



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ANÁLISIS DE ÁTOMOS CUÁNTICOS INTERACTUANTES PARA LA
APROXIMACIÓN DE CÚMULOS ACOPLADOS EN DISTINTOS ESTADOS
ELECTRÓNICOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ALBERTO FERNÁNDEZ ALARCÓN

Dr. TOMÁS ROCHA RINZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD DE UNIVERSITARIA, CD. MX., OCTUBRE 2020



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

**ANÁLISIS DE ÁTOMOS CUÁNTICOS INTERACTUANTES PARA LA
APROXIMACIÓN DE CÚMULOS ACOPLADOS EN DISTINTOS
ESTADOS ELECTRÓNICOS**

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

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. ALBERTO FERNÁNDEZ ALARCÓN

Dr. TOMAS ROCHA RINZA
INSITUTO DE QUÍMICA



Ciudad de México, Octubre 2020

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TESIS DOCTORAL

**Análisis de átomos cuánticos interactuantes
para la aproximación de cúmulos acoplados
en distintos estados electrónicos**

Sustentante:

al.fedza@gmail.com

M. en C. Alberto Fernández
Alarcón

Supervisor:

trocha@iquimica.unam.mx

Dr. Tomás Rocha Rinza

*Esta tesis se suscribe como requisito
para obtener el grado de Doctor en Ciencias*

por la

Universidad Nacional Autónoma de México

7 de octubre de 2020

Declaración de Autoría

Yo, Alberto Fernández Alarcón, declaro que esta tesis con título, «Análisis de átomos cuánticos interactuantes para la aproximación de cúmulos acoplados en distintos estados electrónicos» y el trabajo que le precede son de mi propiedad. También aseguro que:

- Este trabajo fue hecho en su totalidad en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y en la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo.
- Si alguna parte de este trabajo fue citado o realizado en conjunto con otro trabajo de investigación se aclara puntualmente.
- Siempre que se usen citas o investigaciones previas de terceros se hace el debido reconocimiento.
- Se reconoce a todos los que brindaron apoyo a la realización de este trabajo.

Firma:

Fecha:

«Horatio: O day and night, but this is wondrous strange!

*Hamlet: And therefore as a stranger give it welcome.
There are more things in heaven and earth, Horatio,
Than are dreamt of in your philosophy.» »*

William Shakespeare en Hamlet

Universidad Nacional Autónoma de México

Resumen

Instituto de Química, UNAM
Departamento de Físicoquímica

Doctor en Ciencias

**Análisis de átomos cuánticos interactuantes para la aproximación de cúmulos
acoplados en distintos estados electrónicos**

por M. en C. Alberto Fernández Alarcón

Abstract

In recent years, the study of molecular properties in electronic excited states has been an important part in the development of chemistry and biology. After the Nobel Prize in chemistry awarded in 2008 to Osamu Shimomura, Martin Chalfie and Roger Y. Tsien for the discovery and development of the Green Fluorescence Protein, much research has been focused on the study of this kind of systems. There are many interesting molecular properties and processes resulting from an excitation process, for example: (i) acidity increasing, (ii) ultrafast proton transfers, (iii) isomerizations, (iv) new kinds of polymerization initiation, (v) changes in the chemical structure that could be useful in the design of molecular switches, among others. Besides, techniques in the frame of quantum chemical topology take relevance in the field of computational chemistry because they present a useful alternative of free-orbital analysis. Some of these methodologies are the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) and the Interacting Quantum Atoms (IQA) energy partition scheme. The QTAIM real space partition scheme has proven to be a valuable tool because of its capacity to recover some important chemical concepts like atoms, chemical bonds, functional groups and molecules inside a molecular cluster. At the same time, the IQA approach provides a detailed description of the interaction among the units which comprise an electronic system based only on the state vector. Despite some efforts have been focused on the application of the IQA partition scheme to electronic excited states, these efforts are based on Complete Active Space Self Consistent Field and Multireference Configuration Interaction Singles and Doubles approximations. Despite being very important in electronic structure theory, these methodologies have some drawbacks. The former does not recover an important fraction of dynamic correlation energy, and the latter is not size-consistent and requires much time of exploratory calculations for its successful application. In order to count with a black-box, size consistent method that recovers a large part of correlation energy in the application of the IQA methodology in electronic excited states, we used the equation of motion coupled cluster singles and doubles approximation in this work. We present the development and testing of the IQA methodology along with EOM-CCSD density functions with the final intention of illustrating the type of information that can be extracted from this kind of techniques. Afterwards, we present the application of the IQA/EOM-CCSD methodology to the water dimer as a model to understand solvatochromism due to H-bond. Finally, we considered the interactions within $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ and $(\text{H}_2\text{Se})_2$ to investigate whether the two-last mentioned systems should be considered as H-bonded or as merely van der Waals clusters.

Agradecimientos

A mi familia, en especial a mi madre y mi abuela, que han sido siempre un pilar para mí.

A mi asesor, el Dr. Tomás Rocha Rinza, por todo su apoyo y comprensión, por sus valiosos consejos y guía en el desarrollo de este trabajo.

A mis asesores en mi estancia de investigación en la Universidad de Oviedo, el Dr. Ángel Martín Pendás, la Dra. Aurora Costales Castro y el Dr. Evelio Francisco Miguez por toda la su ayuda y apoyo en la realización de este trabajo.

Al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México por la confianza otorgada para la realización de este trabajo.

A CONACyT por la beca otorgada (con número de becario 436154 y CVU 445658) y el financiamiento mediante el proyecto 253776.

Al programa PAPIIT (proyecto IN205118) por el apoyo económico.

Índice general

Declaración de Autoría	III
Resumen	VII
Abstract	IX
Agradecimientos	XI
1. Resumen	1
2. Introducción	3
3. Marco Teórico	7
3.1. Densidades electrónicas	7
3.2. Teoría cuántica de átomos en moléculas y topología química cuántica	8
3.2.1. Índices de deslocalización	11
3.3. Átomos cuánticos interactuantes	12
3.4. Implementación de IQA	14
3.4.1. Términos monoelectrónicos	14
3.4.2. Términos bielectrónicos	15
3.4.3. Métodos numéricos	15
3.4.4. β -esferas	16
3.5. Teoría de cúmulos acoplados	16
3.6. Ecuación de movimiento en cúmulos acoplados	20
3.7. Metodología IQA/EOM-CCSD	21
3.8. Herramientas de la topología química cuántica	22
3.8.1. Función de localización electrónica	22
3.8.2. Índice de interacciones no covalente	23
4. Detalles computacionales	25
4.1. Moléculas aisladas	25
4.2. Dímero excitado de agua	25
4.3. $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$	28
5. Resultados	31
5.1. Metodología IQA/EOM-CCSD	31
5.1.1. Nitrógeno	31
5.1.2. Monóxido de carbono	33
5.1.3. Agua	36
5.1.4. Etileno	39

5.1.5.	Metano	41
5.1.6.	Excímero de helio	43
5.2.	Dímero de agua excitado	45
5.2.1.	Molécula de agua en sus estados electrónicos S_0 y S_1	46
5.2.2.	Curvas de energía potencial de los estados $2^1A'$ y $1^1A''$ de $(H_2O)_2$	48
5.2.3.	Análisis de topología química cuántica	49
5.3.	Enlace de hidrógeno en dímeros de hidruros de O, S y Se	55
5.3.1.	Orientación de las moléculas en los dímeros	55
5.3.2.	Energías de interacción	59
6.	Conclusiones	65
6.1.	Conclusiones generales	65
6.2.	Conclusiones particulares	66
6.2.1.	Metodología IQA/EOM-CCSD	66
6.3.	Corrimiento al rojo y al azul de la energía de excitación del agua en la formación del dímero correspondientes	67
6.4.	Estudio de topología química cuántico en los dímeros $(H_2O)_2$, $(H_2S)_2$ y $(H_2Se)_2$	67
7.	Perspectivas	69
	Bibliografía	71
A.	Artículo: "Partition of electronic excitation energies: the IQA/EOM-CCSD method"	75
B.	Artículo: "Photochemistry in real space: batho- and hypsochromism in the water dimer"	89
C.	Manuscrito: "All that glitters is not gold: the nature of the intermolecular interaction in $(H_2S)_2$ "	113

Índice de figuras

3.1. Líneas de flujo del campo gradiente de la densidad electrónica de la molécula de purina. Las líneas de flujo para las cuencas de nitrógeno, carbono e hidrógeno se muestran en azul, gris, y rosa respectivamente. Se utiliza el mismo código de colores para los puntos críticos nucleares correspondientes. Los puntos críticos de enlace y de anillo se muestran en rojo y verde, respectivamente. El cálculo de la densidad electrónica se hizo con el método MP2/cc-pVDZ.	10
3.2. Gráfico del índice de interacciones no covalentes de la molécula de mandialdehído en su forma enólica.	24
4.1. Procedimiento para el análisis en espacio real de moléculas aisladas y el excímero de helio en las primeras excitaciones verticales.	26
4.2. Procedimiento para el análisis en espacio real del estado fundamental y los dos primeros estados excitados singuletes del dímero de agua.	27
4.3. Procedimiento para el análisis en espacio real de los dímeros de H ₂ O, H ₂ S y H ₂ Se en su estado electrónico fundamental.	29
5.1. Correlación entre la energía de excitación y la energía de deformación (ambos en eV) en los estados excitados de N ₂ reportados en la Tabla 5.1 ($R^2 = 0,95$).	33
5.2. Estructuras de resonancia iónica de la molécula de hidrógeno. Las probabilidades que se muestran son supuestas y tiene la intención de mostrar que el aumento en la probabilidad de ocurrencia de las estructuras mesoméricas iónicas resulta en un aumento en DI(H,H).	33
5.3. Etiquetas de los átomos usadas durante el estudio en espacio real de los estados excitados en la molécula de etileno.	39
5.4. Correlación entre $\Delta E_{\text{class}}^{C_1, C_2}$ y $ \Delta E_{\text{class}}^{C_1, H_3} $ para los estados excitados estudiados de la molécula de C ₂ H ₄ ($R^2 = 0.963$).	41
5.5. Curvas de energía potencial para la formación del dímero de He en el estado fundamental (EF) y los dos primeros estados excitados $2^1\Sigma_g^+$ y $1^1\Delta_u$. Los cálculos de estructura electrónica para el estado basal se llevaron a cabo con el método CCSD/d-aug-cc-pVDZ y en el estado excitado con el método EOM-CCSD/d-aug-cc-pVDZ.	44
5.6. (Izquierda) Energía de excitación (eV), (Centro) superficies interatómicas y (Derecha) momentos dipolares (D) de una molécula de agua en estado fundamental (S ₀) y el primer estado excitado (S ₁).	47
5.7. Energía de excitación de los primeros dos estados excitados de valencia ($2^1A'$ y $1^1A''$) de (H ₂ O) ₂ en configuración C_s en función de la distancia entre átomos de oxígeno.	48

5.8. Dímero de agua en su geometría de equilibrio. En la Figura también se muestra el etiquetado de los átomos usado durante toda la discusión de la sección 5.2.	49
5.9. Transferencia de densidad electrónica entre monómeros en el estado fundamental y los dos primeros estados excitados singulete del dímero de agua. Los valores se reportan en e	50
5.10. Componentes energéticas de la partición de IQA (en kcal mol ⁻¹) en el estado fundamental y los dos primeros estados excitados singuletes del dímero de agua en la geometría de equilibrio del estado basal.	51
5.11. Arriba. Comparación entre la energía de interacción entre monómeros y sus componentes ($E_{\text{class}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ y $E_{\text{xc}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$) de los estados excitados singuletes $2^1A'$ y $1^1A''$ de (H ₂ O) ₂ con respecto a los valores correspondientes al estado basal. Abajo. Energía de interacción entre los momentos dipolares de cada monómero, ambos como función de la distancia entre átomos de oxígeno para los estados $1^1A'$, $1^1A''$ y $2^1A''$ de (H ₂ O) ₂ . La interacción se calcula como se indica en la ecuación (5.7).	53
5.12. Representación de los momentos dipolares del estado fundamental y de los dos primeros estados excitados singulete del dímero de agua, en un rango largo, medio y corto (parte inferior de la Figura 5.11). Los momentos dipolares fueron calculados con la expresión (5.6).	54
5.13. Estructura y algunos parámetros geométricos para los dímeros (H ₂ O) ₂ , (H ₂ S) ₂ y (H ₂ Se) ₂	56
5.14. Ángulo θ definido para la rotación de la molécula aceptora del átomo de hidrógeno con respecto a la posición de la molécula donadora del mismo átomo.	57
5.15. Curvas de energía potencial para los dímeros de H ₂ O, H ₂ S y H ₂ Se como función del ángulo θ definido en la Figura 5.14. Los valores son reportados en kcal mol ⁻¹	57
5.16. Análisis de bifurcación de la función de localización electrónica [53, 54] para los sistemas de (H ₂ O) ₂ ($\eta = 0.9035$), (H ₂ S) ₂ ($\eta = 0.9245$) y (H ₂ Se) ₂ ($\eta = 0.8690$). La línea punteada conecta al hidrógeno y el átomo de calcógeno de la molécula aceptora.	58
5.17. Descomposición IQA de la energía de interacción E_{int} en energía clásica E_{class} , energía de intercambio y correlación E_{xc} , además de la energía de deformación (cambio en la energía neta total de los fragmentos) E_{def} asociados a la formación de los dímeros (H ₂ O) ₂ , (H ₂ S) ₂ y (H ₂ Se) ₂ . Los valores son reportados en kcal mol ⁻¹	60
5.18. Potencial electrostático total mapeado sobre una isosuperficie de densidad electrónica con $\rho(\mathbf{r}) = 0.03$ u.a. para los dímeros H ₂ O, H ₂ S y H ₂ Se. Los valores máximos y mínimos del potencial electrostático son: 0.646 y -0.050; 0.490 y 0.092; y 0.500 y 0.132 para (a) (H ₂ O) ₂ , (b) (H ₂ S) ₂ y (c) (H ₂ Se) ₂ respectivamente.	61
5.19. Isosuperficies del índice NCI para (a) (H ₂ O) ₂ , (b) (H ₂ S) ₂ y (c) (H ₂ Se) ₂	62
5.20. Comparación entre los valores de $\Delta\Delta E_n$ (ecuación (5.9)) para los cúmulos (H ₂ E) _n , donde E = O, S y Se con n = 2, 3 y 4.	63

7.1. Clasificación de las interacciones en cúmulos moleculares en función del porcentaje del carácter iónico de la interacción.	70
---	----

Índice de tablas

3.1. Descripción de los puntos críticos (PC) más comúnmente encontrados en el análisis de la topología de $\rho(\mathbf{r})$	9
5.1. Cambios en los índices de deslocalización (en unidades atómicas) debidos a las excitaciones verticales investigadas en la molécula de N_2 . También se presenta la partición de IQA en sus términos clásico, de intercambio y correlación así como las energías de deformación correspondientes. Asimismo se reportan las energías de excitación obtenidas por el programa de estructura electrónica (MRCC) y las calculadas con IQA, como una forma de verificar la precisión del método. Todos los valores de energía se reportan en eV. [†]	32
5.2. Cambios en los índices de deslocalización y las cargas atómicas (ambos en unidades atómicas) debidas a las primeras excitaciones verticales de valencia singulete en la molécula de CO. También se muestra la división de la energía electrónica de excitación por el método IQA/EOM-CCSD junto con el valor de dicha energía obtenida directamente con el programa de estructura electrónica MRCC. Todos los valores de energía se reportan en eV. [‡]	34
5.3. Cargas atómicas de QTAIM para los átomos de carbono y oxígeno, en unidades atómicas, para los distintos estados electrónicos del CO considerados en esta tesis. También se reportan los momentos dipolares, en Debye, calculados a partir de los resultados de QTAIM (PROMOLDEN) y los obtenidos por el programa de estructura electrónica (MRCC). Un vector negativo indica el extremo negativo del dipolo sobre el átomo de carbono	35
5.4. Cambios en las cargas atómicas e índices de deslocalización (en unidades atómicas) para el monómero de agua como resultado de fotoexcitaciones verticales. También se presentan los componentes de la partición de la energía de absorción (en eV) así como la comparación entre los resultados de la energía de excitación obtenidos con el programa de estructura electrónica MRCC y la suma de los términos de IQA calculados con el código PROMOLDEN. [§]	38
5.5. Cambios en los índices de deslocalización y cargas atómicas para los estados excitados singuletes de valencia y de Rydberg más bajos (en unidades atómicas) de la molécula de C_2H_4 . Las etiquetas de los átomos se muestran en la Figura 5.3. De igual forma, se presentan los componentes de la partición de la energía de absorción (en eV) así como la comparación entre los valores de la energía de excitación obtenidos por la suma de términos de PROMOLDEN y la metodología EOM-CCSD. [†]	40

5.6. Promedios de los cambios en las cargas atómicas e índices de deslocalización (en unidades atómicas) como resultado de las fotoexcitaciones verticales investigadas en la molécula de metano. También se presentan, los promedios y las sumas más importantes de los componentes de la energía de absorción (en eV) así como la comparación entre la energía de excitación calculada con la suma de los componentes del análisis IQA y aquella obtenida con el método EOM-CCSD.†	42
5.7. Partición IQA de la energía de excitación (eV) del estado $2^1\Sigma_g^+$ de He_2 , en función de la distancia internuclear (Å). De la misma manera, se presentan los índices de deslocalización (unidades atómicas) a las mismas distancias.†	44
5.8. Partición IQA de la energía de excitación (en eV) del estado $1^1\Delta_u$ de He_2 en función de la distancia internuclear (en Å). También se muestran los índices de deslocalización (en unidades atómicas) para las mismas distancias.†	45
5.9. Partición IQA de la energía electrónica del dímero de He (en eV) en su estado fundamental así como los índices de deslocalización (en unidades atómicas) en función de la distancia internuclear (en Å).	45
5.10. Índices de deslocalización, cargas QTAIM y componentes de la partición IQA (en unidades atómicas) para el estado fundamental (S_0) y el primer estado excitado (S_1) de la molécula de agua.	46
5.11. Cargas atómicas (e) en el dímero de agua en su estado basal y sus dos primeros estados excitados. En la última columna se reportan los índices de deslocalización entre las dos moléculas de agua. El etiquetado de los átomos se muestra en la Figura 5.8	49
5.12. Parámetros QTAIM que caracterizan la interacción intermolecular en $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. El punto r_{ibcp} corresponde con el punto crítico de enlace intermolecular. Los valores están reportados en unidades atómicas con excepción de E_{HB} que se reporta en kcal mol^{-1}	59

Lista de Abreviaturas

QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas
IQA	Interacting Quantum Atoms Átomos Cuánticos Interactuantes
CASSCF	Complet Active Space Self Consistent Field Campo Autoconsistente de Espacio Activo Completo
MR-CISD	MultiReference Configuration Interaction Single and Doubles Interacción de Configuraciones con excitaciones Simples y Dobles Multireferencial
EOM	Equation Of Motion Ecuación de Movimiento
CC	Coupled Cluster Cúmulos Acoplados
CCSD	Coupled Cluster Singles and Doubles Cúmulos Acoplados con excitaciones Simples y Dobles
QCT	Quantum Chemistry Topology Topología Química Cuántica
HF	Hartree Fock Hartree Fock
NCI	Non Covalent Interaction Interacciones no Covalente
ELF	Electron Localization Function Función de Localización Electrónica
CI	Configuration Interaction Interacción de Configuraciones
EH	Enlace de Hidrógeno

A mi madre.

Capítulo 1

Resumen

Recientemente, el estudio de las propiedades moleculares en estados electrónicos excitados ha impulsado el desarrollo de ciencias como la Química y la Biología. El interés que se le ha prestado a este tipo de fenómenos tomó especial auge después del premio Nobel de Química de 2008 otorgado a Osamu Shimomura, Martin Chalfie y Roger Y. Tsien por el descubrimiento y desarrollo de la proteína verde fluorescente. En el marco de propiedades moleculares y procesos en estado excitado de especial interés, podemos encontrar una larga lista en la que destacan: (i) un incremento importante en la acidez, (ii) intercambios ultrarápidos de protones, (iii) isomerizaciones, (iv) nuevas técnicas en inicialización de polimerizaciones, (v) cambios en la estructura química que pueden ayudar al diseño de interruptores moleculares, entre otros. Por otro lado, el uso de técnicas de análisis de función de onda basadas en la topología química cuántica ha tomado especial interés dentro de la comunidad de la Química cuántica, ya que presenta una alternativa a los análisis basados en orbitales. Dentro de estas herramientas se encuentra la QTAIM y la división de la energía electrónica de IQA. El esquema de partición del espacio real QTAIM ha mostrado ser una herramienta muy útil, ya que recupera conceptos químicos como el de átomo, enlace químico, grupo funcional o el de una molécula dentro de un cúmulo molecular. Por otro lado, el método IQA proporciona una descripción detallada de cómo estas unidades interactúan dentro del sistema total, partiendo únicamente del vector de estado de interés. A pesar de que algunos esfuerzos ya habían sido enfocados en la aplicación del análisis de IQA a sistemas en estados electrónicos excitados, estos están basados en teorías como CASSCF y MR-CISD. El método CASSCF no recupera una fracción importante de la energía de correlación dinámica, mientras que el método MR-CISD no es consistente en tamaño y requiere de mucho tiempo de cálculos exploratorios para su correcta aplicación. Por lo tanto, para describir la correlación electrónica y la consistencia en tamaño además de proporcionar un método para el estudio IQA de estados excitados se propone la metodología de EOM-CCSD. En este trabajo de investigación, presentamos el método IQA/EOM-CCSD, su desarrollo y aplicación a sistemas moleculares representativos con la intención de mostrar la información que es posible extraer de esta metodología. También consideramos la aplicación del método al dímero de agua con la intención de entender las bases del solvatocromismo debido al enlace de hidrógeno. Finalmente, consideramos las interacciones dentro de $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ para investigar si los dos últimos sistemas deben ser considerados como cúmulos unidos por enlaces de hidrógeno o son meramente complejos de van der Waals.

Capítulo 2

Introducción

El estudio de las propiedades moleculares en estados electrónicos excitados ha sido siempre una parte importante en el entendimiento de muchos fenómenos en Química así como en el desarrollo de distintas tecnologías. En el año 2008, los científicos Osamu Shimomura, Martin Chalfie y Roger Y. Tsien fueron condecorados con el premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de la proteína verde fluorescente. Después de su descubrimiento en la medusa *Aequorea victoria* en 1962 y su posterior desarrollo, los científicos fueron capaces de observar procesos que de otra manera hubieran sido imposibles de examinar, como, por ejemplo, el desarrollo de células nerviosas en el cerebro o el mecanismo de esparcimiento de células cancerígenas.[1]. El estudio de moléculas o cúmulos moleculares en estados excitados ha abierto nuevas posibilidades en el progreso de la Química orgánica e inorgánica. Por ejemplo, la fotoexcitación puede inducir un incremento substancial en la acidez [2, 3], un intercambio ultrarápido de protón [4], isomerizaciones [5, 6] entre muchos otros procesos. Además, el estudio y el entendimiento de los procesos de excitación es crucial para el desarrollo de nuevas tecnologías como la producción de celdas fotovoltaicas[7, 8] y la detección biológica e imagenología [9].

En este contexto, el grupo de trabajo se interesó por el estudio de sistemas, ya fueran moléculas o cúmulos moleculares, en estados electrónicos excitados. Debido a su capacidad de recuperar conceptos químicos básicos[10], la topología química cuántica (QCT, por sus siglas en inglés) fue la opción elegida para el estudio de los sistemas en estados electrónicos excitados. La QCT se origina con la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, por sus iniciales en inglés). Desde la publicación del artículo que marca el nacimiento de la QTAIM[11] la teoría propuesta por Richard F. W. Bader ha sido utilizada por muchos grupos de investigación alrededor del mundo.[10] Dentro de las ventajas que presenta la QTAIM está su habilidad para recuperar conceptos químicos básicos como las nociones de átomo, enlace químico o grupo funcional dentro de una molécula. La QTAIM se fundamenta en el estudio topológico del campo escalar de la densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r})$). El gradiente de la densidad electrónica ($\nabla\rho(\mathbf{r})$) es una función que mapea las coordenadas del espacio real a un espacio vectorial de igual dimensión en el que se muestra la dirección de máximo crecimiento de $\rho(\mathbf{r})$ [12]. Mediante la clasificación de las líneas de flujo que describen el campo gradiente de la densidad electrónica es posible definir regiones, dentro del espacio real, a las que se identifica como átomos. De igual forma es posible describir caminos de enlace y superficies interatómicas[12]. Los puntos en que el campo vectorial $\nabla\rho(\mathbf{r})$ es igual al vector cero se pueden caracterizar en función de la cantidad de valores propios de la matriz Hessiana diferentes de cero y de la suma

algebraica de los signos de los mismos[12]. Según su rango (la cantidad de valores propios distintos de cero) y su firma (la suma algebraica de los signos) los puntos críticos se clasifican en puntos críticos nucleares, de enlace, de anillo o de caja[12]. En el año 2005, los investigadores de la Universidad de Oviedo, Miguel Álvarez Blanco, Ángel Martín Pendás y Evelio Francisco Miguelez[13, 14] propusieron un esquema de partición energética basado en la división del espacio tridimensional propuesta por Richard F. W. Bader. Tal esquema, que lleva por nombre átomos cuánticos interactuantes (IQA por sus siglas en inglés), proporciona una descripción detallada de las energías netas y de interacción de los átomos de Bader, recuperando conceptos químicos como la ionicidad o covalencia de un enlace. La partición IQA se basa en la matriz reducida de primer orden ($\rho_1(\mathbf{r}'_1; \mathbf{r}_1)$) y la densidad de pares ($\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$). En un principio, estas matrices fueran construidas con métodos computacionales como: (i) Hartree-Fock (HF), (ii) campo autoconsistente con espacio activo completo e (iii) interacción de configuraciones completa. A pesar de ser métodos importantes dentro de la Química computacional, estas aproximaciones tienen el inconveniente de no recuperar correlación electrónica, no ser consistentes en tamaño o estar restringidos a sistemas pequeños y con pocos orbitales.

Con la intención de recuperar energía de correlación en el método IQA, Rodrigo Chávez-Calvillo y colaboradores[15] propusieron en el 2015, el uso de matrices de transición HF/CC (CC son las siglas en inglés para la teoría de cúmulos acoplados). Estas matrices, a pesar de que son consistentes con la energía CC no lo son con el cálculo de propiedades moleculares en esta teoría[16]. Por ello, en el 2016 Fernando Holguín-Gallegos y colaboradores [16] sugirieron la aplicación de la metodología IQA basándose en densidades Lagrangianas de CC[17]. De esta forma, los campos escalares de entrada para la partición de IQA son compatibles con el cálculo de propiedades moleculares, además de que el método del Lagrangiano de cúmulos acoplados es variacional con respecto a sus parámetros.

