetría espacial a grupos puntuales abelianos. Los espacios activos com-

prenden (2e,10o) en el caso del H<sub>2</sub>, (4e,4o) para el He<sub>2</sub>, (6e, 6o) en el LiF, y (2e, 6o) en la molécula de etileno. Las siguientes curvas de energía potencial fueron obtenidas, H<sub>2</sub>: X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, E,F<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> y b<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>; He<sub>2</sub>: X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, C<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> y A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>; LiF: 1<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> y 2<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>. En el caso del C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, las SEP de los primeros estados electrónicos singulete fueron evaluadas en función de las coordenadas de torsión y piramidalización. Adicionalmente, se obtuvo la intersección cónica de mínima energía asociada a la geometría “torcida-piramidalizada”. Las funciones de onda SA-CASSCF se evaluaron como sigue: en el H<sub>2</sub> y He<sub>2</sub> (simetría D<sub>2h</sub>), dos de los estados singulete pertenecen a la representación A<sub>g</sub>, mientras que el resto a B<sub>1u</sub>. En el LiF (grupo puntual C<sub>2v</sub>) ambos pertenecen a la representación A<sub>1</sub>. En el caso del C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, a lo largo de la coordenada de torsión (simetría C<sub>2</sub>) cinco estados A y tres B fueron promediados. En la coordenada de piramidalización y la intersección cónica, no se impusieron restricciones de simetría y tres estados singulete fueron evaluados.

Todos los cálculos de estructura electrónica se realizaron con Molpro y Columbus<sup>[45,112]</sup> y la partición de IQA con el programa Promolden<sup>[31]</sup>. Las componentes de energía totales obtenidas con Promolden difieren a lo más en 0.5 kcal/mol con respecto a los valores evaluados con Molpro.

## 6.2 Estados excitados de baja energía del H<sub>2</sub>

La figura 6.1 presenta las curvas de energía potencial calculadas para los estados X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, E,F<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> y b<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> del H<sub>2</sub>, que concuerdan satisfactoriamente con reportes previos sobre la molécula<sup>[113]</sup>. Diagramas de correlación estandar<sup>[114]</sup> indican que X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> y b<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> conectan el límite de átomo unido 1s<sup>2</sup> singulete y triplete del helio (1<sup>1</sup>S<sub>0</sub> y 1<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) con la disociación en dos hidrógenos 1<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>, *i.e.* H(1s)+H(1s). La interpretación es más complicada en B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> y E,F<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>. Por ejemplo, B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> debería conectar la configuración 1s2pσ del He y el límite de disociación H<sup>+</sup>+H<sup>-</sup>. Similarmente, E debería enlazar He-1s2s a H(1s)+H(2l), mientras que F de He-2p<sup>2</sup> a H<sup>+</sup>+H<sup>-</sup><sup>[113,114]</sup>. Sin embargo, ya que la energía de H<sup>+</sup>+H<sup>-</sup> se encuentra entre las de los niveles H(1s)+H(4l) y H(1s)+H(5l), a medida que la separación internuclear se incrementa varios cruces evitados imposibilitan la disociación de B y F hacia H<sup>+</sup>+H<sup>-</sup>. En otras palabras, un cambio en la naturaleza

de B y F debe ocurrir a lo largo de la curva de energía potencial, aunque cerca de las geometrías de equilibrio tanto B como F deben mostrar carácter iónico. De acuerdo a Davidson<sup>[115]</sup>, los argumentos anteriores explican el doble pozo en la curva de  $E,F^1\Sigma_g^+$ , con el mínimo interno (E) siendo principalmente covalente.

Se procede ahora al análisis de las componentes de IQA en función de  $R$ . Tanto  $X^1\Sigma_g^1$  y  $b^3\Sigma_u^1$  han sido reportados al nivel CASSCF<sup>[12]</sup> y se incluyen aquí únicamente para establecer tendencias. De acuerdo a las figuras 6.2a y 6.2b, los valores de  $E_{def}^H$  y las contribuciones de interacción muestran poca variación con la separación internuclear para valores de  $R$  mayores que *ca.* 3 Å. A distancias grandes  $E_{int}^{H,H'}$  es pequeña, ya que el término de intercambio-correlación no es relevante aún y las otras contribuciones se cancelan entre sí dando un valor cercano a cero para  $V_{ele}^{H,H'}$ . A distancias cortas,  $E_{def}^H$  se eleva debido a una acumulación de  $V_{ee}^H$ , aunque su magnitud permanece pequeña incluso en la geometría de equilibrio ( $R_e$ ). La desestabilización intra-atómica es más que compensada por  $E_{int}^{H,H'}$ , que es dominado por la componente covalente de intercambio-correlación. A distancias menores que  $R_e$ , el incremento en la repulsión entre las distribuciones de carga, cuantificado por los términos  $V_{ee}^{H,H'}$  y  $V_{nn}^{H,H'}$ , es responsable del comportamiento repulsivo de la curva de energía total. Como es de esperar, el número de electrones compartidos entre los átomos de H, tomado en cuenta por el índice de deslocalización  $\delta^{H,H'}$ , es cercano a cero a separaciones intermolecula-

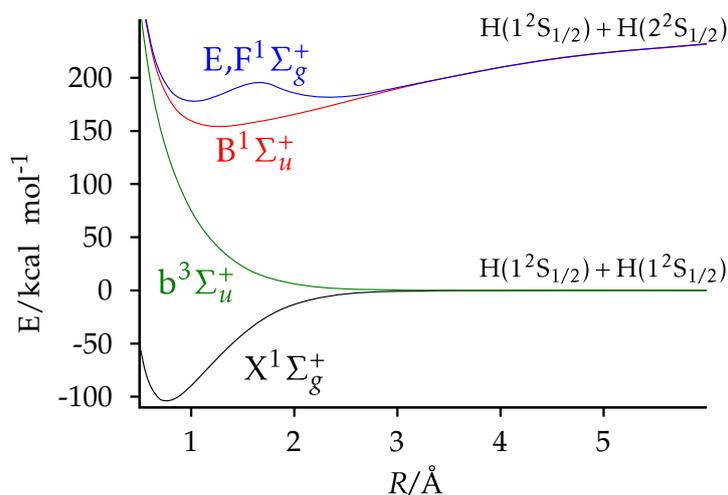


Figura 6.1: Curvas de energía potencial para los estados basal y excitados de baja energía del  $H_2$ .

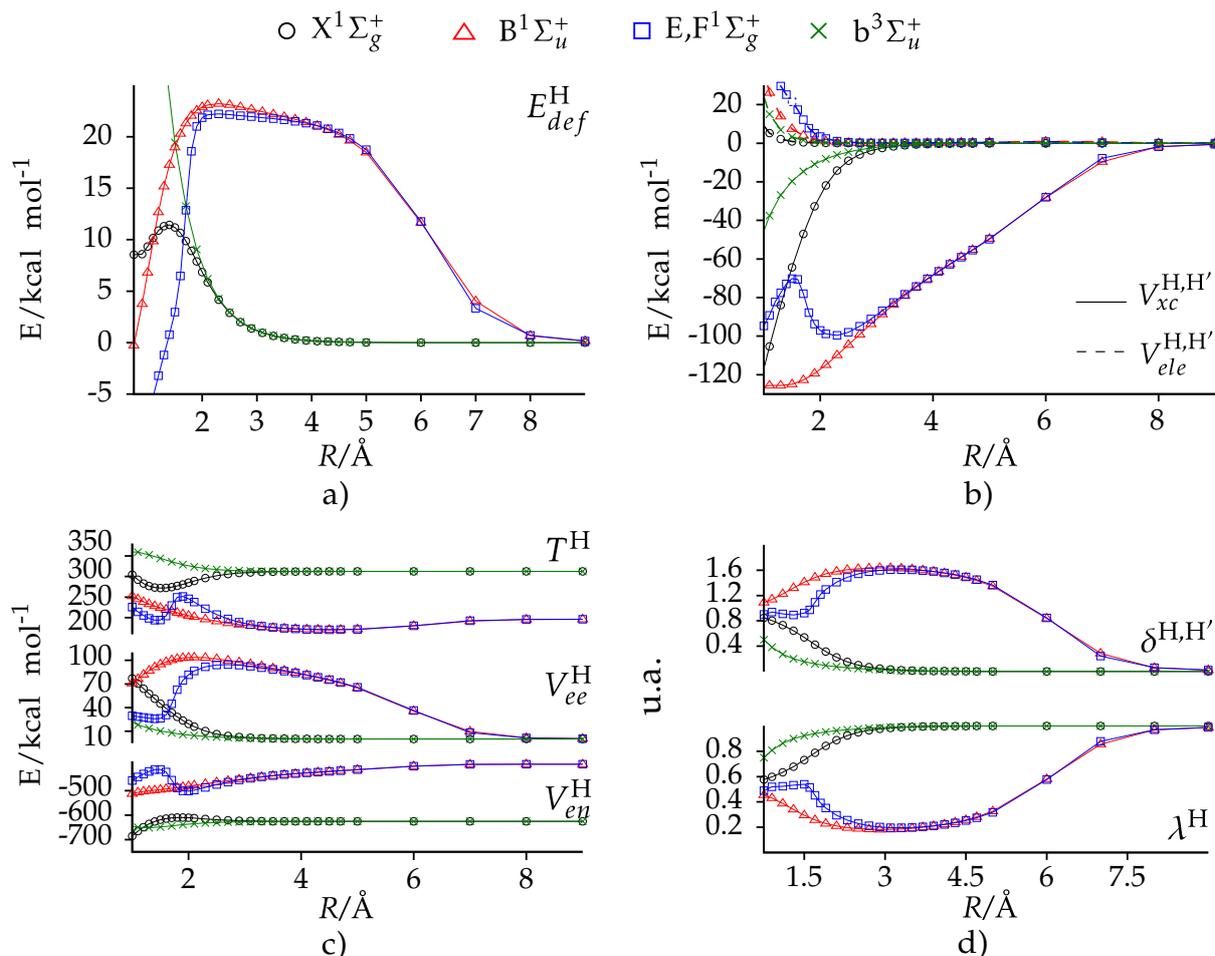


Figura 6.2: Componentes de IQA para los estados  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $E,F^1\Sigma_g^+$  y  $b^3\Sigma_u^+$  del H<sub>2</sub>. a) Energías de deformación, b) contribuciones electrostática y de intercambio-correlación a  $E_{int}^{H,H'}$ , c) componentes de la energía atómica. d) Índices de localización y deslocalización.

res grandes y se incrementa cuando  $R$  es menor a 3 Å (fig. 6.2d) al valor de  $\delta^{H,H'} = 0.85$  en la geometría de equilibrio, característico de un enlace covalente.

En  $b^3\Sigma_u^+$ , el incremento considerable en  $E_{def}^H$  para  $R < 3$  Å es responsable del carácter repulsivo de la SEP, en acuerdo con la explicación estándar de la repulsión de Pauli, que no es compensado por una estabilización mayor por  $E_{int}^{H,H'}$ . Esto último se debe al valor cercano a cero de  $V_{xc}^{H,H'}$  mostrado en la figura 6.2b que revela deslocalización interatómica ineficiente (fig. 6.2d).

En el caso de los estados excitados singulete, todas las componentes comienzan a diferir entre sí a distancias menores que 3.5 Å (fig. 6.2). Un primer punto interesante es que las auto-energías de ambos hidrógenos en la molécula siempre son iguales, tendiendo a distancias grandes al promedio de los átomos 1s y 2s. Las energías de de-

formación de  $B^1\Sigma_u^+$  y  $E,F^1\Sigma_g^+$  suben muy rápido a medida que la distancia internuclear se reduce, siendo a  $R \approx 6.3 \text{ \AA}$  tan grande como el valor  $E_{def}^H$  de  $X^1\Sigma_g^+$  en su geometría de equilibrio. Esto implica una interacción de largo alcance. A distancias más cortas, los valores de  $E_{def}^H$  alcanzan una meseta y comienzan a disminuir cuando  $R < 2 \text{ \AA}$ , volviéndose negativas a medida que se aproxima el límite del átomo unido. El origen de esos cambios puede identificarse al examinar la figura 6.2c. El incremento inicial en  $E_{def}^H$  es ocasionado por una pronta subida de  $V_{ee}^H$ . Nótese que esto parece ocurrir a  $R \approx 6.3 \text{ \AA}$ , lo que indica la presencia de un cruce evitado. Ya que la repulsión electrón-electrón del ión hidruro (192.6 kcal/mol al nivel FULL-CI/d-aug-cc-pVDZ) es casi dos veces el valor de  $V_{ee}^H$  de los singuletes B y F entre 2 y 5  $\text{\AA}$ , esto sugiere que durante la región de meseta la naturaleza de  $B^1\Sigma_u^+$  y  $F^1\Sigma_g^+$  es claramente iónica. Por ello, puede seguirse la transición de la disociación tipo covalente  $H(1s)+H(2s)$  hacia  $H^++H^-$ .

En cuanto a  $E_{int}^{H,H'}$ , en la figura 6.2b puede observarse una estabilización casi lineal de la componente  $V_{xc}^{H,H'}$ , que es ocasionado por el incremento de la deslocalización electrónica. Como se muestra en fig. 6.2d  $\delta^{H,H'}$  es considerable para ambos singuletes a distancias internucleares grandes. Por ejemplo, a  $R = 6 \text{ \AA}$  los valores son de 0.829 y 0.838 e, que son muy cercanos al de  $X^1\Sigma_g^+$  en su geometría de equilibrio. El máximo mostrado por  $V_{xc}^{H,H'}$  en  $E,F^1\Sigma_g^+$  permite identificar el cruce evitado con el límite covalente He-1s2s como origen del doble pozo en la SEP. El cruce también puede reconocerse en el comportamiento de  $T^H$ ,  $V_{en}^H$  y  $V_{ee}^H$ . En este sentido, toda la información tradicional sobre la naturaleza de los estados electrónicos puede leerse de la descomposición de IQA.

La tabla 6.1 muestra las contribuciones a la energía para la geometría de equilibrio de cada estado. Debido a que  $X^1\Sigma_g^+$  tiene el menor valor de  $R_e$ , presenta la mayor magnitud de la atracción núcleo-electrón intra e intercuenca y de la repulsión internuclear. Aunque los valores de  $V_{en}^H$  y  $V_{en}^{H,H'}$  son mayores para los estados excitados, las repulsiones intra e intercuenca también decrecen. En lo que se refiere a los dos mínimos,  $F^1\Sigma_g^+$  es caracterizado por un valor de  $E_{def}^H$  de 21 kcal/mol y una interacción interatómica muy estabilizante de -98 kcal/mol dominada por  $V_{xc}^{H,H'}$ . En contraste, el mínimo  $E^1\Sigma_g^+$  tiene un valor más pequeño de  $E_{int} \approx -41$  kcal/mol, con una componente covalente similar a la de  $B^1\Sigma_u^+$ , pero con un término  $V_{ele}^{H,H'}$  más positivo. Esto puede comprenderse

## 6.2. Estados excitados de baja energía del H<sub>2</sub>

Tabla 6.1: Componentes de IQA y valores de  $\Theta_{RR}$  en la geometría de equilibrio de los estados electrónicos del H<sub>2</sub>. Las distancias están en Å, las energías en kcal/mol y  $\Theta_{RR}$  en u. a.

	$X^1\Sigma_g^+$	$B^1\Sigma_u^+$	$E^1\Sigma_g^+$	$F^1\Sigma_g^+$
$R_e$	0.7616	1.2660	1.0157	2.3222
$T^H$	350.48	234.82	222.76	219.80
$V_{ee}^H$	94.17	85.18	28.59	92.18
$V_{en}^H$	-749.52	-501.25	-453.99	-485.38
$E^H$	-304.87	-181.26	-202.64	-173.40
$E_{def}^H$	8.47	13.81	-7.57	21.67
$V_{nn}^{H,H'}$	436.01	262.27	326.93	142.99
$V_{en}^{H,H'}$	-367.69	-209.85	-212.36	-136.64
$V_{ee}^{H,H'}$	178.11	47.41	56.06	31.85
$E_{int}^{H,H'}$	-121.26	-110.03	-41.72	-98.43
$V_{elec}^{H,H'}$	24.86	15.45	49.42	1.03
$V_{xc}^{H,H'}$	-146.12	-125.47	-91.15	-99.47
$\Theta_{RR}$	-4.16	-18.29	-52.08	-13.29

si se toma en cuenta el carácter difuso de su límite 1s2s. El valor de  $E_{def}^H$  en el mínimo E es de -7 kcal/mol, que se espera de acuerdo a su naturaleza covalente. En general, la energía de disociación es muy similar en E y F, aunque tienen una interpretación distinta. Argumentos similares explican porqué el valor de  $E_{int}^{H,H'}$  en  $B^1\Sigma_u^+$  es mayor que el de  $E^1\Sigma_g^+$  y  $F^1\Sigma_g^+$ .

La traza de la matriz de segundos momentos eléctricos,  $\Theta_{RR} = \langle xx \rangle + \langle yy \rangle + \langle zz \rangle$ , permite cuantificar la extensión espacial de una distribución de carga<sup>[116]</sup>. La tabla 6.1 muestra los valores de esta propiedad en  $R_e$ . En el caso de E y F, permite cuantificar la transición hacia el estado covalente de Rydberg 1s2s a medida que se va del mínimo F a E. La mayor deslocalización electrónica (con respecto a  $X^1\Sigma_g^+$ ) y valores de  $\Theta_{RR}$  son indicativos de la naturaleza difusa de  $B^1\Sigma_u^+$  y  $E, F^1\Sigma_g^+$ .

La figura 6.3 presenta curvas de nivel de  $\rho(\vec{r})$  a  $R = 1 \text{ \AA}$ , que es aproximadamente el promedio de los valores de  $R_e$  de los estados singulete. La distribución de carga de  $X^1\Sigma_g^+$  es compacta, en contraste al carácter difuso de  $B^1\Sigma_u^+$  y  $E^1\Sigma_g^+$ , lo que se ilustra de mejor forma en las curvas de diferencia de densidad electrónica. Por ejemplo, de las curvas de nivel de  $\Delta\rho = \rho_{B^1\Sigma_u^+} - \rho_{X^1\Sigma_g^+}$ , también mostradas en fig. 6.3, se observa que la densidad electrónica decrece en la región de enlace y cerca de las cuencas de atracción y se incrementa en las regiones no enlazantes. Esto permite explicar las tendencias dis-

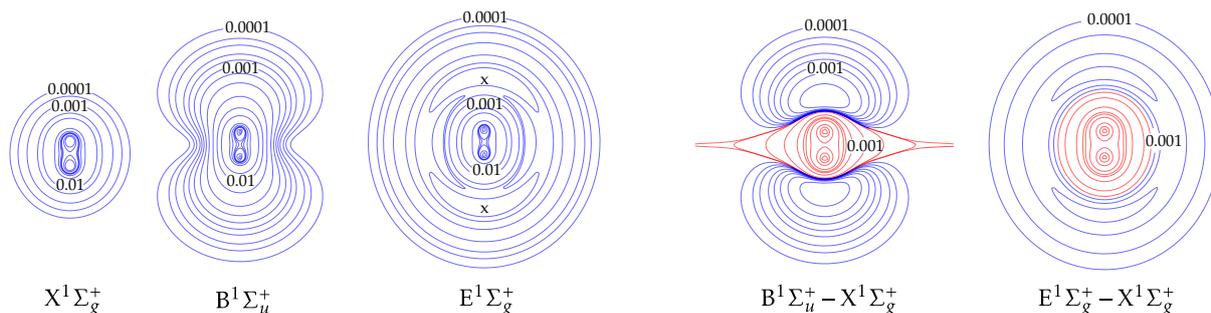


Figura 6.3: Curvas de nivel de  $\rho(\vec{r})$  y  $\Delta\rho(\vec{r})$  para los estados electrónicos singlete de baja energía del  $\text{H}_2$  a  $R = 1 \text{ \AA}$ . Las cruces en  $E^1\Sigma_g^+$  indican las posiciones de los máximos no nucleares. Las líneas rojas (azules) en los contornos de  $\Delta\rho(\vec{r})$  denotan valores negativos (positivos).

cutidas en los valores de  $\Theta_{RR}$ . Una característica llamativa en la gráfica de contornos de  $E^1\Sigma_g^+$  es la acumulación de densidad hacia las regiones no enlazantes de las cuencas atómicas, que resulta en la aparición de dos máximos no nucleares (MNN) en  $\rho(\vec{r})$  cuando las distancias son menores a  $1.4 \text{ \AA}$ , cuya presencia se confirmó por una serie de cálculos con conjuntos de base tan grandes como d-aug-cc-pVQZ. La aparición de MNN a distancias cortas es una característica anticipada de muchas moléculas<sup>[34,117]</sup>. En este trabajo, siempre se ha utilizado la superficie interatómica H-H de  $X^1\Sigma_g^+$  en las integraciones de IQA con el fin de evitar problemas con los MNN. Debe hacerse notar que la apariencia de los contornos de  $\rho$  permite realizar por inspección visual el mapeo a los estados del átomo unido a los cuales se correlacionan. Por ejemplo, puede verse que  $B^1\Sigma_u^+$  es de tipo 2p, mientras que  $E^1\Sigma_g^+$  es 2s. De hecho, los dos MNN no son otra cosa que los remanentes de la ruptura de simetría del segundo máximo radial del orbital 2s del He.

### 6.3 Excímeros de $\text{He}_2$

Los excímeros de baja energía del  $\text{He}_2$  pueden formarse mediante un proceso de conversión interna desde estados electrónicos superiores, o a través de la interacción de un átomo de He en estado basal y otro en su estado triplete ( $1^3S_1$ ) o singlete ( $2^1S_0$ ) excitado. Ya que estamos interesados en analizar la naturaleza de las interacciones en los excímeros, en este trabajo se considera la segunda posibilidad. De acuerdo a la tabla 6.2, en  $2^1S_0$  y  $1^3S_1$   $\langle T \rangle$  y  $\langle V_{ee} \rangle$  disminuyen, mientras que  $\langle V_{ne} \rangle$  se incrementa

con respecto a  $1^1S_0$ . Esos cambios son menores en magnitud para  $1^3S_1$ , con un efecto estabilizante total debido a la mayor atracción  $V_{en}$ . El valor de  $\Theta_{RR}$  se incrementa de 2.43 u.a. en  $1^1S_0$  a 36.55 y 24.85 u.a en  $2^1S_0$  y  $1^3S_1$ , respectivamente (tabla 6.2). El hecho de que la extensión espacial de la distribución de carga del átomo de helio en  $1^3S_1$  sea menos difusa que la de  $2^1S_0$ , así como la contribución núcleo-electrón más atractiva forma la base física de la regla de Hund<sup>[118]</sup>.

La interacción de un átomo de helio  $2^1S_0$  con otro  $1^1S_0$  lleva a la formación de dos estados de acuerdo con las combinaciones par ( $C^1\Sigma_g^+$ ) e impar ( $A^1\Sigma_u^+$ ) de las funciones de onda de los monómeros. De igual manera, la interacción de un átomo de helio  $1^3S_1$  con otro  $1^1S_0$  da lugar a  $C^3\Sigma_g^+$  y  $A^3\Sigma_u^+$ . La figura 6.4 presenta las curvas de energía potencial de los primeros estados electrónicos singulete y triplete del He<sub>2</sub>. Nótese que la energía de disociación de  $X^1\Sigma_g^+$  es tres ordenes de magnitud menor que la de  $A^1\Sigma_u^+$ ,  $C^1\Sigma_g^+$  y  $A^3\Sigma_u^+$ , siendo en estos últimos casos equiparable a la de un enlace covalente estándar. Al igual que en el H<sub>2</sub>, los estados del He<sub>2</sub> se encuentran entrelazados y a distancias grandes corresponden una superposición 50/50 de un átomo  $1^1S_0$  con otro  $2^1S_0$  ( $1^3S_1$ ). La tabla 6.3 muestra las contribuciones de IQA para los estados electrónicos del He<sub>2</sub> a  $R_e$ . Puede observarse que en los estados excitados los valores de  $E_{def}^{He}$  son mayores, además, el término  $V_{ele}^{He,He'}$  hace una contribución desfavorable a  $E_{int}^{He,He'}$ , lo que sugiere la ausencia de efectos de transferencia de carga en la formación de los excímeros. Lo anterior es más que compensado por la componente de intercambio-correlación,  $V_{xc}^{He,He'}$ , que puede asociarse con el grado de deslocalización electrónica y que da en cuenta de la mayor parte de  $E_{int}^{He,He'}$ .

Ahora se analiza la evolución de las componentes de IQA en función de la dis-

Tabla 6.2: Componentes de la energía electrónica para los estados basal ( $1^1S_0$ ) y excitados singulete ( $2^1S_0$ ) y triplete ( $1^3S_1$ ) del átomo de helio. Los valores están dados en kcal/mol y  $\Theta_{RR} = \langle xx \rangle + \langle yy \rangle + \langle zz \rangle$  en u.a.