La teoría de cúmulos acoplados ha probado ser una de las teorías más exitosas en la obtención de funciones de onda aproximadas de sistemas de muchos electrones[17]. La idea fundamental en la teoría de CC es que, la función de onda $|CC\rangle$ está construida a partir de la combinación de un estado de referencia y un grupo de excitaciones virtuales (que son resultado del movimiento correlacionado de los electrones) de un grupo de uno, dos, tres o hasta el número de electrones del sistema. Si limitamos el grupo, o cúmulo de excitaciones independientes, a una y dos partículas llegamos a la aproximación de CCSD. Al final, es posible calcular la energía de CC con la resolución de las ecuaciones proyectadas de CC, que son, a grandes rasgos, la proyección de la ecuación de Schrödinger de CC, $\hat{H}|CC\rangle = E_{CC}|CC\rangle$, sobre el estado de referencia $|HF\rangle$ y el estado excitado $|\mu\rangle$.

$$\langle HF|\hat{H} \exp(\hat{T})|HF\rangle = E_{CC}, \quad (2.1)$$

$$\langle \mu|\hat{H} \exp(\hat{T})|HF\rangle = E_{CC}\langle \mu|\exp(\hat{T})|HF\rangle. \quad (2.2)$$

Para la descripción de los estados excitados dentro de la teoría de CC, se crea la aproximación de ecuación de movimiento (este nombre viene por la similitud de las ecuaciones obtenidas con aquellas de movimiento en la representación de Heisenberg [18]). La

aproximación EOM es una combinación lineal de operadores de excitación, muy similar a la propuesta por la teoría de interacción de configuraciones, aplicada al estado de referencia CC, en el caso específico de este trabajo a estados de referencia $|\text{CCSD}\rangle$.

Por otro lado, la QCT ofrece la posibilidad de analizar las funciones de onda resultantes de la aplicación de métodos de estructura electrónica desde una perspectiva que no se basa en orbitales, los cuales no son invariantes a una transformación unitaria. Además, la QCT consta de una amplia gama de herramientas que complementan el estudio de sistemas electrónicos y que permiten una descripción detallada de los mismos en el espacio real. Algunos ejemplos de los resultados de la aplicación de QCT son: (i) descripción y clasificación de las interacciones no covalentes [19], (ii) la recuperación de conceptos del enlace covalente [20, 21] o (iii) de información debida a la inclusión de correlación electrónica [22]. Las ventajas y grandes posibilidades que ofrece el estudio en el espacio real de fenómenos químicos inspiró muchos de los trabajos y estudios del presente trabajo de investigación.

Las herramientas de la topología química cuántica presentan una alternativa de análisis libre de orbitales, y se basan en cantidades obtenidas con base en el vector de estado del sistema, como la densidad electrónica. Este campo escalar es el vector esperado de un observable de Dirac. Las funciones en las que se basa la topología química cuántica tienen la ventaja de ser invariantes ante una transformación unitaria de orbitales. Por ejemplo, si a un grupo de funciones orbitales, con las que se construye un determinante de Slater, se les aplica una transformación unitaria se obtienen unas funciones orbitales completamente diferentes, pero la función de onda a la que dan origen permanece invariable. Cualquier asignación de significado físico a las funciones orbitales, carece de fundamento debido a que un número infinito de conjuntos de orbitales dan origen a las mismas propiedades del sistema.

En la presente tesis se muestra el desarrollo y la aplicación del método de IQA/EOM-CCSD al estudio de sistemas en estados electrónicos excitados y se divide de la siguiente manera. Primero, se discute brevemente el marco teórico que soporta a las aproximaciones y teorías utilizadas a lo largo del trabajo. A continuación se enuncian los detalles computacionales, para dar paso a la presentación de los resultados obtenidos a un grupo representativo de moléculas pequeñas, como lo son N_2 , CO , H_2O , CH_4 , C_2H_4 así como la formación del excímero de helio $(\text{He}\cdots\text{He})^*$. Además, se presenta la aplicación de la metodología IQA/EOM-CCSD al dímero de agua en sus dos primeros estados excitados de valencia. Este estudio proporciona información valiosa del origen del corrimiento al rojo y al azul de la energía de excitación de $(\text{H}_2\text{O})_2$ con respecto al monómero aislado y del origen de efectos hipsocrómicos y batocrómicos debido a enlaces de hidrógeno. Por último, se presentan los resultados obtenidos del análisis de los sistemas diméricos de los tres primeros calcógenos. Este estudio tiene la intención de que nuestros resultados sirvan como base para casos en la frontera de enlaces de hidrógeno y contactos de van der Waals que son dos tipos de interacciones fundamentales para las propiedades físicas y químicas de las sustancias.

Capítulo 3

Marco Teórico

El trabajo de investigación doctoral que se presenta se basa en el desarrollo, la implementación y la aplicación de la metodología IQA/EOM-CCSD a sistemas representativos y arquetípicos para el entendimiento de procesos de excitación electrónica. En las siguientes páginas se hace un breve resumen de las teorías que fundamentan dicha metodología, comenzando por la QTAIM de Bader. Posteriormente, se discute la partición energética de IQA basada en el método de construcción de la función de onda CCSD y la descripción de los estados excitados EOM. Finalmente, se consideran los fundamentos de los métodos del análisis del espacio real, el índice de NCI y ELF.

3.1. Densidades electrónicas

La ausencia de significado físico de la función de onda lleva a proponer una visión estadística que dice que la probabilidad de encontrar un electrón en el elemento diferencial de espacio-espín dx es la multiplicación de tal elemento diferencial por el cuadrado de la función de onda que describe al electrón $|\psi(\mathbf{x})|^2 dx$. En esta diferencial, $\psi(\mathbf{x})$ es la función de onda de un sólo electrón que depende de las coordenadas espaciales (\mathbf{r}) y de espín (s) según la relación $\psi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\sigma(s)$ [23]. En esta ecuación, σ representa una de las funciones propias α o β de los operadores \hat{S}^2 y \hat{S}_z del operador momento angular de espín para un electrón. La función de onda electrónica depende de las coordenadas espaciales y de espín de los N electrones que forman el sistema de interés. Considerando un sistema de un sólo electrón, se puede escribir a la función densidad como:

$$\rho(\mathbf{x}) = |\phi(\mathbf{r})|^2 |\sigma(s)|^2. \quad (3.1)$$

Para obtener la densidad electrónica independiente de s , sólo basta integrar la coordenada de espín en todo el espacio para obtener

$$\rho(\mathbf{r}) = |\phi(\mathbf{r})|^2 \int |\sigma(s)|^2 ds = |\phi(\mathbf{r})|^2. \quad (3.2)$$

Las expresiones anteriores se pueden generalizar para un sistema de N partículas. Así, podemos hallar la probabilidad de encontrar al electrón 1 en dx_1 centrado en \mathbf{x}_1 al electrón 2 en dx_2 centrado en \mathbf{x}_2 , al electrón 3 en dx_3 centrado en \mathbf{x}_3 y así sucesivamente como[23]:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.3)$$

El cuadrado de la función de onda $\Psi\Psi^*$ es simétrico ante el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones cualesquiera. Luego, la densidad de probabilidad de hallar a cualquier electrón en x_1 en un sistema de N partículas, independientemente de donde se encuentre el resto, equivale a la integral del producto (3.3) sobre todas las coordenadas electrónicas menos una y sumar dicha probabilidad N veces, de modo que:

$$\rho_1(\mathbf{x}_1) = N \underbrace{\int \cdots \int}_{N-1 \text{ veces}} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.4)$$

A través de las ecuaciones (3.2) y (3.4) podemos proponer una expresión para la densidad electrónica independiente del espín,

$$\rho_1(\mathbf{r}_1) = \int \rho_1(\mathbf{x}_1) ds_1. \quad (3.5)$$

De manera análoga, una densidad de probabilidad de segundo orden, es decir la probabilidad de encontrar a dos electrones cualesquiera en \mathbf{x}_1 y \mathbf{x}_2 independientemente de donde se encuentre el resto está dada por,

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \underbrace{\int \cdots \int}_{N-2 \text{ veces}} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.6)$$

De modo que la densidad de pares en las coordenadas espaciales \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 independientemente del espín se puede expresar como:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) ds_1 ds_2. \quad (3.7)$$

3.2. Teoría cuántica de átomos en moléculas y topología química cuántica

Como se especificó en la Introducción, la teoría cuántica de átomos en moléculas propone una partición del espacio real basada en la topología del campo escalar de la densidad electrónica. El gradiente de la densidad electrónica es un campo vectorial que mapea las coordenadas del espacio real a las coordenadas de un vector que apunta en la dirección de máximo crecimiento de la función densidad $\rho(\mathbf{r})$. Las líneas de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ son trayectorias $\sigma(t)$ que están dadas por

$$\sigma'(t) = \nabla\rho(\sigma(t)). \quad (3.8)$$

Las líneas de flujo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que terminan en un núcleo forman una región tridimensional que se conoce como una cuenca atómica. Las líneas de flujo que delimitan una cuenca atómica satisfacen la condición de *cero flujo*,

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (3.9)$$

TABLA 3.1: Descripción de los puntos críticos (PC) más comúnmente encontrados en el análisis de la topología de $\rho(\mathbf{r})$.

(ω, σ)	PC	Descripción
(3, -3)	ncp	Todas las curvaturas son negativas y \mathbf{r}_c es un máximo local de $\rho(\mathbf{r})$.
(3, -1)	bcp	Dos curvaturas negativas y una positiva.
(3, 1)	rcp	Dos curvaturas positivas y una negativa.
(3, 3)	ccp	Todas las curvaturas son positivas y \mathbf{r}_c es un mínimo local de $\rho(\mathbf{r})$.

La ecuación (3.9) define una superficie interatómica que separa dos cuencas atómicas, y donde \mathbf{n} en la ecuación (3.9) es un vector normal a dicha superficie. La caracterización de la topología de la densidad electrónica nos lleva a la obtención de puntos donde el gradiente de la misma es igual al vector cero. A estos puntos se les conoce como puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$. Si un punto crítico de $\rho(\mathbf{r})$ presenta curvaturas no nulas, se pueden clasificar como se muestra en la Tabla 3.1. Para la caracterización de dichos puntos críticos se construye la matriz Hessiana, formada por las nueve segundas derivadas de la función densidad,

$$A(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial z^2} \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Después de diagonalizar la matriz Hessiana evaluada en el punto crítico, se usa la suma algebraica de los signos y el número de valores propios diferentes de cero para caracterizar dicho punto crítico,

$$\Lambda(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}_c)}{\partial x''^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

El número de valores propios distintos de cero se le conoce como rango y se representa con la letra griega omega minúscula (ω). Los puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$ aquí analizados son sólo aquellos que tienen $\omega = 3$. A la suma algebraica de los signos de los valores propios de la matriz Hessiana se le conoce como firma, y ésta se representa con la letra griega sigma minúscula (σ) y nos dice el número de curvaturas positivas y negativas.[12] En la Tabla 3.1 se muestran los puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$ con $\omega = 3$ y sus características topológicas.

Los conceptos de QTAIM aquí discutidos conducen a la recuperación de conceptos fundamentales en la Química como el de átomo, enlace y grupo funcional dentro de una molécula. En la Figura 3.1 se muestra la estructura de la purina con las líneas de flujo del campo $\nabla \rho(\mathbf{r})$.

El surgimiento de la QTAIM es un parteaguas en el desarrollo de la Química teórica y computacional. Bajo los fundamentos de la QTAIM, un nuevo grupo de herramientas de análisis de funciones de onda surge con el nombre de topología química cuántica. Este grupo de herramientas se basa en el estudio y análisis de la densidad electrónica así

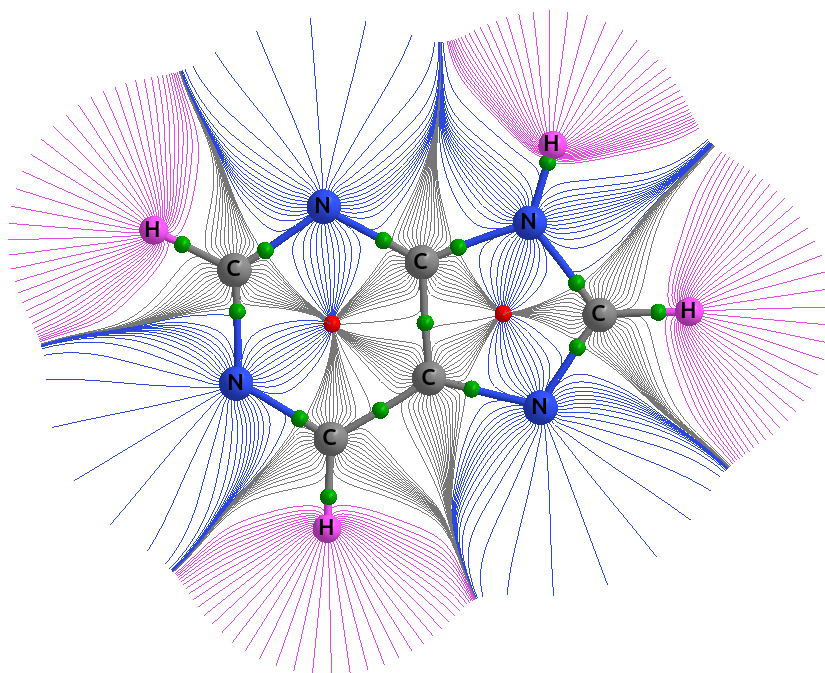


FIGURA 3.1: Líneas de flujo del campo gradiente de la densidad electrónica de la molécula de purina. Las líneas de flujo para las cuencas de nitrógeno, carbono e hidrógeno se muestran en azul, gris, y rosa respectivamente. Se utiliza el mismo código de colores para los puntos críticos nucleares correspondientes. Los puntos críticos de enlace y de anillo se muestran en rojo y verde, respectivamente. El cálculo de la densidad electrónica se hizo con el método MP2/cc-pVDZ.

como otros observables mecánico-cuánticos como la energía y funciones de densidad de ordenes superiores. Estas herramientas ofrecen una alternativa invariante ante la rotación de orbitales, para el estudio de interacciones inter e intramoleculares de sistemas moleculares, cúmulos moleculares y sistemas biológicos de tamaños moderados.

3.2.1. Índices de deslocalización

La integral de $\rho(\mathbf{r})$ sobre la cuenca A (Ω_A),

$$\langle N_A \rangle = \int_A \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.12)$$

equivale a la población electrónica en Ω_A . Dicha población es el promedio estadístico del número de electrones en la cuenca, es decir,

$$\langle N_A \rangle = \sum_n n p_A(n), \quad (3.13)$$

donde $p_A(n)$ es la probabilidad de encontrar n electrones en la cuenca A . Este punto de vista estadístico de sistemas abiertos[24] es especialmente útil para entender como un subsistema puede mantener su número promedio de electrones a pesar de que las fluctuaciones en tal población, $\sigma^2(N_A)$, sean considerables. Al respecto, números diferentes de electrones dentro de Ω_A dan origen al mismo valor de $\langle N_A \rangle$ una vez que se haya establecido una interacción con otra especie. En otras palabras, el subsistema intercambia electrones con sus análogos interactuantes, con un valor promedio $\langle N_a \rangle$ y varianza $\sigma^2(N_A)$.

Consideremos dos cuencas Ω_A y Ω_B con poblaciones electrónicas iniciales N_A y N_B , respectivamente, que interactúan entre ellas. Tal interacción puede ocurrir de dos formas posibles. Primero, un número entero de electrones (ΔN_A) son transferidos de B a A . En este caso, sólo hay un valor de $p_A(n)$ en la ecuación (3.13) que es distinto de cero,

$$p_A(N_A + \Delta N_A) = 1. \quad (3.14)$$

De lo anterior podemos afirmar que,

$$\langle N_A \rangle = N_A + \Delta N_A, \quad (3.15)$$

además de que la fluctuación electrónica entre las cuencas involucradas es cero, es decir,

$$\sigma^2(N_A) = -\text{cov}(N_A, N_B) = 0. \quad (3.16)$$

Segundo, cierta cantidad de electrones es intercambiada de manera equivalente entre las cuencas (conservación de carga), de modo que hay varios valores de $p_A(n)$ que son distintos de cero y que la cantidad promedio de electrones en la cuenca A permanece inalterada, $\langle N_A \rangle = N_A$. Estas condiciones traen como consecuencia una fluctuación natural de electrones entre las cuencas que interactúan, es decir, $\sigma^2(N_A) \neq 0$. Estos dos casos límite están relacionados con los enlaces químicos puramente iónico y puramente

covalente, los casos intermedios están relacionados con enlaces covalentes polares. Cabe señalar que, la covarianza entre las poblaciones electrónicas entre las cuencas Ω_A y Ω_B provee una medida del número de electrones compartidos entre éstas y, por lo tanto, una medida de la covalencia en el enlace formado entre los átomos descritos por la cuencas A y B . De hecho, el índice de deslocalización en QTAIM

$$DI(A, B) = -2\text{cov}(N_A, N_B), \quad (3.17)$$

es un descriptor en el espacio real del orden del enlace covalente. Este indicador DI toma un valor de 1, 2 y 3 en sistemas ideales con enlaces simples, dobles y triples respectivamente. Es importante señalar que en una transferencia completa de carga (expresión 3.16) deja un valor de orden de enlace covalente de cero.

3.3. Átomos cuánticos interactuantes

La teoría de átomos cuánticos interactuantes es un esquema de partición de la energía electrónica de un sistema de muchos electrones en términos intra e interatómicos que tienen un significado físico. Este esquema de partición energética se basa en el cálculo explícito de las contribuciones mono y bielectrónicas a la energía en las cuencas atómicas de Bader.[13] Una de las principales ventajas del esquema de partición IQA, en comparación con otros métodos propuestos, es que ofrece una alternativa independiente de orbitales o de intermediarios que carecen de sentido físico.

El cálculo de la energía de electrónica mediante la aproximación de Born-Oppenheimer y la teoría de matrices de densidad de McWeeny nos conduce a la siguiente expresión:

$$E_{\text{elec}} = h + V_{\text{ee}} + h_{\text{nuc}} = \int \hat{h}\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \hat{g}\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + h_{\text{nuc}}. \quad (3.18)$$

Se destaca que el superíndice prima de las coordenadas de la matriz reducida de primer orden se omite después de la acción del operador monoeléctrico (\hat{h}). Este operador monoeléctrico contiene los operadores de energía cinética y de energía de atracción núcleo electrón. Por otro lado, el operador de repulsión bielectrónico representa la energía de interacción entre electrones. Las integrales en la ecuación (3.18) comprenden todo el espacio, pero podemos definir las como una suma de integrales de regiones más pequeñas que cubran completamente el espacio tridimensional. Estas regiones son comúnmente elegidas como las cuencas atómicas definidas por Bader en la QTAIM. Así,

la expresión de la energía electrónica para el sistema de interés queda como,

$$\begin{aligned}
E_{\text{elec}} &= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 \\
&\quad - \sum_A \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\
&= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_A \int_A \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 \\
&\quad - \sum_{AB} \int_B \frac{Z_A \rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_{AB} \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\
&= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} V_{\text{nn}}^{AB} + \sum_A T_A + \sum_A E_{\text{ne}}^{AA} + \sum_{A \neq B} E_{\text{ne}}^{AB} + \sum_A E_{\text{ee}}^{AA} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{\text{ee}}^{AB}, \quad (3.19)
\end{aligned}$$

donde

$$E_{\text{nn}}^{AB} = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (3.20)$$

$$T_A = -\frac{1}{2} \int_A \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1, \quad (3.21)$$

$$E_{\text{ne}}^{AB} = -Z_A \int_B \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1, \quad (3.22)$$

$$E_{\text{ee}}^{AB} = \frac{2 - \delta_{AB}}{2} \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.23)$$

Los términos descritos anteriormente se pueden clasificar en aquellos dependientes sólo de una cuenca atómica y los que dependen de dos cuencas atómicas. De este modo, la partición de la energía electrónica por el método IQA, permite dividir a la energía electrónica en términos de energías dentro de las cuencas atómicas, componentes intra-atómicos (E_{net}^A), y la energía de interacción entre cuencas, componentes interatómicos (E_{int}^{AB}),

$$E_{\text{ele}} = \sum_A E_{\text{net}}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{\text{int}}^{AB}. \quad (3.24)$$

El término intraatómico E_{net}^A engloba la energía cinética de un electrón en la cuenca A , la energía de interacción de un electrón en la cuenca A y el núcleo en dicha cuenca, además de la interacción entre electrones pertenecientes a la misma cuenca A . Mientras que el término interatómico E_{int}^{AB} comprende la interacción núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón en cuencas diferentes A y B . La consideración de la densidad de segundo orden como la suma de un componente meramente clásico y otro cuántico, o de intercambio y correlación, $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2) + \rho_2^{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ permite separar los términos de energía de interacción de la ecuación (3.24), en dos componentes,

$$E_{\text{int}}^{AB} = E_{\text{class}}^{AB} + E_{\text{xc}}^{AB}. \quad (3.25)$$

Esta división de la energía de interacción permite recuperar conceptos de enlace químico como la ionicidad y la covalencia, ya que el componente clásico está relacionado directamente con la interacción de cargas, o ionicidad del enlace, y el de intercambio y correlación con la covalencia del mismo.

3.4. Implementación de IQA

El esquema de partición energética de IQA se basa en el cálculo de los términos monoeléctricos y bielectrónicos expresados en las ecuaciones (3.21) – (3.23) de la sección anterior. Este cálculo se reduce a la integración numérica de la densidad de primer orden, tridimensional, y la densidad de pares, hexadimensional, sobre los átomos definidos por QTAIM. El primer paso para la integración de estos campos escalares es la definición de las superficies interatómicas $S(\Omega_A)$ definidas por QTAIM y que cumplen con la condición de *cero flujo* (ver ecuación (3.9)). Esta separación permite definir los dominios Ω_A , los cuales se centran en un sistema de coordenadas esféricas en la posición nuclear del átomo A . Desde este punto se define una función distancia, $R(r, r')$, que está en función de las coordenadas angulares $r' \equiv (\theta, \phi)$ y la coordenada radial r . Esta se puede definir como la distancia entre el núcleo atómico y la superficie interatómica. En el supuesto de que $R(r, r') \rightarrow \infty$ se puede definir, por el usuario, una R_{\max} para cada tipo de átomo, tal que los valores de densidad electrónica en dicha R_{\max} sean despreciables.

3.4.1. Términos monoeléctricos

La integración numérica de los elementos monoeléctricos más común en el código PROMOLDEN parte de la siguiente integral

$$I = \int_{\Omega} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.26)$$

donde el integrando $f(\mathbf{r})$ describe a las densidades monoeléctricas de los términos energéticos de IQA, por ejemplo, la atracción núcleo electrón. El siguiente paso es multiplicar la función por un factor de peso $f^{\Omega}(\mathbf{r}) = \omega_{\Omega}(\mathbf{r})f(\mathbf{r})$ que anula la función fuera de la región Ω . De este modo, la integral que corre sobre la región Ω (ecuación (3.26)) se puede escribir como una integral sobre todo el espacio,

$$I = \int f^{\Omega}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.27)$$

Hasta este punto, la función $f^{\Omega}(\mathbf{r})$ depende de las tres coordenadas esféricas. Integrandolo sobre las coordenadas angulares ($r' \equiv (\theta, \phi)$) se obtiene una función que depende solamente de la coordenada radial r ,

$$f^{\Omega}(r) = \int_{r' \equiv (\theta, \phi)} f^{\Omega}(\mathbf{r}) \sin \phi d\phi d\theta. \quad (3.28)$$

Posteriormente, esta última función se integra sobre las coordenadas radiales

$$I = \int_{r=0}^{R_{\max}} r^2 f^{\Omega}(r) dr, \quad (3.29)$$

de modo que se intercambia la primera integral, expresión (3.26), que abarca la región amorfa Ω por una nueva que va sobre todo el espacio, expresión (3.29).

3.4.2. Términos bielectrónicos

La integración de los términos bielectrónicos en la metodología IQA se reduce al cálculo de la integral

$$I^{AB} = \int_A d\mathbf{r}_1 \int_B d\mathbf{r}_2 \frac{f(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}, \quad (3.30)$$

donde ambas funciones monoeléctricas son la misma, $f(\mathbf{r})$, y las cuencas A y B pueden ser iguales o diferentes. En el caso de que I^{AB} refiera a una interacción clásica entre electrones la función, $f(\mathbf{r})$ se iguala a $\rho(\mathbf{r})$. Mientras que, si I^{AB} se trata de una interacción de intercambio y correlación la función $f(\mathbf{r})$ equivale a $G(\mathbf{r})$. La función $G(\mathbf{r})$ depende del método de estructura electrónica mediante el cual se construye la función de onda, por ejemplo, la función $G(\mathbf{r})$ se define como el producto de dos orbitales canónicos o dos orbitales de Kohn-Sham, en el caso de funciones de onda HF o *pseudo*-funciones de onda de Kohn-Sham. En el caso de funciones de onda de métodos correlacionados, la función $G(\mathbf{r})$, se escribe como la combinación lineal de productos de orbitales canónicos.

En la integración de terminos bielectrónicos, tal como está implementada en el código PROMOLDEN para la partición energética de IQA, una misma función densidad se evalúa en las coordenadas \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 . Después de diagonalizar la matriz de dos electrones, el problema de la integración de los términos bielectrónicos resulta en la evaluación de $\frac{m(m+1)}{2}$ integrales del tipo de (3.30), donde m es el número de funciones en la base orbital. Para llevar a cabo la integración de (3.30) es necesario romper el entrelazamiento entre las coordenadas \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 [25]. Este rompimiento es diferente para las integrales monocéntricas I^{AA} y bicéntricas I^{AB} . En el primer caso se usa una expansión de Laplace[26] y en el segundo una expansión bipolar[27]. La integración del término monocéntrico lleva la misma metodología que la descrita para los términos monoeléctricos. En el caso de las integrales de los términos bicéntricos, se debe aplicar una separación en regiones, según la función resultante de la expansión bipolar de la coordenada r_{12}^{-1} [27].

3.4.3. Métodos numéricos

Los métodos de integración numérica usados en el código PROMOLDEN se basan en las reglas de cuadraturas de Gauss, donde los valores de las integrales se aproximan a sumas de n funciones ponderación (w_i) que cada una multiplica al valor de la función evaluada en puntos específicos del dominio de la integral (x_i),

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \approx \sum_{i=1}^n w_i f(x_i). \quad (3.31)$$

Este tipo de cuadratura es exacta para polinomios de grado $2n - 1$ o menores en el intervalo $[-1, 1]$. La corrección a las funciones de peso, w_i , propuestas por Chebyshev son incorporadas también debido al tipo de funciones que se deben integrar en la partición de la energía electrónica IQA.

La dificultad de encontrar una cuadratura de Gauss en una esfera que sea invariante ante la rotación de un determinado grupo simétrico, motivó a la propuesta de cuadraturas angulares de Lebedev[28] para superficies esféricas. Tales cuadraturas se basan en promedios angulares para cada uno de los puntos de las cuadraturas radiales de Gauss-Chebyshev. Es muy común que la cantidad de puntos de la cuadratura de Lebedev sea más grande que los que corresponden a la cuadratura radial de Gauss-Chebyshev, debido a que el parámetro angular r' varía abruptamente con las coordenadas esféricas θ y ϕ .

3.4.4. β -esferas

La integración de los términos mono y bielectrónicos en regiones irregulares como las definidas por QTAIM (Ω_A) resulta complicada debido a que, incluso trabajando con una gran cantidad de puntos en las rejillas radiales y angulares, en muchas ocasiones, la convergencia se dificulta. El uso de β -esferas atómicas es una metodología frecuentemente usada por QTAIM e IQA para mejorar la convergencia de las integrales. El dominio atómico, Ω_A , es dividido en dos regiones, dentro de una β -esfera (β_A) y fuera de la β -esfera (γ_A), es decir $\Omega_A = \beta_A \cup \gamma_A$. De modo que las integraciones monoeléctricas se dividen en dos contribuciones:

$$I = I(\beta) + I(\gamma), \quad (3.32)$$

mientras que las bielectrónicas se dividen en cuatro,

$$I^{AB} = I_{\beta\beta}^{AB} + I_{\beta\gamma}^{AB} + I_{\gamma\beta}^{AB} + I_{\gamma\gamma}^{AB}. \quad (3.33)$$

La única restricción para la elección del radio de la β -esfera es que no sea mayor que la distancia más pequeña del núcleo a la superficie interatómica $S(\Omega)$. La integración de regiones regulares, es mas barata que la de las regiones irregulares, de modo que, entre mayor sea el radio de la β -esfera que cumple con la restricción antes mencionada, mas eficiente será la integración dentro de la cuenca Ω_A .

3.5. Teoría de cúmulos acoplados

La teoría de cúmulos acoplados, representa una de los métodos más exitosos en la construcción de funciones de onda de sistemas multielectrónicos[17]. El fundamento de CC es que el movimiento correlacionado de los electrones se ve reflejado como una excitación virtual de un cúmulo de uno, dos, tres o hasta el número de electrones en un sistema, desde un espín orbital ocupado (I, J, K, L, \dots) hasta un espín orbital virtual (A, B, C, D, \dots). Las variables P, Q, R, S, \dots representan espín orbitales genéricos. El proceso de excitación doble, por ejemplo, se puede representar, desde el estado vacío,

como

$$a_I^\dagger a_J^\dagger \rightarrow a_I^\dagger a_J^\dagger + \sum_{A>B} t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_B^\dagger. \quad (3.34)$$

En esta expresión podemos ver como dos partículas, que inicialmente se encontraban en los espín orbitales I y J , pasan a ocupar los espín orbitales virtuales A y B . A cada una de estas excitaciones se le asigna una amplitud t_{IJ}^{AB} . Así, la función de onda de CC se construye mediante la superposición de estados, el estado original y una corrección debida a la excitación virtual debida al movimiento correlacionado de los electrones. Si este proceso lo aplicamos a un estado de referencia, como el de Hartree-Fock ($|\text{HF}\rangle$), la corrección al estado original debe aniquilar las partículas que se encuentran en los orbitales inicialmente ocupados y crear nuevas partículas en los orbitales virtuales. De este modo, la aplicación del proceso de superposición del estado original y la corrección por la excitación virtual lo podemos expresar en función de operadores simples de creación y de aniquilación, a_A^\dagger y a_I respectivamente, según la expresión

$$\left(1 + t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J\right) |\text{HF}\rangle = |\text{HF}\rangle + t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J |\text{HF}\rangle. \quad (3.35)$$

Los operadores de excitación simple y doble de la teoría de CC se definen como:

$$\begin{aligned} \hat{T}_I^A &= t_I^A a_A^\dagger a_I \\ &= t_I^A \hat{\tau}_I^A, \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_{IJ}^{AB} &= t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J \\ &= t_{IJ}^{AB} \hat{\tau}_{IJ}^{AB}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Estos operadores se componen de un operador de aniquilación (a_P) que elimina una partícula en un espín orbital ocupado y de un operador de creación (a_Q^\dagger) que crea una partícula en un espín orbital virtual. Los operadores de excitación $\hat{\tau}_I^A$ y $\hat{\tau}_{IJ}^{AB}$, simple y doble respectivamente, van precedidos de un coeficiente relacionado con la amplitud de la excitación (t_I^A o t_{IJ}^{AB}). En un intento de simplificar la expresión (3.35) podemos sustituir los operadores de creación y aniquilación por los operadores descritos en las expresiones (3.36) y (3.37)

$$\left(1 + t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J\right) |\text{HF}\rangle = |\text{HF}\rangle + T_{IJ}^{AB} |\text{HF}\rangle. \quad (3.38)$$

La aplicación sucesiva de operadores de excitación nos lleva a postular la siguiente expresión para la función de onda de cúmulos acoplados

$$|\text{CC}\rangle = \left(\prod_{\mu} \left(1 + \hat{T}_{\mu}\right) \right) |\text{HF}\rangle. \quad (3.39)$$

Debido a que el uso de esta expresión es complicado, y a que la aplicación sucesiva de un mismo operador de excitación es cero,

$$\hat{\tau}_{\mu}^2 = 0, \quad (3.40)$$

es posible escribir ¹

$$1 + \hat{T}_\mu = \exp(\hat{T}_\mu). \quad (3.43)$$

Tras sustituir la ecuación (3.43) en la expresión (3.39) obtenemos una nueva ecuación:

$$|CC\rangle = \left(\prod_\mu \exp(\hat{T}_\mu) \right) |HF\rangle. \quad (3.44)$$

Esta última ecuación nos permite llegar² a la conocida expresión de la función de onda de cúmulos acoplados,

$$\begin{aligned} |CC\rangle &= \exp\left(\sum_{n=1}^N \hat{T}_n\right) |HF\rangle \\ &= \exp(\hat{T}) |HF\rangle \end{aligned} \quad (3.47)$$

en la que

$$\hat{T} = \sum_{n=1}^N \hat{T}_n. \quad (3.48)$$

En la ecuación 3.48 \hat{T}_1 es la suma de las excitaciones simples, \hat{T}_2 la suma de excitaciones dobles, etc. Partiendo de la suposición de que la función de onda de cúmulos acoplados ($|CC\rangle$) satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$\begin{aligned} \hat{H}|CC\rangle &= \hat{H} \exp(\hat{T}) |HF\rangle \\ &= E_{CC} |CC\rangle, \end{aligned} \quad (3.49)$$

¹ La expansión de Taylor para la exponencial de \hat{T}_μ está dada por

$$\exp(\hat{T}_\mu) = 1 + \hat{T}_\mu + \frac{\hat{T}_\mu^2}{2!} + \frac{\hat{T}_\mu^3}{3!} + \dots \quad (3.41)$$

Debido a que cualquier operador de excitación \hat{T}_μ satisface $\hat{T}_\mu^2 = 0$, entonces

$$\exp(\hat{T}_\mu) = 1 + \hat{T}_\mu. \quad (3.42)$$

² La ecuación (3.47) es consecuencia del teorema

$$\exp(\hat{T}_1) \exp(\hat{T}_2) = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2) \quad (3.45)$$

si

$$[\hat{T}_1, \hat{T}_2] = 0 \quad (3.46)$$

Como $[\hat{T}_\mu, \hat{T}_\nu] = \delta_{\mu\nu}$ se sigue la ecuación (3.47).

si multiplicamos la expresión (3.49) por el término $\exp(-\hat{T})$ por el lado izquierdo y la proyectamos sobre el estado de referencia $\langle \text{HF} |$ obtenemos la primera ecuación proyectada de la teoría de cúmulos acoplados³:

$$\langle \text{HF} | \widehat{H} | \text{CC} \rangle = E_{\text{CC}}. \quad (3.51)$$

En esta ecuación se distingue un operador Hamiltoniano transformado, $\widehat{H} = \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T})$. Para la obtención del resto de ecuaciones de la teoría de cúmulos acoplados, es necesario, proyectar nuevamente el *ket* $\widehat{H} | \text{HF} \rangle$ pero ahora sobre $\langle \mu |$, es decir, el adjunto de $\widehat{\tau}_\mu | \text{HF} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) \widehat{H} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle &= \langle \mu | \exp(-\hat{T}) E_{\text{CC}} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle \\ &= E_{\text{CC}} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle \\ &= E_{\text{CC}} \langle \mu | \text{HF} \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.52)$$

De este último conjunto de ecuaciones (una para cada *bra* $\langle \mu |$) se obtienen las amplitudes de las excitaciones que definen la función de onda de CC, para calcular después la energía de cúmulos acoplados con la expresión (3.51).

Al igual que otras teorías que describen al estado basal como una combinación lineal de estados, como CI, la teoría de CC puede truncarse en el número de excitaciones que lleve al mejor compromiso entre costo computacional y calidad de los resultados. A diferencia de la teoría de CI, el truncamiento a un número determinado de excitaciones n no supone un gran error en el cálculo de la energía electrónica y la consistencia en tamaño. Esto ocurre debido a que es posible describir la excitación de N partículas con productos de operadores de excitación en $\exp(\hat{T})$. En particular, en la aproximación de cúmulos acoplados con excitaciones simples y dobles, el operador de excitación esta definido como:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2, \quad (3.53)$$

³ En esta expresión, se hace uso de la equivalencia $\langle \text{HF} | = \langle \text{HF} | \exp(-\hat{T})$. Como la función exponencial inversa ($\exp(-\hat{T})$) sólo contiene operadores de excitación para los cuales $\langle \text{HF} | \hat{T} = 0$ sólo queda el término independiente sin anular. Luego,

$$\begin{aligned} \langle \text{HF} | \exp(-\hat{T}) \widehat{H} | \text{CC} \rangle &= \langle \text{HF} | \exp(-\hat{T}) E_{\text{CC}} | \text{CC} \rangle \\ &= E_{\text{CC}} \langle \text{HF} | \exp(-\hat{T}) \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle \\ &= E_{\text{CC}} \langle \text{HF} | \text{HF} \rangle \\ &= E_{\text{CC}}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

donde \hat{T}_1 y \hat{T}_2 representan a los operadores de excitación de una y dos partículas respectivamente.

$$\begin{aligned}\hat{T}_1 &= \sum_{IA} t_I^A \tau_I^A \\ &= \sum_{IA} t_I^A a_A^\dagger a_I,\end{aligned}\tag{3.54}$$

$$\begin{aligned}\hat{T}_2 &= \frac{1}{4} \sum_{IABJ} t_{IJ}^{AB} \tau_{IJ}^{AB} \\ &= \frac{1}{4} \sum_{IABJ} t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J.\end{aligned}\tag{3.55}$$

La teoría de cúmulos acoplados es descrita, por Helgaker en su libro *Molecular Electronic-Structure Theory*, como la teoría más exitosa en la descripción de sistemas de muchos electrones en estado fundamental, no sólo porque es capaz de recuperar la mayor parte de la energía de correlación, sino porque, además es consistente en tamaño y tiene pocos o ningún problema de convergencia.[17] Por otro lado, su aplicación está limitada a sistemas de tamaños pequeños y medianos sin mencionar su alto coste computacional, en particular en la memoria interna de la maquina.

3.6. Ecuación de movimiento en cúmulos acoplados

El método de ecuación de movimiento surge como un complemento a la teoría CC para la descripción de estados excitados. En esta aproximación, los estados excitados son descritos como una combinación lineal de operadores de excitación aplicados sobre el estado de referencia $|CC\rangle$. En particular en esta sección se describirá la aplicación de tales operadores sobre estados de referencia de la teoría de CCSD. Los estados excitados se describen como una expansión lineal en el espacio delimitado por todos los estados de la forma

$$|c\rangle = \sum_{\nu} C_{\nu} \hat{\tau}_{\nu} |CCSD\rangle,\tag{3.56}$$

donde la suma corre desde la identidad hasta el mismo truncamiento que la aproximación de CC.

Existe un problema con la ortonormalidad en los vectores de estado de la aproximación de EOM-CC. Este se debe a que los operadores que dan origen a los kets y bras en la teoría de cúmulos acoplados contienen operadores de excitación y desexcitación respectivamente, los cuales no conmutan. Este problema se resuelve mediante la apelación a la biortonormalidad. Los vectores que describen a los estados del lado derecho e izquierdo de la teoría de EOM-CC no son el conjugado uno del otro pero cumplen con la relación de ortonormalidad,

$$|\mu\rangle = \exp(\hat{T})|\mu\rangle = \exp(\hat{T})\hat{\tau}_{\mu}|\text{HF}\rangle,\tag{3.57}$$

$$\langle\mu| = \langle\mu|\exp(-\hat{T}) = \langle\text{HF}|\hat{\tau}_{\mu}^{\dagger}\exp(-\hat{T}).\tag{3.58}$$

Las ecuaciones (3.57) y (3.58) implican

$$(\mu|\nu) = \delta_{\mu\nu}. \quad (3.59)$$

La propuesta de la biortonormalidad permite aproximar la energía del K -ésimo estado excitado como un pseudovalor esperado según la expresión:

$$E_K = \frac{\langle \text{HF} | \widehat{L}_K \exp(-\widehat{T}) \widehat{H} \exp(\widehat{T}) \widehat{R}_K | \text{HF} \rangle}{\langle \text{HF} | \widehat{L}_K \widehat{R}_K | \text{HF} \rangle}, \quad (3.60)$$

de donde reconocemos el operador Hamiltoniano transformado de la teoría de CC ($\exp(-\widehat{T}) \widehat{H} \exp(\widehat{T})$). Los operadores de excitación y desexcitación con los que se construyen los estados excitados bajo la teoría de EOM-CCSD ($\langle \text{HF} | \widehat{L}_k$ y $\widehat{R}_k | \text{HF} \rangle$) están dados por:

$$\widehat{R}_K = r_0(K) + \sum_{ia} r_i^a(K) a_a^\dagger a_i + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} r_{ij}^{ab}(K) a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j, \quad (3.61)$$

y

$$\widehat{L}_K = l_0(K) + \sum_{ia} l_i^a(K) a_i^\dagger a_a + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} l_{ij}^{ab}(K) a_i^\dagger a_a a_j^\dagger a_b. \quad (3.62)$$

Los coeficientes, r_i^a y r_{ij}^{ab} forman vectores propios derechos de la matriz Jacobiana CC, cuyos valores propios son las energías de excitación EOM-CC. Ídem para l_i^a y l_{ij}^{ab} como vectores propios izquierdos.

3.7. Metodología IQA/EOM-CCSD

Como se indicó en la sección 3.3, la partición de la energía electrónica mediante el método de IQA requiere de la matriz reducida de primer orden ($\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$) y la densidad de pares ($\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$) independientes del espín,

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) &= N \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 ds'_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \sum_{pq} D_{pq} \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_q(\mathbf{r}'_1), \end{aligned} \quad (3.63)$$

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) &= N(N-1) \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \sum_{pqrs} d_{pqrs} \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_q(\mathbf{r}_1) \phi_r^*(\mathbf{r}_2) \phi_s(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (3.64)$$

De acuerdo con las expresiones (3.63) y (3.64), además de las matrices de uno (\mathbf{D}) y dos electrones (\mathbf{d}) se requiere de un conjunto de funciones orbitales con las cuales se construye el espacio de Fock del sistema de interés. Dichas funciones orbitales pueden ser, por ejemplo, los orbitales canónicos de Hartee-Fock. Los elementos de matriz de uno y dos electrones del K -ésimo estado excitado, descritos por la metodología EOM-CCSD,

están definidos por [29]

$$D_{pq}^K = \langle \text{HF} | \hat{L}_K \exp(-\hat{T}) a_p^\dagger a_q \exp(\hat{T}) \hat{R}_k | \text{HF} \rangle + \langle \text{HF} | \hat{Z}_K \exp(-\hat{T}) a_p^\dagger a_q \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle \quad (3.65)$$

y

$$d_{pqrs}^K = \langle \text{HF} | \hat{L}_K \exp(-\hat{T}) a_p^\dagger a_r a_q^\dagger a_s \exp(\hat{T}) \hat{R}_k | \text{HF} \rangle + \langle \text{HF} | \hat{Z}_K \exp(-\hat{T}) a_p^\dagger a_r a_q^\dagger a_s \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle \quad (3.66)$$

donde \hat{Z}_k es un operador de desexcitación que se determina con el método del vector \mathcal{Z} [29]. Para la obtención de los elementos de matriz de uno y dos electrones dados por la expresiones (3.65) y (3.66) se recurre a la expansión BCH (Baker-Campbell-Hausdorff),

$$\exp(-\hat{T}) a_p^\dagger a_q \exp(\hat{T}) = a_p^\dagger a_q + [a_p^\dagger a_q, \hat{T}] + \frac{1}{2} [[a_p^\dagger a_q, \hat{T}], \hat{T}], \quad (3.67)$$

$$\begin{aligned} \exp(-\hat{T}) a_p^\dagger a_r a_q^\dagger a_s \exp(\hat{T}) &= a_p^\dagger a_r a_q^\dagger a_s + [a_p^\dagger a_r a_q^\dagger a_s, \hat{T}] + \frac{1}{2} [[a_p^\dagger a_r a_q^\dagger a_s, \hat{T}], \hat{T}] \\ &+ \frac{1}{3!} [[[a_p^\dagger a_r a_q^\dagger a_s, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] \\ &+ \frac{1}{4!} [[[[a_p^\dagger a_r a_q^\dagger a_s, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Así, cada uno de los términos en las ecuaciones (3.67) y (3.68) está dado por conmutadores anidados entre los operadores mono o bielectrónicos y los operadores de la teoría de CC para después acoplar las expresiones resultantes a los estados descritos por EOM.

3.8. Herramientas de la topología química cuántica

Durante el desarrollo del trabajo de investigación se hizo uso de algunas herramientas de la topología química cuántica, distintas a la teoría cuántica de átomos en moléculas y del esquema de partición de la energía de átomos cuánticos interactuantes. En la presente sección se hará un pequeño resumen de tales herramientas utilizadas en esta tesis.

3.8.1. Función de localización electrónica

La ELF es un análisis de la función de onda que proporciona una medida de la probabilidad de encontrar a un segundo electrón con coordenada de espín contraria a un primer electrón localizado en el punto \mathbf{r} . Con la función ELF, es posible recuperar conceptos del enlace covalente como pares electrónicos de enlace, pares electrónicos libres y electrones internos. El cálculo de ELF requiere no sólo de la densidad electrónica sino que también son necesarios el gradiente de la misma y la densidad de energía cinética ($\tau(\mathbf{r})$). Comenzamos considerando el primer término de la serie de Taylor de la probabilidad condicional de pares con la coordenada de espín σ promediada sobre una esfera para un determinante de Slater:

$$D_\sigma(\mathbf{r}) = \tau_{\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r}))^2}{\rho_\sigma(\rho)}. \quad (3.69)$$

donde $\tau_\sigma(\mathbf{r})$ es la densidad de energía cinética positiva definida debida a electrones con coordenada de espín σ , y dada por la expresión,

$$\tau_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i (\nabla\phi_i)^2, \quad (3.70)$$

donde ϕ_i es el conjunto de orbitales de Hartree-Fock y la suma corre sobre todos los orbitales ocupados con espín σ . Entre menor sea la probabilidad de encontrar al segundo electrón cerca del punto \mathbf{r} , el electrón referido estará más localizado. Se puede demostrar que D_σ es cero en regiones cercanas a los núcleos donde se encuentran los electrones más localizados dentro de la aproximación de HF. Entonces, es de esperarse que D_σ tenga valores muy bajos en zonas donde haya una alta probabilidad de encontrar un electrón localizado o un par de electrones. De manera conversas, el valor de $D_{\sigma\text{sigma}}$ tiene valores muy altos en regiones donde la localización electrónica es pequeña. Estas circunstancias dificultan decidir que tan cercano a cero debe estar el valor de $D_\sigma(\mathbf{r})$ para considerar a un electrón localizado. Para evitar esta arbitrariedad, la función de localización se compara con el valor correspondiente a un gas homogéneo de electrones, dado por

$$D_\sigma^0(\mathbf{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_\sigma^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}). \quad (3.71)$$

Esta comparación nos permite definir la relación,

$$\chi_\sigma = \frac{D_\sigma(\mathbf{r})}{D_\sigma^0(\mathbf{r})}. \quad (3.72)$$

Este cociente nos da una pauta para encontrar un valor de referencia para la localización electrónica. Aún así, y por conveniencia, la función de localización electrónica se define como,

$$\text{ELF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \chi_\sigma^2(\mathbf{r})}. \quad (3.73)$$

El análisis de la expresión (3.73) nos conduce al intervalo posible de valores de ELF ($0 \leq \text{ELF} \leq 1$). Si el valor de $D_\sigma(\mathbf{r})$ es igual al del gas homogéneo de electrones (ecuación 3.71) el valor de la ELF es de 0.5, mientras que valores de $D_\sigma(\mathbf{r})$ superiores al valor estándar ($D_\sigma(\mathbf{r}) > D_\sigma^0(\mathbf{r})$) resultan en valores de ELF menores a 0.5. Por el contrario, regiones con una fuerte localización electrónica ($D_\sigma(\mathbf{r}) < D_\sigma^0(\mathbf{r})$) tienen valores de ELF superiores a 0.5, donde un valor de 1 describe una localización electrónica completa.[20, 21]

3.8.2. Índice de interacciones no covalente

Una herramienta útil para el estudio de interacciones no covalentes, dentro del campo de la topología química cuántica, es el índice de interacciones no covalentes. Este índice, como otras herramientas de QCT, se basa en el estudio de la densidad electrónica de primer orden $\rho_1(\mathbf{r})$ y el gradiente reducido de dicho campo escalar ($s(\mathbf{r})$). El gradiente reducido de la densidad electrónica está definido por [19],

$$s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}}. \quad (3.74)$$

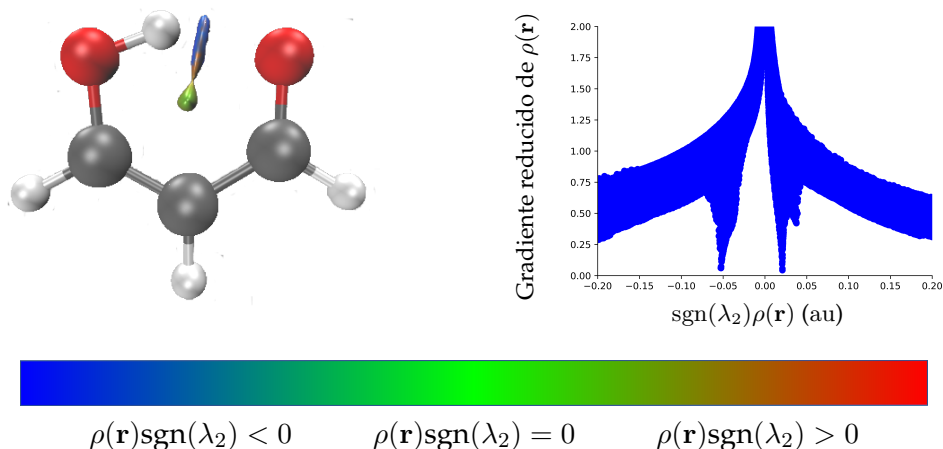


FIGURA 3.2: Gráfico del índice de interacciones no covalentes de la molécula de malondialdehído en su forma enólica.

Para la identificación de las interacciones no covalentes, el índice NCI se basa en los picos que aparecen en el gráfico de la relación de $s(\mathbf{r})$ y $\rho(\mathbf{r})$ en zonas de baja densidad electrónica. De acuerdo con el NCI, los valores propios de la matriz Hessiana permiten distinguir entre interacciones atractivas y repulsivas. Al descomponer el Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ en una suma de contribuciones a lo largo de los tres ejes principales de curvatura, se obtienen tres valores propios de la matriz Hessiana (λ_1 , λ_2 y λ_3) tal que,

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \quad (3.75)$$

donde $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$. Las interacciones enlazantes se pueden identificar por el signo negativo de λ_2 , mientras que los átomos que tengan un contacto repulsivo presentarán $\lambda_2 > 0$ en la región interatómica. Entonces, λ_2 permite distinguir entre los diferentes tipos de interacciones atractivas o repulsivas y la densidad electrónica nos indica la magnitud de las mismas [19, 30]. Por ejemplo, en la Figura 3.2 se puede observar el análisis de los índices de interacciones no covalentes para la molécula de malondialdehído en su forma enólica. En dicha figura, se puede apreciar una pequeña interacción repulsiva entre los átomos de oxígeno, mostrada en color rojo en la parte izquierda de la gráfica, y en color azul, la interacción atractiva del enlace de hidrógeno (EH) formado. La gráfica del lado derecho de la imagen, muestra la relación entre el gradiente reducido de la densidad y el signo de λ_2 multiplicado por el valor de $\rho(\mathbf{r})$. Se pueden apreciar dos picos, correspondientes al enlace de hidrógeno, el pico de $\text{sgn}(\lambda_2 \rho(\mathbf{r})) = -0.05$, y las interacciones de van der Waals entre oxígenos alrededor de $\text{sgn}(\lambda_2 \rho(\mathbf{r})) = 0.02$.

Capítulo 4

Detalles computacionales

En este capítulo se exponen los métodos y procedimientos usados a lo largo de esta tesis para la optimización de la geometría molecular, la obtención de las matrices de densidad necesarias para análisis posteriores, los cálculos de energía de excitación electrónica y del análisis de función de onda QTAIM, IQA, ELF y NCI. A pesar de que el procedimiento para la partición de IQA es el mismo para todos los sistemas examinados, existen algunas diferencias dependiendo del método usado en la construcción de las matrices de densidad, es por ello que esta sección se divide según los sistemas de estudio.