	$1^1S_0$	$2^1S_0$	$1^3S_1$
$\langle E \rangle$	-1813.25	-1341.90	-1360.49
$\langle T \rangle$	1792.10	1346.61	1370.92
$\langle V_{ne} \rangle$	-4201.84	-2841.65	-2898.55
$\langle V_{ee} \rangle$	596.49	153.14	167.14
$\Theta_{RR}$	-2.43	-36.55	-24.85

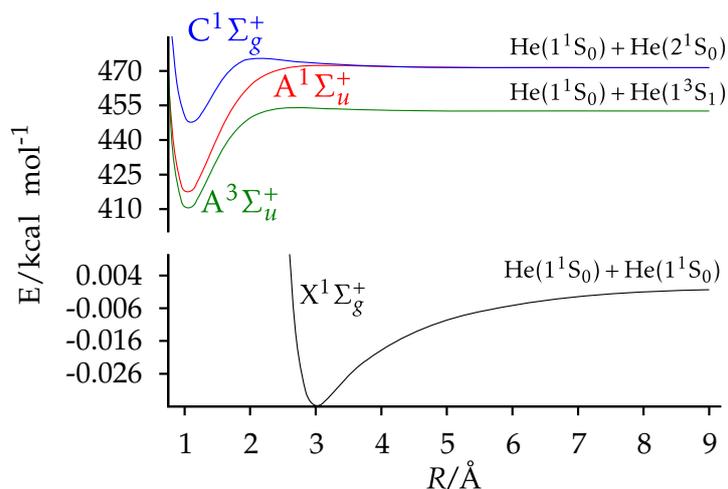


Figura 6.4: Curvas de energía potencial para los estados basal y excitados de baja energía del He<sub>2</sub>.

tancia internuclear. En el caso de X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, las figuras 6.5a y 6.5b muestran que  $E_{def}^{He}$  y  $E_{int}^{He,He'}$  permanecen casi constantes en un amplio rango de valores que incluye a  $R_e$ . En la geometría de equilibrio, la ligera deformación de la distribución electrónica se acompaña por un incremento de  $E_{def}^{He}$  así como de la magnitud de la energía de interacción, que lleva a la formación del complejo<sup>[119]</sup>. Como puede observarse de 6.5b, el valor de  $V_{ele}^{He,He'}$  es cercano a cero excepto a distancias cortas, por lo que en un inicio la parte repulsiva de la curva de energía potencial se origina de la suma de  $E_{def}^{He}$  y  $V_{xc}^{He,He'}$ . Para la interacción de dos átomos o moléculas de capa cerrada, la combinación  $E_{def}^{He} + V_{xc}^{He,He'}$  se denomina repulsión-intercambio y casi siempre tiene un valor positivo<sup>[120]</sup>. En analogía a otros esquemas de partición, valores positivos de  $E_{def}^{He} + V_{xc}^{He,He'}$  se interpretan como repulsión de Pauli<sup>[120]</sup>. En el mismo proceso,  $\delta^{He,He'} \approx 0$  y  $\lambda^{He} \approx 2$  a distancias cercanas a  $R_e$  (fig. 6.5d), por lo que existe localización electrónica completa en el átomo de He durante el proceso de formación del complejo débil de van der Waals.

Las características descritas previamente cambian significativamente en los estados electrónicos excitados. Considérese por ejemplo a A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> en la figura 6.5. A distancias grandes,  $E_{def}^{He}$  crece de forma paulatina con  $R$ , mientras que la interacción de intercambio-correlación estabiliza el sistema. No se analizará la naturaleza de esos cambios en detalle, pero una rápida comparación de los datos de la figuras 6.5 y 6.2 sugiere que A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> forma un enlace covalente estándar. En contraste a X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, el índice

### 6.3. Excímeros de He<sub>2</sub>

Tabla 6.3: Contribuciones de IQA y valores de  $\Theta_{RR}$  en la geometría de equilibrio de los estados electrónicos del He<sub>2</sub>. Las distancias están en Å, las energías en kcal/mol y  $\Theta_{RR}$  en u. a.

	$X^1\Sigma_g^+$	$A^1\Sigma_u^+$	$C^1\Sigma_g^+$	$A^3\Sigma_u^+$
$R_e$	3.0150	1.0476	1.0996	1.0522
$T^{\text{He}}$	1794.49	1596.05	1581.59	1601.23
$V_{ee}^{\text{He}}$	598.16	440.91	409.19	443.96
$V_{en}^{\text{He}}$	-4205.50	-3606.50	-3554.29	-3618.72
$E^{\text{He}}$	-1812.85	-1569.55	-1563.51	-1573.53
$E_{def}^{\text{He}}$	0.17	7.63	13.66	13.05
$V_{nn}^{\text{He,He}'}$	440.55	1267.90	1207.94	1262.36
$V_{en}^{\text{He,He}'}$	-440.48	-1054.60	-982.83	-1058.07
$V_{ee}^{\text{He,He}'}$	440.03	771.43	706.45	784.92
$E_{int}^{\text{He,He}'}$	-0.38	-69.86	-51.27	-68.86
$V_{elec}^{\text{He,He}'}$	0.00	48.44	49.83	46.02
$V_{xc}^{\text{He,He}'}$	-0.38	-118.30	-101.10	-114.89
$\Theta_{RR}$	-4.86	-37.57	-58.04	-33.37

de deslocalización va de 0 a 1 en  $R_e$  (fig. 6.5d) con 1.5 electrones localizados en cada átomo, lo que evidencia la compartición de un par electrónico. Los cambios en  $C^1\Sigma_g^+$  y  $A^1\Sigma_u^+$  son más interesantes. Las componentes energéticas evolucionan de manera similar en función de  $R$  hasta  $R \approx 3.5$  Å, donde comienzan a separarse. Esto revela un cambio en su naturaleza electrónica, que se mantiene cuando  $R$  está entre 1.8 y 3.5 Å. A distancias más cortas, otro cambio ocurre y el valor de  $E_{def}^{\text{He}}$  en  $C^1\Sigma_g^+$  se incrementa para volver a ser estable en torno a su geometría de equilibrio.

Las distribuciones electrónicas de los excímeros tienen un carácter difuso, que puede ser expresado en términos de  $\Theta_{RR}$ . Los valores de esta propiedad se reportan en la tabla 6.3 para  $R_e$ . Nótese como  $\Theta_{RR}$  cambia de -4.86 u.a. en  $X^1\Sigma_g^+$  a -37.57 u.a. en  $A^1\Sigma_u^+$ . La figura 6.6 muestra curvas de nivel de  $\rho(\vec{r})$  para los estados singlete del He<sub>2</sub> a  $R = 1$  Å. No se incluye a  $A^3\Sigma_u^+$  en la discusión debido a que presenta características similares a las de  $A^1\Sigma_u^+$ . Las diferencias de densidad electrónica en relación con  $X^1\Sigma_g^+$  indican que  $\rho(\vec{r})$  decrece cerca de las posiciones nucleares y se incrementa en la región de enlace y en la parte externa de las cuencas atómicas. Nótese como  $A^1\Sigma_u^+$  y  $C^1\Sigma_g^+$  desarrollan un marcado límite de átomo unido de carácter 2s y 2p, en concordancia con el diagrama de correlación de la molécula<sup>[121]</sup>. También, que la densidad electrónica de  $C^1\Sigma_g^+$  tiene dos MNN a cualquier  $R$  menor a 1.4 Å. Esta última característica se ha descrito en estudios previos de los excímeros triplete del He<sub>2</sub><sup>[122]</sup>.

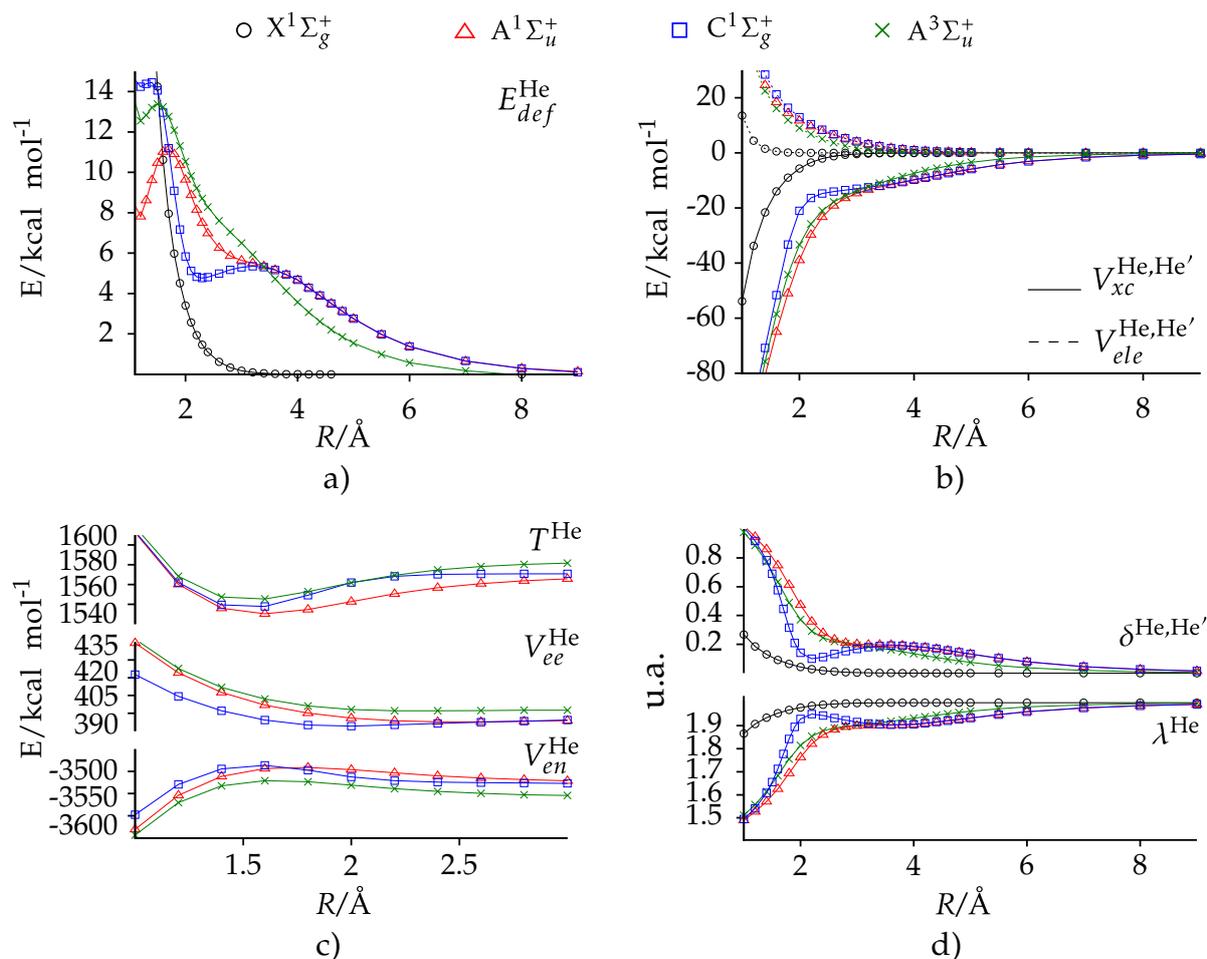


Figura 6.5: Componentes de IQA para los estados  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^1\Sigma_u^+$ ,  $C^1\Sigma_g^+$  y  $A^3\Sigma_u^+$  del  $H_2$ . a) Energías de deformación, b) contribuciones electrostática y de intercambio-correlación a  $E_{int}^{He,He'}$ , y c) componentes de la energía atómica.

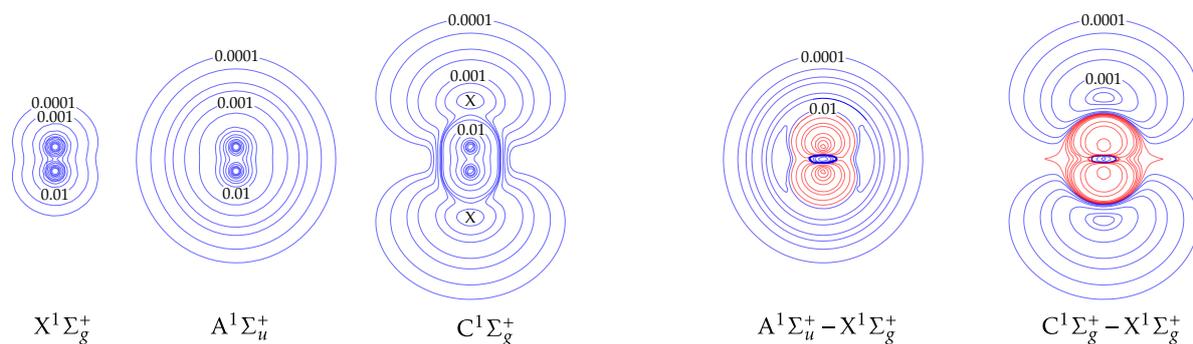


Figura 6.6: Curvas de nivel de  $\rho(\vec{r})$  y  $\Delta\rho(\vec{r})$  para los estados electrónicos singlete de baja energía del  $He_2$  a  $R = 1 \text{\AA}$ . Las cruces en  $C^1\Sigma_g^+$  indican las posiciones de los máximos no nucleares. Las líneas rojas (azules) en los contornos de  $\Delta\rho(\vec{r})$  denotan valores negativos (positivos).

## 6.4 Transferencia de carga en el LiF

La figura 6.7 muestra las curvas de energía potencial de los estados  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$  del LiF. La evolución de la densidad electrónica en este proceso se ha discutido en estudios previos<sup>[123,124]</sup> y se complementa aquí con el análisis de las contribuciones energéticas dentro del enfoque de IQA. A separación infinita,  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$  se correlacionan con las configuraciones electrónicas de los átomos neutros (Li+F) e iónicos ( $\text{Li}^+ + \text{F}^-$ ), razón por la que se les conoce como estados covalente e iónico, respectivamente. A distancias cortas las tendencias son invertidas, tal que  $1^1\Sigma^+$  se vuelve el estado iónico. La formación de la molécula de LiF a partir de los átomos neutros involucra un cruce evitado entre  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$  dentro de un rango de  $\pm 0.3 \text{ \AA}$  alrededor de  $6.64 \text{ \AA}$  ( $R_c$ ) y una transferencia de carga de 0.94 e hacia el átomo de F.

La figura 6.8 muestra las componentes de IQA en función de  $R$  para  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$ . El primer punto interesante se refiere a todas las componentes de energía intra-atómicas de los átomos de Li y F. Si se omitieran los datos en la región del cruce, las figuras 6.8a y 6.8b indicarían que tanto  $T^X$ ,  $V_{ee}^X$  y  $V_{en}^X$  ( $X=\text{Li}, \text{F}$ ) permanecen casi constantes cuando los dos fragmentos se aproximan desde infinito hasta  $R \approx 4 \text{ \AA}$ . En otras palabras, si en la figura 6.8 se eliminara la región estrecha en torno al cruce, digamos entre 6 y  $7 \text{ \AA}$ , las especies neutra Li-F y iónica  $\text{Li}^+\text{F}^-$  serían percibidas como no interactuantes, a excepción del término atracción coulombica en el último caso. Esto significa que, debido a la

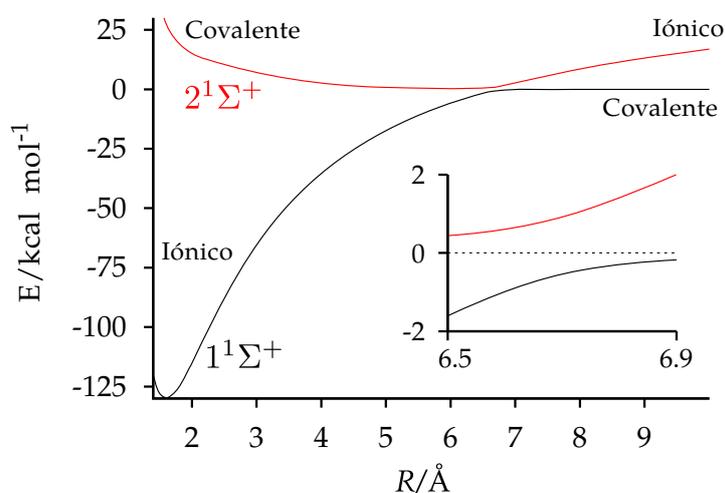


Figura 6.7: Curvas de energía potencial de los estados  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$  del LiF.

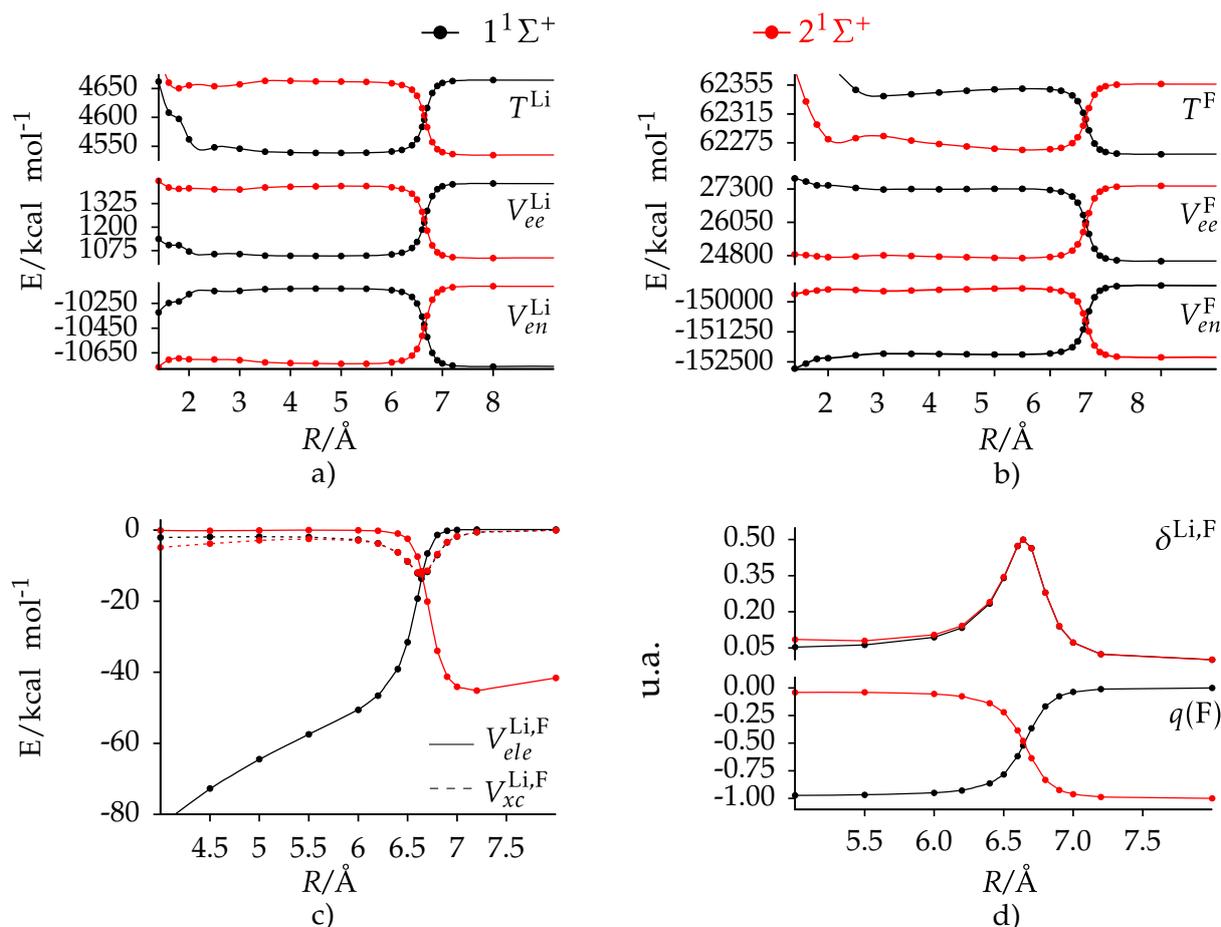


Figura 6.8: Componentes de IQA para los estados  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$  del LiF. Contribuciones atómicas del a) Li y b) F. c) Contribuciones covalente e iónica de  $E_{int}^{Li,F}$ . d) Carga atómica en el átomo de F e índice de deslocalización Li,F.

interferencia mecano-cuántica, los pares Li-F y  $\text{Li}^+\text{F}^-$  se transforman en un intervalo de distancias muy pequeño. Nótese que tanto la contribución de intercambio-correlación y el índice de deslocalización son cercanos a cero en todo el intervalo de distancias, excepto en los alrededores del cruce, donde los efectos cuánticos no pueden ignorarse. Se ha mostrado anteriormente que la tendencia observada en  $\delta^{\text{Li,F}}$  corresponde al mecanismo de arpón<sup>[124]</sup>.

Otro punto relevante es el peso relativo de las contribuciones  $V_{ele}^{\text{Li,F}}$  y  $V_{xc}^{\text{Li,F}}$  a  $E_{int}^{\text{Li,F}}$ . Antes del cruce ( $R > R_c$ ), la interacción en  $1^1\Sigma^+$  es dominada por  $V_{xc}^{\text{Li,F}}$ , tal como en la formación inicial de un enlace covalente estándar, mientras que  $V_{ele}^{\text{Li,F}}$  domina en  $2^1\Sigma^+$ . A medida que  $R$  se aproxima a  $R_c$ , los valores absolutos de  $V_{xc}^{\text{Li,F}}$  y  $V_{ele}^{\text{Li,F}}$  se asemejan más y más entre sí. Interesantemente, ambas cantidades se vuelven casi idénticas en

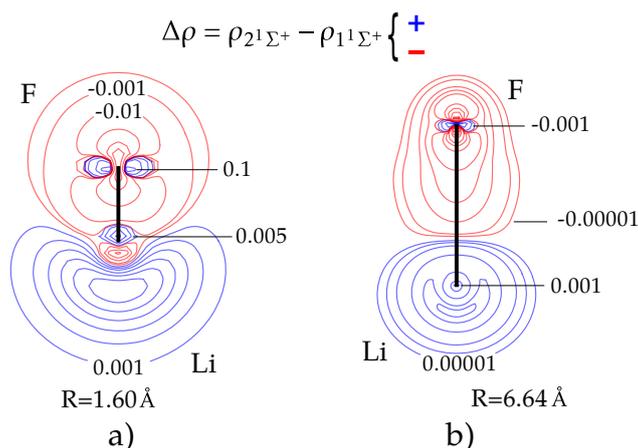


Figura 6.9: Curvas de nivel de  $\Delta\rho$  entre los estados  $2^1\Sigma^+$  y  $1^1\Sigma^+$  del LiF a: a) la geometría de equilibrio de  $1^1\Sigma^+$ , b) la región del cruce evitado.

magnitud en el cruce. Una vez que se ha pasado esta región,  $V_{ele}^{Li,F}$  domina la interacción en  $1^1\Sigma^+$  y  $V_{xc}^{Li,F}$  en  $2^1\Sigma^+$ . Los procesos descritos en la figura 6.8 están acoplados a una transferencia de carga interatómica del Li al F.  $q(Li)$  y  $q(F)$  cambian sus valores desde cero a casi  $\pm 1$  en la misma ventana estrecha al cruce. En  $R_c$ , sus valores absolutos son muy cercanos a 0.5 u.a (fig. 6.8d). Cerca de la geometría de equilibrio de  $1^1\Sigma^+$ , las auto-energías de  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$  son cercanas a las de los iones y átomos neutros, con interacciones dominadas por los términos electrostáticos y de intercambio-correlación. El mínimo amplio en la curva de  $2^1\Sigma^+$  se origina de la contribución casi nula de  $E_{int}^{Li,F}$ , lo que justifica que su distancia de equilibrio ocurre cerca del cruce, donde  $V_{xc}^{Li,F}$  obtiene su valor más negativo.

La figura 6.9a muestra curvas de nivel de  $\Delta\rho(\vec{r})$  para la transición vertical  $1^1\Sigma^+ \rightarrow 2^1\Sigma^+$  de la molécula de LiF a la geometría de equilibrio de  $1^1\Sigma^+$ . En este proceso, la densidad electrónica se incrementa dentro de un toro centrado en el núcleo de F y decrece en el resto de la cuenca atómica. En el átomo de Li,  $\rho(\vec{r})$  se incrementa en gran magnitud en una región centrada en el máximo nuclear, con una disminución menor en el resto del átomo. El resultado neto es la transferencia de un electrón hacia el Li, un incremento en su volumen atómico y un cambio en la concavidad de la superficie interatómica.

## 6.5 Estados excitados del $C_2H_4$

El espectro de absorción UV del etileno está dominado por una progresión de bandas vibrónicas de  $S_0 \rightarrow 1^1\pi\pi^*$ , en el que varios picos de transiciones de Rydberg están superimpuestos. La brecha energética entre  $3p_x$  y  $1^1\pi\pi^*$  es de 27 kcal/mol al nivel de teoría SA-CASSCF, y decrece a 0.47 kcal/mol después de la inclusión de correlación dinámica al nivel MRCI-SD, en concordancia con reportes previos<sup>[125]</sup>. Debido a limitaciones encontradas en el código Promolden, fue imposible realizar la partición energética de IQA al nivel MRCI-SD. Sin embargo, los resultados SA-CASSCF proveen de una descripción aceptable de las SEP del  $C_2H_4$  y permiten analizar la intersecciones cónicas de mínima energía.