4.1. Moléculas aisladas

El procedimiento para el análisis de moléculas aisladas (N_2 , CO , H_2O , CH_4 y C_2H_4) con la metodología IQA/EOM-CCSD fue el que se muestra en la Figura 4.1. La construcción de las matrices de densidad que funcionan como entrada al código PROMOLDEN se construyen usando los orbitales canónicos de Hartree-Fock, y los elementos de matriz de una y dos partículas definidos en las ecuaciones (3.65) y (3.66). Las energías de interacción de PROMOLDEN que se reportan a lo largo de esta tesis son la suma de los términos presentados en la ecuación (3.25). La integración numérica de los elementos mono y bielectrónicos presentados en las ecuaciones (3.21) – (3.23) se llevó a cabo usando β -esferas para todos los átomos a los que se les fijó un radio entre 0.1 Å y 0.3 Å. Dentro de las β -esferas se usaron rejillas angulares de Lebedev con 3074 puntos y cuadraturas radiales de Gauss-Chebyshev con 451 puntos. El número de momento angular de la expansión bipolar para el cálculo de los términos clásicos y de intercambio y correlación fue $L = 8$. El mapeado radial fuera de las β -esferas fue de 551 puntos y 5810 puntos para las rejillas angulares de Lebedev.

4.2. Dímero excitado de agua

Según la experiencia ganada en el análisis de la molécula de agua aislada, se usó el mismo método para la construcción de las matrices de densidad del dímero de agua necesarias para su estudio con herramientas de la topología química cuántica. La construcción de las curvas de energía potencial, tanto en estado basal como en los primeros estados excitados de valencia de multiplicidad singulete, se realizó de la siguiente forma. Primero, se fijó una distancia entre los átomos de oxígeno y se optimizó el resto de las coordenadas para cada punto calculado. Luego, se calcularon las excitaciones

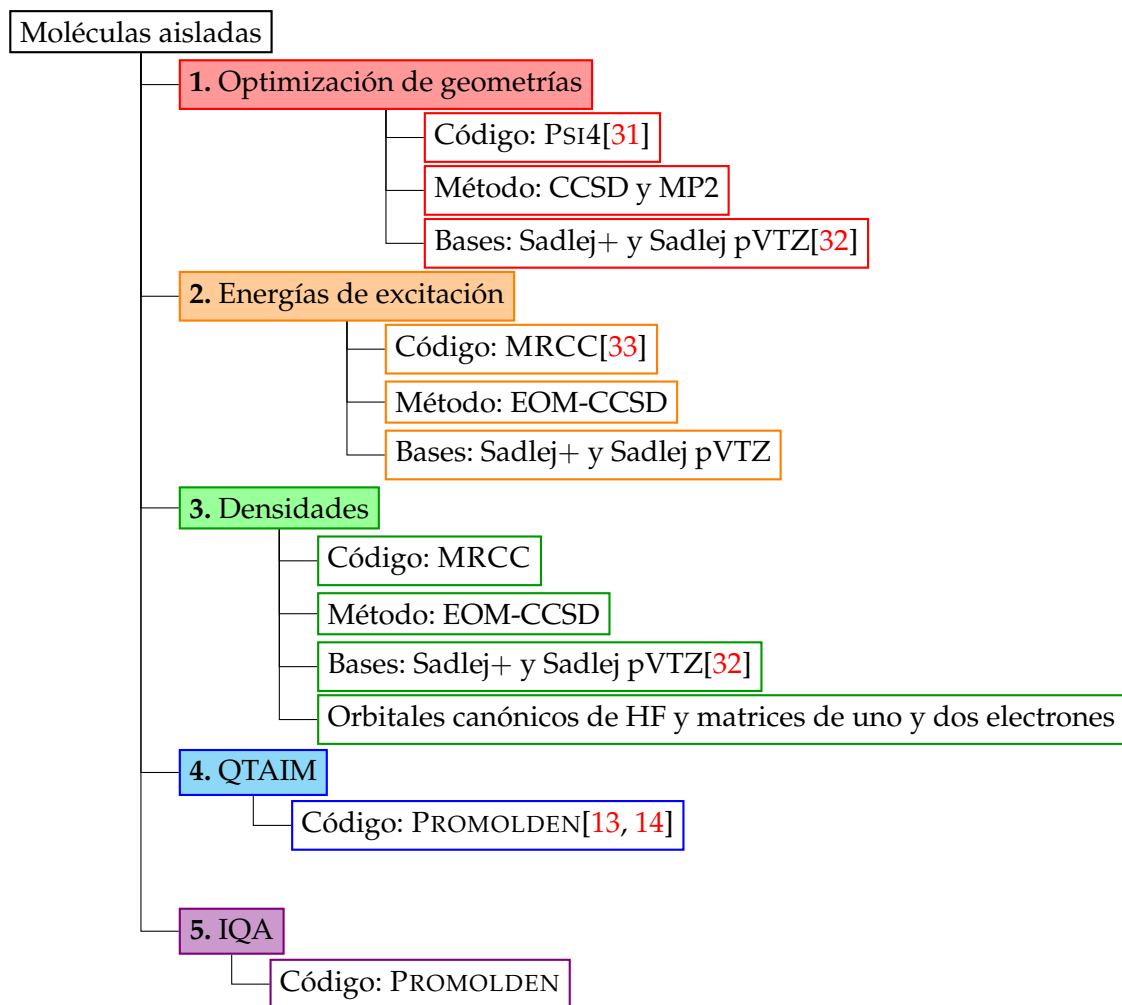


FIGURA 4.1: Procedimiento para el análisis en espacio real de moléculas aisladas y el excímero de helio en las primeras excitaciones verticales.

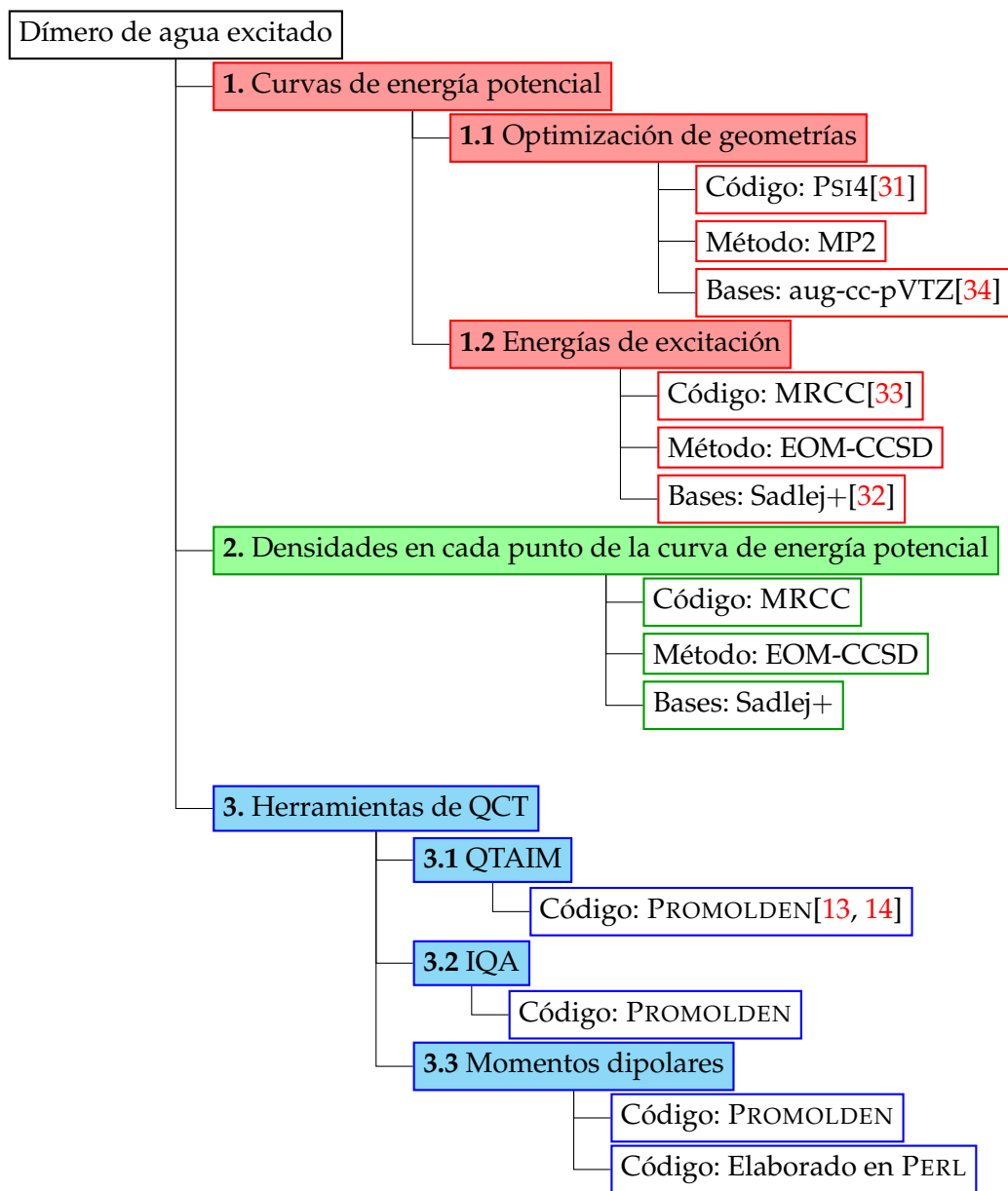


FIGURA 4.2: Procedimiento para el análisis en espacio real del estado fundamental y los dos primeros estados excitados singletes del dímero de agua.

verticales con la geometría obtenida para el estado fundamental. Para la obtención de momentos dipolares se usó la información que el código PROMOLDEN usa para calcular la interacción entre los fragmentos definidos por QTAIM para la partición de IQA. Este cálculo incluye una aproximación multipolar, donde se compara la interacción entre cargas, dipolos, cuadrupolos, octapolos y así hasta un valor $l = 8$. Los dipolos y las cargas atómicas reportados por el código PROMOLDEN fueron usados para el cómputo de los momentos dipolares de cada fragmento dentro del cúmulo molecular. El procedimiento general de la investigación hecha acerca de estos sistemas se muestra en la Figura 4.2.

4.3. $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$

La metodología adoptada para el estudio de los dímeros $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ tiene como trasfondo las herramientas de la topología cuántica. Todos los estudios discutidos en esta tesis fueron realizados con matrices de densidad basadas en funciones de onda de CCSD con la base Sadlej. Para que las matrices de densidad tengan el formato para el análisis de NCI y los mapas de energía potencial, se diagonalizaron usando el código PROMOLDEN. De igual manera, el protocolo general de esta parte de la tesis se muestra en la Figura 4.3.

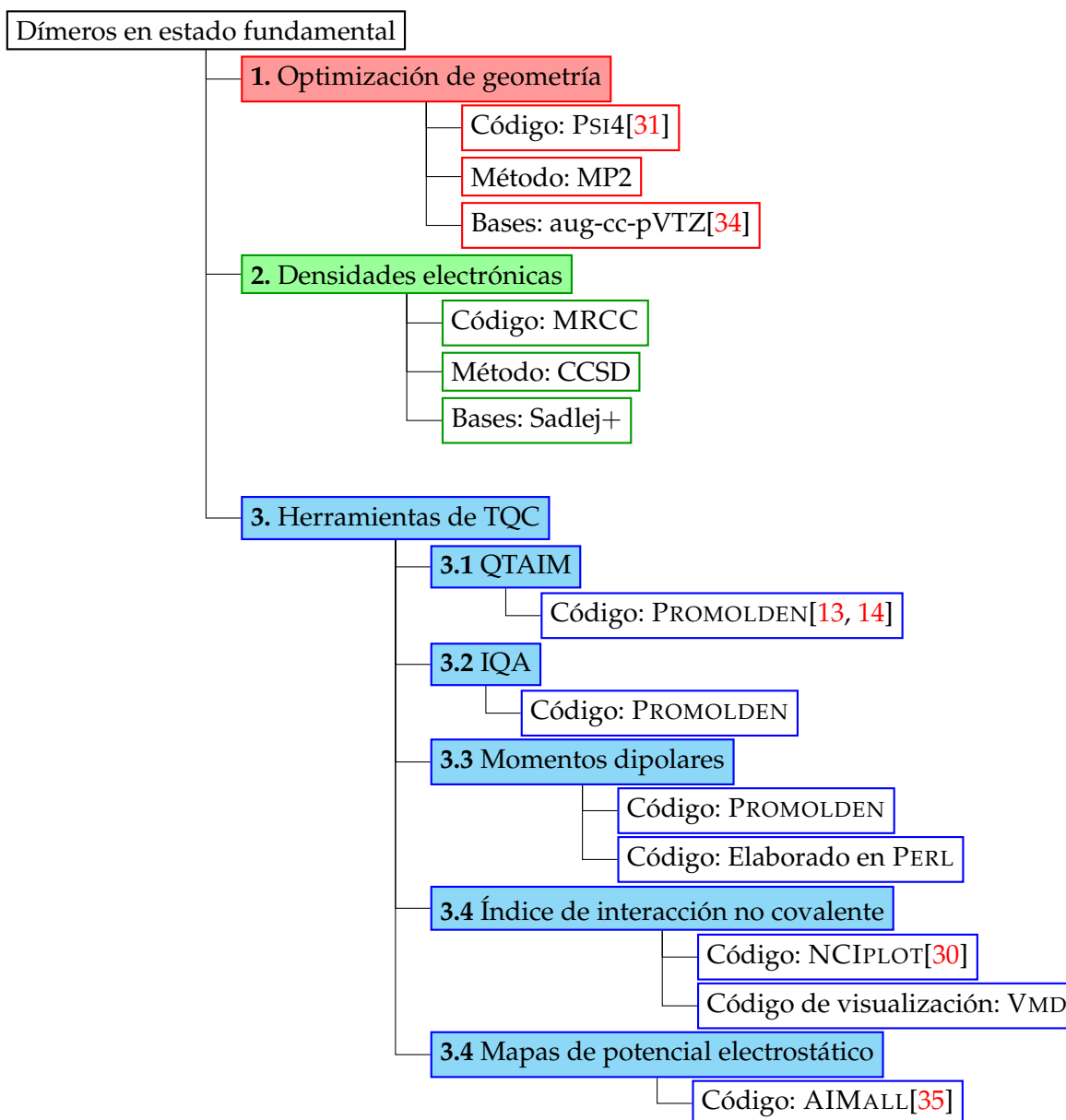


FIGURA 4.3: Procedimiento para el análisis en espacio real de los dímeros de H_2O , H_2S y H_2Se en su estado electrónico fundamental.

Capítulo 5

Resultados

Tal como se indicó en la Introducción, este trabajo se basa en el desarrollo y la aplicación del esquema de partición de la energía electrónica de IQA/EOM-CCSD y del uso de una serie de herramientas de análisis de la densidad electrónica en el espacio real basadas en la división del espacio tridimensional de QTAIM. La investigación se divide en dos:

- El desarrollo, la implementación y la aplicación de la metodología IQA/EOM-CCSD para el estudio de los primeros estados excitados de moléculas pequeñas y sistemas relevantes en espectroscopía considerando la correlación electrónica.
- La aplicación de las distintas metodologías en el campo de la topología química cuántica en el análisis de la interacción entre monómeros en los dímeros de $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$.

5.1. Metodología IQA/EOM-CCSD

Con la intención de aportar una forma diferente de análisis basadas en métodos correlacionados, invariantes ante rotaciones orbitales, consistentes en tamaño y de caja negra, proponemos la implementación de la metodología IQA/EOM-CCSD. En las siguientes líneas, se exponen los resultados de la aplicación de la metodología IQA/EOM-CCSD a moléculas pequeñas arquetípicas en el estudio de estados excitados. Cabe señalar que todos los estados aquí analizados son de multiplicidad singulete.

5.1.1. Nitrógeno

El primer sistema investigado fue la molécula de nitrógeno (N_2). La molécula N_2 es un sistema prototípico en el estudio de estados excitados debido a su enlace rico en electrones. Se analizaron los cinco primeros estados excitados singulete $1^1\Pi_g$, $1^1\Sigma_u^-$, $1^1\Delta_u$, $1^1\Pi_u$ y $2^1\Pi_u$.

Las últimas dos líneas de la Tabla 5.1 reportan los valores de las energías de excitación correspondientes, calculados mediante la suma de los términos de la partición de IQA, del código PROMOLDEN y con el programa de estructura electrónica MRCC. La comparación entre estos dos conjuntos de resultados muestra errores que van desde 0.05 eV a 0.06 eV. Otro parámetro usado para corroborar la calidad de las particiones de la energía obtenida con la metodología IQA/EOM-CCSD es la suma de las cargas atómicas que, en este caso no superan los 0.0037 e .

TABLA 5.1: Cambios en los índices de deslocalización (en unidades atómicas) debidos a las excitaciones verticales investigadas en la molécula de N_2 . También se presenta la partición de IQA en sus términos clásico, de intercambio y correlación así como las energías de deformación correspondientes. Asimismo se reportan las energías de excitación obtenidas por el programa de estructura electrónica (MRCC) y las calculadas con IQA, como una forma de verificar la precisión del método. Todos los valores de energía se reportan en eV.[†]

Estado	$1^1\Pi_g$	$1^1\Sigma_u^-$	$1^1\Delta_u$	$1^1\Pi_u$	$2^1\Pi_u$
$\Delta DI(N, N)$	-0.124	-0.133	-0.086	0.274	0.255
Partición IQA de la energía de excitación					
$\Delta E_{\text{class}}^{N,N}$	0.82	0.66	0.69	2.77	2.85
$\Delta E_{\text{xc}}^{N,N}$	1.56	1.60	1.18	0.43	0.33
$2\Delta E_{\text{net}}$	6.88	7.60	8.41	9.48	10.16
ΔE	9.26	9.86	10.28	12.68	13.34
ΔE_{MRCC}	9.32	9.91	10.34	12.74	13.39

[†] Los valores (en unidades atómicas) para (N_2) en estado fundamental son $DI(N, N) = 2.048$, $E_{\text{class}}^{N,N} = 0.224$, $E_{\text{xc}}^{N,N} = -0.700$ y $E_{\text{net}}^N = -54.407$.

Se puede obtener información diversa de la división de la energía de excitación presentada en la Tabla 5.1. Por ejemplo, la energía de deformación en la cuencas atómicas son claramente una función creciente de la energía de excitación (Figura 5.1). Este observación implica que uno de los principales efectos de la excitación es la reorganización de la cuencas atómicas. El análisis de los términos de intercambio y correlación, además de los cambios en los índices de deslocalización, nos dice que la covalencia disminuye en los estados excitados $1^1\Pi_u$, $1^1\Sigma_u^-$ y $1^1\Delta_u$ con respecto al estado basal. La energía de intercambio y correlación se reduce considerablemente en magnitud y el número de electrones compartidos entre las cuencas disminuye. Estos resultados respaldan la idea común de que los números de ocupación de las funciones de “antienlace” aumentan en los estados excitados desestabilizando el enlace entre los átomos de nitrógeno.

Se ha reportado la relación entre el término de intercambio y correlación y el índice de deslocalización[36, 37]. Generalmente, el valor de $|\Delta E_{\text{xc}AB}|$ aumenta con $DI(A, B)$. En los estados $1^1\Pi_u$ y $2^1\Pi_u$ parece que esta relación no se cumple porque ambos muestran un aumento en el índice de deslocalización y, a su vez, una disminución del valor absoluto del componente de intercambio y correlación de la energía de interacción. Este fenómeno se puede explicar tomando en cuenta que el proceso de excitación cambia la configuración compacta de los electrones compartidos entre los dos átomos de nitrógeno a una más difusa, donde la energía de intercambio y correlación disminuye en magnitud. El aumento en el índice de deslocalización con respecto al estado fundamental, se debe a un correspondiente incremento en la probabilidad de encontrar estados zwitteriónicos, o de resonancia iónica,



El índice de deslocalización entre los átomos A y B , $DI(A, B)$, equivale al doble negativo de la covarianza de las poblaciones electrónicas de estos átomos (ecuación 3.17). Se puede demostrar fácilmente que, como en el caso de un sistema de dos centros con dos

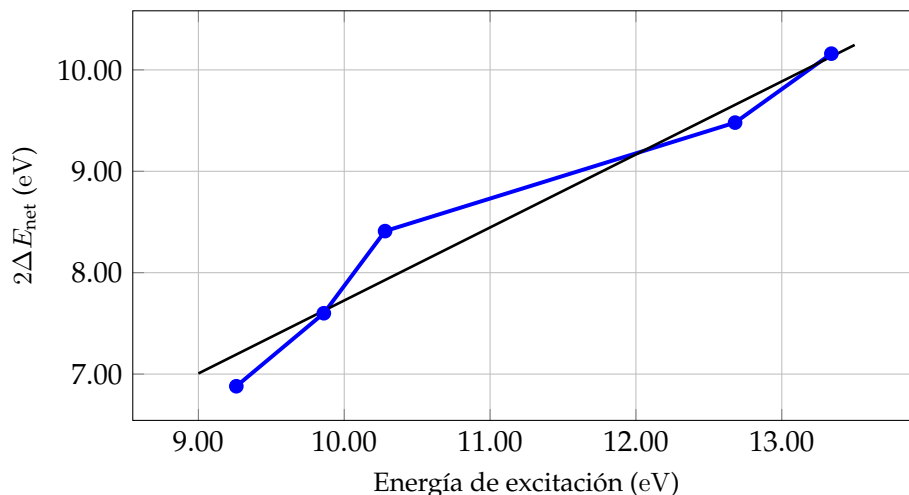


FIGURA 5.1: Correlación entre la energía de excitación y la energía de deformación (ambos en eV) en los estados excitados de N₂ reportados en la Tabla 5.1 ($R^2 = 0,95$).

electrones como el de la molécula de H₂, la resonancia iónica en la que los dos electrones están en uno de los dos centros (con una probabilidad de $\frac{1}{2}$ en cada configuración) resulta en $DI(H, H) = 2$ (Figura 5.2). Tal es el caso de los estados $1^1\Pi_u$ y $2^1\Pi_u$ para el N₂ donde la probabilidad de encontrar estados zwitteriónicos (expresión 5.1) aumenta el DI.

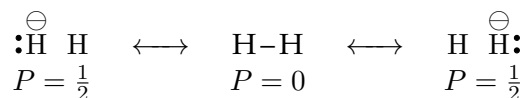


FIGURA 5.2: Estructuras de resonancia iónica de la molécula de hidrógeno. Las probabilidades que se muestran son supuestas y tiene la intención de mostrar que el aumento en la probabilidad de ocurrencia de las estructuras mesoméricas iónicas resulta en un aumento en $DI(H, H)$.

En la Figura 5.2 se muestra sólo de forma ilustrativa lo que sucedería con el DI si de alguna manera, como es en el caso que nos compete de la excitación, las probabilidades de existencia de las especies de resonancia iónica aumentarían. Este fenómeno nos permite explicar las situaciones en las que el DI aumenta mientras que el valor de E_{xc} disminuye. En ningún momento se pretende afirmar que el enlace en la molécula de hidrógeno es 100% iónico. La existencia de estas especies zwitteriónicas, en un sistema enlazado por interacciones covalentes, es una condición necesaria para la deslocalización electrónica como afirman Á. Martín Pendás y E. Francisco Míguez en la referencia [24].

5.1.2. Monóxido de carbono

A diferencia de la molécula de N₂, en el monóxido de carbono existe una transferencia de carga desde el carbono al oxígeno, por lo que el carácter iónico del enlace en el CO es superior a aquel presente en el N₂. Por ello, se eligió al monóxido de carbono como un sistema a examinar en este trabajo. En la Tabla 5.2 se muestran los resultados QTAIM e

TABLA 5.2: Cambios en los índices de deslocalización y las cargas atómicas (ambos en unidades atómicas) debidas a las primeras excitaciones verticales de valencia singulete en la molécula de CO. También se muestra la división de la energía electrónica de excitación por el método IQA/EOM-CCSD junto con el valor de dicha energía obtenida directamente con el programa de estructura electrónica MRCC. Todos los valores de energía se reportan en eV.[‡]

Estado	1 ¹ Π	1 ¹ Σ ⁻	2 ¹ Σ ⁺	3 ¹ Σ ⁺	2 ¹ Σ ⁻	4 ¹ Σ ⁺	3 ¹ Σ ⁻
ΔDI(C, O)	0.196	-0.246	-0.256	0.525	0.363	0.024	-0.054
Δq ^C	-0.289	-0.442	-0.418	0.000	-0.183	0.103	0.153
Δq ^O	0.291	0.443	0.419	0.007	0.195	-0.102	-0.151
Partición IQA de la energía de excitación							
ΔE ^{C,O} _{class}	14.48	15.18	14.64	4.91	5.38	5.79	5.46
ΔE ^{C,O} _{xc}	-1.47	1.99	2.03	-1.39	-1.70	1.66	1.90
ΔE ^C _{net}	-1.31	-5.65	-5.16	8.93	10.69	5.90	5.83
ΔE ^O _{net}	-3.00	-1.48	-1.37	0.93	-0.68	1.08	1.29
ΔE	8.70	10.04	10.14	13.39	13.69	14.44	14.49
ΔE _{MRCC}	8.68	10.01	10.13	13.41	13.74	14.44	14.51

[‡] Los valores calculados para el estado basal en unidades atómicas son: DI(C, O) = 1.426, q^C = 1.187, q^O = -1.188, E_{class}^{C,O} = -1.244, E_{xc}^{C,O} = -0.441, E_{net}^C = -36.961 y E_{net}^O = -74.428.

IQA obtenidos con el código PROMOLDEN con matrices de densidad construidas con el método EOM-CCSD/Sadlej+.

La energía de excitación obtenida por el programa de estructura electrónica es recuperada casi por completo por la partición de IQA, con errores menores a 0.05 eV. De igual forma, la integración de la densidad electrónica sobre las cuencas atómicas revela cargas moleculares que no son superiores a 0.011 *e*. Ambos resultados nos dan bases para afirmar la buena calidad de valores obtenidos para la partición de IQA/EOM-CCSD por el programa PROMOLDEN.

En el caso de los parámetros QTAIM para los primeros estados excitados de la molécula de CO, no se observa una relación clara con la energía de excitación. Por otro lado, y a diferencia de algunos estados en el nitrógeno, el cambio en la energía de intercambio y correlación $E_{xc}^{C,O}$ presenta una correlación con el índice de deslocalización. Tal cambio $\Delta E_{xc}^{C,O}$ es estabilizante para los estados 1¹Π, 3¹Σ⁺, 2¹Σ⁻ y 4¹Σ⁺ pero su magnitud disminuye en las excitaciones 1¹Σ⁻, 2¹Σ⁺, 4¹Σ⁺ y 3¹Σ⁻. La transferencia de carga entre los átomos de carbono y oxígeno en el estado basal del CO llevan a un valor de E_{class} que estabiliza el enlace. En todos los estados excitados estudiados, esta energía es negativa. No obstante, los cambios en las cargas de los estados 4¹Σ⁺ y 3¹Σ⁻, donde el oxígeno se vuelve más negativo y el carbono más positivo y $\Delta E_{class}^{C,O} > 0$, evidencian importancia de las interacciones multipolares atómicas que son diferente a la contribución carga-carga.

Un comportamiento que salta a la vista es la relación entre sí de las energías de deformación de las cuencas atómicas. En la mayoría de los casos, excepto para 1¹Π, la magnitud del cambio en la energía neta en el carbono es mayor que aquel en la energía neta del oxígeno ($|\Delta E_{net}^C| > |\Delta E_{net}^O|$). Además, con excepción de los estados 2¹Σ⁻ y 3¹Σ⁺, las variaciones en la energía neta del carbono en la carga del mismo átomo tienen

TABLA 5.3: Cargas atómicas de QTAIM para los átomos de carbono y oxígeno, en unidades atómicas, para los distintos estados electrónicos del CO considerados en esta tesis. También se reportan los momentos dipolares, en Debye, calculados a partir de los resultados de QTAIM (PROMOLDEN) y los obtenidos por el programa de estructura electrónica (MRCC). Un vector negativo indica el extremo negativo del dipolo sobre el átomo de carbono

Estado	$\mu_{\text{PROMOLDEN}}$	μ_{MRCC}	q_{C}	q_{O}
$2^1\Sigma^+$	-1.497	-1.497	0.768	-0.769
$3^1\Sigma^+$	2.171	2.166	1.182	-1.182
$4^1\Sigma^+$	-0.374	-0.375	1.290	-1.289
$1^1\Sigma^-$	-1.681	-1.681	0.745	-0.745
$2^1\Sigma^-$	-0.463	-0.466	0.993	-0.992
$3^1\Sigma^-$	-0.505	-0.514	1.340	-1.339
$1^1\Pi$	0.121	0.121	0.897	-0.897
$1^1\Sigma^+$	-0.151	-0.148	1.187	-1.188

el mismo signo. Esta observación significa que la energía de deformación de la cuenca depende del número de electrones dentro de ella. Entre menor sea dicho número de electrones, menor será el valor absoluto en la energía neta de la cuenca. El átomo de oxígeno presenta el comportamiento contrario, lo que sugiere una saturación electrónica en este átomo. Los cambios positivos en la energía neta de IQA acompañados de los cambios negativos en la carga de QTAIM son comunes[38]. Estas energías están asociadas a cuencas cargadas de electrones que son fácilmente polarizables. También es posible observar que la energía de intercambio y correlación puede estabilizar sustancialmente el enlace entre los átomos de carbono y oxígeno. Por ejemplo, en el estado $2^1\Sigma^-$, debido a la considerable energía de deformación en el átomo de carbono, el cambio en la energía clásica, $\Delta E_{\text{class.c.o}}$, toma un valor positivo y desestabiliza el enlace, por lo que es el término E_{xc} el que conlleva a la estabilización del enlace en este estado electrónico.

El monóxido de carbono es una de las especies más usadas en los libros de texto de la enseñanza de la Química, para ilustrar las estructuras de Lewis. En la estructura de Lewis del monóxido de carbono, en la que ambos átomos cumplen con la regla del octeto, se propone un enlace triple. De estos enlaces, dos son enlaces covalentes polares, donde el carbono aporta dos electrones y el oxígeno otros dos, el tercer enlace es un enlace *dativo* desde el oxígeno. De la descripción anterior, se llega a la conclusión de que el oxígeno adquiere una carga positiva y el carbono una carga negativa, además de un dipolo molecular que apunta hacia el oxígeno¹, de 0.122 Dy. En la Tabla 5.3 se muestran los momentos dipolares y las cargas en la molécula de monóxido de carbono. Es posible notar que en el estado basal, $1^1\Sigma^+$, el momento dipolar apunta hacia el átomo de oxígeno, pero la carga atómica total en dicho átomo es más negativa que la de su contraparte. En todos los estados electrónicos del monóxido de carbono aquí estudiados se

¹La representación que se usa en este trabajo para el dipolo es la que utiliza A. J. Stone [39] donde el vector μ apunta hacia la parte positiva del dipolo. Tal representación no se debe confundir con la representación de Debye que propone un flecha que inicia en la parte positiva y llega a la porción negativa del dipolo.

encontró una mayor densidad electrónica en la cuenca del átomo de oxígeno que en la del carbono, no obstante, el momento dipolar permanece apuntando hacia el oxígeno, con excepción de los estados $3^1\Sigma^+$ y $1^1\Pi$. Debido a que la transferencia de carga no es el único fenómeno del que depende el momento dipolar de una molécula, es imposible determinar el momento dipolar de un fragmento con el mero estudio de las cargas atómicas de QTAIM. El momento dipolar, en unidades atómicas, de una molécula neutra se define como

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_A Z_A \mathbf{X}_A - \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.2)$$

donde \mathbf{X}_A y Z_A son el vector posición y la carga del núcleo A . Tanto el vector posición del núcleo como el vector del que depende la densidad electrónica \mathbf{r} se miden con respecto a un origen arbitrario. Se puede demostrar a partir del primer momento de distribución de carga de un átomo, que se obtiene a través del promedio del vector \mathbf{r}_A (definido desde la posición nuclear tal que $\mathbf{r} = \mathbf{r}_A + \mathbf{X}_A$) sobre la densidad de carga en Ω_A ,

$$\boldsymbol{\mu}_A = \int_{\Omega_A} \mathbf{r}_A \rho d\mathbf{r}, \quad (5.3)$$

que el momento dipolar de una molécula se puede calcular como:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_A q_A \mathbf{X}_A - \sum_A \boldsymbol{\mu}_A, \quad (5.4)$$

Así, es necesario considerar los momentos dipolares atómicos para el cálculo del momento dipolar molecular.

5.1.3. Agua

La molécula de agua en estado excitado ha sido ampliamente estudiada [40, 41]. En la Tabla 5.4 se muestra la división de la energía de excitación de los primeros estados verticales de esta especie. Una vez más, los resultados para la molécula de agua muestran la buena calidad de las integraciones de QTAIM e IQA/EOM-CCSD, donde las energías de excitación calculadas como las sumas de los términos $\Delta E_{\text{net}}^{\text{O}}$, $2\Delta E_{\text{net}}^{\text{H}}$, $2\Delta E_{\text{int}^{\text{O,H}}}$ y $\Delta E_{\text{int}}^{\text{H}}$ difieren en no más de 0.02 eV con respecto a los cálculos de estructura electrónica. De la misma manera, la integración de las cargas atómicas revela que en ninguno de los casos la suma de la carga molecular total supera el valor de 0.0013 e .

El análisis de los estados excitados de la molécula de agua muestra un comportamiento errático entre los parámetros de QTAIM e IQA con relación a la energía de excitación. Esta observación nos da indicios de que la naturaleza de la excitación en una molécula de agua no depende de la energía de absorción sino del carácter de las funciones orbitales ocupadas y virtuales involucradas en el proceso de fotoexcitación.

Es importante resaltar que en todos los estados electrónicos del monómero de H_2O , la contribución clásica a la energía de interacción entre átomos de hidrógeno es siempre repulsiva debido a la simetría de la molécula.² La polaridad del enlace O–H, en los

²La molécula de agua pertenece al grupo abeliano C_{2v} y por tanto, la densidad electrónica y de pares de todos sus estados electrónicos son simétricas[42].

estados electrónicos estudiados, varía considerablemente. En particular, en los estados 3^1A_1 , 2^1B_1 y 2^1B_2 la carga sobre el átomo de oxígeno es más negativa que en el estado basal, lo que resulta en un aumento en el efecto estabilizador del término clásico de interacción $E_{\text{class}}^{\text{O,H}}$ al mismo tiempo que la covalencia del enlace disminuye. En los casos mencionados, el aumento en $|E_{\text{class}}^{\text{O,H}}|$ está acompañado de una desestabilización en las cuencas atómicas. El análisis de la interacción entre los átomos de hidrógeno es muy interesante por sí sola, pero es en los estados 1^1B_1 y 1^1A_2 donde se observan los contactos más llamativos. En estos casos, el índice de deslocalización entre hidrógenos (DI(H, H)) es alto, superior a 0.390 unidades atómicas y está acompañado de valores $|E_{\text{xc}}^{\text{O,H}}|$ considerablemente altos también, cerca de $13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Estos dos casos también ostentan los valores más pequeños de cargas atómicas así como de covalencia en el enlace O–H, según los valores de DI(O, H) y $E_{\text{xc}}^{\text{OH}}$ reportados en la Tabla 5.4.

Un dato que es de especial importancia es que en el estado fundamental, la contribución que muestra el valor más estabilizante es el término $E_{\text{xc}}^{\text{OH}}$. Este resultado indica que, no obstante la importancia de la transferencia de carga entre el oxígeno y los hidrógenos es importante, el término covalente es el encargado de guiar al mínimo energético a la interacción entre los átomos que forman la molécula de agua. Este comportamiento es contrario al del CO en el que es $E_{\text{class}}^{\text{C,O}}$ es el término responsable de la formación del enlace. También es importante mencionar que, dentro de una misma representación irreducible, la energía de deformación en las cuencas atómicas tiene una correlación directa con la energía de excitación.

El escenario en el proceso de excitación de la molécula de agua difiere del estudiado en la molécula de N_2 . En la mayoría de los casos de la molécula de dinitrógeno, más del 50 % de la energía de excitación se concentra en la cuencas atómicas. En cambio, en varios estados electrónicos examinados de la molécula de agua, la energía de excitación se aloja principalmente en el enlace químico. Por ejemplo, en el estado 2^1A_2 la disminución en la magnitud de la energía de interacción entre el átomo de oxígeno y los átomos de hidrógeno es más del 70 % de la energía de excitación (8.39 eV).

TABLA 5.4: Cambios en las cargas atómicas e índices de deslocalización (en unidades atómicas) para el monómero de agua como resultado de fotoexcitaciones verticales. También se presentan los componentes de la partición de la energía de absorción (en eV) así como la comparación entre los resultados de la energía de excitación obtenidos con el programa de estructura electrónica MRCC y la suma de los términos de IQA calculados con el código PROMOLDEN.[§]

Estado	1 ¹ B ₂	1 ¹ A ₂	2 ¹ A ₁	1 ¹ B ₁	2 ¹ A ₂	2 ¹ B ₂	2 ¹ B ₁	3 ¹ B ₁	3 ¹ A ₁
$\Delta D(\text{H}, \text{H})$	0.127	0.369	0.075	0.353	0.051	-0.012	-0.008	0.123	0.026
$\Delta D(\text{O}, \text{H})$	0.031	-0.126	0.016	-0.145	0.038	-0.186	-0.098	-0.051	-0.027
Δq^{O}	0.282	0.599	0.107	0.473	0.192	-0.328	-0.208	0.068	-0.065
Δq^{H}	-0.141	-0.300	-0.054	-0.237	-0.096	0.164	0.103	-0.034	0.032
Partición IQA de la energía de excitación									
$\Delta E_{\text{class}}^{\text{H,H}}$	-0.29	-0.65	0.42	-0.05	-0.60	1.94	1.28	0.72	1.29
$\Delta E_{\text{xc}}^{\text{H,H}}$	-0.23	-0.52	-0.12	-0.48	-0.14	0.04	0.03	-0.24	-0.01
$2\Delta E_{\text{class}}^{\text{O,H}}$	4.36	6.90	1.02	4.30	7.25	-4.53	-2.55	3.05	-2.44
$2\Delta E_{\text{xc}}^{\text{O,H}}$	1.56	2.59	2.31	3.44	1.14	3.29	2.23	3.40	2.81
$\Delta E_{\text{net}}^{\text{O}}$	1.25	-0.14	3.47	1.53	2.54	7.64	8.40	2.40	8.38
$2\Delta E_{\text{net}}^{\text{H}}$	0.72	0.96	2.71	2.82	1.51	4.90	4.18	4.46	5.51
ΔE	7.37	9.15	9.81	11.56	11.70	13.28	13.57	13.79	15.54
ΔE_{MRCC}	7.38	9.15	9.81	11.55	11.71	13.28	13.57	13.80	15.53

[§] Los resultados (en unidades atómicas) para la molécula de agua en estado basal son: $D(\text{H}, \text{H}) = 0.021$, $D(\text{O}, \text{H}) = 0.603$, $q^{\text{O}} = -1.159$, $q^{\text{H}} = 0.137$, $E_{\text{class}}^{\text{H,H}} = 0.580$, $E_{\text{class}}^{\text{O,H}} = -0.003$, $E_{\text{net}}^{\text{O}} = -0.315$, $E_{\text{net}}^{\text{H}} = -0.193$, $E_{\text{net}}^{\text{O,H}} = -0.297$, $E_{\text{net}}^{\text{O}} = -74.800$.

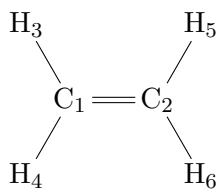


FIGURA 5.3: Etiquetas de los átomos usadas durante el estudio en espacio real de los estados excitados en la molécula de etileno.

5.1.4. Etileno

El etileno es el sistema más simple para el estudio del proceso de fotoexcitación en sistemas con enlaces dobles entre átomos de carbono. No obstante, los electrones que forman dicho enlace doble tienen una gran cantidad de posibilidades de excitación. Cabe señalar que, con excepción del estado 1^1B_{1u} que es puramente un estado de valencia, el resto de estados estudiados en esta molécula son estados excitados de Rydberg[43]. Debido al movimiento de electrones resultantes de la fotoexcitación hacia regiones lejanas de los núcleos, la integración de IQA presenta algunos problemas por la concentración de densidad de carga en tales zonas. Estas circunstancias originan atractores de la distribución electrónica no nucleares. A pesar de esto, y como ocurre en el resto de moléculas analizadas, la integración IQA en PROMOLDEN tiene pocos o ningún problema de convergencia o precisión. Los errores en la energía de excitación van desde 0.01 eV a 0.06 eV. De igual forma, la suma de las cargas atómicas tiene magnitudes dentro del intervalo 0.003 eV a 0.017 e.

Para iniciar el análisis de los procesos de excitación en el C_2H_4 es necesario aclarar que, siendo el etileno una molécula perteneciente al grupo puntual abeliano D_{2h} , las funciones de densidad de cualquier orden en todos los estados electrónicos son simétricas al igual que en la molécula de agua. Una de las visiones tradicionales de los efectos de la fotoexcitación en moléculas con enlaces dobles entre átomos de carbono es la reducción del orden de enlace entre dichos átomos. Para todos los estados excitados aquí estudiados el índice de deslocalización entre los átomos de carbono disminuye, al mismo tiempo que la energía de intercambio y correlación correspondiente aumenta ($\Delta E_{XC}^{C_1, C_2} > 0$) respecto al estado basal. Esto quiere decir que la covalencia y el número de electrones compartidos entre los átomos de carbono disminuye, condición necesaria para explicar la reactividad de esta molécula en estado excitado. Uno de los ejemplos más comunes es la isomerización *cis-trans*, en la que una relajación del enlace entre átomos de carbono permite la libre rotación de tal enlace en la molécula[44]. Un análisis más exhaustivo nos deja ver que existe una correlación entre los componentes iónicos de los enlaces $C_1=C_2$ y C_1-H_3 (la numeración de los átomos de la molécula C_2H_4 usada en esta discusión se muestra en la Figura 5.3), tal como se ilustra en la Figura 5.4. El carácter iónico del enlace entre los carbonos disminuye con el aumento de la ionicidad del enlace entre un carbono y un hidrógeno.

TABLA 5.5: Cambios en los índices de deslocalización y cargas atómicas para los estados excitados singuletes de valencia y de Rydberg más bajos (en unidades atómicas) de la molécula de C_2H_4 . Las etiquetas de los átomos se muestran en la Figura 5.3. De igual forma, se presentan los componentes de la partición de la energía de absorción (en eV) así como la comparación entre los valores de la energía de excitación obtenidos por la suma de términos de PROMOLDEN y la metodología EOM-CCSD.[†]

Estado	1^1B_{1u}	1^1B_{3g}	1^1B_{3u}	1^1B_{2g}	2^1B_{1u}
$\Delta DI(C_1, C_2)$	-0.041	-0.067	0.355	-0.067	0.133
$\Delta DI(C_1, H_3)$	-0.007	-0.047	-0.025	-0.015	0.008
$\Delta DI(H_1, H_5)$	0.009	-0.019	0.044	-0.010	0.018
$\Delta DI(H_3, H_4)$	0.034	0.080	-0.006	0.064	-0.011
$\Delta DI(H_3, H_5)$	0.058	0.099	0.010	0.072	0.008
$\Delta DI(H_3, H_6)$	0.048	0.077	0.008	0.060	0.001
Δq^C	0.014	0.111	-0.100	0.058	-0.189
Δq^H	-0.003	-0.053	0.051	-0.025	0.095
Partición IQA de la energía de excitación					
$\Delta E_{class}^{C_1, C_2}$	0.24	0.16	0.21	0.18	0.32
$\Delta E_{xc}^{C_1, C_2}$	0.48	0.51	-0.63	0.55	0.30
$4\Delta E_{class}^{C_1, H_3}$	-0.67	-0.51	-0.61	-0.49	-0.99
$4\Delta E_{xc}^{C_1, H_3}$	1.23	1.67	0.72	1.28	0.90
$4\Delta E_{class}^{C_1, H_5}$	0.52	0.60	0.04	0.58	0.19
$4\Delta E_{xc}^{C_1, H_5}$	0.06	0.25	-0.33	0.27	0.01
$2\Delta E_{class}^{H_3, H_4}$	0.40	0.36	0.26	0.43	0.56
$2\Delta E_{xc}^{H_3, H_4}$	-0.05	-0.15	0.04	-0.21	0.08
$2\Delta E_{class}^{H_3, H_5}$	0.19	0.21	0.14	0.20	0.29
$2\Delta E_{xc}^{H_3, H_5}$	-0.23	-0.40	-0.04	-0.16	-0.06
$2\Delta E_{class}^{H_3, H_6}$	0.12	0.09	0.12	0.14	0.25
$2\Delta E_{xc}^{H_3, H_6}$	-0.10	-0.15	-0.02	-0.11	0.00
$2\Delta E_{net}^C$	2.97	2.85	6.17	2.79	4.32
$4\Delta E_{net}^H$	2.16	2.46	1.93	2.52	2.97
ΔE	7.33	7.95	8.01	7.99	9.14
ΔE_{MRCC}	7.30	7.97	8.00	8.01	9.08

[†] Los resultados para el estado fundamental de C_2H_4 en unidades atómicas son $DI(C_1, C_2) = 1.335$, $DI(C_1, H_3) = 0.802$, $DI(C_1, H_5) = 0.059$, $DI(H_3, H_4) = 0.050$, $DI(H_3, H_5) = 0.024$, $DI(H_3, H_6) = 0.019$, $q^C = -0.091$, $q^H = 0.046$, $E_{net}^C = -37.612$, $E_{net}^H = -0.466$, $E_{class}^{C_1, C_2} = 0.064$, $E_{xc}^{C_1, C_2} = -0.433$, $E_{class}^{C_1, H_3} = 0.038$, $E_{xc}^{C_1, H_3} = -0.258$, $E_{class}^{C_1, H_5} = 0.002$, $E_{xc}^{C_1, H_5} = -0.007$, $E_{class}^{H_3, H_4} = 0.004$, $E_{xc}^{H_3, H_4} = -0.006$, $E_{class}^{H_3, H_5} = 0.001$, $E_{xc}^{H_3, H_5} = -0.003$, $E_{class}^{H_3, H_6} = 0.001$, $E_{xc}^{H_3, H_6} = -0.001$.

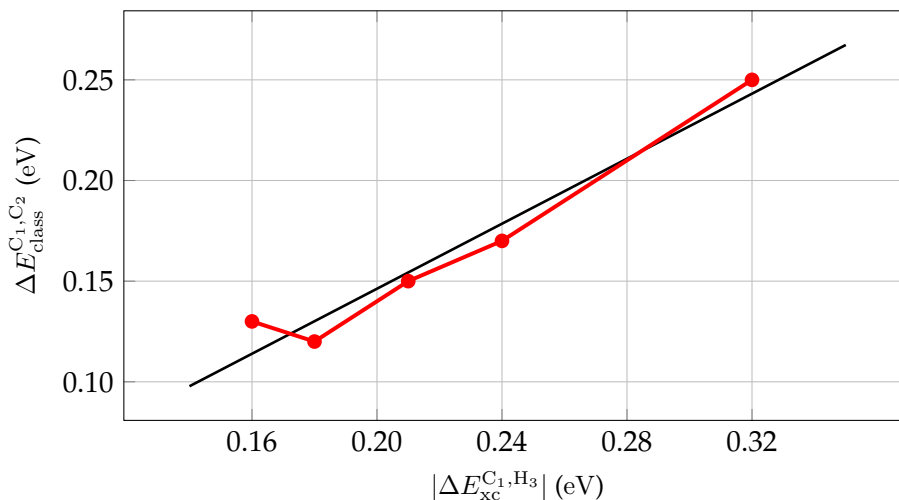


FIGURA 5.4: Correlación entre $\Delta E_{\text{class}}^{C_1, C_2}$ y $|\Delta E_{\text{class}}^{C_1, H_3}|$ para los estados excitados estudiados de la molécula de C_2H_4 ($R^2 = 0.963$).

Al igual que los átomos de hidrógeno en la molécula de agua, los átomos de carbono en C_2H_4 están relacionados por una operación de simetría y por ende tienen un componente de energía clásica repulsivo. En los estados excitados aquí estudiados, el efecto de la fotoexcitación evidencia un aumento de dicha contribución ($\Delta E_{\text{class}}^{C_1, C_2} > 0$). En cambio, el mismo término de la energía de interacción entre los átomos de carbono e hidrógeno se vuelve más estabilizante ($\Delta E_{\text{class}}^{C_1, H_3} < 0$), lo que nos lleva a concluir que aumenta la ionicidad de este enlace. La relación entre $\Delta E_{\text{class}}^{C_1, C_2}$ y $|\Delta E_{\text{class}}^{C_1, H_3}|$ se muestra en la Figura 5.4. Al respecto del carácter iónico de los enlaces, notamos que los átomos de carbono tienen una carga atómica negativa en la mayoría de los estados examinados, con excepción del estado 1^1B_{3g} , en el cual, la polaridad de la molécula cambia y son los átomos de hidrógeno los que ostentan una carga negativa.

5.1.5. Metano

Consideramos ahora a la molécula de metano de la cual debemos apuntar que el grupo puntual al que pertenece \mathcal{T}_d no es abeliano y tiene representaciones irreducibles con dos (E) y tres dimensiones (T_1 y T_2) en las cuales las densidades electrónicas correspondientes no son completamente simétricas. Esto quiere decir que cuando un vector de estado es base para cualquiera de estas representaciones irreducibles, las propiedades calculadas para los cuatro átomos de hidrógeno no son necesariamente iguales, a pesar de su relación a través de operaciones de simetría. Luego, los resultados reportados en la Tabla 5.6 son valores promedios y las sumas más importantes de las interacciones C–H y H··H.

TABLA 5.6: Promedios de los cambios en las cargas atómicas e índices de deslocalización (en unidades atómicas) como resultado de las fotoexcitaciones verticales investigadas en la molécula de metano. También se presentan, los promedios y las sumas más importantes de los componentes de la energía de absorción (en eV) así como la comparación entre la energía de excitación calculada con la suma de los componentes del análisis IQA y aquella obtenida con el método EOM-CCSD.†

Estado	1 ¹ T ₂	1 ¹ A ₂	1 ¹ E	2 ¹ T ₂
$\langle \Delta \text{DI}(\text{C}, \text{H}) \rangle$	-0.038	-0.037	-0.010	-0.007
$\langle \Delta \text{DI}(\text{H}, \text{H}) \rangle$	0.048	0.046	0.036	0.035
Δq^{C}	-0.337	-0.335	-0.416	-0.430
$\langle \Delta q^{\text{H}} \rangle$	0.084	0.083	0.104	0.107
				0.224
				0.241
Partición IQA de la energía de excitación				
$\sum \Delta E_{\text{C},\text{H}}^{\text{class}}$	-2.47	-2.32	-2.18	-2.12
$\sum \Delta E_{\text{C},\text{H}}^{\text{xc}}$	3.32	3.23	2.98	3.01
$\sum \Delta E_{\text{H},\text{H}}^{\text{class}}$	2.72	2.66	2.65	2.63
$\sum \Delta E_{\text{H},\text{H}}^{\text{xc}}$	-0.32	-0.25	-0.15	-0.16
$\Delta E_{\text{net}}^{\text{C}}$	1.18	1.20	1.26	2.19
$\sum \Delta E_{\text{net}}^{\text{H}}$	6.09	6.01	7.24	7.24
ΔE	10.53	10.52	12.77	12.78
ΔE_{MRCC}	10.53	10.53	12.77	12.77
				13.27
				13.27
				-5.46
				3.13
				4.31
				0.33
				3.81
				7.16
				13.29
				13.27

† Las diferencias reportadas son con respecto a los valores calculados para la molécula de metano en estado fundamental en unidades atómicas: $\text{DI}(\text{C}, \text{H}) = 0.798$, $\text{DI}(\text{H}, \text{H}) = 0.054$, $q^{\text{C}} = -0.083$, $q^{\text{H}} = 0.021$, $E_{\text{class}}^{\text{C},\text{H}} = 0.037$, $E_{\text{xc}}^{\text{C},\text{H}} = -0.256$, $E_{\text{class}}^{\text{H},\text{H}} = 0.003$, $E_{\text{xc}}^{\text{H},\text{H}} = -0.007$.