La figura 6.10 muestra los cambios energéticos de los estados electrónicos singulete de valencia y Rydberg del etileno a lo largo de las coordenadas de torsión y piramidalización (donde las otras coordenadas internas quedaron fijas en sus valores en  $S_0$ ). Puede observarse que mientras los estados de Rydberg se desestabilizan a lo largo de la coordenada de torsión ( $\theta$ ), la energía de  $1^1\pi\pi^*$  disminuye hasta volverse el estado excitado más bajo ( $S_1$ ). La piramidalización de la molécula disminuye aun más la energía de  $S_1$  mientras incrementa la de  $S_0$ . A una geometría molecular cercana a  $\theta = 90^\circ$  y  $\beta = 100^\circ$ ,  $S_0$  y  $S_1$  son casi degenerados, tal que optimizaciones de geometría cercanas a esta configuración llevan a varios puntos de intersección cónica.

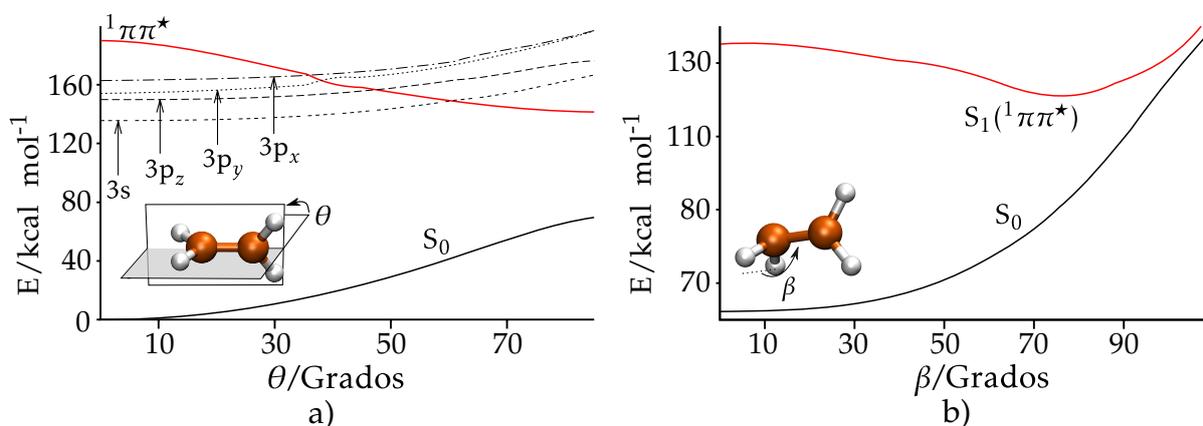


Figura 6.10: Energías de los estados electrónicos singulete de valencia ( $S_0$ ,  $1^1\pi\pi^*$ ) y Rydberg ( $3s$ ,  $3s_x$ ,  $3s_y$ ,  $3s_z$ ) del etileno a lo largo de las coordenadas de torsión ( $\theta$ ) y piramidalización ( $\beta$ ). Los datos fueron obtenidos al nivel SA-CASSCF.

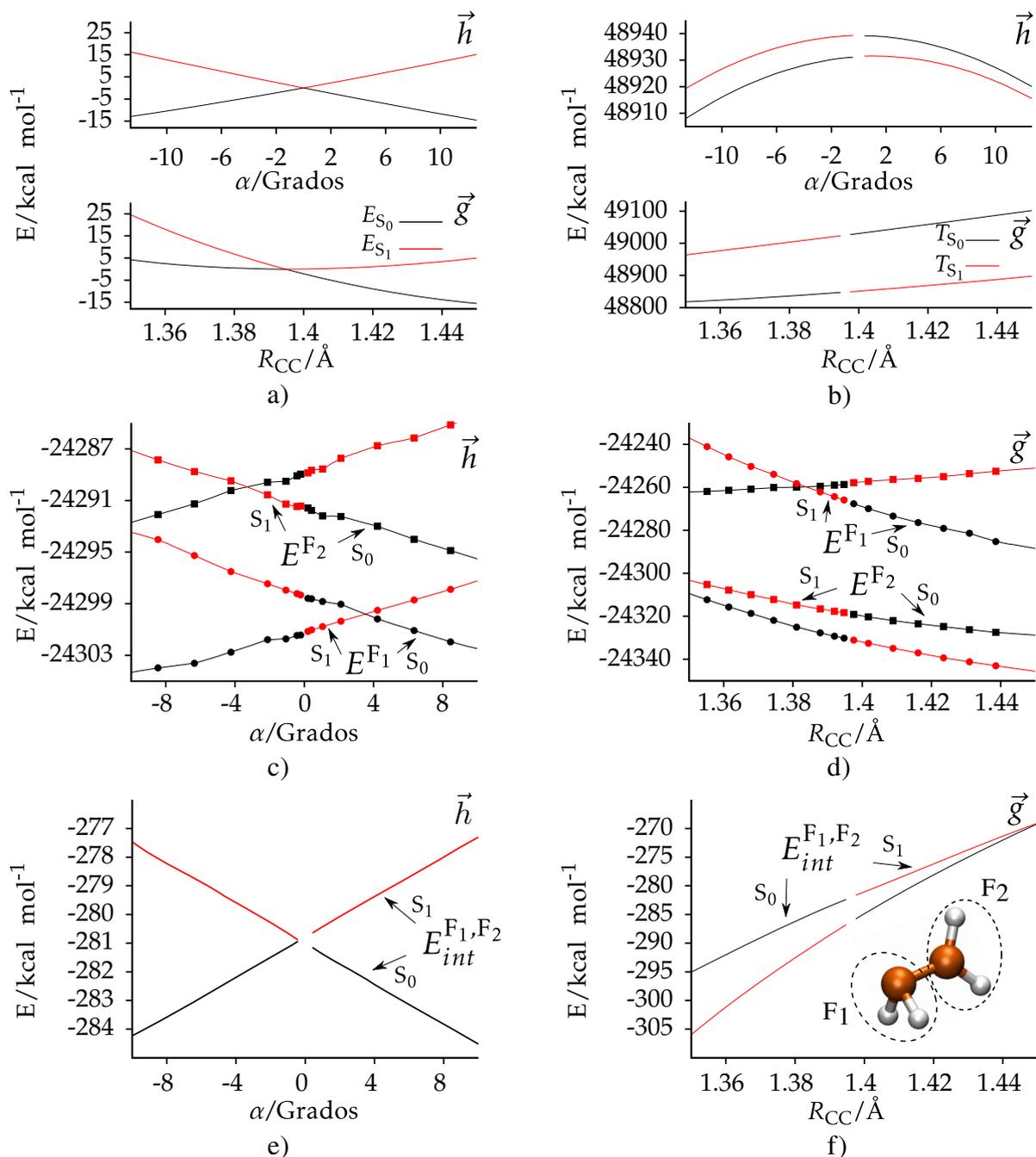


Figura 6.11: Contribuciones de IQA para los estados S<sub>0</sub> y S<sub>1</sub> del C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en la vecindad de la IC. a) Energía total (referida al punto de IC) y b) cinética. Auto-energías de los fragmentos metileno a lo largo de c)  $\vec{h}$  y d)  $\vec{g}$ . Energías de interacción interfragmento a lo largo de e)  $\vec{h}$  y f)  $\vec{g}$ .

Algunas porciones de la costura S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> están involucradas en el proceso de transferencia protónica intramolecular, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> → CHCH<sub>3</sub>, mientras que otras en la relajación no radiativa del C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>[126]</sup>. Las componentes de IQA se analizan en el plano de ramificación del punto de intersección cónica de mínima energía asociado a la geometría

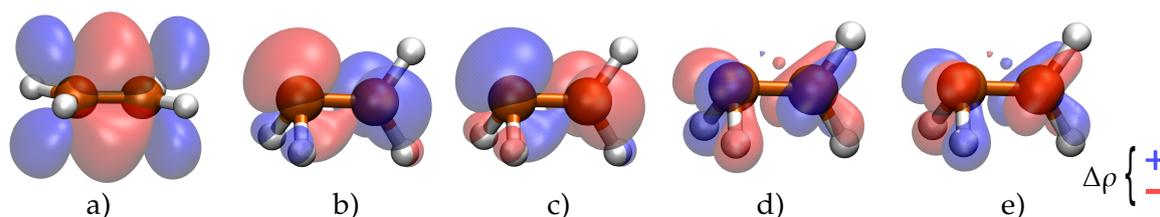


Figura 6.12: Isosuperficies de diferencia de densidad ( $\Delta\rho = \rho_{S_1} - \rho_{S_0} = 0.005$ ) para algunas conformaciones relevantes del  $C_2H_4$ . a) Región de Franck-Condon, b) punto de intersección cónica de mínima energía (geometría torcida-piramidalizada). Comenzando desde este punto, desplazamientos a lo largo de c)  $+\vec{g}$  ( $R_{C,C} = 1.39197$ ), d)  $+\vec{h}$  ( $\alpha = 0.212$ ) y e)  $-\vec{h}$  ( $\alpha = -0.212$ ).

torcida-piramidalizada. Desplazamientos a lo largo de  $\vec{g}$  y  $\vec{h}$  son dominados por la distancia  $R_{C,C}$  y el ángulo de giro  $\alpha$  medido con referencia al fragmento metileno no piramidalizado  $F_2$  en el punto de intersección cónica. Los fragmentos moleculares se indican en la figura 6.11f. Esas coordenadas tienen los valores  $R_{C,C} = 1.395$  y  $\alpha = 0^\circ$  en la IC. Las figuras 6.11a y 6.11b muestran las energías cinética y total del  $C_2H_4$ . Los valores de  $T$  son discontinuos en el cruce ya que  $S_0$  y  $S_1$  cambian su naturaleza después de pasar este punto. Las figuras 6.11c-f sugieren que las energías de los grupos funcionales también son discontinuas en la IC. Nótese como la descomposición intra- e interfragmento ofrece una descripción detallada del mecanismo de reacción en torno al punto de degeneración.

Detalles interesantes surgen si se comparan las figuras 6.8 y 6.11. En el caso del LiF, casi todas las componentes de  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$  se cruzan simultáneamente en  $R_c$ . Por su parte, en  $C_2H_4$  solo las curvas de  $E^{F_1}$ ,  $E^{F_2}$  y  $E_{int}^{F_1,F_2}$  se cruzan a lo largo de  $\pm\vec{h}$ , y no en el punto de intersección cónica. La figura 6.12 presenta isosuperficies de  $\Delta\rho$  para la transición vertical  $S_0 \rightarrow^1 \pi\pi^*$  y el punto de IC del  $C_2H_4$ . Puede observarse que en el proceso de excitación vertical la densidad electrónica disminuye arriba y debajo de la región central del enlace C-C y se incrementa en la parte superior e inferior de los fragmentos  $CH_2$ . También, que ocurre una ganancia de densidad electrónica en el fragmento  $F_1$  en  $S_1$  posterior a la piramidalización. La redistribución de carga de los grupos metileno se invierte si se realizan distorsiones geométricas a lo largo de  $\vec{g}$  pasando por el punto de intersección (figs. 6.12b y 6.12c). El mismo comportamiento se observa a lo largo de  $\vec{h}$  (figs. 6.12b, 6.12d y 6.12e), en concordancia con los cambios en las contribuciones atómicas a la energía molecular.

## 6.6 Densidades electrónicas de estados degenerados

Una pregunta de interés involucra a los puntos de (cuasi)degeneración en la SEP, dada su relevancia en cruces evitados e intersecciones cónicas de estados electrónicos. En particular, se explora si las funciones de distribución electrónica deben ser iguales en un punto  $\vec{R}$  del espacio de configuración nuclear donde las SEP de los estados electrónicos  $j$  e  $i$  se intersecan entre sí

$$\langle i|H|i\rangle = \langle j|H|j\rangle \quad (6.1)$$

Si se introduce la definición explícita de los operadores presentes en el Hamiltoniano,  $H = T + V_{nn} + V_{en} + V_{ee}$ , se encuentra que  $\Delta T = -\Delta V$

$$\begin{aligned} & \int \frac{1}{2} \nabla^2 \left( \rho_1^j(\vec{r}, \vec{r}') - \rho_1^i(\vec{r}, \vec{r}') \right) \Big|_{\vec{r}' \rightarrow \vec{r}} d\vec{r} \\ &= \int \int \left( \frac{1}{r_{12}} - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right) \left( \rho_2^i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \rho_2^j(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

Esto puede analizarse en términos del teorema virial, que para el estado  $i$  es

$$V^i = -2T^i - \sum_k \vec{R}_k \cdot \vec{F}_k^i \quad (6.3)$$

donde  $\vec{R}_k$  y  $\vec{F}_k^i$  denotan al vector de posición del  $k$ -ésimo núcleo y la fuerza de Hellmann-Feynman ejercida sobre él, respectivamente. Introduciendo (6.3) en (6.2) y tomando en cuenta la definición del vector diferencia de gradiente  $\vec{g} = \vec{F}^i - \vec{F}^j$

$$\int \frac{1}{2} \nabla^2 \left( \rho_1^j(\vec{r}, \vec{r}') - \rho_1^i(\vec{r}, \vec{r}') \right) \Big|_{\vec{r}' \rightarrow \vec{r}} d\vec{r} = - \sum_k \vec{R}_k \cdot \vec{g}_k \quad (6.4)$$

La ecuación anterior se satisface si las fuerzas de ambos estados son iguales a cero, por ejemplo, en un punto estacionario de ambas superficies de energía potencial. En situaciones como ésta las funciones de densidad deben ser iguales, o transformarse entre sí de acuerdo a las componentes de una representación irreducible espacial multidimensional del grupo puntual molecular. Esto ocurre si las degeneraciones son

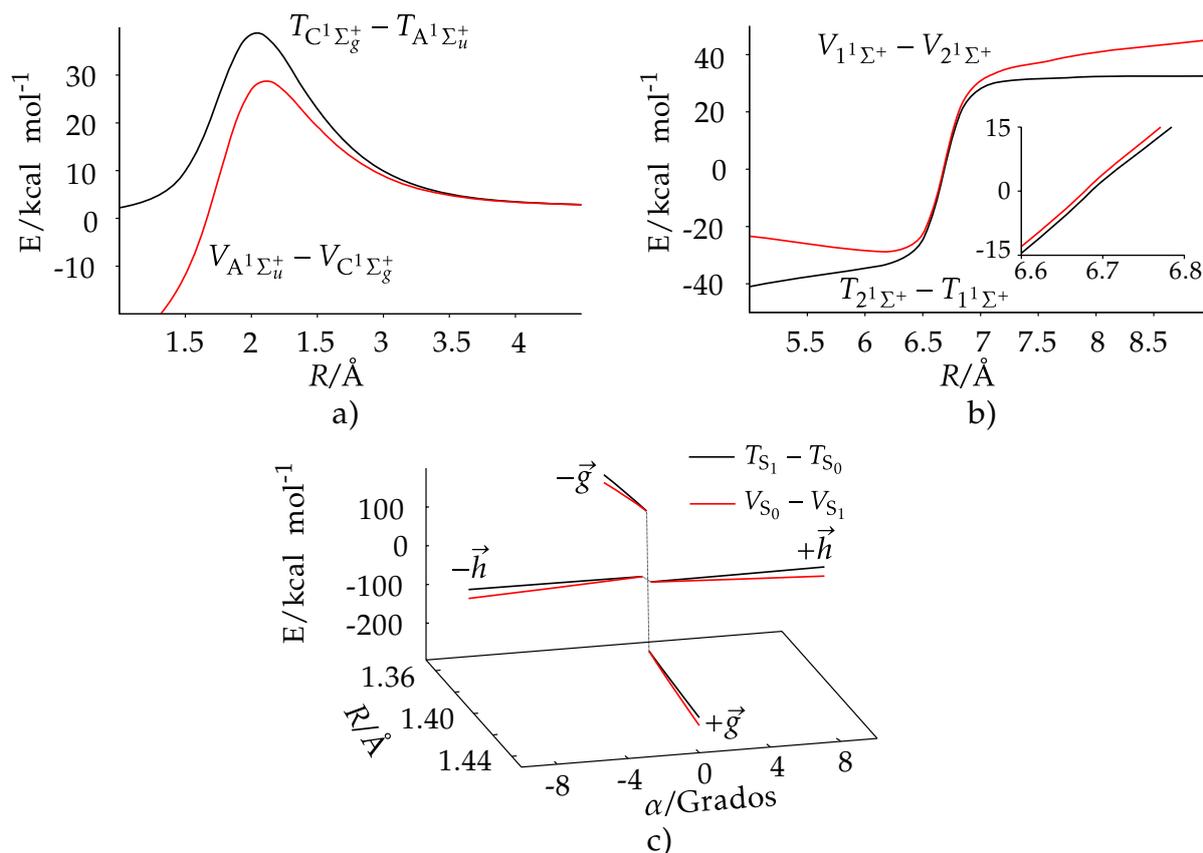


Figura 6.13: Diferencias de energía cinética ( $T$ ) y potencial ( $V$ ) en términos de las distancia internuclear para: a)  $A^1\Sigma_u^+$  y  $C^1\Sigma_g^+$  en He, b)  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$  en LiF. c)  $\Delta T$  y  $\Delta V$  a lo largo de  $\vec{g}$  y  $\vec{h}$  en el  $C_2H_4$ .

inducidas por simetría y en general lleva a componentes iguales en el enfoque de IQA. El segundo caso se da en los puntos no estacionarios de la SEP, por ejemplo en cruces evitados o en una intersección cónica general (no inducida por simetría), en donde las fuerzas de Hellmann-Feynman actuando en los núcleos no son iguales a cero. En esas situaciones, los estados  $j$  e  $i$  tienen diferentes funciones  $\rho_1$  y  $\rho_2$ . Cabe señalar que aunque las funciones de onda usadas en este trabajo no satisfacen el teorema virial, se observa que  $\Delta T \approx -\Delta V$  en los puntos de (cuasi)degeneración energética analizados.

Considérese los estados  $B^1\Sigma_u^+$  y  $E,F^1\Sigma_g^+$  del  $H_2$ , que tienen el mismo límite de disociación (degeneración energética) y fuerzas iguales a cero a separaciones internucleares grandes. Las densidades electrónica y de pares deben tender a los mismos valores, tal y como se observa en el comportamiento de  $E_{def}^H$  y  $E_{int}^{H,H'}$  mostrado en la figura 6.2. Lo mismo aplica a los excímeros del  $He_2$ , ya que las distribuciones de probabilidad de

$A^1\Sigma_u^+$  y  $C^1\Sigma_g^+$  son las mismas a separación infinita. Aunque no se muestra explícitamente, pruebas de su convergencia pueden ser vistas a partir de la relación entre  $\Delta T$  y  $-\Delta V$  (fig. 6.13a).

Aunque las curvas de energía total de  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$  del LiF no se tocan (regla de no cruce), la diferencia entre ambas es muy pequeña (1.48 kcal/mol) en  $R_c$ . Además, en este punto las fuerzas que actúan sobre los núcleos son casi cero, y  $\Delta T$  y  $-\Delta V$  son muy cercanos entre sí, como la figura 6.13b corrobora. Por ello, la relación (6.4) es casi satisfecha. Los resultados obtenidos sugieren que las distribuciones de densidad de  $1^1\Sigma^+$  y  $2^1\Sigma^+$  deben ser muy similares en  $R_c$ , lo que puede inferirse de las diferencias de densidad electrónica (fig. 6.9b), del análisis de las cargas atómicas del fluor (litio), así como que las curvas de energías atómicas y de interacción se intersecan dentro un intervalo estrecho alrededor de  $R_c$  (fig. 6.8). Las intersecciones cónicas del  $C_2H_4$  difieren de manera notoria con respecto a los cruces evitados en el LiF. Las fuerzas de Hellmann-Feynman no están definidas en la IC, lo que hace a la ecuación (6.4) inaplicable a esta geometría molecular. Dicha complicación matemática no ocurriría si la naturaleza de los estados fuera seguida (*i.e.*  $^1\pi\pi^*$  y  $^1\pi^2$ ) en lugar del ordenamiento energético ( $S_0$  y  $S_1$ ). Como consecuencia,  $\Delta T$  y  $-\Delta V$  son discontinuas en el punto de cruce a lo largo de  $\vec{g}$  y  $\vec{h}$  (fig. 6.13c), o de manera análoga, las fuerzas de los estados  $^1\pi^2$  y  $^1\pi\pi^*$  son diferentes. En cualquier caso la ecuación (6.1) se satisface. Como se muestra en las figuras 6.11 y 6.12, las distribuciones de carga de  $S_0$  y  $S_1$  son diferentes en el punto de intersección.

# 7

## Mecanismos de desactivación fotofísica de bases pirimidínicas

Los mecanismos fotofísicos de relajación del ADN y sus bloques constructores son uno de los temas más estudiados en la química del estado excitado<sup>[127]</sup>. Desde el punto de vista experimental, se conoce que las bases púricas y pirimidínicas presentes en el ADN absorben fuertemente entre 240 y 260 nm y, a su vez, muestran rendimientos de emisión y formación de fotoproductos bajos, lo que indica que la vasta mayoría de la población decae de forma no radiativa<sup>[128]</sup>. Estudios espectroscópicos de alta resolución temporal, realizados tanto en fase gas como en solución, han mostrado la presencia de canales de decaimiento que implican tiempos de vida ( $\tau$ ) cortos (del orden de centenas de femtosegundos)<sup>[129-131]</sup>. Para algunas de las bases, estos experimentos también sugieren la presencia de otras rutas de desactivación, que son altamente dependientes del solvente e involucran la presencia de estados oscuros<sup>[132,133]</sup>. Diversos métodos de estructura electrónica se han utilizado en la exploración de las SEP de las bases nitrogenadas. Desde el punto de vista del enfoque estático, es posible raciona-

lizar los  $\tau$  observados en términos de las trayectorias de mínima energía sin barrera que conectan la región de Franck-Condon del estado brillante con la costura de intersección  $S_1/S_0$ , mientras que se ha encontrado que los canales secundarios con vidas medias del orden de nanosegundos involucran el poblamiento de estados  $^1n\pi^*$  vía los cruces  $^1\pi\pi^*/^1n\pi^*$  en la trayectoria de  $^1\pi\pi^*$  [134,135].

Una cuestión pendiente en el estudio de las bases pirimidínicas es el análisis de las distribuciones de densidad a lo largo de las TME. Este tipo de estudios puede proporcionar información relevante sobre cómo factores electrónicos/estructurales afectan la forma de las SEP, y con ello, a la fotoestabilidad de las moléculas.

## 7.1 Detalles computacionales

Los cálculos de estructura electrónica, que involucran la determinación de geometrías de equilibrio, puntos de intersección cónica así como las TME de las moléculas estudiadas se obtuvieron al nivel de teoría XMS-CASPT2 con la base cc-pvdz [22,43,136]. En el caso del 5-fluorouracilo, se presentan perfiles de energía obtenidos a través de interpolación lineal en coordenadas internas entre las geometrías de Franck-Condon y el mínimo del estado  $^1\pi\pi^*$ , y posteriormente, con la estructura torcida-piramidalizada en el mínimo de la costura  $^1\pi\pi^*/S_0$ . En los cálculos se empleó un parámetro de desplazamiento de 0.3 a.u. para evitar la presencia de estados intrusos. El espacio activo comprende (10e,8o) en ambos casos, sin la imposición de restricciones de simetría. Los orbitales son de tipo  $\pi$  o  $\pi^*$ , con la inclusión de un orbital de tipo  $n$  en el uracilo para poder describir la transición  $S_0 \rightarrow ^1n\pi^*$ . Lo anterior se realizó con el programa Bagel [137]. Las densidades electrónicas se obtuvieron mediante cálculos de punto simple al nivel CASPT2 con el programa Molcas [138], y la partición de IQA se llevo a cabo con Aimall [46]. Para la evaluación de los términos de intercambio-correlación se utilizó el procedimiento mostrado en el apéndice A.6. Los valores del descriptor magnético NICS fueron evaluados al nivel CASSCF con el programa Dalton [139].