Como en los casos anteriores, la metodología IQA logra recuperar los valores de las energías de excitación obtenidos por el programa de estructura electrónica MRCC. Esta situación se hace evidente al calcular los errores en la energía del estado electrónico así como en la integración de la carga molecular. Los errores correspondientes no superan los 0.02 eV y 0.001 e respectivamente. El cambio más evidente que se puede apreciar en la Tabla 5.6 está en las cargas del átomo de carbono, donde todos los estados excitados estudiados aumentan la densidad de carga del carbono como resultado de la fotoexcitación. Este hecho se ve reflejado en el aumento de la estabilización iónica de los enlaces C–H ($\Delta E_{\text{class}}^{\text{C,H}} < 0$). Por el contrario, la componente covalente de dicho enlace se hace más positiva mientras que el índice de deslocalización disminuye considerablemente. En lo que respecta a la interacción entre átomos de H la componente $\sum \Delta E_{\text{class}}^{\text{H,H}}$ se vuelve más desestabilizante debido al aumento en la carga positiva concentrada en los hidrógenos como producto de la fotoexcitación. Por otro lado, dicha interacción se vuelve más covalente, según lo que se puede apreciar en la fila titulada $\sum \Delta E_{\text{xc}}^{\text{H,H}}$ en la Tabla 5.6. Por último, es importante señalar que la mayor parte de la energía de excitación, en los casos estudiados de la molécula de CH₄, se destina a la deformación de la cuencas atómicas de los átomos de hidrógeno.

5.1.6. Excímero de helio

Con el fin de probar la metodología IQA/EOM-CCSD en un sistema con interacciones de van der Waals, se examinó la formación del excímero de helio, es decir, la generación del dímero de He en estado excitado y se comparó con el débilmente unido He...He en estado fundamental. Como es bien sabido, la curva de energía potencial para He₂ en el estado basal es sumamente plana con un mínimo de 1×10^{-3} eV, mientras que para los estados excitados $2^1\Sigma_g^+$ y $1^1\Delta_u$ los pozos de energía potencial son cercanos a los 1.03 eV y 2.34 eV respectivamente. El cálculo de las energías de excitación verticales del sistema de dos átomos de helio a diferentes distancias internucleares del estado fundamental arrojó las curvas de energía potencial mostradas en la Figura 5.5. Podemos apreciar que las distancias de equilibrio para el dímero de He en estado fundamental, y los primeros estados excitados $2^1\Sigma_g^+$ y $1^1\Delta_u$ son 2.970 Å, 1.072 Å y 1.047 Å respectivamente.

Un análisis de la formación del excímero de He nos lleva a concluir que, dada la simetría entre los átomos de helio, el término E_{class} siempre será positivo[14]. Por ello, una propuesta que explica la formación de este excímero es que la fotoexcitación disminuya la repulsión clásica entre los átomos de He. Esta situación no se verifica en los datos reportados en las Tablas 5.7–5.9, donde los valores de E_{class} no sólo son siempre positivos, sino que aumentan en valor absoluto según los átomos de He se acercan. En cambio, los valores para la componente covalente (E_{xc}) aumentan en estabilidad conforme se reduce la distancia internuclear y, justo en el punto de la geometría de equilibrio, la diferencia entre los valores de los componentes (i) clásico y (ii) de intercambio y correlación alcanza un valor máximo. De lo anterior podemos concluir que es la interacción covalente, es decir el aumento en el número de electrones compartidos entre los átomos, la que conduce a la formación del dímero de helio. La energía de disociación del excímero de helio es comparable con la de algunos EH[45] y enlaces covalentes de fuerza moderada[46].

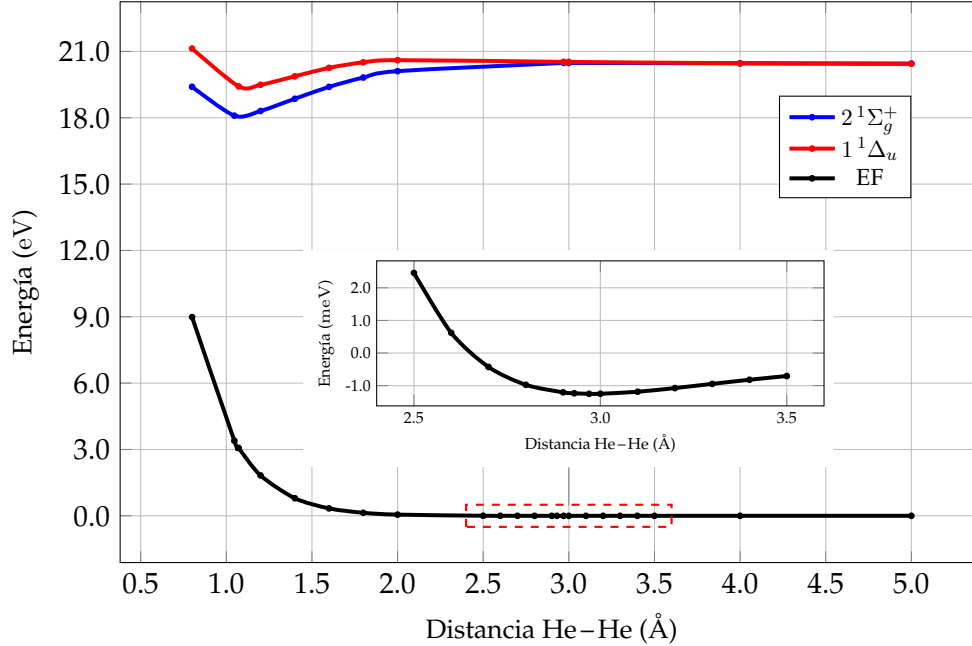


FIGURA 5.5: Curvas de energía potencial para la formación del dímero de He en el estado fundamental (EF) y los dos primeros estados excitados $2^1\Sigma_g^+$ y $1^1\Delta_u$. Los cálculos de estructura electrónica para el estado basal se llevaron a cabo con el método CCSD/d-aug-cc-pVDZ y en el estado excitado con el método EOM-CCSD/d-aug-cc-pVDZ.

TABLA 5.7: Partición IQA de la energía de excitación (eV) del estado $2^1\Sigma_g^+$ de He_2 , en función de la distancia internuclear (Å). De la misma manera, se presentan los índices de deslocalización (unidades atómicas) a las mismas distancias.[†]

Distancia	$\Delta\text{DI}(\text{He}, \text{He})$	$\Delta E_{\text{class}}^{\text{He,He}}$	$\Delta E_{\text{xc}}^{\text{He,He}}$	$2 \Delta E_{\text{net}}$	ΔE	ΔE_{MRCC}
0.800	0.552	27.96	-27.47	11.78	12.27	12.14
1.072	0.733	1.71	-2.42	17.05	16.34	16.35
1.200	0.718	1.57	-2.47	18.54	17.65	17.66
1.400	0.629	1.19	-2.11	19.99	19.06	19.08
1.600	0.465	0.91	-1.61	20.60	19.91	19.92
1.800	0.244	0.72	-1.04	20.68	20.36	20.37
2.000	0.094	0.58	-0.66	20.63	20.54	20.55
2.970	0.149	0.20	-0.53	20.85	20.52	20.53
3.000	0.151	0.19	-0.52	20.85	20.52	20.53
4.000	0.173	0.05	-0.41	20.81	20.45	20.47
5.000	0.127	0.01	-0.25	20.67	20.43	20.44

[†] Los valores (en unidades atómicas) correspondientes al estado fundamental se pueden encontrar en la Tabla 5.9.

TABLA 5.8: Partición IQA de la energía de excitación (en eV) del estado $1^1\Delta_u$ de He_2 en función de la distancia internuclear (en Å). También se muestran los índices de deslocalización (en unidades atómicas) para las mismas distancias.[†]

Distancias	$\Delta\text{DI}(\text{He}, \text{He})$	$\Delta E_{\text{class}}^{\text{He,He}}$	$\Delta E_{\text{xc}}^{\text{He,He}}$	$2\Delta E_{\text{net}}$	ΔE	ΔE_{MRCC}
0.800	0.688	8.40	-9.18	11.19	10.41	10.42
1.047	0.751	1.68	-3.09	16.10	14.69	14.70
1.200	0.752	1.33	-2.87	18.01	16.47	16.48
1.400	0.719	1.01	-2.55	19.59	18.05	18.06
1.600	0.650	0.79	-2.20	20.46	19.05	19.06
1.800	0.550	0.63	-1.82	20.86	19.67	19.68
2.000	0.436	0.51	-1.45	20.99	20.05	20.06
2.970	0.188	0.19	-0.61	20.89	20.47	20.48
3.000	0.187	0.18	-0.60	20.89	20.47	20.48
4.000	0.174	0.05	-0.41	20.81	20.45	20.46
5.000	0.127	0.01	-0.24	20.67	20.43	20.44

[†] Los valores correspondientes (en au) para el He_2 en estado fundamental están reportados en la Tabla 5.9

TABLA 5.9: Partición IQA de la energía electrónica del dímero de He (en eV) en su estado fundamental así como los índices de deslocalización (en unidades atómicas) en función de la distancia internuclear (en Å).

Distancias	$\text{DI}(\text{He}, \text{He})$	$E_{\text{class}}^{\text{He,He}}$	$E_{\text{xc}}^{\text{He,He}}$	E_{net}	E	E_{MRCC}
0.800	0.409	0.07	-0.14	-2.69	-5.45	-5.45
1.047	0.245	0.02	-0.08	-2.80	-5.65	-5.65
1.072	0.234	0.01	-0.07	-2.80	-5.67	-5.67
1.200	0.185	0.01	-0.05	-2.83	-5.71	-5.71
1.400	0.130	0.00	-0.03	-2.86	-5.75	-5.75
1.600	0.092	0.00	-0.02	-2.87	-5.77	-5.77
1.800	0.063	0.00	-0.01	-2.88	-5.77	-5.77
2.000	0.043	0.00	-0.01	-2.88	-5.78	-5.78
2.970	0.004	0.00	0.00	-2.89	-5.78	-5.78
3.000	0.004	0.00	0.00	-2.89	-5.78	-5.78
4.000	0.000	0.00	0.00	-2.89	-5.78	-5.78
5.000	0.000	0.00	0.00	-2.89	-5.78	-5.78

5.2. Dímero de agua excitado

La energía de excitación de los estados más bajos de valencia del dímero de agua (H_2O)₂ presentan corrimientos al rojo y al azul con referencia a la energía de absorción del monómero. Con el afán de proveer un racionalización mediante un análisis que no se base en orbitales (los cuales no son observables mecánico-cuánticos) de tales efectos hipso-crómicos y batocrómicos, proponemos la aplicación de la metodología de IQA/EOM-CCSD a (H_2O)₂. Este análisis nos permitió mostrar que la excitación de los dos estados de valencia más bajos de (H_2O)₂ ocurre principalmente en uno de los monómeros. Además, nuestros resultados indican que los efectos de solvatochromismo aquí estudiados

están íntimamente relacionados con el debilitamiento y fortalecimiento de las componentes iónica y covalente de la energía de interacción del enlace de hidrógeno.

5.2.1. Molécula de agua en sus estados electrónicos S_0 y S_1

La Tabla 5.10 reporta la comparación entre los parámetros de QTAIM y los componentes de la partición IQA para la molécula de agua en su estado fundamental y en su primer estado excitado singulete. Las cargas atómicas disminuyen como consecuencia de la fotoexcitación, por lo que el componente de la energía clásica también se reduce en magnitud. El valor de $DI(O,H)$ se reduce como consecuencia de la excitación $S_0 \rightarrow S_1$ aunque $E_{xc}^{O,H}$ se reduzca en magnitud como consecuencia del mismo proceso.

TABLA 5.10: Índices de deslocalización, cargas QTAIM y componentes de la partición IQA (en unidades atómicas) para el estado fundamental (S_0) y el primer estado excitado (S_1) de la molécula de agua.

	S_0	S_1
$DI(O,H)$	0.601	0.634
$DI(H,H)$	0.021	0.146
q^O	-1.166	-0.884
q^H	0.583	0.441
Partición IQA de la energía electrónica		
E_{net}^O	-74.796	-74.752
E_{net}^H	-0.296	-0.283
E_{int}^{O-H}	-0.512	-0.401
E_{class}^{O-H}	-0.319	-0.237
E_{xc}^{O-H}	-0.193	-0.164
$E_{int}^{H\cdots H}$	0.136	0.117
$E_{class}^{H\cdots H}$	0.139	0.128
$E_{xc}^{H\cdots H}$	-0.003	-0.011

En un intento por entender el efecto de la fotoexcitación en el monómero de agua se calcularon las superficies interatómicas para los estados S_0 y S_1 de este sistema. En la Figura 5.6 podemos apreciar que la carga que se concentra en el átomo de oxígeno lejos de los átomos de H en el estado basal, se desplaza a un punto medio entre los hidrógenos provocando que las superficies interatómicas de los átomos de hidrógeno se replieguen en el estado excitado. Asimismo, se observa una inversión del momento dipolar de la molécula de agua como consecuencia de la excitación $S_0 \rightarrow S_1$. Este fenómeno tiene consecuencias importantes en la interacción entre los monómeros en estado excitado como se discutirá más adelante.

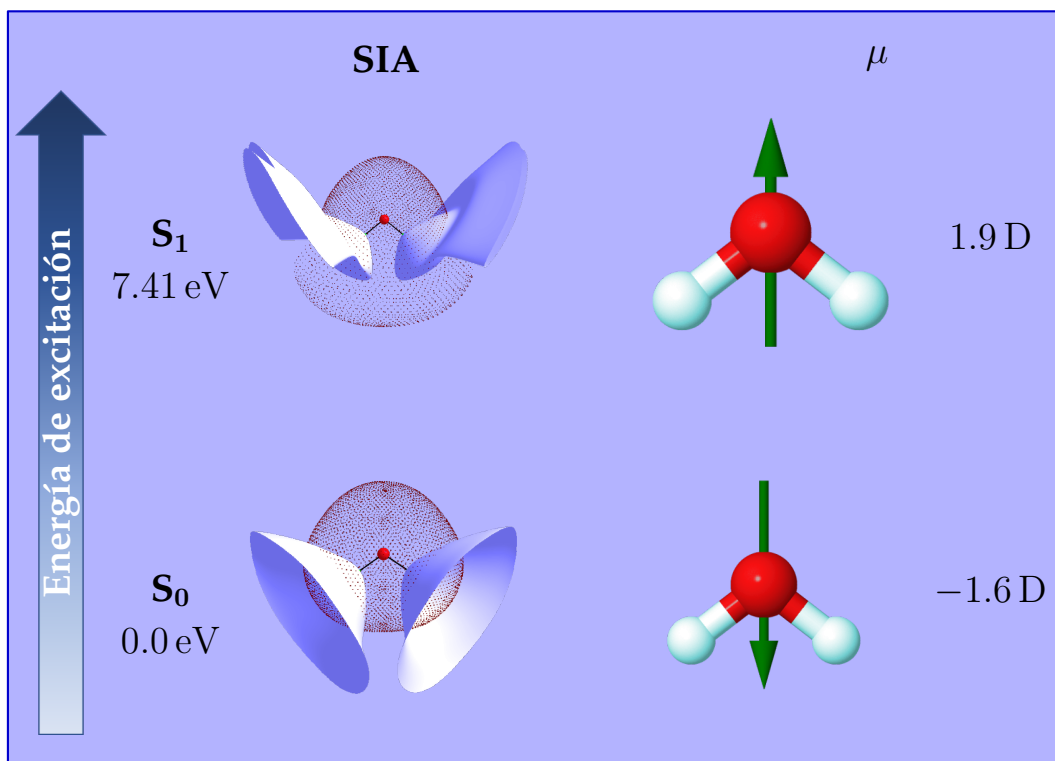


FIGURA 5.6: (Izquierda) Energía de excitación (eV), (Centro) superficies interatómicas y (Derecha) momentos dipolares (D) de una molécula de agua en estado fundamental (S_0) y el primer estado excitado (S_1).

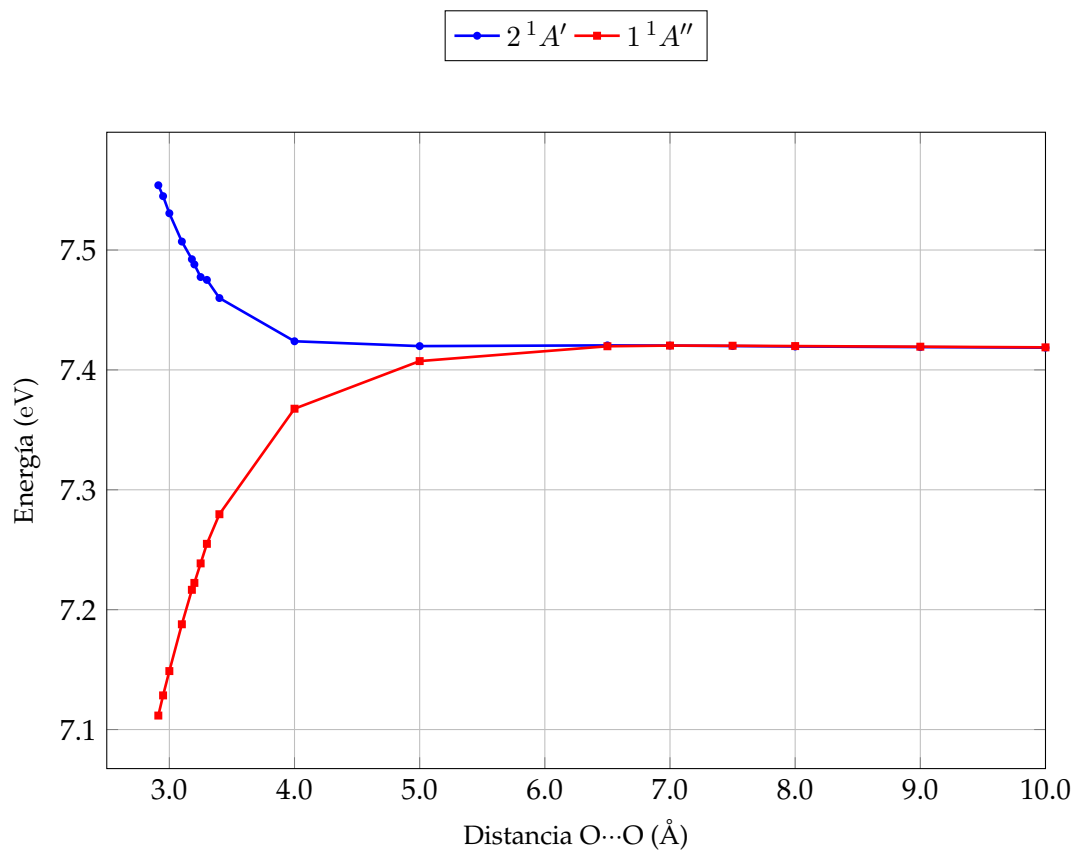


FIGURA 5.7: Energía de excitación de los primeros dos estados excitados de valencia ($2^1A'$ y $1^1A''$) de $(\text{H}_2\text{O})_2$ en configuración C_s en función de la distancia entre átomos de oxígeno.

5.2.2. Curvas de energía potencial de los estados $2^1A'$ y $1^1A''$ de $(\text{H}_2\text{O})_2$

Ahora expondremos los resultados que proporcionan una explicación al fenómeno del corrimiento al rojo y al azul de los estados excitados del dímero de agua en sus estados $2^1A'$ y $1^1A''$ respectivamente. Primero describiremos el fenómeno. La Figura 5.7 muestra las energías de excitación de dichos estados en función de la distancia entre átomos de oxígeno O...O. De acuerdo con la consistencia en tamaño del método EOM-CCSD, la energía de ambas representaciones convergen a la energía de excitación del monómero en el límite de disociación. En las curvas de energía potencial de la Figura 5.7 se muestra la energía de excitación calculada como

$$\Delta E = E_{\text{dímero excitado}} - 2(E_{\text{monómero basal}}) \quad (5.5)$$

Por lo tanto, tales curvas de energía potencial consideran la energía de interacción entre monómeros. La interacción entre moléculas de agua resulta en un aumento de la energía de excitación para el estado $2^1A'$ con respecto al valor correspondiente a una molécula de agua asilada. Por otro lado, para el estado $1^1A''$ dicha energía de excitación disminuye.

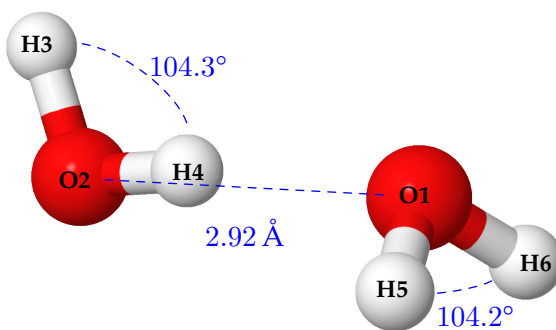


FIGURA 5.8: Dímero de agua en su geometría de equilibrio. En la Figura también se muestra el etiquetado de los átomos usado durante toda la discusión de la sección 5.2.

5.2.3. Análisis de topología química cuántica

Del análisis de las cargas atómicas QTAIM de $(\text{H}_2\text{O})_2$ reportadas en la Tabla 5.11 (las etiquetas de los átomos se muestran en la Figura 5.8), podemos ver que, para los estados $2^1A'$ y $1^1A''$, uno de los monómeros adquiere cargas atómicas muy similares a aquellas observadas para la molécula de agua aislada en el estado S_1 . En contraste, la otra molécula dentro del cúmulo permanece prácticamente con las mismas cargas atómicas con las que se encuentran en el estado basal. Dicho lo anterior, podemos asegurar que mediante los resultados obtenidos por QTAIM es posible localizar la fotoexcitación en uno sólo de los dos monómeros que forman el cúmulo $(\text{H}_2\text{O})_2$.

TABLA 5.11: Cargas atómicas (e) en el dímero de agua en su estado basal y sus dos primeros estados excitados. En la última columna se reportan los índices de deslocalización entre las dos moléculas de agua. El etiquetado de los átomos se muestra en la Figura 5.8

Estado	Cargas atómicas					DI
	$q^{\text{O}2}$	$q^{\text{H}3}$	$q^{\text{H}4}$	$q^{\text{O}1}$	$q^{\text{H}5}$	
$1^1A'$	-1.215	0.627	0.570	-1.170	0.594	0.137
$2^1A'$	-1.166	0.560	0.585	-0.861	0.441	0.194
$1^1A''$	-0.903	0.704	0.290	-1.266	0.588	0.344

El análisis de las cargas QTAIM revela que, tanto en el estado basal como en el estado $2^1A'$, la carga total de la molécula donadora de hidrógeno disminuye, mientras que la de la molécula aceptora de H aumenta. Esta transferencia de carga es la que se observa normalmente en un sistema unido por enlace de hidrógeno. En tales casos, el fragmento que juega el papel de receptor del átomo de hidrógeno dona densidad electrónica hacia la especie que funge como donadora de ese átomo. Este mismo análisis en el estado $1^1A''$, nos presenta un panorama diferente. Ahora, el fragmento donador de hidrógeno es el que disminuye en densidad electrónica y el fragmento receptor de H él que adquiere una carga negativa. Estas observaciones se resumen en la Figura 5.9.

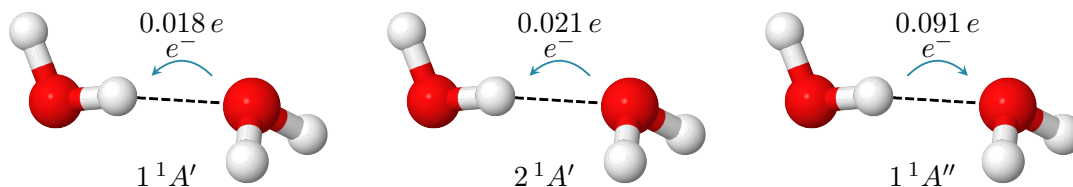


FIGURA 5.9: Transferencia de densidad electrónica entre monómeros en el estado fundamental y los dos primeros estados excitados singlete del dímero de agua. Los valores se reportan en e .

El análisis de las componentes de la energía de interacción entre monómeros para los estados $2^1A'$ y $1^1A''$ de $(\text{H}_2\text{O})_2$ en la geometría de equilibrio del estado fundamental (Figura 5.8), se muestran en la Figura 5.10. La principal diferencia se encuentra en la componente clásica, representada con barras de color verde en dicha Figura. Dicha contribución tiene un valor positivo para el estado $2^1A'$, en contraste con el valor negativo, y mayor en valor absoluto al encontrado en el estado fundamental, que presenta el estado $1^1A''$. La componente de intercambio y correlación es más estabilizante para los estados excitados $1^1A''$ y $2^1A'$ que para el estado basal. Por último, la energía de interacción (E_{int}) entre monómeros (calculada como la suma del componente clásico y el de intercambio y correlación) muestra una disminución en magnitud en el estado $2^1A'$ con respecto al estado basal. Por otro lado, en el estado $1^1A''$, donde se observa el fenómeno del corrimiento al rojo, E_{int} muestra un aumento significativo en valor absoluto. La evolución de estas componentes en las curvas de energía potencial de los estados $1^1A'$, $2^1A'$ y $1^1A''$ del dímero de agua se muestra en la parte superior de la Figura 5.11. Notamos que, a pesar de que el acercamiento de los monómeros en el estado $2^1A'$ resulta en un aumento en el carácter estabilizante de la componente de intercambio y correlación con respecto al basal, es la componente clásica la que dirige el aumento total en la energía de interacción en comparación con el estado fundamental. De igual forma, la componente de intercambio y correlación en el estado $1^1A''$ es siempre más estabilizante que en el estado basal. En cambio, la componente clásica para el mismo estado electrónico es menos estabilizante que en el estado basal a largo alcance, pero esta situación se invierte conforme la distancia $\text{O}\cdots\text{O}$ disminuye.

De los resultados hasta ahora mostrados podemos ver que la transferencia de carga y las interacciones que de ella resultan son un factor importante en la explicación del fenómeno del corrimiento al rojo y al azul de las energías de excitación en el dímero de agua. La Figura 5.6 muestra como la fotoexcitación induce una redistribución de la densidad electrónica en la molécula de agua aislada, concentrando dicha carga en la zona ubicada entre los átomos de hidrógeno. Esta redistribución de carga resulta en el debilitamiento del EH cuando la excitación se centra en el monómero aceptor del hidrógeno, es decir, en el estado $2^1A'$. En este caso, hay menos densidad electrónica disponible para la formación del EH. Por el contrario la redistribución de carga debida a la fotoexcitación para el estado $1^1A''$ se encuentra sobre el monómero que funge como donador del hidrógeno. Así, la transferencia de carga normal de un enlace de hidrógeno se ve alterada hasta el grado en que se invierte (Figura 5.9). Esta nueva distribución de la densidad electrónica juega un papel importante dentro del fenómeno de solvatomismo.