## 7.2 Uracilo

### 7.2.1 Excitación electrónica

El primer paso en el estudio fotofísico del uracilo (U) involucra el proceso de excitación electrónica. En este trabajo se obtuvieron las energías de 4.898 eV, con una fuerza del oscilador ( $f$ ) de 0.000 para la transición  $S_0 \rightarrow 1^1n\pi^*$  y de 5.341 eV ( $f = 0.354$ ) para  $S_0 \rightarrow 1^1\pi\pi^*$ , que concuerdan satisfactoriamente con datos experimentales reportados sobre la molécula en fase gas (5.1 eV)<sup>[140]</sup> y con la información de otros estudios teóricos (4.7-5.3 eV para  $1^1\pi\pi^*$ )<sup>[141]</sup>. La figura 7.1 resume los principales cambios en la distribución de carga así como en las componentes atómicas y de interacción pos-

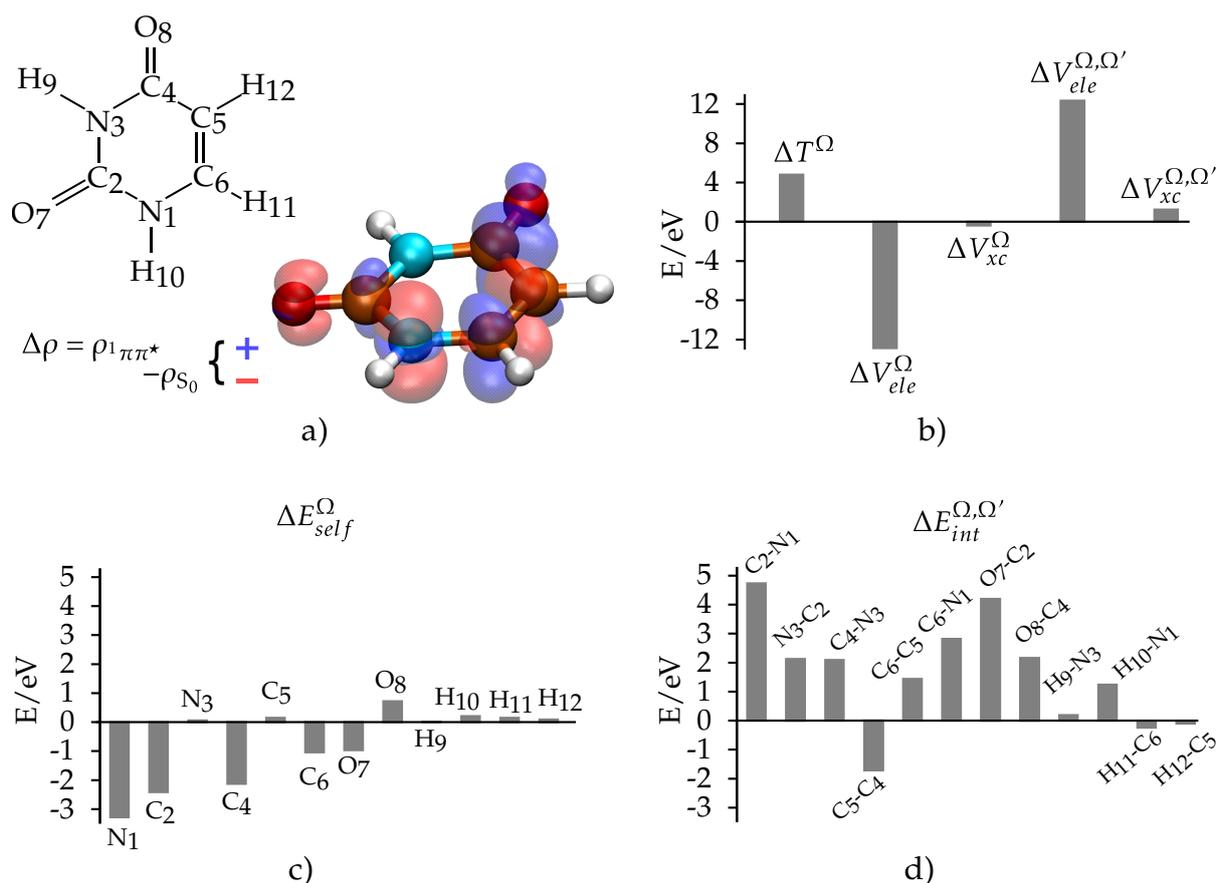


Figura 7.1: a) Numeración de los átomos en la molécula del uracilo e isosuperficie de diferencia de densidad ( $|\Delta\rho| = 0.005$ ) para la transición  $S_0 \rightarrow 1^1\pi\pi^*$ . Cambios en las componentes de IQA posterior a la transición  $S_0 \rightarrow 1^1\pi\pi^*$ : b) Energías cinética y potencial, c) auto-energías, d) energías de interacción entre átomos conectados por una trayectoria de enlace.

terior a la transición  $S_0 \rightarrow 1^1\pi\pi^*$ . Como las isosuperficies de diferencia de densidad evidencian (fig. 7.1a), las distribuciones de carga de ambos estados difieren en la parte superior e inferior del anillo, con variaciones menores en la región del plano molecular. En general,  $\rho(\vec{r})$  aumenta en el caso de los carbonos y disminuye en los heteroátomos. Un análisis de las componentes globales (fig. 7.1b) revela que los cambios implicados con la energía de excitación están dominados por la componente electrostática, con la parte atómica siendo favorable ( $\Delta V_{ele}^{\Omega} < 0$ ) y términos de interacción ( $\Delta V_{ele}^{\Omega, \Omega'} > 0$ ) desfavorables con referencia a los valores en  $S_0$ . También, existe un incremento en la energía cinética.

Los cambios en  $\rho(\vec{r})$  de cada átomo están en proporción con la variación en las autoenergías (fig. 7.1c). Por ejemplo, de acuerdo a los patrones mostrados por  $\Delta\rho$  tanto  $\Delta E_{self}^{N_3}$  como  $\Delta E_{self}^{H_i}$  deben ser cercanos a cero, por su parte  $N_1$ ,  $C_2$ ,  $C_4$  y  $C_6$  muestran cambios considerables tanto en  $\Delta\rho$  como en  $\Delta E_{self}^{\Omega}$ . En lo que respecta a los términos de interacción de pares enlazados (fig. 7.1d), a excepción de  $C_5-C_4$  los valores de  $\Delta E_{int}^{\Omega, \Omega'}$  son positivos en la mayoría de los casos, lo que sugiere que el proceso de excitación electrónica debilita las interacciones en el anillo.

### 7.2.2 Trayectorias de mínima energía

La figura 7.2 muestra el perfil de desactivación del estado  $1^1\pi\pi^*$ , así como su posterior ramificación en el cruce  $1^1\pi\pi^*/1^1n\pi^*$ , lo que da lugar a dos trayectorias. Ambas TME se comparan favorablemente con los resultados obtenidos en otros estudios teóricos<sup>[134,135,142]</sup> y se discuten sólo como un preámbulo para realizar la partición de IQA.

La primer trayectoria evoluciona inicialmente en  $1^1\pi\pi^*$  ( $S_2$ ), y después de la región del cruce  $1^1\pi\pi^*/1^1n\pi^*$ , en la superficie  $1^1n\pi^*$  ( $S_1$ ) llevando a un mínimo de la SEP (fig. 7.2a). Ya que la costura  $1^1n\pi^*/S_0$  no es accesible desde el punto de vista energético, la relajación de  $1^1n\pi^*$  procede a través de un punto de la costura  $1^1\pi\pi^*/1^1n\pi^*$ . Después de la cónica, la TME procede en la superficie de  $1^1\pi\pi^*$  hasta su cruce con  $S_0$ . De acuerdo a lo presentado en la sección 2.1.2, esta trayectoria es desfavorecida desde el punto de vista estructural y energético, por lo que se asocia con los perfiles de decaimiento que muestran tiempos de vida grandes ( $\sim$  ns). La otra trayectoria de desactivación de U (fig. 7.2b) procede en todo momento en la superficie de  $1^1\pi\pi^*$  donde la relajación

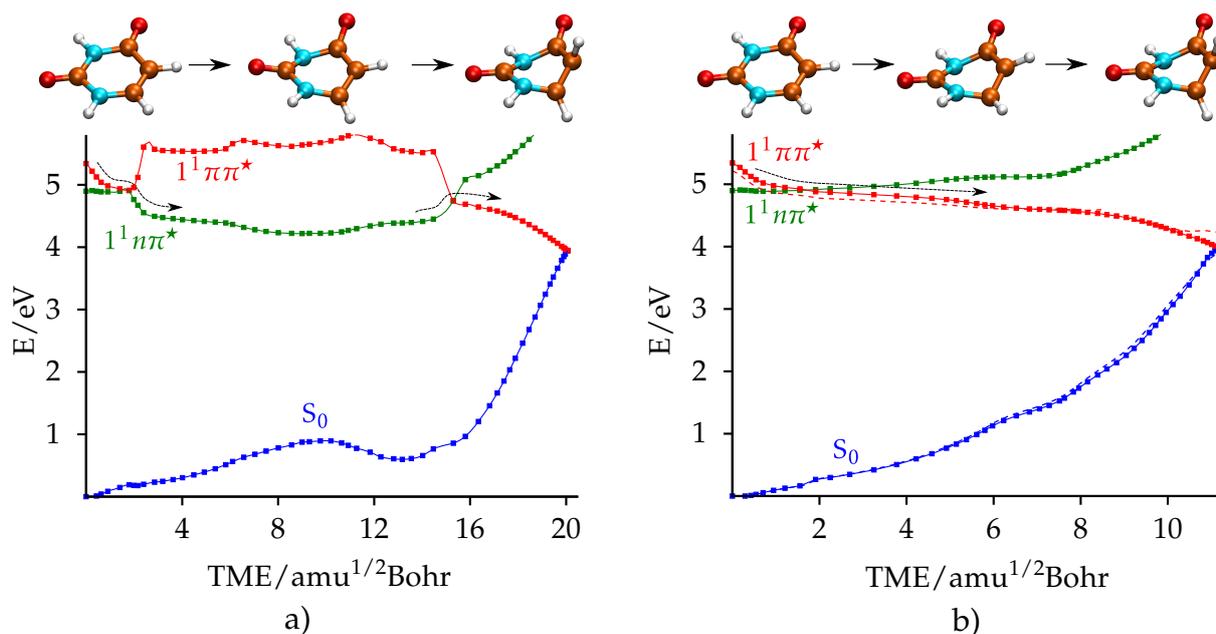


Figura 7.2: Energías de los primeros estados electrónicos singlete del uracilo a lo largo de la TME  $1^1\pi\pi^*$ . En la parte superior de la figura se bosquejan los cambios estructurales más importantes en la molécula. En b, las líneas sólidas muestran los datos XMS-CASPT2, mientras que las punteadas los CASPT2.

se ve favorecida, ya que la TME permite acceder desde la región de Franck-Condon a la costura de intersección  $1^1\pi\pi^*/S_0$  sin la presencia de una barrera. Esta TME permite racionalizar cualitativamente los decaimientos ultracortos observados experimentalmente.

Un aspecto interesante consiste en analizar cuales son los factores electrónicos y/o estructurales que hacen que la SEP de  $S_0$  se incremente, mientras que la de  $1^1\pi\pi^*$  disminuya, lo que lleva en última instancia al cruce entre superficies. Por simplicidad, sólo se analizará el perfil 7.2b. Aunque las componentes de interacción entre pares no enlazados son necesarias para recuperar el valor total de la energía, su variación en la TME es muy pequeña si se compara con los otros términos, además de observarse casi las mismas tendencias en  $S_0$  y  $1^1\pi\pi^*$ . Lo mismo ocurre con las componentes de los hidrógenos, que permanecen virtualmente sin cambio a través de la TME. Aunque las energías recuperadas con el método CASPT2 difieren de las del método XMS-CASPT2, proporcionan la misma descripción de las SEP (ver líneas punteadas en la figura 7.2b). Las figuras 7.3 y 7.4 muestran la evolución de las auto-energías y los términos de interacción de  $S_0$  y  $1^1\pi\pi^*$  a lo en la TME sin barrera del U. Ya que estamos interesados

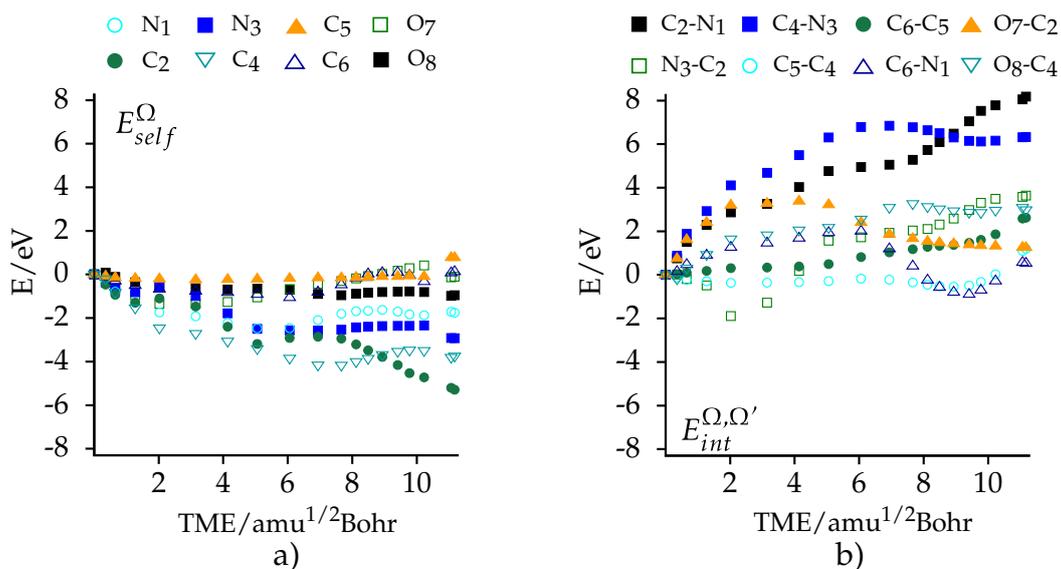


Figura 7.3: Componentes de IQA del estado  $S_0$  para la TME  ${}^1\pi\pi^*$  del uracilo. a) Auto-energías, b) energías de interacción entre átomos conectados por una trayectoria de enlace.

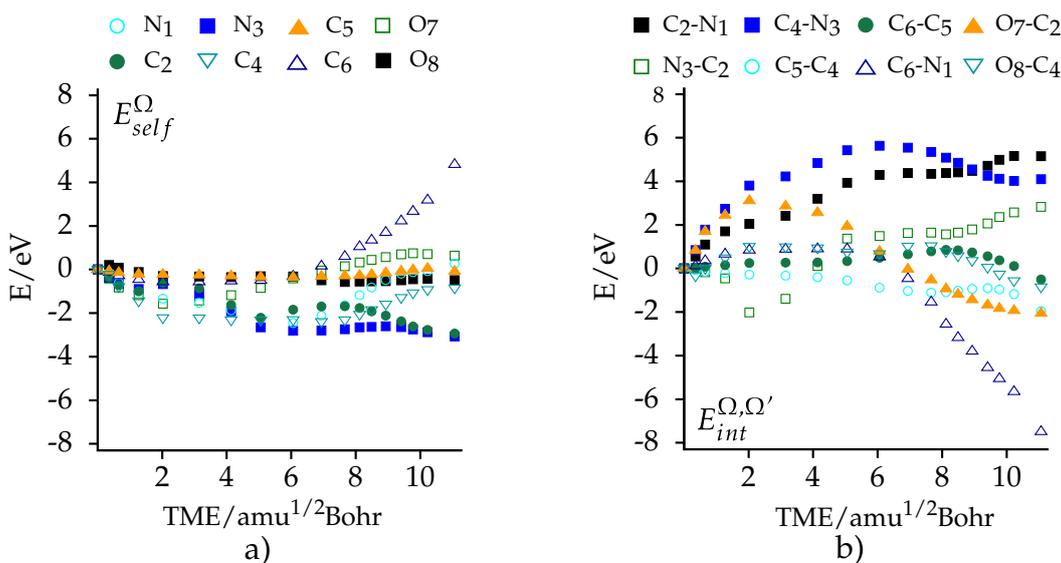


Figura 7.4: Componentes de IQA del estado  ${}^1\pi\pi^*$  para la TME  ${}^1\pi\pi^*$  del uracilo. a) Auto-energías, b) energías de interacción entre átomos conectados por una trayectoria de enlace.

en analizar cuales son los cambios en las componentes que hacen que la curva de  $S_0$  se incremente y la de  ${}^1\pi\pi^*$  disminuya, los valores están referidos a los de la geometría inicial en cada caso. En  $S_0$  se observa que los valores de las auto-energías disminuyen a medida que se procede en la TME, con el efecto contrario observado en los términos de pares. Las interacciones  $C_2-N_1$  y  $C_4-N_3$  son las componentes que más se desestabilizan y que hacen que la energía de  $S_0$  se incremente a lo largo de la TME.

Una comparación de los datos de  $S_0$  y  $1^1\pi\pi^*$  revela que existen muchas semejanzas en la evolución de algunas componentes. Por ejemplo, las interacciones  $C_2-N_1$  y  $C_4-N_3$  también se desestabilizan en el estado excitado, mientras que las auto-energías de los átomos  $N_3$ ,  $C_5$ ,  $O_8$  y la interacción  $O_7-C_2$  tienen aproximadamente el mismo comportamiento entre 0 y  $6.5 \text{ amu}^{1/2}\text{Bohr}$ . En la parte final de la TME, los términos de pares  $O_7-C_2$ ,  $O_8-C_4$  y  $C_6-C_5$  hacen contribuciones favorables. La magnitud de  $E_{int}^{C_6-N_1}$  se incrementa de manera considerable en la región de la TME donde la energía de  $1^1\pi\pi^*$  comienza a disminuir. Dejando de lado el análisis detallado del origen de las tendencias, la descomposición de IQA revela que el debilitamiento de las interacciones  $C_4-N_3$  y  $C_2-N_1$  es crucial para que la energía de  $S_0$  se incremente, mientras que en la parte final de la TME, el reforzamiento de la interacción  $C_6-N_1$  es necesaria para que  $1^1\pi\pi^*$  disminuya, lo que favorece el cruce entre superficies. La importancia de los átomos de nitrógeno en la estabilidad fotofísica de compuestos heterocíclicos se ha discutido con anterioridad a través del análisis de las SEP de un gran número de sistemas<sup>[143]</sup>. A diferencia de ese enfoque, el método de IQA evidencia el rol que juega cada átomo o interacción en la descripción energética del proceso, lo que permite cuantificar directamente su importancia.

### 7.2.3 Comparación con otros niveles de teoría

En este apartado se comparan los resultados de la sección previa con los obtenidos al nivel SA-CASSCF/aug-cc-pVDZ. Aunque SA-CASSCF no incluye correlación dinámica, permite describir de manera aceptable la TME  $1^1\pi\pi^*$  sin barrera del uracilo. Además, la partición de IQA puede realizarse con las matrices de densidad de primer y segundo orden sin necesidad de recurrir a ninguna aproximación en la evaluación de  $V_{xc}^{\Omega}$  y  $V_{xc}^{\Omega,\Omega'}$ . La figura 7.5 muestra la TME sin barrera al nivel CASSCF, donde se observa que la energía de excitación es sobreestimada en más de 1 eV con respecto al valor CASPT2/cc-pVDZ (fig. 7.2). Otra diferencia importante corresponde a la región de los perfiles donde ocurre el cruce entre  $1^1n\pi^*$  y  $1^1\pi\pi^*$ . Al nivel CASPT2 el mismo se da a  $1.9 \text{ amu}^{1/2}\text{Bohr}$ , donde aun no ha ocurrido la distorsión del plano de la molécula. En la descripción CASSCF el cruce ocurre a  $5 \text{ amu}^{1/2}\text{Bohr}$ , donde se han llevado a cabo distorsiones relevantes del plano molecular. Otra diferencia entre

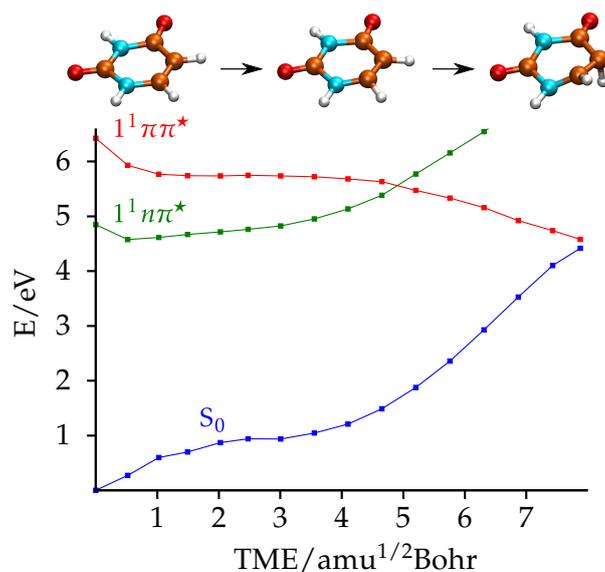


Figura 7.5: Energías de los primeros estados electrónicos singlete del uracilo a lo largo de la TME  $1^1\pi\pi^*$  al nivel CASSCF.

ambos niveles de teoría corresponde a la geometría de U en la parte final de la TME. Aunque en ambos casos es del tipo “torcida-piramidalizada”, al nivel CASSCF existe una mayor piramidalización en la posición del carbono C5.

La figura 7.6 muestra las componentes de IQA de  $1^1\pi\pi^*$  y  $S_0$  para el perfil mostrado en fig. 7.5. La descripción CASSCF difiere en muchos detalles a los cálculos CASPT2, aunque hay algunas características comunes. Por ejemplo, el debilitamiento de la interacción  $C_2-N_1$  es una característica esencial para que la superficie de  $S_0$  se incremente en la TME. Además, el reforzamiento de  $C_6-N_1$  es necesario para que la energía de  $1^1\pi\pi^*$  disminuya. Aunque otras interacciones carbono-heteroátomo hacen contribuciones favorables a  $1^1\pi\pi^*$  en ambos niveles de teoría, su variación es mayor en la descripción CASSCF.

#### 7.2.4 Análisis de la aromaticidad

Se ha sugerido en estudios previos que la pérdida de aromaticidad del estado basal es un factor que favorece el cruce entre superficies de energía potencial<sup>[11]</sup>. Como una posibilidad adicional, se analizan los descriptores HOMA<sup>[53]</sup>,  $FLU_\delta$ <sup>[41]</sup> y NICS<sup>[54]</sup> en la TME sin barrera del U (figura 7.7), que permiten cuantificar aromaticidad a partir de los criterios estructural, electrónico y magnético. Como referencia, la tabla 7.1 muestra

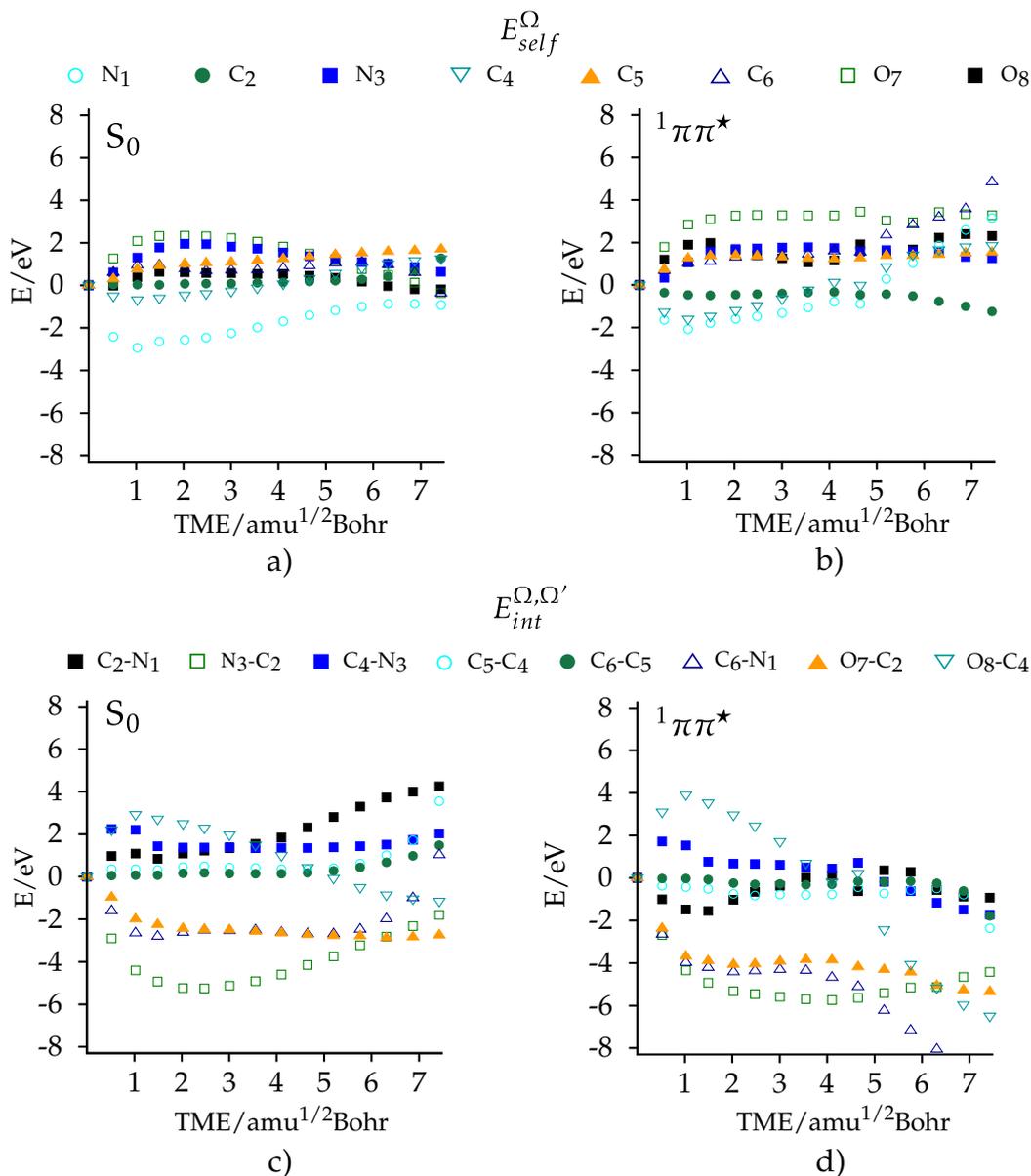


Figura 7.6: Componentes de IQA a lo largo de la TME  $^1\pi\pi^*$  del uracilo al nivel CASSCF. Autoenergías de a)  $S_0$  y b)  $^1\pi\pi^*$ . Energías de interacción de átomos conectados por una trayectoria de enlace para c)  $S_0$  y d)  $^1\pi\pi^*$ .

los valores de estos índices en las moléculas de ciclobutadieno, ciclohexano, benceno y piridina.

El primer punto que debe ser comentado es que los tres descriptores concuerdan en clasificar al estado basal de U como una molécula no aromática. Las tendencias mostradas por HOMA y NICS en la TME sugieren que la aromaticidad de  $S_0$  disminuye. Sin embargo, los cambios en la escala de NICS son muy pequeños, e indican que el sistema permanece sin cambios. En  $^1\pi\pi^*$ , NICS sugiere que después a la excitación el

Tabla 7.1: Descriptores selectos de aromaticidad evaluados en las moléculas de ciclobutadieno, ciclohexano, benceno y piridina. La evaluación de HOMA y  $FLU_{\delta}$  se realizó de datos obtenidos al nivel de teoría CASPT2/cc-pVDZ, mientras que la evaluación de NICS (en los puntos críticos de anillo) al nivel CASSCF/cc-pVDZ. NICS está dado en ppm, mientras que HOMA y  $FLU_{\delta}$  son adimensionales.

	HOMA	$FLU_{\delta}$	NICS
ciclobutadieno	-2.831	0.042	18.105
ciclohexano	-4.084	0.034	-2.367
benceno	0.913	0.000	-9.100
piridina	0.908	0.000	-7.559

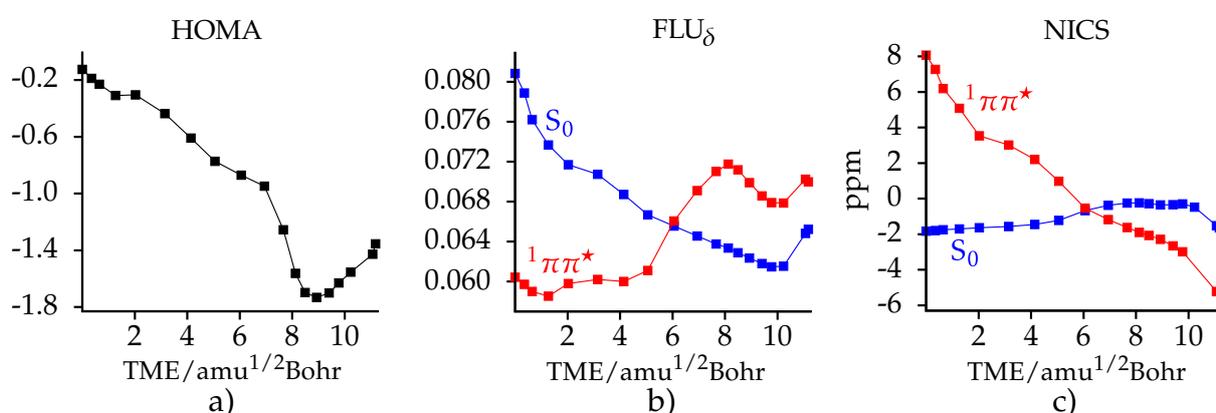


Figura 7.7: Descriptores selectos de aromaticidad evaluados en la TME  $^1\pi\pi^*$  del uracilo. a) HOMA, b)  $FLU_{\delta}$ , c) NICS (punto crítico de anillo). Los valores de HOMA y  $FLU_{\delta}$  son adimensionales.

sistema es antiaromático, y posteriormente, el valor de NICS comienza a disminuir indicando que el sistema pasa a ser aromático en la parte final de la TME. El índice  $FLU_{\delta}$  proporciona una imagen distinta de la aromaticidad de ambos casos. Por ejemplo, sugiere que la aromaticidad de  $S_0$  se incrementa mientras que la de  $^1\pi\pi^*$  disminuye en la TME. Debido a que la información proporcionada por los tres índices es diferente y contradictoria, la TME  $^1\pi\pi^*$  del uracilo no se puede racionalizar a partir del concepto de aromaticidad con estos descriptores.

## 7.3 5-Fluorouracilo

De acuerdo a información teórica y experimental presente en la literatura, la funcionalización en la posición  $C_5$  afecta el comportamiento fotofísico de U<sup>[144–146]</sup>. Por

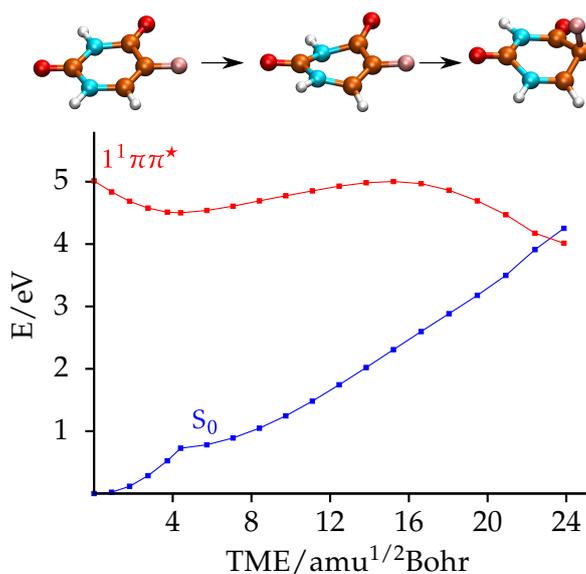


Figura 7.8: Energías de  $S_0$  y  $1^1\pi\pi^*$  en el perfil aproximado del 5-fluorouracilo. Las estructuras se obtuvieron realizando interpolación lineal en coordenadas internas entre las geometrías de Franck-Condon, el mínimo de  $1^1\pi\pi^*$  y el punto de intersección cónica de mínima energía  $1^1\pi\pi^*/S_0$ . En la parte superior de la figura se bosquejan los cambios estructurales más importantes en la molécula.

ejemplo, mediciones experimentales con la técnica de resolución de fluorescencia por suma de frecuencias muestran que los tiempos de vida del estado excitado del 1 o 3-metiluracilo son muy similares al de U y bien descritos por un sólo perfil de decaimiento ultrarápido ( $\leq 100$  fs). Sin embargo, en los casos del 5-metiluracilo (timina) y el 5-fluorouracilo, se observan tiempos de vida mayores y decaimientos de fluorescencia biexponenciales.

Aunque las TME de la timina son muy similares a las del U, se ha sugerido que el mecanismo de desactivación es diferente<sup>[144]</sup>. Debido a la mayor masa del grupo metilo, la redistribución de la energía vibracional no se lleva de igual forma en ambas moléculas, lo que afecta la población de los modos vibracionales relevantes (torsión del enlace C5-C6) en la desactivación. En el caso del 5-fluorouracilo (FU), la TME  $1^1\pi\pi^*$  muestra la presencia de una barrera<sup>[146]</sup>. Aunque en este trabajo no se obtuvo la TME, el perfil obtenido (fig 7.8) concuerda satisfactoriamente con las TME de otros estudios teóricos y permite describir los principales detalles del proceso. La figura 7.9a muestra los valores de  $q(\Omega)$  en átomos selectos de las moléculas de U y FU. A pesar de que las cargas son diferentes, la transición  $S_0 \rightarrow 1^1\pi\pi^*$  realiza cambios similares en la

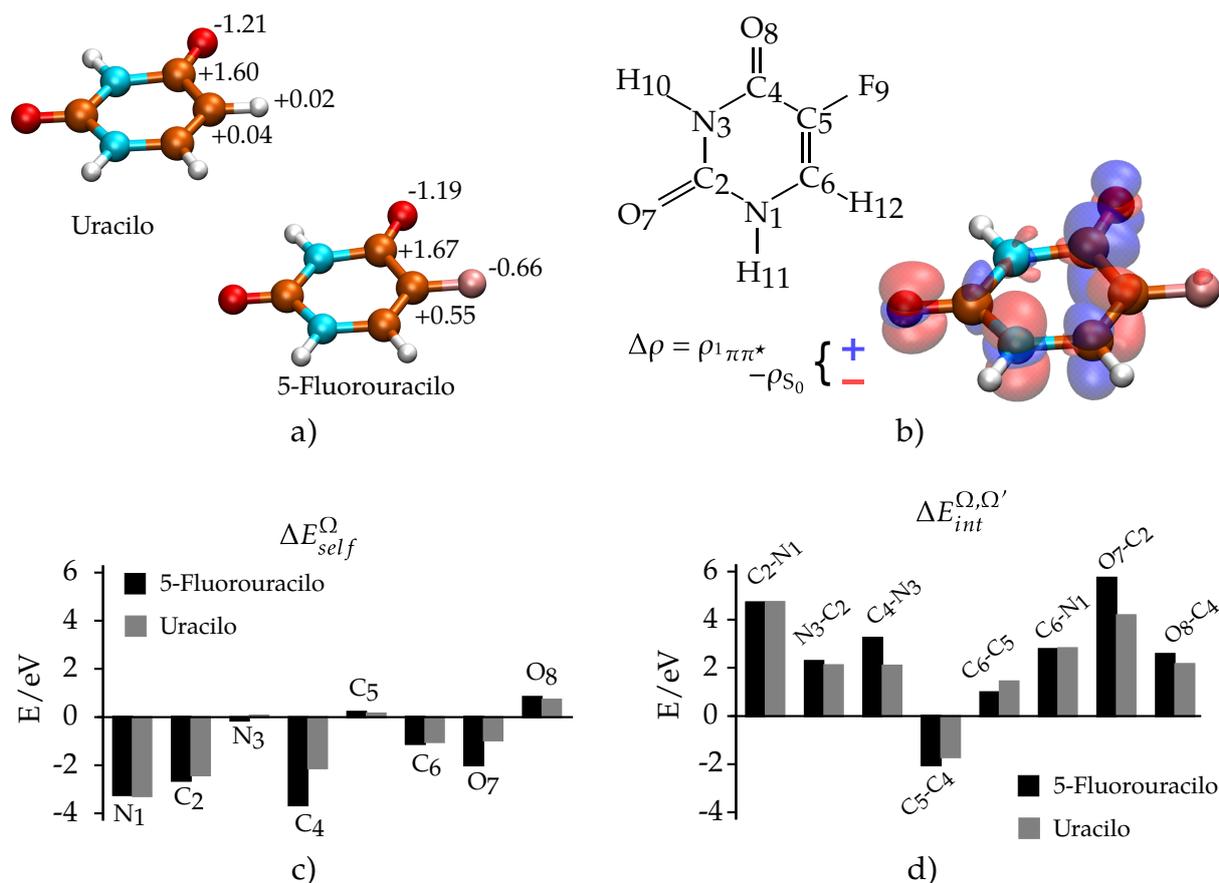


Figura 7.9: a) Cargas atómicas en átomos selectos de las moléculas de uracilo y 5-fluorouracilo, b) Numeración de los átomos en la molécula del 5-fluorouracilo e isosuperficie de diferencia de densidad ( $|\Delta\rho| = 0.005$ ) para la transición  $S_0 \rightarrow {}^1\pi\pi^*$ . Cambios en las componentes de IQA posterior a la transición  $S_0 \rightarrow {}^1\pi\pi^*$  en las moléculas de uracilo y 5-fluorouracilo: c) auto-energías, d) energías de interacción de átomos conectados por una trayectoria de enlace.

distribución electrónica de ambas moléculas. Por ejemplo, en el caso del FU la energía de excitación es de 5.107 eV ( $f = 0.312$ ), en contraste a las 5.341 eV del U. En general, los cambios en  $\rho(r)$ , las auto-energías y los términos de interacción son muy similares en ambos casos, tal como las figuras 7.9b-d evidencian. La diferencia en energía de excitación tiene su origen en mayor medida en los términos de  $C_4$  y  $O_7$ , mientras que  $\Delta E_{self}^{N_1}$ ,  $\Delta E_{self}^{C_2}$  y  $\Delta E_{int}^{C_2, N_1}$  son casi iguales en ambas moléculas.

La evolución de las componentes de IQA en U y FU muestra algunas semejanzas. Por ejemplo, en ambos casos la desestabilización de las interacciones  $C_2-N_1$  y  $N_3-C_2$  es crucial para que la energía de  $S_0$  aumente (fig. 7.10), mientras que la estabilización de  $C_6-N_1$  y  $O_7-C_2$  es la principal contribución que hace disminuir la energía de  ${}^1\pi\pi^*$ . La figura 7.11 muestra que en la parte intermedia del perfil del FU las auto-energías de

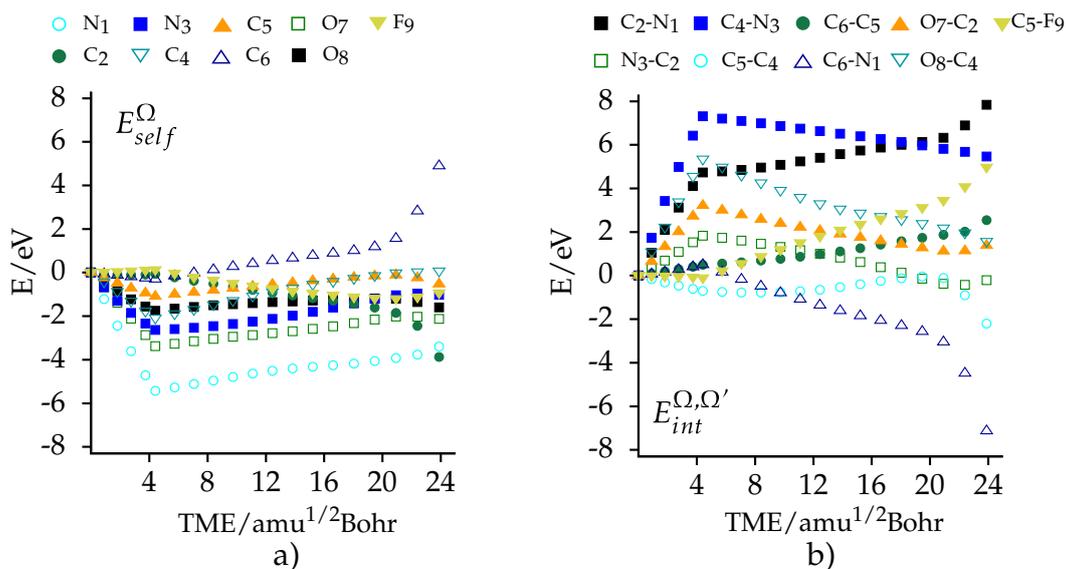


Figura 7.10: Componentes de IQA del estado  $S_0$  para el perfil de desactivación  ${}^1\pi\pi^*$  del 5-fluorouracilo. a) Auto-energías, b) energías de interacción de átomos conectados por una trayectoria de enlace.

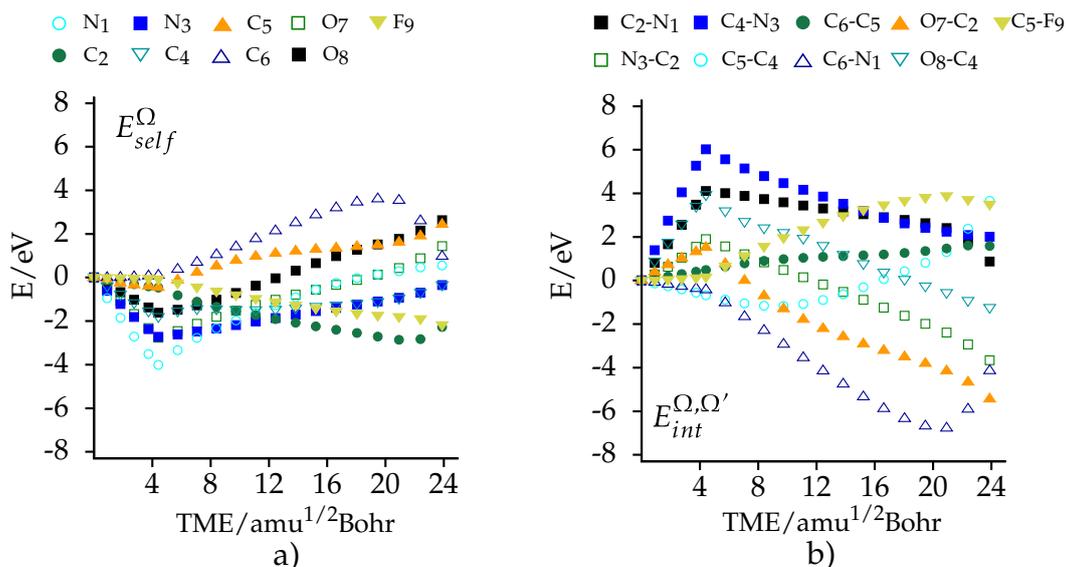


Figura 7.11: Componentes de IQA del estado  ${}^1\pi\pi^*$  para el perfil de desactivación  ${}^1\pi\pi^*$  del 5-fluorouracilo. a) Auto-energías, b) energías de interacción de átomos conectados por una trayectoria de enlace.

los átomos  $C_5$ ,  $C_6$  y  $O_8$  se incrementan, mientras que la interacción  $F_9-C_5$  se debilita, aunque ésto es compensado por los valores negativos de  $\Delta E_{self}^{F_9}$ . Una comparación de los datos de  $S_0$  y  ${}^1\pi\pi^*$  en U y FU, muestra que los cambios anteriores son los que dan lugar a la presencia de la barrera en el perfil del FU.

# 8

## Conclusiones

En este trabajo se estudiaron sistemas moleculares en estados basal y excitados con la teoría cuántica de átomos en moléculas y el método de átomos cuánticos interactuantes. La contribución principal consistió en extender la aplicabilidad de la partición de IQA a los métodos multiconfiguracionales, así como el estudio de sistemas en estados excitados con esta metodología. En la primera parte del proyecto, la descomposición de IQA se utilizó para analizar las regularidades energéticas en grupos de moléculas orgánicas y como una herramienta interpretativa para cuantificar conceptos químicos a partir de esquemas de reacción. Los resultados indican que aunque las auto-energías de los hidrocarburos conjugados parecen no mostrar alguna regularidad entre grupos de moléculas, las energías de interacción y sus componentes electrostática y covalente forman conjuntos definidos, lo que permitió racionalizar el origen de la estabilización energética asociada a la alternancia de enlace en moléculas conju-

gadas, así como clasificar a las moléculas aromáticas y proveer una base a las reglas del sexteto de Clar. En el caso de los esquemas de reacción, la descomposición de  $\Delta E$  en términos atómicos y de pares permitió estudiar la naturaleza de la transformación química en una forma que facilitó la interpretación. Por ejemplo, se encontró que aunque la energía de resonancia de los compuestos aromáticos es comúnmente atribuida a las interacciones C-C, las contribuciones de los enlaces C-H son componentes importantes para su estabilización. También, para los complejos hidratados de metales(II) de transición, fue posible cuantificar el papel de las interacciones agua-metal, agua-agua, así como de las moléculas de agua y el metal a  $\Delta E_{hyd}$ , y con ello se explicó el origen del comportamiento de doble joroba que la gráfica de  $\Delta E_{hyd}$  muestra a lo largo de la serie. Estos resultados aportan evidencia de que las metodologías propuestas son capaces de proveer un marco teórico adecuado para el estudio de conceptos químicos en una base energética.

Una cuestión técnica pero de importancia para el estudio de sistemas en estados excitados implicó la obtención de matrices de densidad a partir de métodos multireferenciales. En particular, se mostró cómo es posible obtener estas cantidades a partir de la información presente en la función de onda, y además, se introdujo un procedimiento aproximado para poder realizar la partición de IQA sin el conocimiento explícito de la densidad de pares. Este último punto es relevante, ya que podría extender el uso de IQA a métodos de estructura electrónica para los cuales la densidad de pares no está definida, como la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo.

En la segunda parte del proyecto se analizaron moléculas prototipo en estados electrónicos excitados con el objetivo de describir procesos fotofísicos fundamentales, tales como la formación de excímeros, procesos de transferencia de carga y conversión interna. Esto permitió interpretar los procesos desde el punto de vista energético centrado en la densidad electrónica. Por ejemplo, debido a que la partición de IQA provee una imagen clara de las componentes iónica o covalente a la interacción, fue posible establecer cual es la naturaleza de los términos energéticos que favorecen la formación de excímeros de gases nobles, así como proveer una descripción detallada en la región del cruce evitado o la vecindad de las intersecciones cónicas en el caso del LiF y el C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Finalmente, en el estudio de la trayectoria de desactivación del primer estado

---

excitado brillante del uracilo y el 5-fluorouracilo, fue posible cuantificar el papel de las contribuciones atómicas y de pares a la energía, en particular se evidencia la importancia de las interacciones C-N, lo que permite explicar la forma de la trayectoria de mínima energía, y con ello, cualitativamente su fotoestabilidad.

En resumen, los resultados obtenidos en el presente trabajo aportan evidencia sobre la importancia que tienen tanto QTAIM como IQA como herramientas en el estudio de la estructura electrónica de sistemas en estados excitados, así como en la descripción de procesos fotofísicos.

## Perspectivas

La discusión anterior muestra que QTAIM e IQA permiten obtener información relevante sobre la naturaleza de procesos fotofísicos. Sin embargo, los casos analizados forman un pequeño conjunto dentro de la amplia gama de procesos que pueden presentarse en estados excitados. A continuación se presenta una lista aspectos y de sistemas de interés que pudieran tomarse en cuenta para trabajo futuro:

- Estudiar la naturaleza de las contribuciones energéticas que favorecen la formación de excímeros y exciplejos de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Como un ejemplo, pueden estudiarse complejos del tipo  $C_6H_5-X \cdots C_6H_5-Y$ , que representan interacciones entre bencenos sustituidos ( $X, Y \in \{OH, NH_2, CH_3, F, NO_2\}$ ). El análisis de este tipo de sistemas permitiría obtener información sobre cómo el sustituyente modula la interacción en el estado excitado, con los consecuentes cambios en la longitud de onda de emisión.
- Estudiar sistemas de relevancia biológica. Por ejemplo, los complejos apilados y de puente de hidrógeno que forman las bases canónicas del ADN.
- Estudiar grupos extensivos de reacciones pericíclicas (*e.g.* cicloadición) permitiría cuantificar si existen regularidades en los cambios de las componentes energéticas a lo largo de los perfiles de reacción, así como su relevancia con otros modelos teóricos, como las reglas de Woodward-Hoffmann.

- Analizar la utilidad de la partición de IQA en la descripción del efecto Jahn-Teller.
- Explorar alternativas adicionales para llevar a cabo la partición energética de IQA. Debido al alto costo computacional que involucran las integraciones numéricas, buscar formas precisas de aproximar los factores  $\theta_Z^\Omega$  y  $\theta_Z^{\Omega, \Omega'}$  (apéndice A.6) permitiría extender la aplicabilidad a sistemas de mayor tamaño.

# A

## Matrices de densidad

En esta sección se discuten diversos aspectos sobre la obtención de matrices de densidad de métodos correlacionados a partir de la información presente en la función de onda,  $|\Psi\rangle$ . Por ejemplo, como obtener  $|\Psi\rangle$  en la base de determinantes de Slater cuando la misma se expresa con CSF o a partir de funciones bielectrónicas contraídas. Se discute también una forma de realizar la descomposición energética de IQA en el marco de DFT<sup>[147]</sup>. Finalmente, se presenta un procedimiento aproximado para la corrección de los errores de integración, así como para realizar la partición de IQA con la información presente en  $\rho(r)$ .