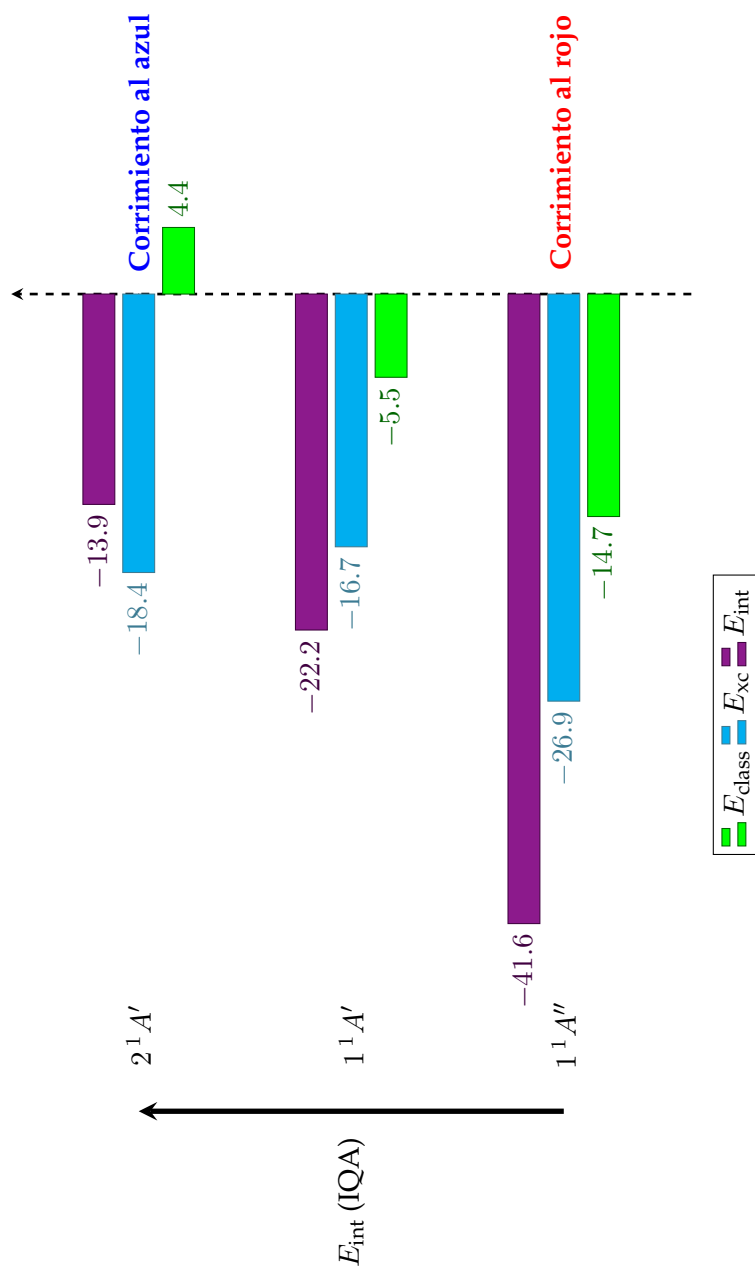


FIGURA 5.10: Componentes energéticas de la partición de IQA (en kcal mol⁻¹) en el estado fundamental y los dos primeros estados excitados singuletes del dímero de agua en la geometría de equilibrio del estado basal.

Ahora consideramos la interacción entre los momentos dipolares de cada uno de los fragmentos, donador y aceptor de hidrógeno en el sistema. Tales dipolos se calculan dentro del cúmulo molecular haciendo uso de la ecuación:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{frag}} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i + \sum_i q_i \mathbf{r}_i. \quad (5.6)$$

El vector $\boldsymbol{\mu}_{\text{frag}}$ es el momento dipolar de un monómero dentro del cúmulo molecular, $\sum_i \boldsymbol{\mu}_i$ es la suma de los momentos dipolares atómicos dentro del fragmento y $\sum_i q_i \mathbf{r}_i$ denota la suma de la multiplicación de la carga atómica por el vector de posición de los núcleos dentro de la molécula de interés. Todos los vectores y escalares del lado derecho de la ecuación (5.6) se obtienen del código PROMOLDEN. Para encontrar la energía de interacción entre dipolos en el cúmulo molecular, se usó la expresión [39],

$$U_{\boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{\mu}_2} = \frac{R^2 \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3 (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{R}) (\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{R})}{4\pi\epsilon_0 R^5} \quad (5.7)$$

La interacción entre dichos momentos dipolares se muestra en la parte inferior de la Figura 5.11. Es notable que la energía de interacción entre los dipolos se ajusta con la línea que describe a la energía de interacción clásica para cada uno de los estados excitados del dímero de agua considerados ($2^1A'$ y $1^1A''$) que se grafican en la parte superior de la Figura 5.11. A partir del análisis de las cargas QTAIM en la geometría de equilibrio se concluyó que la excitación en la molécula donadora de hidrógeno modificaba radicalmente la forma de interactuar de los monómeros dentro del dímero. Además, el cambio del carácter repulsivo a atractivo de la interacción de los dipolos moleculares en el estado $1^1A''$ conforme disminuye $R_{O\dots O}$ indica un cambio relevante en la orientación relativa de tales dipolos. Para ilustrar este hecho, la curva de energía potencial se dividió en tres puntos, rango largo, medio y corto marcados en la gráfica inferior de la Figura 5.11. En cada uno de estos puntos se obtuvieron los momentos dipolares de cada una de las moléculas de agua que forman $(\text{H}_2\text{O})_2$ en los tres estados electrónicos investigados. La Figura 5.12 muestra una representación gráfica de dichos momentos dipolares para el estado fundamental y los estados excitados $(\text{H}_2\text{O})_2$ aquí estudiados en los tres rangos mencionados.

La disposición de los momentos dipolares en los tres puntos analizados para el estado fundamental de $(\text{H}_2\text{O})_2$ resulta siempre en una interacción atractiva del tipo cabeza-cola. En contraste, las configuraciones de los momentos dipolares en el estado excitado $2^1A'$ traen consigo una interacción desestabilizante del tipo cabeza-cabeza. La situación para el estado $1^1A''$ es más compleja. La inversión del momento dipolar en la molécula donadora del átomo de hidrógeno tras la fotoexcitación tiene como consecuencia una configuración repulsiva entre los momentos dipolares de los fragmentos a largo alcance. Cuando la distancia entre las moléculas es tal que la transferencia de carga es factible, ésta modifica a tal grado el momento dipolar de la molécula donadora de hidrógeno que cambia su dirección substancialmente (Figura 5.12). Dicha rotación del momento dipolar resulta en una configuración atractiva entre los fragmentos que abate la energía de excitación.

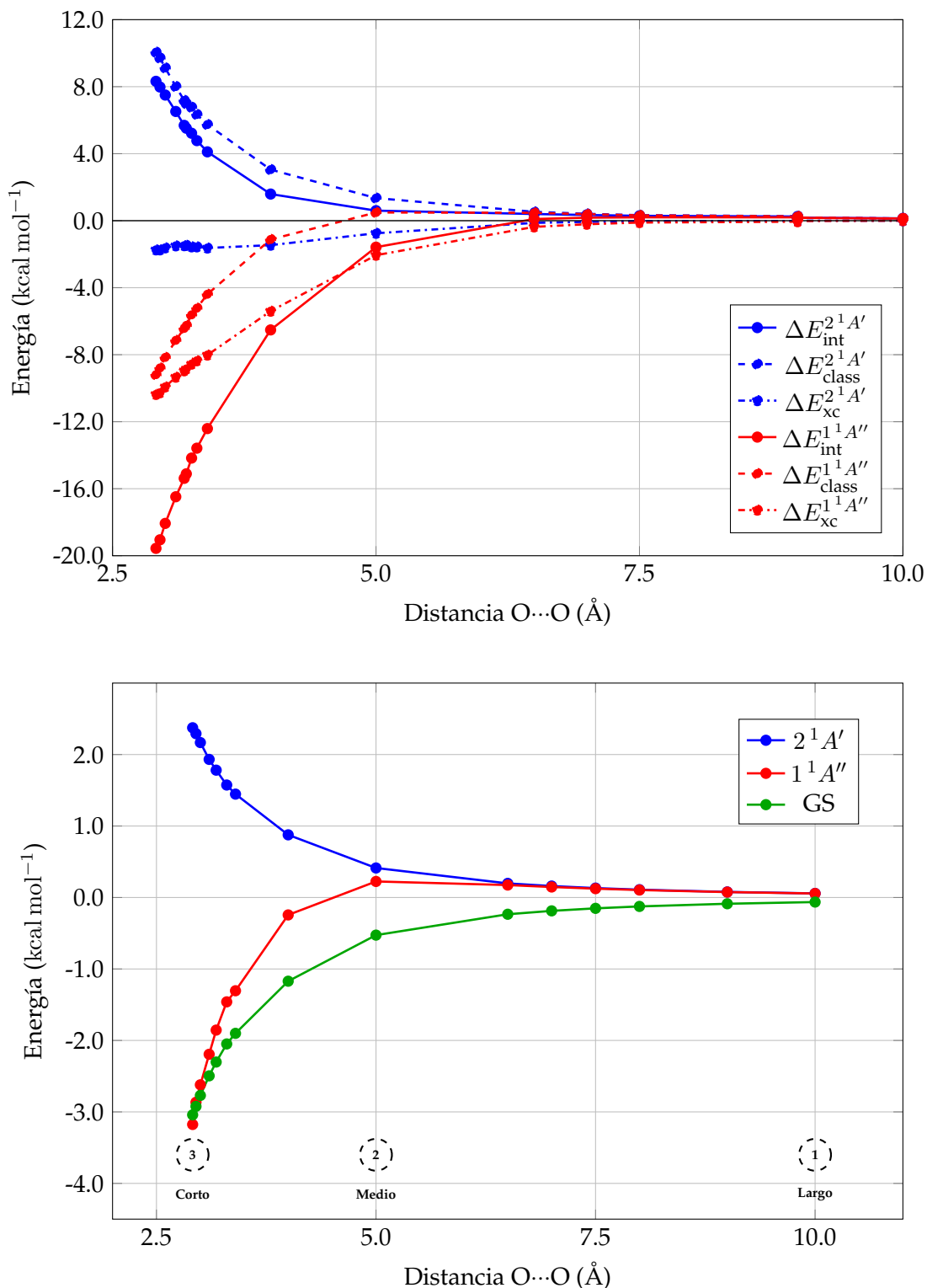


FIGURA 5.11: Arriba. Comparación entre la energía de interacción entre monómeros y sus componentes ($E_{\text{class}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ y $E_{\text{xc}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$) de los estados excitados singuletes $2^1A'$ y $1^1A''$ de $(\text{H}_2\text{O})_2$ con respecto a los valores correspondientes al estado basal. Abajo. Energía de interacción entre los momentos dipolares de cada monómero, ambos como función de la distancia entre átomos de oxígeno para los estados $1^1A'$, $1^1A''$ y $2^1A''$ de $(\text{H}_2\text{O})_2$. La interacción se calcula como se indica en la ecuación (5.7).

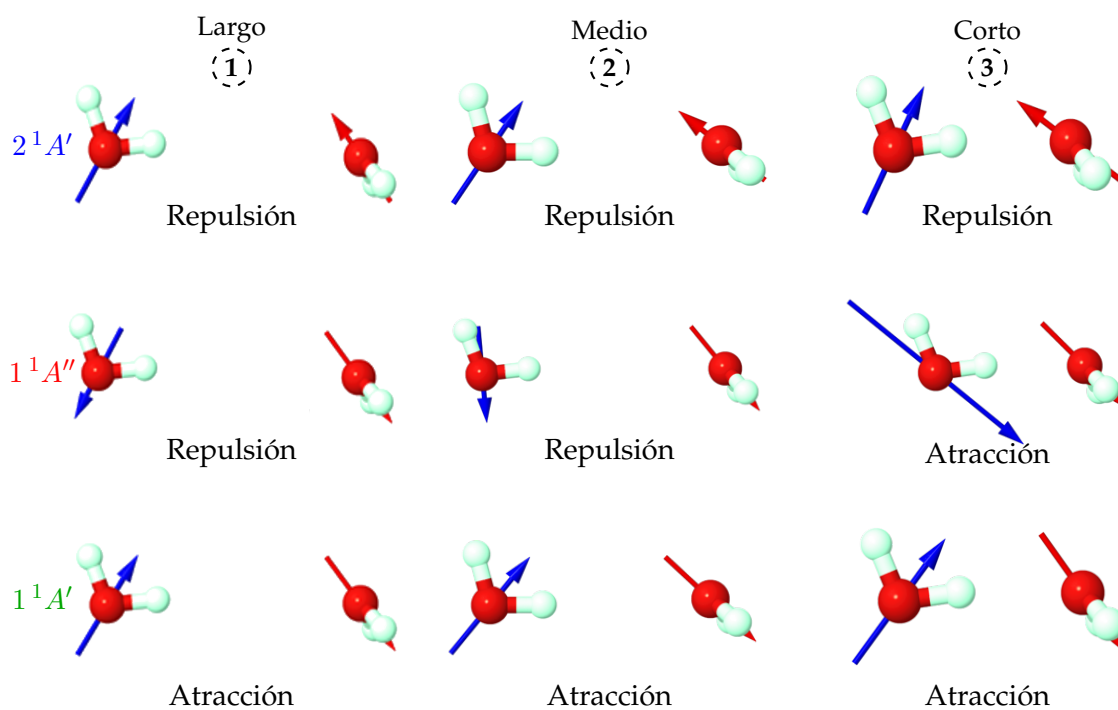


FIGURA 5.12: Representación de los momentos dipolares del estado fundamental y de los dos primeros estados excitados singulete del dímero de agua, en un rango largo, medio y corto (parte inferior de la Figura 5.11). Los momentos dipolares fueron calculados con la expresión (5.6).

A modo de resumen, la excitación localizada en el dímero de agua en una de sus moléculas trae como consecuencia la redistribución de la carga del monómero excitado. Si esta nueva configuración afecta la transferencia de carga, como ocurre en el estado $1^1A''$, o no, como es el caso en el estado $2^1A'$, se origina un cambio en la energía de interacción (y por ende de excitación) que podemos explicar en su mayor parte mediante una interacción dipolar. Una de las grandes ventajas que tiene esta metodología es que, hasta el momento es el único procedimiento para calcular los momentos dipolares de fragmentos dentro de un cúmulo molecular.

5.3. Enlace de hidrógeno en dímeros de hidruros de O, S y Se

El enlace de hidrógeno es una de las interacciones no covalentes más estudiadas en la actualidad. Recientemente, Arunan y colaboradores[47] reportaron la presencia de un enlace de hidrógeno en el dímero de H_2S . Esta interpretación contradice la visión propuesta por libros de texto que afirman que la interacción en $(H_2S)_2$ tiene su origen en fuerzas de interacción de van der Waals[48]. En esta investigación proponemos el estudio de las interacciones que dan origen a los dímeros de H_2O , H_2S y H_2Se con funciones de onda correlacionadas interpretadas mediante herramientas de la topología química cuántica. Como ya discutimos con anterioridad, el esquema de partición energética de IQA nos proporciona información valiosa acerca de la naturaleza de la interacción entre monómeros dentro de un cúmulo molecular.

Para iniciar la discusión acerca de la presencia o ausencia de un enlace de hidrógeno en los dímeros de hidruros de calcógenos aquí estudiados, empezaremos con la presentación de la definición de enlace de hidrógeno más aceptada por la IUPAC:[49]

El enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre un átomo hidrógeno de una molécula o un fragmento molecular $X-H$ en el cual X es más electronegativo que H y un átomo o grupo de átomos en la misma o diferente molécula, en la cual hay evidencia de la formación de un enlace.

Esta definición abarca una gran cantidad de interacciones, desde aquellas reportadas entre un átomo de hidrógeno y un sistema conjugado π [50], las interacciones de una base fuerte de Lewis con hidrógenos acetilénicos [51] o contactos $CH\cdots O=C$ [52].

5.3.1. Orientación de las moléculas en los dímeros

Uno de los principales argumentos expuestos por Arunan y colaboradores para interpretar la interacción en $(H_2S)_2$ como un enlace de hidrógeno es la similitud entre las geometrías de los dímeros $(H_2O)_2$ y su análogo con azufre, $(H_2S)_2$. Sin embargo, un análisis minucioso de los parámetros geométricos pone en evidencia algunas diferencias. En la Figura 5.13, se muestran las geometrías en el estado de equilibrio de los dímeros de H_2O , H_2S y H_2Se , donde podemos ver al menos dos desemejanzas importantes. Primero, la distancia entre H3 (la numeración de los átomos se presenta en la Figura 5.13) y S1 es 0.77 Å más grande que la distancia $H3\cdots O1$ a pesar de que el radio de van der Waals del átomo de azufre es solamente 0.28 Å más grande que el de oxígeno. Segundo, mientras que en $(H_2O)_2$ el ángulo diedro formado entre los planos de

las moléculas es de 125° , mismo ángulo en $(\text{H}_2\text{S})_2$ es del alrededor de 135° . Por otro lado, las estructuras de $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ son muy similares como se muestra en la Figura 5.13 y este cúmulo molecular no es reconocido como un sistema unido por un enlace de hidrógeno.

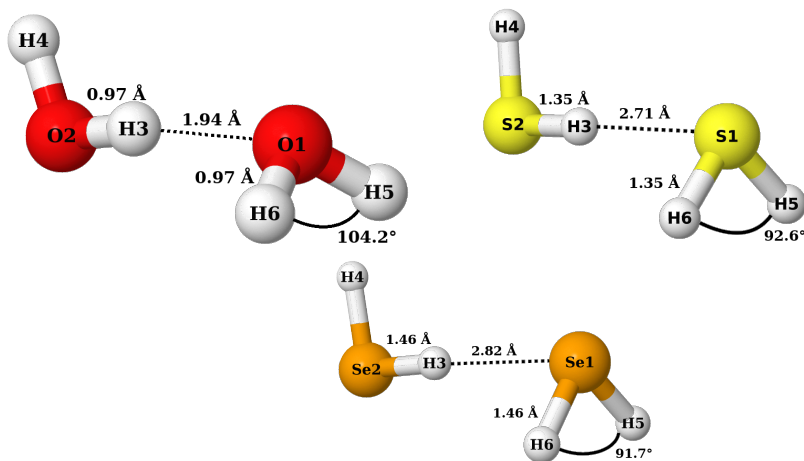


FIGURA 5.13: Estructura y algunos parámetros geométricos para los dímeros $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$.

Con la intención de verificar si el par libre de la molécula aceptora se orienta hacia el hidrógeno en cada uno de los sistemas moleculares estudiados, se propuso la construcción de las curvas de energía potencial en función de la orientación relativa de ambos monómeros. Más específicamente, estas curvas se construyeron dejando inmóvil la molécula donadora del átomo de H y girando la especie aceptora de H. Este proceder permitió identificar mínimos energéticos. Dichos mínimos deben estar relacionados con las interacciones de los pares libres y el hidrógeno responsable de la formación del supuesto EH. Para ello, se consideró el ángulo formado entre (i) la línea que une a los dos núcleos de calcógenos y (ii) la línea que conecta al calcógeno aceptora de hidrógeno con el punto medio entre los hidrógenos de la molécula aceptora, como se muestra en la Figura 5.14. En la Figura 5.15 se pueden apreciar las diferencias en la forma de interactuar entre las moléculas de agua y las de ácido sulfhídrico y selenhídrico. Mientras la curva de energía potencial de $(\text{H}_2\text{O})_2$ presenta un sólo mínimo, alrededor de $\theta = 240^\circ$, sus análogos formados con azufre y con selenio muestran dos mínimos, centrados en $\theta = 90^\circ$ y $\theta = 270^\circ$. Además la curva de energía potencial de $(\text{H}_2\text{O})_2$ presenta un pequeño hombro en $\theta = 140^\circ$. Una de las principales propiedades del enlace de hidrógeno es su carácter anisotrópico, situación que no se observa en los sistemas $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$: los mínimos en $\theta = 90^\circ$ y $\theta = 270^\circ$ son muy similares en energía.

Las curvas de energía potencial de los sistemas $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ muestran un máximo que debería coincidir con el punto en el que ninguno de los pares libres de la molécula aceptora de H apunta hacia el H puente. Con la intención de probar esta idea se obtuvieron las isosuperficies ELF para cada uno de los sistemas en puntos estratégicos que muestran la orientación de las moléculasceptoras y de sus pares libres con respecto al hidrógeno interactuante de la molécula donadora (Figura 5.16). En las estructuras de equilibrio, se ve como el par electrónico libre del oxígeno apunta directamente hacia

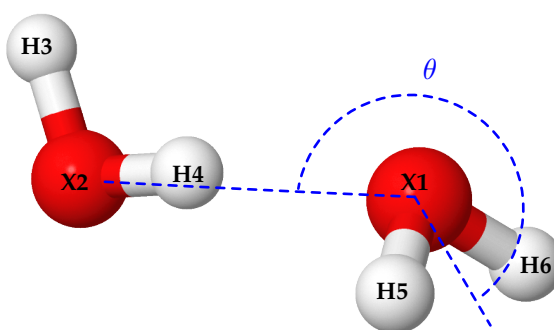


FIGURA 5.14: Ángulo θ definido para la rotación de la molécula aceptora del átomo de hidrógeno con respecto a la posición de la molécula donadora del mismo átomo.

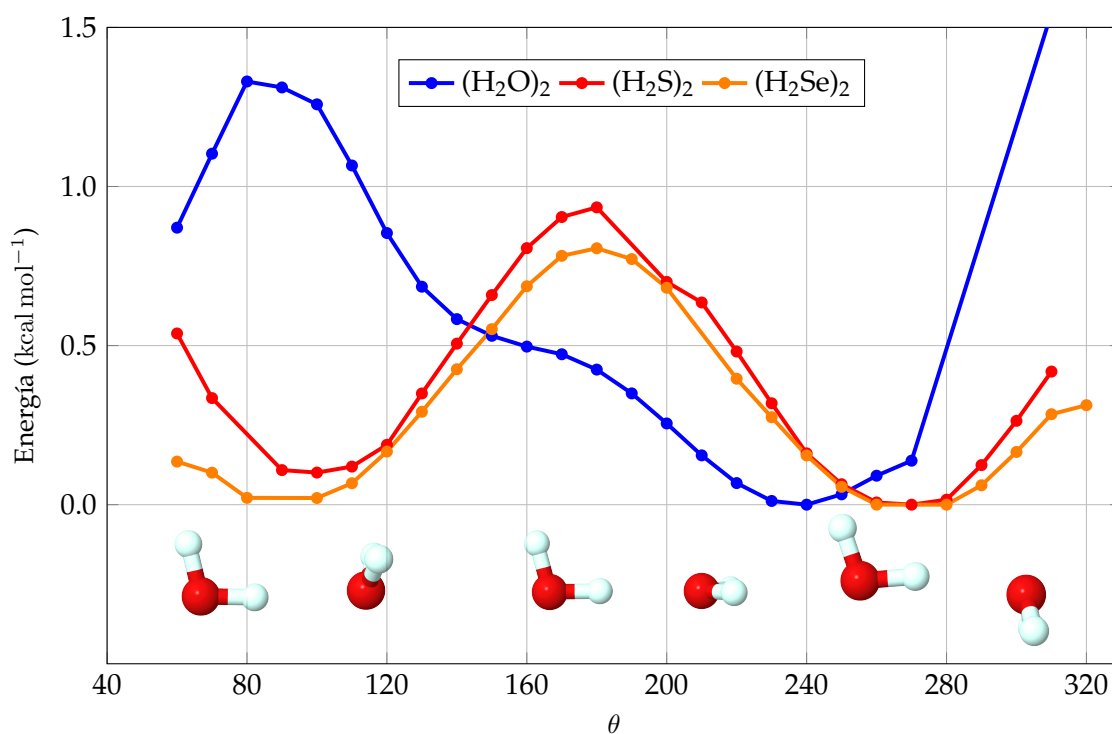


FIGURA 5.15: Curvas de energía potencial para los dímeros de H_2O , H_2S y H_2Se como función del ángulo θ definido en la Figura 5.14. Los valores son reportados en kcal mol^{-1} .

el hidrógeno que forma el EH (Figura 5.16 (c)), mientras que para los casos de $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ el análisis muestra que el par libre no apunta directamente al átomo de hidrógeno que está orientado hacia la zona intermolecular (Figuras 5.16 (f) e (i)). Las Figuras 5.16 (b), (e) y (h) muestran las isosuperficies de la ELF de $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$, respectivamente cuando $\theta = 180^\circ$, que corresponde a los máximos en las curvas de energía potencial de $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. En estos casos podemos ver como el átomo de hidrógeno intermolecular apunta directamente a un espacio entre los pares libres en los átomos

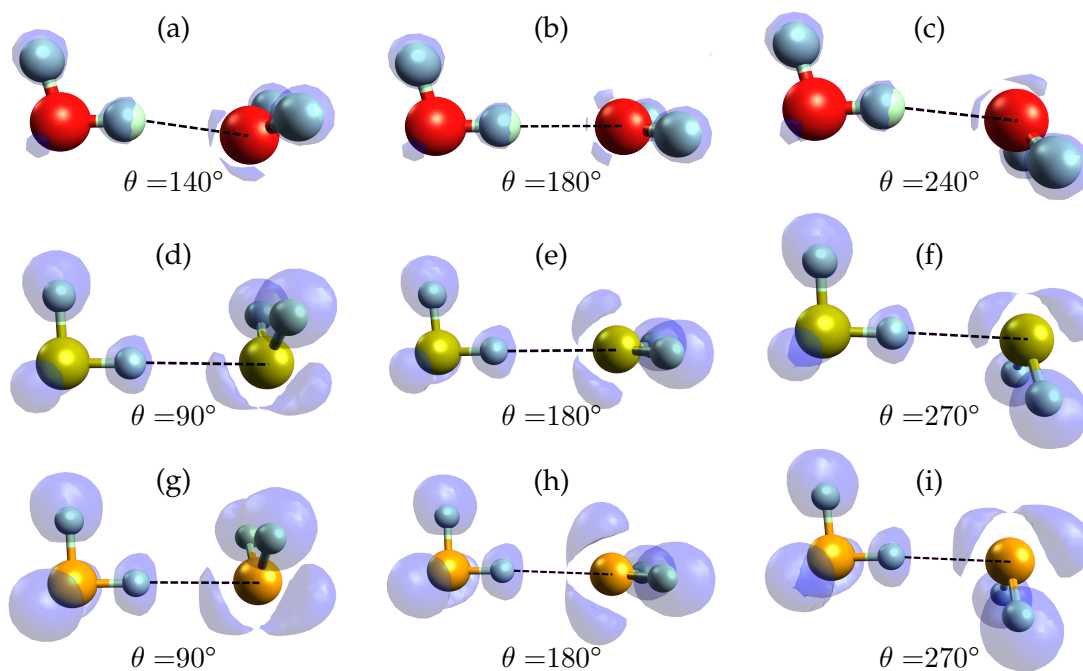


FIGURA 5.16: Análisis de bifurcación de la función de localización electrónica [53, 54] para los sistemas de $(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\eta = 0.9035$), $(\text{H}_2\text{S})_2$ ($\eta = 0.9245$) y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ ($\eta = 0.8690$). La línea punteada conecta al hidrógeno y el átomo de calcógeno de la molécula aceptora.

de azufre y selenio, lo que explica el máximo energético. Por el contrario, en $(\text{H}_2\text{O})_2$, donde se puede observar un remanente de los pares libres que apunta directamente al hidrógeno puente. De las Figuras 5.16 (a), (d) y (g) podemos observar dos cosas. Primero, en el caso de $(\text{H}_2\text{O})_2$, la Figura 5.16 (a) corresponde a $\theta = 140^\circ$, donde se observa un hombro en la curva de energía potencial y que coincide con la interacción del hidrógeno puente con el par electrónico del átomo de oxígeno que no está enlazado al H puente en el mínimo energético. Segundo, las Figuras 5.16 (d) y (g) muestran las estructuras de los mínimos locales ($\theta = 90^\circ$) en las curvas de energía potencial de $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. A partir de estas estructuras podemos concluir que la forma de interacción del calcógeno receptor del átomo de hidrógeno es muy similar a aquella presentada en las geometrías de equilibrio de dichos dímero (Figuras 5.16 (f) e (i)). Estos resultados respaldan la idea de la naturaleza menos anisotrópica de la interacción entre los monómeros de los dímeros $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ en comparación con $(\text{H}_2\text{O})_2$.