### A.1 Descontracción de la función de onda MRCI

Una función de onda MRCI parcialmente contraída se expresa como<sup>[148]</sup>

$$\Psi = \sum_I c^I |\Psi_I\rangle + \sum_S \sum_a c_a^S |\Psi_S^a\rangle + \sum_{ij} \sum_p \sum_{ab} c_{ab}^{ijp} |\Psi_{ijp}^{ab}\rangle \quad (\text{A.1})$$

donde  $|\Psi_I\rangle$  y  $|\Psi_S^a\rangle$  son CSF que abarcan al espacio interno y el generado por excitaciones simples y  $|\Psi_{ijp}^{ab}\rangle$  funciones bielectrónicas contraídas. A partir de (2.6) y

$$\hat{E}_{ij,kl} = \hat{E}_{ij}\hat{E}_{kl} - \delta_{jk}\hat{E}_{ij}$$

es posible definir a las funciones bielectrónicas contraídas

$$|\Psi_{ijp}^{ab}\rangle = \frac{1}{2}(\hat{E}_{ai,bj} + p\hat{E}_{bi,aj})|\Psi_0\rangle \quad (\text{A.2})$$

en las que  $p$  puede tomar los valores 1 o -1, de acuerdo a el acoplamiento del par electrónico (singlete o triplete). En esta ecuación,  $|\Psi_0\rangle$  es la función de onda de orden cero, que se expresa como una combinación lineal de CSF

$$|\Psi_0\rangle = \sum_i a_i |\Psi_i^0\rangle \quad (\text{A.3})$$

$$|\Psi_i^0\rangle = \sum_j c_{i,j} |\phi_{i,j}\rangle \quad (\text{A.4})$$

donde  $|\phi_{j,i}\rangle$  es un vector de número de ocupación expresado en la base de determinantes. Las funciones  $|\Psi_{ijp}^{ab}\rangle$  no son en general ortonormales

$$\langle \Psi_{ijp}^{ab} | \Psi_{klq}^{cd} \rangle = \frac{1}{2} \delta_{pq} (\delta_{ac} \delta_{bd} + p \delta_{ad} \delta_{bc}) S_{ij,kl}^{(p)} \quad (\text{A.5})$$

$$S_{ij,kl}^{(p)} = \langle \Psi_0 | \hat{E}_{ik,jl} + p \hat{E}_{il,jk} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.6})$$

$$N = \delta_{pq} \frac{1 - \delta_{ab} + \sqrt{2} \delta_{ab}}{\sqrt{\langle \Psi_{ijp}^{ab} | \Psi_{ijp}^{ab} \rangle}} \quad (\text{A.7})$$

En la última expresión,  $N$  es el factor que normaliza a  $|\Psi_{ijp}^{ab}\rangle$ . La transformación de CSF a determinantes para  $|\Psi_I\rangle$  y  $|\Psi_S^a\rangle$  puede realizarse con el esquema de acoplamiento genealógico, donde  $c_{i,j}$  se expresa como productos de coeficientes de Clebsch-Gordan<sup>[18]</sup>. El vector de número de ocupación en la base de determinantes puede obtenerse del vector de acoplamiento de espín a través de una serie de permutaciones y cambio de formato (ocupaciones orbitales de 0 o 2 son ignoradas). El cambio de base involucra productos de  $c^I$  y  $c_a^S$  con  $c_{i,j}$ , así como la suma sobre determinantes únicos.

En el caso de  $|\Psi_{ijp}^{ab}\rangle$ , primero es necesario expresar  $|\Psi_0\rangle$  en términos de determinantes en una manera análoga a  $|\Psi_1\rangle$  y  $|\Psi_S^a\rangle$ . Subsecuentemente, se aplican los operadores de excitación indicados en la ecuación (A.2) y las funciones bielectrónicas se obtienen como una combinación lineal de determinantes. Posteriormente, es necesario multiplicar cada coeficiente de la combinación lineal por el coeficiente de  $|\Psi_{ijp}^{ab}\rangle$  en la función de onda y después por el factor de normalización dado en (A.7). El paso final involucra la suma sobre determinantes únicos. Para llevar a cabo el procedimiento anterior se escribió un programa en lenguaje Perl. La información necesaria se obtiene de los archivos de salida de los cálculos con Molpro.

## A.2 Matrices de densidad en la base de determinantes de Slater

Estamos interesados en obtener

$$D_{pq}^{M,N} = \langle \Phi^M | \hat{E}_{pq} | \Phi^N \rangle \quad (\text{A.8})$$

$$d_{pqrs}^{M,N} = \langle \Phi^M | \hat{e}_{pqrs} | \Phi^N \rangle \quad (\text{A.9})$$

donde  $|\Phi^M\rangle$  y  $|\Phi^N\rangle$  son combinaciones lineales de vectores de número de ocupación ortogonales

$$|\Phi^M\rangle = \sum_m c_m^M |m\rangle \quad (\text{A.10})$$

$$|\Phi^N\rangle = \sum_n c_n^N |n\rangle \quad (\text{A.11})$$

Si los índices  $M$  y  $N$  se refieren a estados electrónicos,  $\mathbf{D}^{N,N}$  y  $\mathbf{D}^{M,M}$  son las matrices de densidad de un electrón, mientras que  $\mathbf{D}^{M,N}$  es la matriz de densidad de transición. En el caso de las teorías CASPT2 o MP2,  $M$  y  $N$  pueden ser ordenes perturbativos. De las expresiones (A.8) a (A.11) se tiene que

$$D_{pq}^{M,N} = \sum_{m,n} c_m^M c_n^N \langle m | \hat{E}_{pq} | n \rangle = \sum_{m,n} c_m^M c_n^N D_{pq}^{m,n} \quad (\text{A.12})$$

$$d_{pqrs}^{M,N} = \sum_{m,n} c_m^M c_n^N \langle m | \hat{e}_{pqrs} | n \rangle = \sum_{m,n} c_m^M c_n^N d_{pqrs}^{m,n} \quad (\text{A.13})$$

donde  $D_{pq}^{m,n}$  y  $d_{pqrs}^{m,n}$  son los coeficientes de acoplamiento que dependen de la estructura entre los pares de determinantes. Es posible mostrar que los elementos no nulos de  $D_{pq}^{m,n}$  y  $d_{pqrs}^{m,n}$  están dados por<sup>[18]</sup>:

**caso 1:**  $|m\rangle$  y  $|n\rangle$  son iguales

$$\begin{aligned} D_{pp}^{m,m} &= \langle m | \hat{E}_{pp} | m \rangle \\ d_{pppp}^{m,m} &= \langle m | \hat{e}_{pppp} | m \rangle \\ d_{pprr}^{m,m} &= \langle m | \hat{e}_{pprr} | m \rangle \\ d_{prrp}^{m,m} &= \langle m | \hat{e}_{prrp} | m \rangle \end{aligned}$$

**caso 2:**  $|m\rangle$  y  $|n\rangle$  difieren en el par de espín orbitales  $i, j$

$$\begin{aligned} D_{ij}^{m,n} &= \langle m | \hat{E}_{ij} | n \rangle \\ d_{ijpp}^{m,n} &= \langle m | \hat{e}_{ijpp} | n \rangle \\ d_{ippj}^{m,n} &= \langle m | \hat{e}_{ippj} | n \rangle \end{aligned}$$

**caso 3:**  $|m\rangle$  y  $|n\rangle$  difieren en los pares de espín orbitales  $i, j$  y  $k, l$

$$\begin{aligned} d_{iljk}^{m,n} &= \langle m | \hat{e}_{iljk} | n \rangle \\ d_{ikjl}^{m,n} &= \langle m | \hat{e}_{ikjl} | n \rangle \end{aligned}$$

donde se satisface

$$\begin{aligned} D_{ij}^{m,n} &= D_{ji}^{n,m} \\ d_{iljk}^{m,n} &= d_{likj}^{m,n} = d_{jkil}^{n,m} = d_{kjli}^{n,m} \end{aligned}$$

## Cadenas alfa y beta

Los vectores de número de ocupación presentes en (A.10) y (A.11) pueden expresarse con un conjunto de operadores creación actuando sobre el estado vacío

$$\begin{aligned} |m\rangle &= a_{1\alpha}^\dagger a_{2\alpha}^\dagger \cdots a_{(k+M)\alpha}^\dagger a_{1\beta}^\dagger a_{2\beta}^\dagger \cdots a_{(k-M)\beta}^\dagger |vac\rangle \\ &= \hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta |vac\rangle = |I_\alpha I_\beta\rangle \end{aligned} \tag{A.14}$$

donde  $M$  es el valor esperado de  $\hat{S}_z$  (proyección de espín),  $2k$  es el número de electrones y  $I_\alpha$  e  $I_\beta$  son denominadas respectivamente como cadenas alfa y beta. En términos de este formalismo es posible simplificar la evaluación de las cantidades  $D_{pq}^{m,n}$  y  $d_{pqrs}^{m,n}$  [18,149]. Las diferentes casos pueden expresarse de acuerdo a si las cadenas individuales  $|m\rangle = |I_\alpha I_\beta\rangle$  y  $|n\rangle = |J_\alpha J_\beta\rangle$  difieren en una o dos ocupaciones, o si ambas cadenas difieren en una ocupación. Además, es posible introducir simplificaciones si  $\langle S^2 \rangle = 0$ , lo que corresponde a funciones de onda singulete. Como una ilustración se mostrará la evaluación de  $D_{ij}^{m,n}$  cuando  $\langle S^2 \rangle = 0$ . Se debe enfatizar que existen formas más eficientes para evaluar a  $D_{pq}^{M,N}$  y  $d_{pqrs}^{M,N}$ , tales como el enfoque gráfico del grupo unitario (GUGA) [18,149], sin embargo, el presente método es general y no depende del conocimiento de la estructura de la función de onda para evaluar las matrices.

El paso inicial consiste en expresar la función de onda como en A.14. Cuando los coeficientes de los determinantes están asociados con otro patrón de ocupación primero es necesario realizar una serie de permutaciones de los respectivos operadores. Si el número de permutaciones a realizar es impar, el coeficiente del determinante debe multiplicarse por  $-1$ . Formalmente, lo anterior se expresa como

$$|m\rangle = a_{1\alpha}^\dagger a_{1\beta}^\dagger \cdots a_{k\alpha}^\dagger a_{k\beta}^\dagger |vac\rangle = (-1)^K a_{1\alpha}^\dagger \cdots a_{k\alpha}^\dagger a_{1\beta}^\dagger \cdots a_{k\beta}^\dagger |vac\rangle = |I_\alpha I_\beta\rangle \quad (\text{A.15})$$

donde  $K$  es el número de permutaciones necesarias para generar el reordenamiento. Considerando que  $c_m^M$  y  $c_n^N$  están dados en este orden

$$\begin{aligned} D_{ij}^{m,n} &= \langle m | a_{i\alpha}^\dagger a_{j\alpha} | n \rangle + \langle m | a_{i\beta}^\dagger a_{j\beta} | n \rangle \\ &= D_{i\alpha j\alpha}^{m,n} + D_{i\beta j\beta}^{m,n} \end{aligned}$$

pero ya que  $\langle S^2 \rangle = 0$ ,  $D_{i\alpha j\alpha}^{m,n} = D_{i\beta j\beta}^{m,n}$ , y haciendo uso de la relación  $D_{ij}^{m,n} = D_{ji}^{n,m}$ , se tiene que

$$\begin{aligned} D_{ij}^{m,n} &= 2D_{i\alpha j\alpha}^{m,n} \\ &= \sum_{I_\beta} \sum_{I_\alpha > I_\beta} 2c_m^M c_n^N \delta_{I_\beta J_\beta} \langle I_\alpha | a_{i\alpha}^\dagger a_{j\alpha} | J_\alpha \rangle \end{aligned}$$

La implementación práctica de esta expresión requiere iterar sobre los pares de cade-

---

nas alfa y comparar en cuántos índices difieren (*dif*). Para ello es necesario poner las cadenas en máxima coincidencia, lo que da lugar a la aparición de un factor de fase adicional al momento de realizar las permutaciones. Supongamos que las ocupaciones en las que difieren son *i* e *j* (*dif* = 1), entonces el par  $I_\alpha$  y  $J_\alpha$  contribuye en  $2c_m^M c_n^N$  al elemento  $D_{ij}^{M,N}$  por cada cadena beta asociada simultáneamente con  $I_\alpha$  y  $J_\alpha$ . Este paso requiere iterar sobre las cadenas betas para realizar la comparación.

Para llevar a cabo el procedimiento bosquejado en esta sección se escribió un código en lenguaje Fortran que consta de dos módulos y el programa principal. El primer módulo incluyen una serie de subrutinas que realizan la lectura de la información presente en el vector CI e imprimen la información de **D** y **d** en el formato deseado. El segundo incluye subrutinas que permiten obtener los coeficientes de acoplamiento y la evaluación de **D** y **d**.

### A.3 Matrices de densidad MRCI

De acuerdo con las ecuaciones (2.4) a (2.7), las matrices de densidad MRCI de uno y dos electrones están dadas por

$$D_{pq} = \sum_{ij} c_i c_j \langle j | \hat{E}_{pq} | i \rangle$$

$$d_{pqrs} = \sum_{ij} c_i c_j \langle j | \hat{e}_{pqrs} | i \rangle$$

Si  $|i\rangle$  se expresa en la base de determinantes de Slater, la evaluación de  $D_{pq}$  y  $d_{pqrs}$  es relativamente simple, ya que los coeficientes de acoplamiento  $\langle j | \hat{E}_{pq} | i \rangle$  y  $\langle j | \hat{e}_{pqrs} | i \rangle$  son iguales a 0 o  $\pm 1$ . Sin embargo, si la expansión de  $|\Psi\rangle$  está contraída, el número de funciones base de  $|\Psi\rangle$  se reduce, pero la evaluación de  $D_{pq}$  y  $d_{pqrs}$  se hace más complicada. La obtención de  $D_{pq}$  y  $d_{pqrs}$  puede facilitarse si  $|\Psi\rangle$  se descontrae y se expresa en la base de determinantes de Slater.

## A.4 Matrices de densidad CASPT2

El funcional energético CASPT2 específico del  $k$ -ésimo estado electrónico está dado por

$$E = \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^1 \rangle + \langle \Psi^1 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^1 | \hat{f} - E_0^n | \Psi^1 \rangle \quad (\text{A.16})$$

Si se introduce la definición explícita de  $\hat{f}$  y  $\hat{H}$  en términos de los operadores de excitación mono y bielectrónicos, y se reagrupa la expresión con respecto a  $h_{pq}$  y  $g_{pqrs}$  es posible expresar  $E$  de la siguiente forma

$$E = \sum_{pq} D'_{pq} h_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} d'_{pqrs} g_{pqrs} \quad (\text{A.17})$$

con la notación

$$D_{pq}^{M,N} = \langle \Psi^M | \hat{E}_{pq} | \Psi^N \rangle \quad (\text{A.18})$$

$$d_{pqrs}^{M,N} = \langle \Psi^M | \hat{e}_{pqrs} | \Psi^N \rangle \quad (\text{A.19})$$

$D'_{pq}$  y  $d'_{pqrs}$  se obtienen como

$$D'_{pq} = (1 - \langle \Psi^1 | \Psi^1 \rangle) D_{pq}^{0,0} + D_{pq}^{1,1} + D_{pq}^{1,0} + D_{pq}^{0,1} \quad (\text{A.20})$$

$$d'_{pqrs} = d_{pqrs}^{0,0} + d_{pqrs}^{0,1} + d_{pqrs}^{1,0} + 2D_{rs}^{0,0} D_{pq}^{1,1} - D_{qs}^{0,0} D_{pr}^{1,1} - 2\langle \Psi^1 | \Psi^1 \rangle D_{rs}^{0,0} D_{pq}^{0,0} + \langle \Psi^1 | \Psi^1 \rangle D_{qs}^{0,0} D_{pr}^{0,0} \quad (\text{A.21})$$

La ecuación (A.17) tiene la misma forma funcional que (2.3), donde  $D'_{pq}$  y  $d'_{pqrs}$  juegan el papel de matrices de densidad efectivas de 1 y 2 electrones (consistentes con la evaluación de la energía). Es esta propiedad la que permite que la partición de IQA pueda llevarse a cabo de forma exacta bajo el formalismo de CASPT2. Al igual que en el método MRCI, la corrección perturbativa involucra una expansión contraída. Por ello, el paso inicial para obtener  $D'_{pq}$  y  $d'_{pqrs}$  requiere que tanto  $|\Psi^0\rangle$  como  $|\Psi^1\rangle$  se expresen en la base de determinantes. Dado que CASPT2 se reduce a la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset a segundo orden cuando  $|\Psi^0\rangle$  corresponde a un simple determinante de Slater, las expresiones anteriores proveen una forma de obtener matrices de densidad efectivas MP2.

## A.5 Extensión de la partición a DFT<sup>[147]</sup>

Formalmente no existe ningún inconveniente en aplicar el método IQA a la teoría de funcionales de la densidad. El término  $V_{xc}$  debe obtenerse al integrar en las cuencas atómicas el funcional de intercambio-correlación. Sin embargo, dada la forma local de la mayoría de los modelos de funcional empleados, existe cierta ambigüedad en la partición de  $V_{xc}$  en contribuciones atómicas y de interacción. Una posible solución consiste en adoptar la expresión de intercambio Hartree-Fock como definición de la energía de interacción xc<sup>[147]</sup>

$$V_{xc}^{\Omega, \Omega'} = - \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \frac{|\rho_1(r, r')|^2}{r_{11'}} dr dr'$$

y tomar el término atómico xc como sigue

$$V_{xc}^{\Omega} = \int_{\Omega} \rho(r) \epsilon_{xc}(r) dr - \sum_{\Omega' \neq \Omega} V_{xc}^{\Omega, \Omega'}$$

donde  $\rho_1(r, r')$  corresponde a la densidad reducida de primer orden evaluada a partir de los orbitales de Kohn-Sham y  $\epsilon_{xc}(r)$  es el funcional de intercambio-correlación. Para funcionales híbridos, que incluyen en su definición un cierto porcentaje de intercambio tipo Hartree-Fock, la doble integración sobre  $\Omega$  está implícita en la evaluación de  $V_{xc}^{\Omega}$ . A pesar de su ambigüedad, esta partición provee resultados que concuerdan con los obtenidos con métodos *ab initio*. Por ello, la capacidad descriptiva e interpretativa del método de IQA combinada con el poder computacional de DFT puede ser usado para analizar sistemas que de otra forma serían prohibitivos con métodos de función de onda. Debe mencionarse que existen otras maneras de particionar la componente  $V_{xc}$  bajo el formalismo de DFT<sup>[150,151]</sup>.

## A.6 Factores de peso

La aplicabilidad del método de IQA en el estudio de sistemas químicos puede verse limitada por dos factores. El primero de ellos es el error numérico asociado a las integraciones en las cuencas. Debido a la forma irregular de algunas superficies interatómicas, en algunos casos se requieren parámetros de integración mayores que los empleados en la evaluación global de las integrales moleculares, lo que incrementa considerablemente los tiempos de cómputo. También, las componentes que involucran a los operadores  $r_{12}^{-1}$  y  $r_{1A}^{-1}$  se evalúan utilizando una expansión en series (multipolar o bipolar) que se trunca a un orden dado. El segundo factor son las matrices de densidad de segundo orden para los métodos que incluyen correlación electrónica. Aunque  $D_{pq}$  y la información orbital pueden obtenerse en la mayoría de los programas computacionales, no es así para  $d_{pqrs}$ . Esto limita la disponibilidad de los métodos correlacionados que pueden emplearse para llevar a cabo la partición de IQA. Si se conocen las componentes de energía totales ( $T$ ,  $V_{en}$ , ...) del cálculo de estructura electrónica, es posible formular un procedimiento para abordar ambos problemas. Dada una partición de las funciones de densidad (sección 2.3.3), así como una componente de energía total ( $Z$ ) junto con sus términos atómicos ( $Z^\Omega$ ) y de interacción ( $Z^{\Omega,\Omega'}$ )

$$Z = \sum_{\Omega} Z^\Omega + \sum_{\Omega,\Omega'} Z^{\Omega,\Omega'}$$

definimos los factores de peso  $\theta$  como

$$\theta_Z^\Omega = \frac{Z^\Omega}{Z}$$

$$\theta_Z^{\Omega,\Omega'} = \frac{Z^{\Omega,\Omega'}}{Z}$$

que satisfacen

$$\sum_{\Omega} \theta_Z^\Omega + \sum_{\Omega,\Omega'} \theta_Z^{\Omega,\Omega'} = 1$$

donde en el caso de la energías potencial núcleo-núcleo y cinética los términos atómicos y de pares están ausentes, respectivamente.  $\theta_Z^\Omega$  y  $\theta_Z^{\Omega,\Omega'}$  tienen una interpretación física simple: son las contribuciones realizadas por el átomo  $\Omega$  y la interacción entre los pares de átomos  $\Omega$  y  $\Omega'$  a  $Z$ .

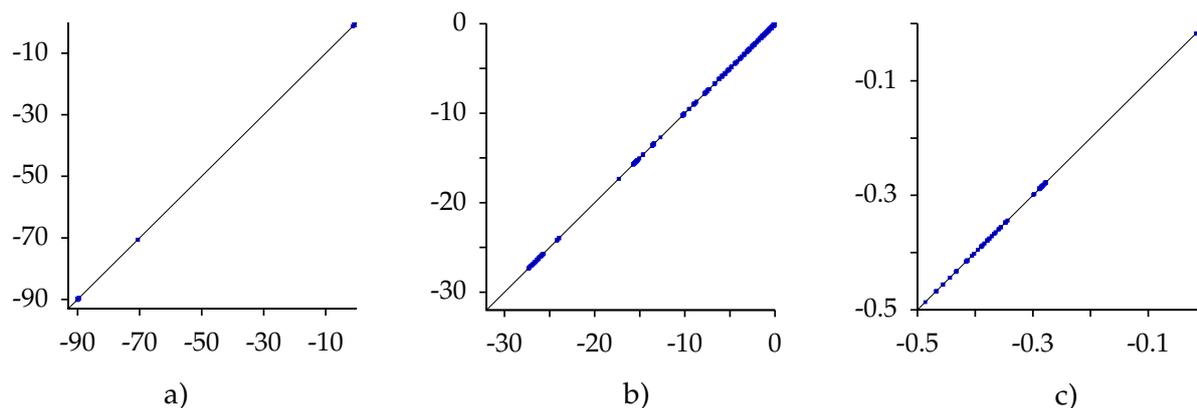


Figura A.1: Componentes energéticas (u.a.) de IQA obtenidas por integración en función de los valores evaluados a partir de los factores  $\theta$  y las componentes totales. a) Energía potencial núcleo-electrón atómica, b) interacción núcleo-electrón, c) interacción intercambio-correlación. Los datos incluidos en el análisis corresponden a las geometrías de equilibrio de: ciclopropano, ciclobutano, octano, etileno, 1,3,5-hexatrieno, benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno y heptaceno. Los cálculos fueron realizados al nivel de teoría DFT(M06-2X)/cc-pVQZ. Las integraciones involucraron una malla angular de Lebedev de 4334 y 1454 puntos (fuera y dentro de las beta esferas, 2030 y 434 para los hidrógenos) y aproximadamente 600 puntos en la malla radial.

### Corrección del error de integración

Aunque es posible que las energías totales recuperadas con el enfoque de IQA difieran en unas pocas décimas de kcal/mol con el valor obtenido del cálculo de estructura electrónica, la precisión obtenida puede deberse a una cancelación de errores. Un mejor criterio de comparación consiste en evaluar las diferencias individuales de las componentes  $T$ ,  $V_{en}$ ,  $V_{ee}$  y  $V_{xc}$ . A pesar de que algunos errores pueden llegar a ser relevantes en la escala de los procesos analizados, la mayoría son despreciables si se comparan con las componentes de energía individuales de la molécula. Como un ejemplo considérese la energía potencial núcleo-electrón en el pentaceno (5-aceno)

$$\begin{aligned} V_{en}^{IQA} &= \sum_A \sum_{\Omega} \int_{\Omega} \frac{\rho(r_1)}{r_{1A}} dr_1 \\ &= \sum_{\Omega} V_{en}^{\Omega} + \frac{1}{2} \sum_{\Omega, \Omega'} V_{en}^{\Omega, \Omega'} \end{aligned}$$

En la geometría de equilibrio al nivel DFT(M06-2X)/cc-pVQZ, el valor total de  $V_{en}$  es de -3,079,697.55 kcal/mol. Utilizando parámetros de integración de mediana calidad, uno de los valores de  $V_{en}^C$  es de -56,377.72 kcal/mol y la atracción  $V_{en}^{H, H'}$  entre los

hidrógenos más distantes de la molécula (a 14.25 Å) de -47.18 kcal/mol, que debe ser comparado con el error numérico total ( $V_{en} - V_{en}^{IQA}$ ) de -17.75 kcal/mol.

El procedimiento propuesto en este trabajo para corregir los errores numéricos se basa en evaluar los factores de peso a partir de las cantidades obtenidas por el método de IQA. Con  $\theta_Z^\Omega$ ,  $\theta_Z^{\Omega, \Omega'}$  y los valores exactos de las componentes de energía totales, se evalúan nuevas componentes atómicas y de interacción. Argumentos similares han sido utilizados para recuperar la componente  $V_{xc}^\Omega$  en el contexto de la partición de IQA en DFT<sup>[150]</sup>. En esta forma, el error numérico se desplaza de las componentes de energía a los factores  $\theta_Z^\Omega$  y  $\theta_Z^{\Omega, \Omega'}$ , lo que permite realizar una partición exacta de  $E$ . La figura A.1 realiza una comparación del procedimiento para las cantidades  $V_{en}^\Omega$ ,  $V_{en}^{\Omega, \Omega'}$  y  $V_{xc}^{\Omega, \Omega'}$  de un grupo de moléculas selectas. En los tres casos, un análisis de regresión lineal proporciona a cinco cifras significativas un coeficiente de correlación de  $r = 1$  y los parámetros de la recta  $m = 1$  y  $b = 0$ . Tendencias similares se obtienen en las componentes cinética y electrón-electrón, así como en el análisis de otros sistemas, como complejos intermoleculares o sistemas inorgánicos.

### Partición de IQA con modelos aproximados de la densidad de pares

De acuerdo a la ecuación (2.18), la única cantidad que depende de la parte correlacionada de la densidad de pares ( $\rho_{xc}$ ) es la energía de intercambio-correlación. Una posibilidad para la evaluación de  $V_{xc}$  consiste en aproximar  $\rho_{xc}$  con la información contenida en  $\rho(r)$ , es decir

$$\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{i,j} f(\lambda_i, \lambda_j) \chi_i(\vec{r}_1) \chi_i^*(\vec{r}_2) \chi_j(\vec{r}_1) \chi_j^*(\vec{r}_2) \quad (\text{A.22})$$

donde  $\chi_i(\vec{r})$  y  $\lambda_i$  se refieren a los orbitales y los números de ocupación naturales. Por ejemplo,  $f(\lambda_i, \lambda_j) = 2(\lambda_i \lambda_j)^{1/2}$  corresponde a la aproximación de Müller (Buijse-Baerends). El desempeño de varios modelos de  $\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  en la evaluación de las componentes de IQA ha sido probado con anterioridad<sup>[152,153]</sup>, donde se muestra que los  $V_{xc}^\Omega$  y  $V_{xc}^{\Omega, \Omega'}$  aproximados siguen tendencias muy similares a los valores obtenidos con la  $\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  exacta. Sin embargo, su principal inconveniente es la introducción de errores de varias decenas a cientos de kcal/mol, lo que hace inaplicable su uso directo en

la ecuación (2.22).

Para un método correlacionado, el conocimiento de  $\rho(\vec{r})$  permite obtener el valor total de la componente de intercambio-correlación por diferencia  $V_{xc} = E - T - V_{en} - V_{ee} - V_{nn}$ . Como una posibilidad, en este trabajo se propone que la evaluación de  $V_{xc}^{\Omega}$  y  $V_{xc}^{\Omega, \Omega'}$  se realice a partir de los factores de peso  $\theta$ , donde la aproximación (A.22) sólo es necesaria en la determinación de  $\theta_{xc}^{\Omega}$  y  $\theta_{xc}^{\Omega, \Omega'}$ .

# B

## **Artículos publicados**

# Energetic Analysis of Conjugated Hydrocarbons Using the Interacting Quantum Atoms Method<sup>†</sup>

Jesús Jara-Cortés and Jesús Hernández-Trujillo \*

A number of aromatic, antiaromatic, and nonaromatic organic molecules was analyzed in terms of the contributions to the electronic energy defined in the quantum theory of atoms in molecules and the interacting quantum atoms method. Regularities were found in the exchange and electrostatic interatomic energies showing trends that are closely related to those of the delocalization indices defined in the theory. In particular, the C–C interaction energies between bonded atoms allow to rationalize the energetic stabilization

associated with the bond length alternation in conjugated polyenes. This approach also provides support to Clar's sextet rules devised for aromatic systems. In addition, the H···H bonding found in some of the aromatic molecules studied was of an attractive nature, according to the stabilizing exchange interaction between the bonded H atoms. © 2017 Wiley Periodicals, Inc.

DOI: 10.1002/jcc.25089

## Introduction

It has been proved that the topological analysis of the electron density in the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) allows for a detailed description of the electronic structure of molecules and solids.<sup>[1,2]</sup> In the case of polycyclic hydrocarbons, the electron density gives a picture that in general is consistent with the classical description of the chemical bond with the advantage of adding quantitative microscopic information through the properties of the electron density at its critical points and the electron delocalization between topological atoms in the molecules.<sup>[3–5]</sup> As a consequence, the QTAIM has been particularly relevant for the study of aromatic molecules in the ground and excited states.<sup>[6–13]</sup>

In addition to the usual virial partitioning of the molecular energy defined in the QTAIM, the interacting quantum atoms method (IQA) provides an energy decomposition scheme in atomic and interaction contributions that can be applied for nonequilibrium molecular geometries.<sup>[14]</sup> The IQA approach combined with the partitioning of real space defined in the QTAIM, has proved to be useful in the study of diverse chemical processes in the ground and excited states from an energetic point of view.<sup>[15–19]</sup> In particular, using this methodology, Badri and Foroutan-Nejad emphasized the theoretical link between the bond length, the electron sharing and the exchange interaction energy between the atoms in some aromatic molecules.<sup>[20]</sup> They suggested that aromatic stabilization is strongly determined by the exchange interaction contribution and proposed aromaticity indexes closely related to the FLU index of Matito et al.<sup>[21]</sup> using the IQA approach.

As a complement to the usual topological analysis of the electron density, this contribution presents a study of a large number of organic molecules including aromatic, antiaromatic, and nonaromatic systems, to find energy regularities within each group and their relationship with electron delocalization.

## Computational Methods

In this work, the following molecules were analyzed: 37 aromatics (substituted benzenes, cyclophanes, organic anions and cations, homoaromatic, and Clar-type molecules), 13 antiaromatics (cyclobutadiene, pentalene, *s*-indacene, substituted fulvenes, and other classical systems), and 39 nonaromatics (saturated aliphatic hydrocarbons and polyenes). The entire set of molecules is shown in Figures S1–S3 of the Supporting Information. By this choice of systems, a wide range of bonding situations was considered. The electronic structure calculations necessary to carry out the IQA study were performed at the Hartree–Fock approximation with the aug-cc-pVTZ basis set.<sup>[22]</sup> This level of calculation is usually enough to get reliable equilibrium geometries and electron densities of organic molecules like the ones in this contribution. Wavefunction correlated methods were not used as they become prohibitive at the IQA stage of the calculations because of the large amount of numerical integrals that need to be computed for molecules as large as fullerene or hexabenzocoronene. Conversely, most of the molecules were also analyzed using the M06-2X density functional<sup>[23]</sup>; it was found that the results obtained with this higher level of theory are in line with those at the HF level. However, the ambiguity in the partition of the Kohn–Sham

Jesús Jara-Cortés, Jesús Hernández-Trujillo  
Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM.  
México City, 04510, México  
E-mail: [jesusht@unam.mx](mailto:jesusht@unam.mx)

<sup>†</sup>This article is dedicated to Professor Lou Massa to celebrate his contributions to Quantum Crystallography

Contract grant sponsor: DGTIC-UNAM resources (project LANCAD-UNAM-DGTIC-103); Contract grant sponsor: UNAM-DGAPA-PAPIIT (project IN115215); Contract grant sponsor: PAIP Facultad de Química UNAM (project 5000-9004 to J. H.-T.); Contract grant number: 5000-9004; Contract grant sponsor: CONACyT-México (scholarship 270166 for J. J.-C.); Contract grant number: 270166

© 2017 Wiley Periodicals, Inc.

# Chemical Bonding in Excited States: Energy Transfer and Charge Redistribution from a Real Space Perspective

Jesús Jara-Cortés,<sup>[a]</sup> José Manuel Guevara-Vela,<sup>[b]</sup> Ángel Martín Pendás,<sup>[b]</sup> and Jesús Hernández-Trujillo\*<sup>[a]</sup>

This work provides a novel interpretation of elementary processes of photophysical relevance from the standpoint of the electron density using simple model reactions. These include excited states of H<sub>2</sub> taken as a prototype for a covalent bond, excimer formation of He<sub>2</sub> to analyze non-covalent interactions, charge transfer by an avoided crossing of electronic states in LiF and conical intersections involved in the intramolecular scrambling in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. The changes of the atomic and interaction energy components along the potential energy profiles are described by the interacting quantum atoms approach and

the quantum theory of atoms in molecules. Additionally, the topological analysis of one- and two-electron density functions is used to explore basic reaction mechanisms involving excited and degenerate states in connection with the virial theorem. This real space approach allows to describe these processes in a unified way, showing its versatility and utility in the study of chemical systems in excited states. © 2017 Wiley Periodicals, Inc.

DOI: 10.1002/jcc.24769

## Introduction

The last 15 years have witnessed the progress in the understanding of many chemical processes taking place in excited states.<sup>[1]</sup> From the theoretical point of view, this has been possible thanks to developments in hardware, electronic structure methods and efficient computational codes that enable together to perform calculations for a variety of systems<sup>[2]</sup>; however, the connection between the calculations and chemical intuitive concepts (bond, functional groups, electron delocalization, etc.) is not straightforward but often controversial. In the present theoretical work, simple systems in the ground and lowest excited states are studied at the molecular level as archetypes of some general fundamental chemical processes. The H<sub>2</sub> molecule is used as a model for the making or breaking of single bonds in photophysical processes involving singlet or triplet electronic states.<sup>[3]</sup> The He<sub>2</sub> excimer is chosen to describe some fundamental processes of complexes in excited states. LiF is taken as representative for charge transfer processes and because of its close relationship with NaI, a historical molecule in the development of femtochemistry.<sup>[4]</sup> Finally, the internal rotation and the incipient proton transfer in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> are analyzed for the description of conical intersections of potential energy surfaces (PES), regions of high transition probabilities between electronic states of vital importance in photochemistry.<sup>[5]</sup> For these systems, we assess the question as to how the molecular energy is locally redistributed into the reactant molecules and what are the changes on the electron distribution involved in the processes. In this respect, the methods introduced by the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) have contributed to the understanding of a wide range of chemical transformations of ground state molecules.<sup>[6,7]</sup> In addition, the energy partitioning provided by the interacting quantum atoms approach (IQA)<sup>[8]</sup> allows to carry

out the energetic analysis beyond equilibrium geometries in terms of molecular fragment contributions. Although these tools have recently been applied in the study of molecules in excited states,<sup>[9–17]</sup> they are used here to describe basic reaction mechanisms of photophysical interest.

## Theoretical Aspects

The study of reaction mechanisms in terms of the PES can be complemented by the interpretative descriptors provided by the QTAIM. An important aspect of this analysis is oriented to the understanding of the energetic changes taking place along a reaction path. Whereas the usual topological partitioning of the molecular energy in terms of scaled kinetic energy contributions can only be used at stationary points of the PES, the IQA approach provides physically sound contributions to the molecular energy during a chemical process.

A brief description of the IQA approach is provided next and further details can be found in Ref. [8]. Under the Born-Oppenheimer approximation, in the non-relativistic case and the absence of

[a] J. Jara-Cortés, J. Hernández-Trujillo  
Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM, México City 04510, México  
E-mail: jesusht@unam.mx

[b] J. Manuel Guevara-Vela, Á. M. Pendás  
Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, 33006 Oviedo, Spain

Contract grant sponsor: DGTIC-UNAM for supercomputer resources (project SC16-1-IR-71), UNAM-DGAPA-PAPIIT (project IN115215) (to J.H.-T. and J.J.-C.); Contract grant sponsor: Spanish MINECO/FEDER (to A.M.P.); Contract grant number: CTQ2015-65790-P; Contract grant sponsor: PAIP Facultad de Química UNAM (to J.H.-T.); Contract grant number: 5000-9004; Contract grant sponsor: CONACyT-México (to J.J.-C. and J.M.G.-V.); Contract grant numbers: 270166 and 381483

© 2017 Wiley Periodicals, Inc.



Cite this: DOI: 10.1039/c8cp03775b

# Unveiling the role of intra and interatomic interactions in the energetics of reaction schemes: a quantum chemical topology analysis†

 Jesús Jara-Cortés,<sup>ID</sup>\* Bruno Landeros-Rivera and Jesús Hernández-Trujillo<sup>ID</sup>

In this work we present a detailed analysis of selected reaction schemes in terms of the atomic components of the electronic energy defined by the quantum theory of atoms in molecules and the interacting quantum atoms method. The aim is to provide an interpretation tool for the energy change involved in a chemical reaction by means of the atomic and interaction contributions to the energies of the molecules involved. Ring strain in cyclic alkanes, the resonance energy of aromatic and antiaromatic molecules, local aromaticity in polycyclic aromatic hydrocarbons, intermolecular bonding in hydrogen fluoride clusters, and hydration of d-block metal dications were selected for the study. It was found that in addition to the changes in the strong C–C interactions in the carbon skeleton of the organic molecular rings, other contributions not usually considered to be important such as those between C and H atoms (either bonded or not) need to be considered in order to account for the net energy changes. The analysis unveils the role of the ionic and covalent contributions to the hydrogen bonding in HF clusters and the energetic origin and extent of cooperative effects involved. Moreover, the “double-hump” behavior observed for the hydration energy trend of  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  complexes is explained in terms of the deformation energy of the metal cation and the increasingly covalent metal–water interactions. In addition, proper comparisons with the description provided by other methodologies are briefly discussed. The topological approach proposed in this contribution proves to be useful for the description of energy changes of apposite reaction schemes in chemically meaningful terms.

Received 14th June 2018,  
Accepted 9th October 2018

DOI: 10.1039/c8cp03775b

rsc.li/pccp

## 1 Introduction

Chemical reaction schemes, such as the hierarchy of homodesmotic reactions, are often devised for accurate thermochemical calculations.<sup>1,2</sup> They consider the amount to which the formal bonding and hybridization environments are matched between reactants and products. Occasionally, they are intended to explore chemical concepts such as hyperconjugation, resonance or strain by balancing the structural and electronic features linked to the energy change associated with the reaction ( $\Delta E_{\text{reac}}$ ).<sup>3–7</sup> In terms of interpretation, the main disadvantage of this methodology is that it only provides an overall energy value,<sup>8</sup> often making it necessary to appeal to chemical bonding models in order to assign a meaning to  $\Delta E_{\text{reac}}$ .<sup>9</sup> For instance, it is not clear to what extent the double-hump behavior

observed for the hydration energy of the first-row transition-metal cations is a consequence of the splitting of d orbitals predicted by crystal field theory or the metal–ligand interactions; also, in most cases the energy changes of the water molecules are ignored or not taken into account.<sup>10</sup>

The present work illustrates how the interacting quantum atoms (IQA) energetic partition<sup>11</sup> in the real-space defined basins of the quantum theory of atoms in molecules<sup>12</sup> (QTAIM) can be used as an interpretive tool for analyzing the energy changes of reactions schemes. It is shown how the underlying chemical phenomena can be traced to the changes in the electronic structure of the atoms or functional groups involved to yield the  $\Delta E_{\text{reac}}$  values. An interesting feature of the IQA approach is its ability for describing non-covalent interactions in the same manner as ordinary chemical reactions involving the breaking or making of chemical bonds. In addition, the IQA method is applicable to any well-behaved wavefunction (or, under appropriate considerations, to a set of Kohn–Sham orbitals) valid for any nuclear configuration because it does not depend on the satisfaction of the virial theorem. A broad diversity of systems in ground and excited states has been analysed under this approach.<sup>13–17</sup>

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM, México City, 04510, Mexico. E-mail: josejc@comunidad.unam.mx; Tel: +52 55 56223867

† Electronic supplementary information (ESI) available: Convergence of the IQA energy components as a function of the basis set; analysis of the effect of the reference molecules on the reaction schemes and complementary energetic data for each one of the studied systems; and geometrical features of the hydrated transition metal cations. See DOI: 10.1039/c8cp03775b

# Bibliografía

- [1] M.M. Martin y J.T. Hynes, *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science*, Elsevier Science (2004).
- [2] L. Serrano-Andrés y J. Serrano-Pérez, "Calculation of excited states: Molecular photophysics and photochemistry on display", En: J. Leszczynski, *Handbook of Computational Chemistry*, vol. 1, cap. 14, p. 481–560. Springer Netherlands (2012).
- [3] F. Feixas, J. Vandenbussche, P. Bultinck, E. Matito y M. Solà, "Electron delocalization and aromaticity in low-lying excited states of archetypal organic compounds", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, p. 20690–20703 (2011).
- [4] L. Bertini, P. Fantucci y L. De Gioia, "On the Photochemistry of the Low-Lying Excited State of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ . A DFT and QTAIM Investigation", *Organometallics* **30**(3), p. 487–498 (2011).
- [5] A. Kerridge, "Oxidation state and covalency in f-element metallocenes (M = Ce, Th, Pu): a combined CASSCF and topological study", *Dalton Trans.* **42**, p. 16428–16436 (2013).
- [6] J. Jara-Cortés, T. Rocha-Rinza y J. Hernández-Trujillo, "Electron density analysis of aromatic complexes in excited electronic states: The benzene and naphthalene excimers", *Comput. Theor. Chem.* **1053**, p. 220–228 (2015).
- [7] L. Gutiérrez-Arzaluz, T. Rocha-Rinza y F. Cortés-Guzmán, "Stilbene photoisomerization driving force as revealed by the topology of the electron density and QTAIM properties", *Comput. Theor. Chem.* **1053**, p. 214–219 (2015).
- [8] M. X. Hu, T. Xu, R. Momen, G. Huan, S. R. Kirk, S. Jenkins y M. Filatov, "A QTAIM and stress tensor investigation of the torsion path of a light-driven fluorene molecular rotary motor", *J. Comput. Chem.* **37**(29), p. 2588–2596 (2016).
- [9] M. Estevez-Fregoso y J. Hernández-Trujillo, "Electron delocalization and electron density of small polycyclic aromatic hydrocarbons in singlet excited states", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, p. 11792–11799 (2016).
- [10] P. Yang, T. Xu, R. Momen, A. Azizi, S. R. Kirk y S. Jenkins, "Fatigue and photochromism  $S_1$  excited state reactivity of diarylethenes from QTAIM and the stress tensor", *Int. J. Quant. Chem.* **118**(13), p. e25565 (2018).
- [11] L. Gutiérrez-Arzaluz, D. Ramírez-Palma, F. Buitrón-Cabrera, T. Rocha-Rinza, F. Cortés-Guzmán y J. Peón, "Evolution of electron density towards the conical intersection of a nucleic acid purine", *Chem. Phys. Lett.* **683**, p. 425–430 (2017).
- [12] A. M. Pendás, E. Francisco y M.A. Blanco, "Spatial localization, correlation, and statistical dependence of electrons in atomic domains: The  $X_1\Sigma_g^+$  and  $b_3\Sigma_u^+$  states of  $\text{H}_2$ ", *Chem. Phys. Lett.* **437**(4), p. 287–292 (2007).
- [13] D. Ferro-Costas, A. M. Pendás, L. González y R. A Mosquera, "Beyond the molecular orbital conception of electronically excited states through the quantum theory of atoms in molecules", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**(20), p. 9249–9258 (2014).

- 
- [14] M. A. Robb, M. Garavelli, M. Olivucci y Bernardi F., "A Computational Strategy for Organic Photochemistry", En: A. G. Kutateladze, *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 15, cap. 2, p. 87–141. Wiley-VCH (2005).
- [15] D. R. Yarkony, "Conical Intersections: The New Conventional Wisdom", *J. Phys. Chem. A* **105**(26), p. 6277–6293 (2001).
- [16] J. P. Malhado, M. J. Bearpark y J. T. Hynes, "Non-adiabatic dynamics close to conical intersections and the surface hopping perspective", *Front. Chem.* **2**, p. 97 (2014).
- [17] M. Klessinger y J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules*, VCH (1995).
- [18] T. Helgaker, P. Jorgensen y J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley (2000).
- [19] B. O. Roos, R. Lindh, P. A. Malmqvist, V. Veryazov y P. O. Widmark, *Multiconfigurational Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons (2016).
- [20] P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka y R. Shepard, "Multiconfiguration Self-Consistent Field and Multireference Configuration Interaction Methods and Applications", *Chem. Rev.* **112**(1), p. 108–181 (2012).
- [21] K. Andersson, P. A. Malmqvist y B. O. Roos, "Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function", *J. Chem. Phys.* **96**(2), p. 1218–1226 (1992).
- [22] B. Vlasisavljevich y T. Shiozaki, "Nuclear Energy Gradients for Internally Contracted Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory: Multistate Extensions", *J. Chem. Theory Comput.* **12**(8), p. 3781–3787 (2016).
- [23] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press (1994).
- [24] J. P. Perdew y K. Schmidt, "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy", *AIP Conf. Proc.* **577**(1), p. 1–20 (2001).
- [25] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press (1992).
- [26] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A quantum theory*, Clarendon Press Oxford (1990).
- [27] S. Shahbazian, "Why Bond Critical Points Are Not 'bond' Critical Points", *Chem. Eur. J.* **24**(21), p. 5401–5405 (2018).
- [28] L. Li y R. G. Parr, "The atom in a molecule: A density matrix approach", *J. Chem. Phys.* **84**(3), p. 1704–1711 (1986).
- [29] J. Poater, M. Duran, M. Solà y B. Silvi, "Theoretical Evaluation of Electron Delocalization in Aromatic Molecules by Means of Atoms in Molecules (AIM) and Electron Localization Function (ELF) Topological Approaches", *Chem. Rev.* **105**(10), p. 3911–3947 (2005).
- [30] F. Feixas, E. Matito, J. Poater y M. Solà, "Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures", *Chem. Soc. Rev.* **44**, p. 6434–6451 (2015).
- [31] M. A. Blanco, A. M. Pendás y E. Francisco, "Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules", *J. Chem. Theory Comput.* **1**(6), p. 1096–1109 (2005).
- [32] A. M. Pendás, M. A. Blanco y E. Francisco, "Chemical fragments in real space: Definitions, properties, and energetic decompositions", *J. Comput. Chem.* **28**(1), p. 161–184 (2007).
- [33] J. S. M. Anderson, P. W. Ayers y J. I. R. Hernandez, "How Ambiguous Is the Local Kinetic Energy?", *J. Phys. Chem. A* **114**(33), p. 8884–8895 (2010).
-

- [34] P. Cassam-Chenaï y D. Jayatilaka, "Some fundamental problems with zero flux partitioning of electron densities", *Theor. Chem. Acc.* **105**(3), p. 213–218 (2001).
- [35] R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, A. M. Pendás y Rocha-Rinza T., "Dynamical correlation within the Interacting Quantum Atoms method through coupled cluster theory", *Comput. Theor. Chem.* **1053**, p. 90–95 (2015).
- [36] J. L. McDonagh, M. A. Vincent y P. L. A. Popelier, "Partitioning dynamic electron correlation energy: Viewing Møller-Plesset correlation energies through Interacting Quantum Atom (IQA) energy partitioning", *Chem. Phys. Lett.* **662**, p. 228–234 (2016).
- [37] M. A. Vincent, A. F. Silva, J. L. McDonagh y P. L. A. Popelier, "The effects of higher orders of perturbation theory on the correlation energy of atoms and bonds in molecules", *Int. J. Quantum Chem.* **118**(8), p. e25519 (2017).
- [38] F. J. Holguín-Gallego, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, A. M. Pendás y T. Rocha-Rinza, "Electron correlation in the interacting quantum atoms partition via coupled-cluster lagrangian densities", *J. Comput. Chem.* **37**(19), p. 1753–1765 (2016).
- [39] C. F. Matta y J. Hernández-Trujillo, "Bonding in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Terms of the Electron Density and of Electron Delocalization", *J. Phys. Chem. A* **107**(38), p. 7496–7504 (2003).
- [40] Z. Badri y C. Foroutan-Nejad, "Unification of ground-state aromaticity criteria - structure, electron delocalization, and energy - in light of the quantum chemical topology", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, p. 11693–11699 (2016).
- [41] E. Matito, M. Duran y M. Solà, "The aromatic fluctuation index (FLU): A new aromaticity index based on electron delocalization", *J. Chem. Phys.* **122**(1), p. 014109 (2005).
- [42] Y. Zhao y D. G. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals", *Theor. Chem. Acc.* **120**(1), p. 215–241 (2008).
- [43] D. E. Woon y T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties", *J. Chem. Phys.* **100**(4), p. 2975–2988 (1994).
- [44] 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, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. Ortiz, J. V. and Cioslowski y D. J. Fox, "Gaussian 09 Revisión E.01" (2013), Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [45] H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang y A. Wolf, "MOLPRO (versión 2010.26): un paquete de programas ab initio." (2010).
- [46] T. A. Keith, "AIMAll (Versión 16.10.31)" (2016), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA.

- 
- [47] F. Carey y R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Springer (2007).
- [48] A. K. Phukan, A. K. Guha y B. Silvi, "Is delocalization a prerequisite for stability of ring systems? A case study of some inorganic rings", *Dalton Trans.* **39**, p. 4126–4137 (2010).
- [49] F. Feixas, E. Matito, J. Poater y M. Solà, "Understanding Conjugation and Hyperconjugation from Electronic Delocalization Measures", *J. Phys. Chem. A* **115**(45), p. 13104–13113 (2011).
- [50] E. Francisco, D. N. Crespo, A. Costales y A. M. Pendás, "A multipolar approach to the interatomic covalent interaction energy", *J. Comput. Chem.* **38**(11), p. 816–829 (2017).
- [51] I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci y M. A. Robb, "An MC-SCF study of the S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> photochemical reactions of benzene", *J. Am. Chem. Soc.* **115**(2), p. 673–682 (1993).
- [52] E. Clar, "The Aromatic Sextet and its Significance in Relation to the Stability of Aromatic Systems", En: *Polycyclic Hydrocarbons: Volume 1*, cap. 3, p. 32–39. Springer (1964).
- [53] J. Kruszewski y T. M. Krygowski, "Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model", *Tetrahedron Lett.* **13**(36), p. 3839–3842 (1972).
- [54] P. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao y N. J. R. Hommes, "Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe", *J. Am. Chem. Soc.* **118**(26), p. 6317–6318 (1996).
- [55] M. Solà, F. Feixas, J. O. C. Jiménez-Halla, E. Matito y J. Poater, "A Critical Assessment of the Performance of Magnetic and Electronic Indices of Aromaticity", *Symmetry* **2**(2), p. 1156–1179 (2010).
- [56] J. Poater, M. Solà y F. M. Bickelhaupt, "Hydrogen–Hydrogen Bonding in Planar Biphenyl, Predicted by Atoms-In-Molecules Theory, Does Not Exist", *Chem. Eur. J.* **12**(10), p. 2889–2895 (2006).
- [57] R. F. W. Bader, "Pauli Repulsions Exist Only in the Eye of the Beholder", *Chem. Eur. J.* **12**(10), p. 2896–2901 (2006).
- [58] J. Poater, M. Solà y F. M. Bickelhaupt, "A Model of the Chemical Bond Must Be Rooted in Quantum Mechanics, Provide Insight, and Possess Predictive Power", *Chem. Eur. J.* **12**(10), p. 2902–2905 (2006).
- [59] J. Hernández-Trujillo y C. F. Matta, "Hydrogen–hydrogen bonding in biphenyl revisited", *Struc. Chem.* **18**(6), p. 849–857 (2007).
- [60] M. P. Johansson y J. Olsen, "Torsional Barriers and Equilibrium Angle of Biphenyl: Reconciling Theory with Experiment", *J. Chem. Theor. Comput.* **4**(9), p. 1460–1471 (2008).
- [61] A. Arne, B. Otto, F. Liv, N. C. Bjorn, J. C. Sven y S. Svein, "Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state", *J. Mol. Struct.* **128**(1), p. 59–76 (1985).
- [62] A. M. Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco y C. Gatti, "Bond Paths as Privileged Exchange Channels", *Chem. Eur. J.* **13**(33), p. 9362–9371 (2007).
- [63] K. Eskandari y V. C. Alsenoy, "Hydrogen–hydrogen interaction in planar biphenyl: A theoretical study based on the interacting quantum atoms and Hirshfeld atomic energy partitioning methods", *J. Comput. Chem.* **35**(26), p. 1883–1889 (2014).
- [64] S. E. Wheeler, K. N. Houk, P. R. Schleyer y W. D. Allen, "A Hierarchy of Homodesmotic Reactions for Thermochemistry", *J. Am. Chem. Soc.* **131**(7), p. 2547–2560 (2009).
- [65] S. E. Wheeler, "Homodesmotic reactions for thermochemistry", *Wires Comput. Mol. Sci.* **2**(2), p. 204–220 (2012).
-

- [66] B. Hess y L. Schaad, "Ab Initio Calculation of Resonance Energies. Benzene and Cyclobutadiene", *J. Am. Chem. Soc.* **105**(26), p. 7500–7505 (1983).
- [67] P. R. Schleyer y A. J. Kos, "The importance of negative (anionic) hyperconjugation", *Tetrahedron* **39**, p. 1141–1150 (1983).
- [68] R. Fuchs, "The evaluation of strain and stabilization in molecules using isodesmic reactions", *J. Chem. Educ.* **61**(2), p. 133–136 (1984).
- [69] M. D. Wodrich, J. F. Gonthier, S. N. Steinmann y C. Corminboeuf, "How Strained are Carbomeric-Cycloalkanes?", *J. Phys. Chem. A* **114**(24), p. 6705–6712 (2010).
- [70] J. Grunenberg, "Ill-defined chemical concepts: The problem of quantification", *Int. J. Quantum Chem.* **117**(9), p. e25359 (2017).
- [71] J. F. Gonthier, S. N. Steinmann, M. D. Wodrich y C. Corminboeuf, "Quantification of fuzzy chemical concepts: a computational perspective", *Chem. Soc. Rev.* **41**, p. 4671–4687 (2012).
- [72] R. Aakesson, L. G. M. Pettersson, M. Sandstroem, P. E. M. Siegbahn y U. Wahlgren, "Theoretical ab initio SCF study of binding energies and ligand-field effects for the hexahydrated divalent ions of the first-row transition metals", *J. Phys. Chem.* **96**(26), p. 10773–10779 (1992).
- [73] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.* **98**(7), p. 5648–5652 (1993).
- [74] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski y M. J. Frisch, "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields", *J. Phys. Chem.* **98**(45), p. 11623–11627 (1994).
- [75] S. M. Tekarli, M. L. Drummond, T. G. Williams, T. R. Cundari y A. K. Wilson, "Performance of Density Functional Theory for 3d Transition Metal-Containing Complexes: Utilization of the Correlation Consistent Basis Sets", *J. Phys. Chem. A* **113**(30), p. 8607–8614 (2009).
- [76] S. E. Wheeler y K. N. Houk, "Integration Grid Errors for Meta-GGA-Predicted Reaction Energies: Origin of Grid Errors for the M06 Suite of Functionals", *J. Chem. Theory Comput.* **6**(2), p. 395–404 (2010).
- [77] F. Weigend y R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, p. 3297–3305 (2005).
- [78] K. B. Wiberg, "The Concept of Strain in Organic Chemistry", *Angew. Chem. Int. Edit.* **25**(4), p. 312–322 (1986).
- [79] V. Dragojlovic, "Conformational analysis of cycloalkanes", *ChemTexts* **1**(3), p. 14 (2015).
- [80] T. Dudev y C. Lim, "Ring Strain Energies from ab Initio Calculations", *J. Am. Chem. Soc.* **120**(18), p. 4450–4458 (1998).
- [81] H. Gao, R. F. W. Bader y F. Cortés-Guzmán, "Energy additivity in branched and cyclic hydrocarbons", *Can. J. Chem.* **87**(11), p. 1583–1592 (2009).
- [82] D. Cremer y J. Gauss, "Theoretical determination of molecular structure and conformation. 20. Reevaluation of the strain energies of cyclopropane and cyclobutane carbon-carbon and carbon-hydrogen bond energies, 1,3 interactions, and sigma aromaticity", *J. Am. Chem. Soc.* **108**(24), p. 7467–7477 (1986).
- [83] K. B. Wiberg, "Cyclobutane-Physical Properties and Theoretical Studies", En: Z. Rappoport y J. F. Liebman, *The Chemistry of Cyclobutanes*, cap. 1, p. 1–15. John Wiley & Sons (2006).

- [84] R. Hoffmann y R. B. Davidson, "Valence orbitals of cyclobutane", *J. Am. Chem. Soc.* **93**(22), p. 5699–5705 (1971).
- [85] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev y B. I. A. Simkin, *Aromaticity and antiaromaticity: electronic and structural aspects*, Wiley-Interscience publication. J. Wiley & Sons (1994).
- [86] S. W. Slayden y J. F. Liebman, "The Energetics of Aromatic Hydrocarbons: An Experimental Thermochemical Perspective", *Chem. Rev.* **101**(5), p. 1541–1566 (2001).
- [87] A. A. Deniz, K. S. Peters y G. J. Snyder, "Experimental Determination of the Antiaromaticity of Cyclobutadiene", *Science* **286**(5442), p. 1119–1122 (1999).
- [88] G. Portella, J. Poater, J. M. Bofill, P. Alemany y M. Solà, "Local Aromaticity of [n]Acenes, [n]Phenacenes, and [n]Helicenes (n = 1-9)", *J. Org. Chem.* **70**(7), p. 2509–2521 (2005).
- [89] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci y D. J. Nesbitt, "Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)", *Pure Appl. Chem.* **83**(8), p. 1637–1641 (2011).
- [90] J. M. Guevara-Vela, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, J. Hernández-Trujillo, O. Christiansen, E. Francisco, A. M. Pendás y T. Rocha-Rinza, "Hydrogen-Bond Cooperative Effects in Small Cyclic Water Clusters as Revealed by the Interacting Quantum Atoms Approach", *Chem. Eur. J.* **19**(42), p. 14304–14315 (2013).
- [91] J. M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, V. A. M. Gómez, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, A. M. Pendás y T. Rocha-Rinza, "Hydrogen bond cooperativity and anticooperativity within the water hexamer", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, p. 19557–19566 (2016).
- [92] J. M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, A. Costales, A. M. Pendás y T. Rocha-Rinza, "The nature of resonance-assisted hydrogen bonds: a quantum chemical topology perspective", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, p. 26383–26390 (2016).
- [93] E. Romero-Montalvo, J. M. Guevara-Vela, A. Costales, A. M. Pendás y T. Rocha-Rinza, "Cooperative and anticooperative effects in resonance assisted hydrogen bonds in merged structures of malondialdehyde", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, p. 97–107 (2017).
- [94] K. R. Liedl, S. Sekusak, R. T. Kroemer y B. M. Rode, "New Insights into the Dynamics of Concerted Proton Tunneling in Cyclic Water and Hydrogen Fluoride Clusters", *J. Phys. Chem. A* **101**(26), p. 4707–4716 (1997).
- [95] L. Rincón, R. Almeida, D. García-Aldea y H. D. Riega, "Hydrogen bond cooperativity and electron delocalization in hydrogen fluoride clusters", *J. Chem. Phys.* **114**(13), p. 5552–5561 (2001).
- [96] R. C. Guedes, P. C. Couto y B. J. C. Cabral, "Binding energy, structure, and vibrational spectra of (HCl)<sub>2-6</sub> and (HF)<sub>2-10</sub> clusters by density functional theory", *J. Chem. Phys.* **118**(3), p. 1272–1281 (2003).
- [97] L. Rincón, R. Almeida y D. García-Aldea, "Many-body energy decomposition analysis of cooperativity in hydrogen fluoride clusters", *Int. J. Quantum Chem.* **102**(4), p. 443–453 (2005).
- [98] J. Janzen y L. S. Bartell, "Electron-Diffraction Structural Study of Polymeric Gaseous Hydrogen Fluoride", *J. Chem. Phys.* **50**(8), p. 3611–3618 (1969).
- [99] M. Quack, U. Schmitt y M. A. Suhm, "FTIR spectroscopy of hydrogen fluoride clusters in synchronously pulsed supersonic jets. Isotopic isolation, substitution and 3-d condensation", *Chem. Phys. Lett.* **269**(1), p. 29–38 (1997).
- [100] S. E. McLain, C. J. Benmore, J. E. Siewenie, J. Urquidi y J. F. C. Turner, "On the Structure of Liquid Hydrogen Fluoride", *Angew. Chem. Int. Edit.* **43**(15), p. 1952–1955 (2004).

- [101] D. W. Smith, "Ionic hydration enthalpies", *J. Chem. Educ.* **54**(9), p. 540–542 (1977).
- [102] D. A. Johnson y P. G. Nelson, "Factors Determining the Ligand Field Stabilization Energies of the Hexaaqua 2+ Complexes of the First Transition Series and the Irving-Williams Order", *Inorg. Chem.* **34**(22), p. 5666–5671 (1995).
- [103] R. Aakesson, L. G. M. Pettersson, M. Sandstroem y U. Wahlgren, "Ligand Field Effects in the Hydrated Divalent and Trivalent Metal Ions of the First and Second Transition Periods", *J. Am. Chem. Soc.* **116**(19), p. 8691–8704 (1994).
- [104] Y. Marcus, "Ionic radii in aqueous solutions", *Chem. Rev.* **88**(8), p. 1475–1498 (1988).
- [105] C. E. Housecroft y A. G. Sharpe, "d-block metal chemistry: the first row metals", En: *Inorganic chemistry*, cap. 21. Pearson (2012).
- [106] D. Tiana, E. Francisco, P. Macchi, A. Sironi y A. M. Pendás, "An Interacting Quantum Atoms Analysis of the Metal–Metal Bond in  $[M_2(CO)_8]^n$  Systems", *J. Phys. Chem. A* **119**(10), p. 2153–2160 (2015).
- [107] P. Mangondo y I. Cukrowski, "On the origin of the relative stability of  $Zn^{II}NTA$  and  $Zn^{II}NTPA$  metal complexes. An insight from the IQA, IQF, and  $\pi$ -FARMS methods", *Int. J. Quant. Chem.* **117**(4), p. e25321 (2017).
- [108] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo y J. F. Quesada, "Hexaaqua dipositive ions of the first transition series: New and accurate structures; expected and unexpected trends", *Inorg. Chem.* **32**(22), p. 4861–4867 (1993).
- [109] A.D. Anbar, A.A. Jarzecki y T.G. Spiro, "Theoretical investigation of iron isotope fractionation between  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  and  $Fe(H_2O)_6^{2+}$ : Implications for iron stable isotope geochemistry", *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(4), p. 825 – 837 (2005).
- [110] K. Pierloot y S. Vancoillie, "Relative energy of the high- ( $^5T_{2g}$ ) and low- ( $^1A_{1g}$ ) spin states of the ferrous complexes  $[Fe(L)(NHS_4)]$ : CASPT2 versus density functional theory", *J. Chem. Phys.* **128**(3), p. 034104 (2008).
- [111] P. J. Knowles y H. J. Werner, "Internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction calculations for excited states", *Theor. Chim. Acta* **84**(1), p. 95–103 (1992).
- [112] H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Böhm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Ehrhardt, M. Ernzerhof, P. Höchtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk y J. J. Szymczak, "COLUMBUS, un programa de estructura electrónica ab initio." (2015).
- [113] L. Chun-Woo, G. Yeongrok y T. C. Hoon, "Calculation of Potential Energy Curves of Excited States of Molecular Hydrogen by Multi-Reference Configuration-interaction Method", *Bull. Korean Chem. Soc.* **34**(6), p. 1771–1779 (2013).
- [114] T. E. Sharp, "Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions", *At. Data Nucl. Data Tables* **2**, p. 119–169 (1970).
- [115] E. R. Davidson, "First Excited  $1^1\Sigma_g^+$  State of  $H_2$ . A Double-Minimum Problem", *J. Chem. Phys.* **33**(5), p. 1577–1577 (1960).
- [116] M. Olivucci, *Computational Photochemistry*, Theoretical and Computational Chemistry. Elsevier Science (2005).
- [117] A. M. Pendás, M. A. Blanco, A. Costales, P. S. Mori y V. Luaña, "Non-nuclear Maxima of the Electron Density", *Phys. Rev. Lett.* **83**(10), p. 1930–1933 (1999).

- 
- [118] N. Shenkuan, "The physical basis of Hund's rule: Orbital contraction effects", *J. Chem. Educ.* **69**(10), p. 800–803 (1992).
- [119] A. M. Pendás, E. Francisco y M. A. Blanco, "Binding Energies of First Row Diatomics in the Light of the Interacting Quantum Atoms Approach", *J. Phys. Chem. A* **110**(47), p. 12864–12869 (2006).
- [120] A. M. Pendás, M. A. Blanco y E. Francisco, "Steric repulsions, rotation barriers, and stereoelectronic effects: A real space perspective", *J. Comput. Chem.* **30**(1), p. 98–109 (2009).
- [121] D. R. Yarkony y H. F. Schaefer, "Correlation diagram for He + He → Be", *J. Chem. Phys.* **61**(11), p. 4921–4925 (1974).
- [122] M. Pavanello, M. Cafiero, S. Bubin y L. Adamowicz, "Accurate Born-Oppenheimer calculations of the low-lying  $c^3\Sigma_g^+$  and  $a^3\Sigma_u^+$  excited states of helium dimer", *Int. J. Quantum Chem.* **108**(12), p. 2291–2298 (2008).
- [123] J. Hernández-Trujillo y R. F. W. Bader, "Properties of atoms in molecules: Atoms forming molecules", *J. Phys. Chem. A* **104**(8), p. 1779–1794 (2000).
- [124] M. Rodríguez-Mayorga, E. Ramos-Cordoba, P. Salvador, M. Solà y E. Matito, "Bonding description of the Harpoon mechanism", *Mol. Phys.* **114**(7-8), p. 1345–1355 (2016).
- [125] M. Barbatti, J. Paier y H. Lischka, "Photochemistry of ethylene: A multireference configuration interaction investigation of the excited-state energy surfaces", *J. Chem. Phys.* **121**(23), p. 11614–11624 (2004).
- [126] M. Ben-num, J. Quenneville y T. J. Martínez, "Ab initio Multiple Spawning: Photochemistry from First Principles Quantum Molecular Dynamics", *J. Phys. Chem. A* **104**(22), p. 5161–5175 (2000).
- [127] M. Barbatti, A. C. Borin y S. Ullrich, *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I: Nucleobases in the Gas Phase and in Solvents*, Topics in Current Chemistry. Springer (2014).
- [128] M. Daniels y W. Hauswirth, "Fluorescence of the Purine and Pyrimidine Bases of the Nucleic Acids in Neutral Aqueous Solution at 300 K", *Science* **171**(3972), p. 675–677 (1971).
- [129] J. Peón y A. H. Zewail, "DNA/RNA nucleotides and nucleosides: direct measurement of excited-state lifetimes by femtosecond fluorescence up-conversion", *Chem. Phys. Lett.* **348**(3), p. 255–262 (2001).
- [130] H. Kang, K. T. Lee, B. Jung, Y. J. Ko y S. K. Kim, "Intrinsic Lifetimes of the Excited State of DNA and RNA Bases", *J. Am. Chem. Soc.* **124**(44), p. 12958–12959 (2002).
- [131] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare y B. Kohler, "Ultrafast Excited-State Dynamics in Nucleic Acids", *Chem. Rev.* **104**(4), p. 1977–2020 (2004).
- [132] P. M. Hare, C. E. Crespo-Hernández y B. Kohler, "Internal conversion to the electronic ground state occurs via two distinct pathways for pyrimidine bases in aqueous solution", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**(2), p. 435–440 (2007).
- [133] W. Kong, Y. He y W. Chengyin, "Decay Pathways of Pyrimidine Bases: From Gas Phase to Solution", En: M. Shukla y J. Leszczynski, *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis*, cap. 11, p. 301–322. Springer (2008).
- [134] M. Merchán, R. González-Luque, T. Climent, L. Serrano-Andrés, E. Rodríguez, M. Reguero y D. Peláez, "Unified Model for the Ultrafast Decay of Pyrimidine Nucleobases", *J. Phys. Chem. B* **110**(51), p. 26471–26476 (2006).
- [135] L. Serrano-Andrés y M. Merchán, "Are the five natural DNA/RNA base monomers a good choice from natural selection?: A photochemical perspective", *J. Photoch. Photobio. C* **10**(1), p. 21–32 (2009).
-

- [136] J. W. Park y T. Shiozaki, “Analytical Derivative Coupling for Multistate CASPT2 Theory”, *J. Chem. Theory Comput.* **13**(6), p. 2561–2570 (2017).
- [137] T. Shiozaki, “BAGEL: Brilliantly Advanced General Electronic-structure Library”, *Wires Comput. Mol. Sci.* **8**, p. e1331 (2018).
- [138] F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. Vico, I. F. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. L. Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata y R. Lindh, “Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table”, *J. Comput. Chem.* **37**(5), p. 506–541.
- [139] K. Aidas, C. Angeli, Keld L. B., V. Bakken, R. Bast, L. Boman, O. Christiansen, R. Cimiraglia, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, U. Ekström, T. Enevoldsen, J. J. Eriksen, P. Ettenhuber, B. Fernández, L. Ferrighi, H. Fliegl, L. Frediani, K. Hald, A. Halkier, C. Hättig, H. Heiberg, T. Helgaker, A. C. Hennum, H. Hettema, E. Hjertenaes, S. Høst, I. M. Høyvik, M. F. Iozzi, Jansík B., H. J. A. Jensen, D. Jonsson, P. Jørgensen, J. Kauczor, S. Kirpekar, T. Kjaergaard, W. Klopper, S. Knecht, R. Kobayashi, H. Koch, J. Kongsted, A. Krapp, K. Kristensen, A. Ligabue, O. B. Lutnaes, J. I. Melo, K. V. Mikkelsen, R. H. Myhre, C. Neiss, C. B. Nielsen, P. Norman, J. Olsen, J. M. H. Olsen, A. Osted, M. J. Packer, F. Pawłowski, T. B. Pedersen, P. F. Provasi, S. Reine, Z. Rinkevicius, T. A. Ruden, K. Ruud, V. V. Rybkin, P. Salek, C. C. M. Samson, A. S. Merás, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. Snedkov, A. H. Steindal, K. O. Sylvestervid, P. R. Taylor, A. M. Teale, E. I. Tellgren, D. P. Tew, A. J. Thorvaldsen, L. Thøgersen, O. Vahtras, M. A. Watson, D. J. D. Wilson, M. Ziolkowski y H. Ågren, “The Dalton quantum chemistry program system”, *Wires Comput. Mol. Sci.* **4**(3), p. 269–284 (2014).
- [140] L. B. Clark, G. G. Peschel y I. Tinoco, “Vapor Spectra and Heats of Vaporization of Some Purine and Pyrimidine Bases<sup>1</sup>”, *J. Phys. Chem.* **69**(10), p. 3615–3618 (1965).
- [141] R. Improta, F. Santoro y L. Blancafort, “Quantum Mechanical Studies on the Photophysics and the Photochemistry of Nucleic Acids and Nucleobases”, *Chem. Rev.* **116**(6), p. 3540–3593 (2016).
- [142] X. Zhang y J. M. Herbert, “Excited-State Deactivation Pathways in Uracil versus Hydrated Uracil: Solvatochromatic Shift in the  $1^1n\pi^*$  State is the Key”, *J. Phys. Chem. B* **118**(28), p. 7806–7817 (2014).
- [143] B. Marchetti, T. N. V. Karsili, M. N. R. Ashfold y W. Domcke, “A ‘bottom up’, ab initio computational approach to understanding fundamental photophysical processes in nitrogen containing heterocycles, DNA bases and base pairs”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, p. 20007–20027 (2016).
- [144] B. E. Billinghurst, R. Yeung y G. R. Loppnow, “Excited-State Structural Dynamics of 5-Fluorouracil”, *J. Phys. Chem. A* **110**(19), p. 6185–6191 (2006).
- [145] T. Gustavsson, N. Sarkar, E. Lazzarotto, D. Markovitsi y R. Improta, “Singlet excited state dynamics of uracil and thymine derivatives: A femtosecond fluorescence upconversion study in acetonitrile”, *Chem. Phys. Lett.* **429**(4), p. 551–557 (2006).
- [146] S. Yamazaki y T. Taketsugu, “Nonradiative Deactivation Mechanisms of Uracil, Thymine, and 5-Fluorouracil: A Comparative ab Initio Study”, *J. Phys. Chem. A* **116**(1), p. 491–503 (2012).
- [147] P. Maxwell, A. M. Pendás y P. L. A. Popelier, “Extension of the interacting quantum atoms (IQA) approach to B3LYP level density functional theory (DFT)”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, p. 20986–21000 (2016).
- [148] H. J. Werner, “Matrix-Formulated Direct Multiconfiguration Self-Consistent Field and Multiconfiguration Reference Configuration-Interaction Methods”, En: K. P. Lawley, *Advances in Chemical Physics*, cap. 1, p. 1–62. Wiley (1987).

- [149] C. D. Sherrill y H. F. Schaefer, “The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches”, En: P. L. Löwdin, J. R. Sabin, M. C. Zerner y E. Brändas, *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 34, cap. 3, p. 143–269. Academic Press (1999).
- [150] E. Francisco, J. L. Casals-Sainz, T. Rocha-Rinza y A. M. Pendás, “Partitioning the DFT exchange-correlation energy in line with the interacting quantum atoms approach”, *Theor. Chem. Acc.* **135**(7), p. 170 (2016).
- [151] V. Tognetti y L. Joubert, “On Atoms-in-Molecules Energies from Kohn-Sham Calculations”, *ChemPhysChem* **18**, p. 2675–2687 (2017).
- [152] M. García-Revilla, E. Francisco, A. Costales y A. M. Pendás, “Performance of the Density Matrix Functional Theory in the Quantum Theory of Atoms in Molecules”, *J. Phys. Chem. A* **116**(4), p. 1237–1250 (2012).
- [153] I. Cukrowski y P. M. Polestshuk, “Reliability of interacting quantum atoms (IQA) data computed from post-HF densities: impact of the approximation used”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, p. 16375–16386 (2017).

# Lista de acrónimos

<b>CAS</b>	Espacio activo completo.
<b>CASPT2</b>	Teoría de perturbaciones de espacio activo completo a segundo orden.
<b>CASSCF</b>	Campo autoconsistente de espacio activo completo.
<b>CCSD</b>	Cúmulos acoplados con excitaciones simples y dobles.
<b>CDJ</b>	Comportamiento de doble joroba.
<b>CI</b>	Interacción de configuraciones.
<b>CIR</b>	Coordenada intrínseca de reacción.
<b>CSF</b>	Funciones de configuración de estado.
<b>DA</b>	Disminución de aromaticidad.
<b>DFT</b>	Teoría de funcionales de la densidad.
<b>ER</b>	Energía de resonancia.
<b>ET</b>	Estado de transición.
<b>FU</b>	5-fluorouracilo.
<b>HAP</b>	Hidrocarburos aromáticos policíclicos.
<b>HF</b>	Hartree-Fock.
<b>IC</b>	Intersección cónica.
<b>IQA</b>	Átomos cuánticos interactuantes.
<b>MCSCF</b>	Campo autoconsistente multiconfiguracional.
<b>MNN</b>	Máximos no nucleares.
<b>MP2</b>	Møller-Plesset a segundo orden.
<b>MRCI</b>	Interacción de configuraciones multireferencial.
<b>PC</b>	Punto crítico.
<b>QTAIM</b>	Teoría cuántica de átomos en moléculas.
<b>SEP</b>	Superficie de energía potencial.
<b>TA</b>	Tensión de anillo.
<b>TME</b>	Trayectoria de mínima energía.
<b>U</b>	Uracilo.