5.3.2. Energías de interacción

Uno de los parámetros más importantes para la clasificación de las interacciones intermoleculares i dentro de la partición IQA es su energía de deformación asociada así como sus distintas contribuciones a la energía de interacción. Con la intención de dar argumentos energéticos a la existencia o ausencia de un enlace de hidrógeno en los dímeros de H₂O, H₂S y H₂Se se utilizaron los métodos de análisis de la función de onda de QTAIM e IQA. La Tabla 5.12 reporta los resultados de QTAIM para los parámetros que portan mayor información acerca de la interacción entre monómeros en los dímeros de hidruros de calcógenos examinados.

TABLA 5.12: Parámetros QTAIM que caracterizan la interacción intermolecular en (H₂O)₂, (H₂S)₂ y (H₂Se)₂. El punto \mathbf{r}_{ibcp} corresponde con el punto crítico de enlace intermolecular. Los valores están reportados en unidades atómicas con excepción de E_{HB}^{\dagger} que se reporta en kcal mol⁻¹.

Descriptor	(H ₂ O) ₂	(H ₂ S) ₂	(H ₂ Se) ₂
$\rho(\mathbf{r}_{\text{ibcp}})$	0.026	0.011	0.011
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{ibcp}})$	0.086	0.028	0.025
$V(\mathbf{r}_{\text{ibcp}})$	-0.019	-0.006	-0.006
E_{HB}^{\dagger}	-5.96	-1.88	-1.88
DI(H ₂ X...H ₂ X)	0.139	0.119	0.135
Δq_{Total}	0.017	0.019	0.023

[†] Calculado como propone Espinosa y colaboradores.[55]

La Tabla 5.12 muestra un análisis de los parámetros en el punto crítico de enlace intermolecular (ibcp). Por ejemplo, los valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{ibcp}})$ son positivos y pequeños en magnitud, valores característicos de una interacción de capa cerrada. En lo que respecta a los valores de $\rho(\mathbf{r}_{\text{ibcp}})$ y la energía potencial $V(\mathbf{r}_{\text{ibcp}})$ para (H₂O)₂, son más del doble que aquellos obtenidos para sus análogos de ácido sulfhídrico y selenhídrico. Estos resultados apoyan que la interacción en estos dos últimos sistemas es más débil que la presentada en un enlace de hidrógeno arquetípico como el que se encuentra en el dímero de agua. El índice de deslocalización (DI(H₂X...H₂X)) y el cambio en las cargas netas de los monómeros Δq_{Total} no presentan una tendencia clara con la energía de formación de estos complejos.

Una de las ideas más arraigadas sobre la naturaleza de los EH, desde las contribuciones de Pauling[48], es que estas interacciones tiene un fuerte carácter electrostático. En este punto en particular, el análisis de la partición electrónica que provee IQA es de especial utilidad. La división IQA nos permite, no sólo conocer la energía con la que interaccionan los fragmentos dentro de un cúmulo molecular, sino la naturaleza, ya sea covalente o iónica, de esta interacción. En la Figura 5.10 se muestra un gráfico de barras de la descomposición de la energía de interacción IQA (E_{int}) en electrostática (E_{class}) y de intercambio y correlación (E_{xc}).

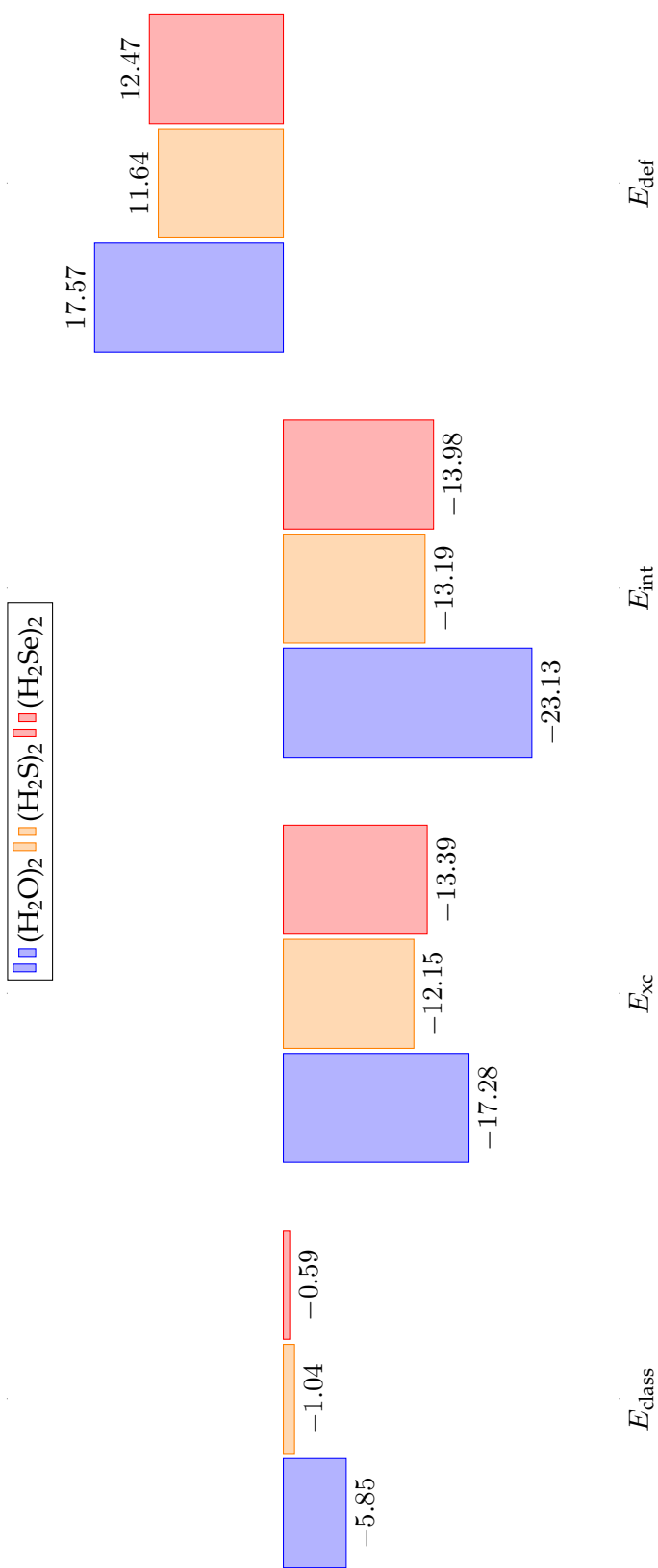


FIGURA 5.17: Descomposición IQA de la energía de interacción E_{int} en energía clásica E_{class} , energía de intercambio y correlación E_{xc} , además de la energía de deformación (cambio en la energía neta total de los fragmentos) E_{def} asociados a la formación de los dímeros $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. Los valores son reportados en kcal mol^{-1}

La energía de interacción en el dímero de agua es superior a la de los otros dos cúmulos moleculares examinados en esta sección. Pero sin duda, el resultado más importante es que la contribución clásica a la energía de interacción E_{class} , en los sistemas $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ es prácticamente nula. Esta situación contradice la visión tradicional del fuerte carácter electrostático en los enlaces de hidrógeno. Los bajos valores de E_{class} en $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ son consistentes con el estudio de potenciales electrostáticos. Los valores de este campo escalar fueron mapeados sobre una isosuperficie de la densidad electrónica (Figura 5.18). Podemos ver como las zonas de potencial electrostático negativo de la molécula aceptora de hidrógeno, mostradas en color rojo, son notables en el caso de $(\text{H}_2\text{O})_2$. En cambio, para los dímeros de H_2S y H_2Se estas zonas son apenas perceptibles reduciendo los valores de E_{class} . Asimismo, la interacción entre las moléculas de agua resulta en una deformación mayor que la resultante de la interacción en $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ como se muestra en la Figura 5.17.

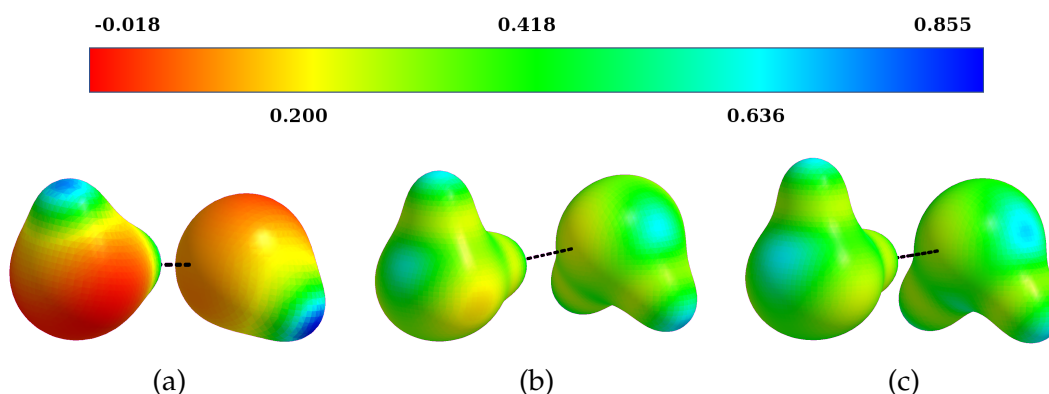


FIGURA 5.18: Potencial electrostático total mapeado sobre una isosuperficie de densidad electrónica con $\rho(\mathbf{r}) = 0.03$ u.a. para los dímeros H_2O , H_2S y H_2Se . Los valores máximos y mínimos del potencial electrostático son: 0.646 y -0.050 ; 0.490 y 0.092; y 0.500 y 0.132 para (a) $(\text{H}_2\text{O})_2$, (b) $(\text{H}_2\text{S})_2$ y (c) $(\text{H}_2\text{Se})_2$ respectivamente.

Ahora, discutiremos la aplicación del índice NCI al estudio de $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. Como se revisó en el capítulo de Marco teórico, este índice clasifica las interacciones no covalentes como atractivas o repulsivas, además de catalogarlas como fuertes o débiles. Las funciones de onda construidas con el método CCSD/aug-cc-pVDZ fueron analizadas con el programa NCIPLOT para obtener el índice NCI que se gráfica en la Figura 5.19. Se observa una interacción en los dímeros $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ pero de una naturaleza diferente a la presentada por la interacción entre las moléculas de H_2O en el dímero correspondiente. El índice NCI revela la mayor magnitud de la interacción en $(\text{H}_2\text{O})_2$ en comparación con $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$.

Por último, consideramos la cooperatividad de las interacciones en $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. Las referencias [56] y [57] comparan la energía asociada con la formación secuencial de enlaces de hidrógeno (ΔE_n):



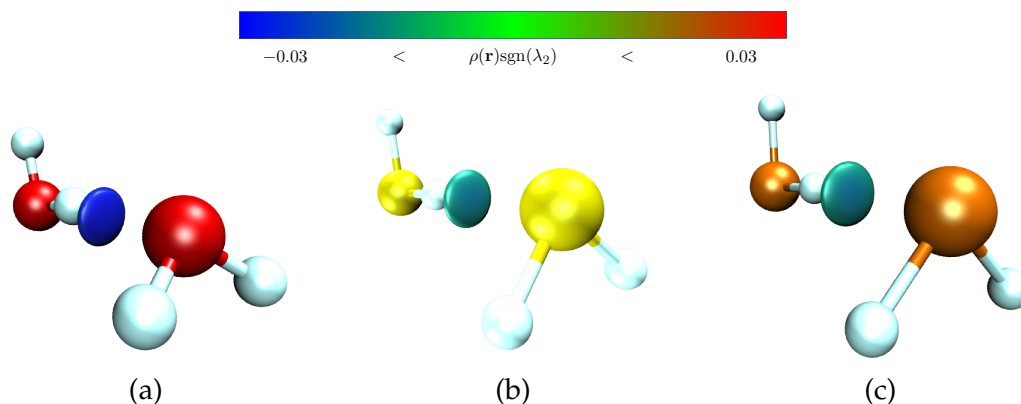


FIGURA 5.19: Isosuperficies del índice NCI para (a) $(\text{H}_2\text{O})_2$, (b) $(\text{H}_2\text{S})_2$ y (c) $(\text{H}_2\text{Se})_2$.

donde $E = \text{O}, \text{S}$ y Se , con la energía necesaria para formar un enlace de hidrógeno aislado:

$$\Delta\Delta E_n = \Delta E_n + \Delta E_2. \quad (5.9)$$

Un valor negativo de $\Delta\Delta E_n$ indica que la adición de una molécula al cúmulo $(\text{H}_2\text{E})_{n-1}$ es más favorable que la formación de la interacción en $(\text{H}_2\text{E})_2$ a partir de los dos monómeros aislados. Se tiene la situación contraria para valores de $\Delta\Delta E_n$ positivos. En la Figura 5.20 se muestran los resultados para $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. Es evidente que en todos los sistemas existe cooperatividad, pero también es notable que dichos efectos son más fuertes, alrededor de cinco veces más energéticos, en el dímero de agua que en $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. Los resultados presentados hasta el momento nos dan indicios para afirmar que la naturaleza de la interacción que mantiene unidos a los sistemas $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$ son muy diferentes a los contactos intermoleculares en $(\text{H}_2\text{O})_2$ que es un sistema arquetípico de enlace de hidrógeno.

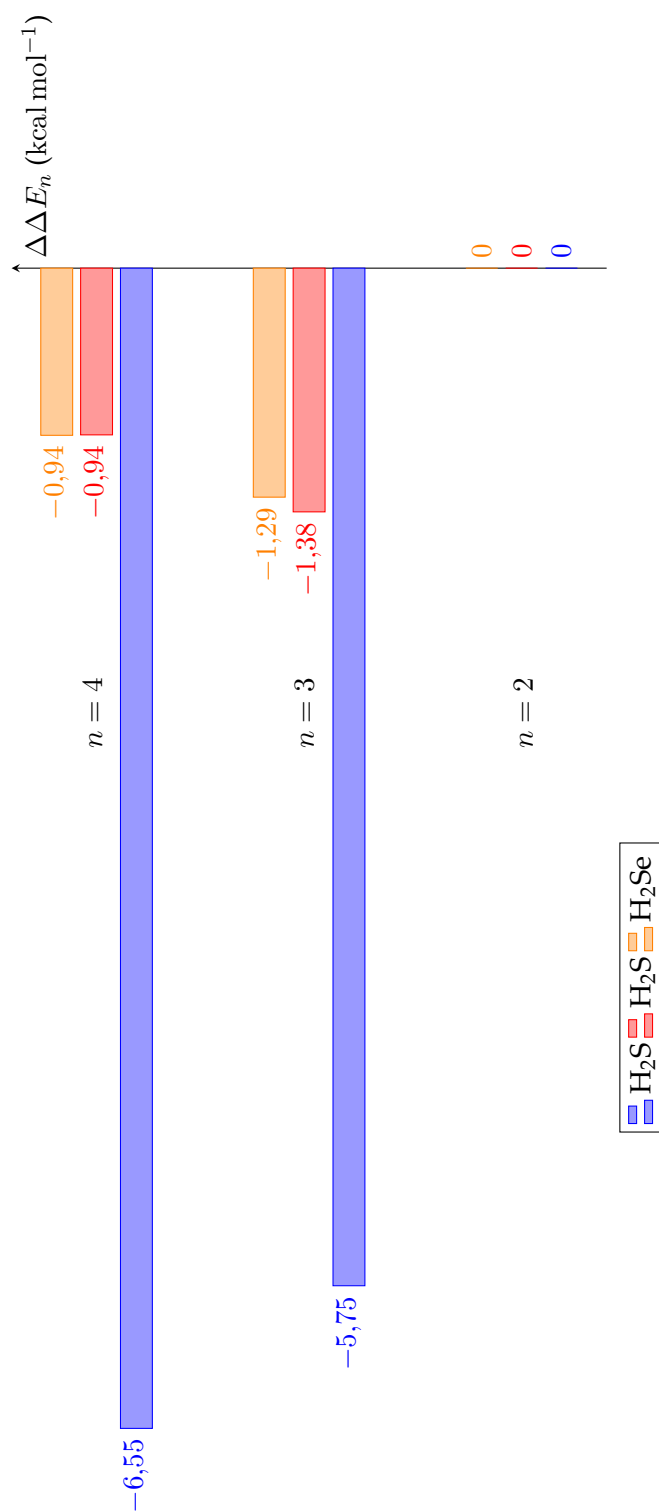


FIGURA 5.20: Comparación entre los valores de $\Delta\Delta E_n$ (ecuación (5.9)) para los cúmulos $(H_2E)_n$, donde $E = O, S$ y Se con $n = 2, 3$ y 4 .

Capítulo 6

Conclusiones

En esta sección se abordarán las conclusiones de todo el trabajo de investigación. Se presentarán las conclusiones generales del proyecto aquí descrito y, a modo de resumen, se presentarán las conclusiones generales de cada uno de los subproyectos en los que se dividió el estudio de átomos cuánticos interactuantes para la aproximación de cúmulos acoplados en distintos estados electrónicos.

6.1. Conclusiones generales

- La metodología IQA/EOM-CCSD es una alternativa viable para la partición de la energía electrónica de sistemas en estados electrónicos excitados. Los resultados muestran no sólo como varían las interacciones entre átomos, fragmentos o moléculas sino como el procesos de excitación modifica sus energías internas.
- La obtención de las matrices de densidad en el programa MRCC así como la modificación del código PROMOLDEN permitió analizar superficies interatómicas obtenidas de densidades construidas con métodos correlacionados.
- El estudio del dímero de agua en estados electrónicos excitados nos permitió no sólo explicar de forma sencilla el fenómeno de hipso y batocromismo en estos sistemas, sino que también nos dejó la posibilidad de calcular momentos dipolares de fragmentos dentro de cúmulos moleculares.
- La explicación del corrimiento al rojo y al azul de la energía de excitación de la molécula de agua mediante la interacción de los momentos dipolares, senta un precedente para el estudio de otros cúmulos moleculares en estados excitados y, así, tratar de predecir el solvatocromismo según los efectos en el momento dipolar resultante del proceso de excitación en un monómero y la geometría del cúmulo.
- Del estudio de los sistemas diméricos de H_2O , H_2S y H_2Se y la experiencia obtenida de la publicación del artículo, podemos decir que la definición de enlace de hidrógeno puede resultar en un grupo de subjetividades que una clasificación clara. Por lo que esperamos que el estudio de casos límite, como el que se propone aquí, dé luz a una clasificación clara y útil en Química.

6.2. Conclusiones particulares

El desarrollo de metodologías basadas en el análisis topológico de la densidad electrónica, así como la aplicación de diferentes herramientas de la topología química cuántica, fue la matriz directora de esta tesis doctoral. Derivado del estudio de sistemas en diferentes estados electrónicos, el proyecto doctoral se dividió en tres subproyectos:

- Desarrollo e implementación de la metodología IQA/EOM-CCSD para el estudio en el espacio real de sistemas en estados excitados,
- aplicación de la metodología IQA/EOM-CCSD en la elucidación del origen del corrimiento al rojo y al azul de las energías de excitación de la molécula de agua en la formación de $(\text{H}_2\text{O})_2$,
- uso de las herramientas de la topología química cuántica en los sistemas diméricos de los hidruros de los primeros tres calcógenos ($(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$).

Por lo anterior, dividiremos esta parte de conclusiones particulares en tres secciones, una para cada subproyecto.

6.2.1. Metodología IQA/EOM-CCSD

Se desarrolló, implemento y evaluó la división de la energía de excitación calculada con la aproximación EOM-CCSD bajo el formalismo de IQA, es decir, la metodología IQA/EOM-CCSD. A partir de la obtención de las matrices de uno y dos electrones fuimos capaces de recuperar las energías de excitación obtenidas por el programa de estructura electrónica mediante el código PROMOLDEN. El estudio por medio de la metodología IQA/EOM-CCSD de moléculas (i) diatómicas, (ii) con pares libres y (iii) compuestos orgánicos saturados e insaturados nos permitió hacer un análisis detallado del escenario a nivel energético que trae consigo la fotoexcitación. Tal análisis condujo a un entendimiento de las afecciones del enlace químico en estados excitados, ya que la metodología IQA/EOM-CCSD permite el estudio de la energía de interacción entre átomos al dividirla en sus componentes iónicas y covalentes. La aplicación del análisis IQA/EOM-CCSD a sistemas moleculares pequeños ilustró, por ejemplo, el incremento sustancial en el carácter covalente de la interacción entre átomos de hidrógeno en las moléculas de H_2O , CH_4 o C_2H_4 en estado excitado. Ídem para el enlace entre átomos de He que conduce a la formación del excímero correspondiente. Otra idea relevante que arrojó esta parte del trabajo es el efecto en la disminución en la componente a la energía de interacción de intercambio y correlación entre los átomos de nitrógeno en estados excitados de N_2 , al mismo tiempo que el índice de deslocalización aumenta. Este fenómeno lo podemos explicar mediante el aumento de la probabilidad de existencia de especies zwitteriónicas. Con este tipo de discusiones ilustramos la utilidad de la metodología IQA/EOM-CCSD para examinar los cambios físicos y químicos que son consecuencia de la fotoexcitación en una molécula o cúmulo molecular. Así, esperamos que este método se convierta en una herramienta importante para entender los complejos fenómenos que ocurren en los campos de la fotofísica y la fotoquímica.

6.3. Corrimiento al rojo y al azul de la energía de excitación del agua en la formación del dímero correspondientes

Una de las conclusiones más importantes que nos arroja el estudio IQA/EOM-CCSD del dímero de agua es que permite identificar la fotoexcitación electrónica en este sistema como un fenómeno local ya que la mayoría de la energía de absorción se centra en uno sólo de los monómeros dentro de $(\text{H}_2\text{O})_2$. Más aún, los estudios muestran que la excitación centrada en un monómero en particular, tiene consecuencias diferentes en el enlace de hidrógeno que mantiene unido al cúmulo. Tales consecuencias permiten explicar el corrimiento al azul y al rojo de la energía de absorción de la molécula de agua en $(\text{H}_2\text{O})_2$ como consecuencia de una interacción de dipolos moleculares para dar lugar a los dos primeros estados excitados de $(\text{H}_2\text{O})_2$.

6.4. Estudio de topología química cuántico en los dímeros $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$

Este subproyecto tuvo como objetivo demostrar o invalidar la presencia de un enlace de hidrógeno en $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. Los resultados muestran que la interacción en el dímero $(\text{H}_2\text{O})_2$ es de naturaleza muy distinta a aquellas presentes en $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. En el caso del primer sistema, el estudio de IQA muestra que la interacción tiene un fuerte carácter coulombico y de intercambio y correlación, mientras que para los últimos dos es sólo la componente de intercambio y correlación la que contribuye a la interacción en $(\text{H}_2\text{S})_2$ y $(\text{H}_2\text{Se})_2$. El carácter isotrópico de la interacción $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{H}_2\text{S}$ y $\text{H}_2\text{Se}\cdots\text{H}_2\text{Se}$ es contrario a la naturaleza anisotrópica de un enlace de hidrógeno, como el mostrado en $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$. Estas observaciones nos lleva a concluir que, según lo citado en la definición de EH que propone la IUPAC, los dímeros de H_2S y de H_2Se no se encuentran unidos por un EH. Asimismo, esperamos que las metodologías aquí expuestas sean un referente para el estudio de interacciones no covalentes de casos límites, no sólo de enlaces de hidrógeno sino de otras interacciones relevantes en Química.

Capítulo 7

Perspectivas

- El estudio de sistemas de interés espectroscópico es una de las principales motivaciones del desarrollo e implementación de la metodología IQA/EOM-CCSD. En el desarrollo del proyecto se mostró la aplicación al dímero de agua, pero hay aún más sistemas pequeños de gran interés como el cúmulo formado entre el agua y el formaldehído. El estudio de este sistema permitiría explicar efectos solvatocrómicos en excitaciones $\pi \rightarrow \pi^*$.
- Con la intención de estudiar sistemas de mayor tamaño, se trabaja con el grupo dirigido por el Dr. Ángel Martín Pendás en la universidad de Oviedo para reducir los tiempos y recursos computacionales del código PROMOLDEN. Un ejemplo de tales sistemas de mayor tamaño son los cromóforos de proteínas fluorescentes en estados electrónicos basal y excitado.
- El estudio mediante la metodología QTAIM/IQA de grupos de cúmulos, moleculares unidos por enlace de hidrógeno y por fuerzas de van der Waals, nos permitiría relacionar los parámetros de QTAIM e IQA para buscar una mejor descripción de la interacción de EH. En la Figura 7.1 se muestra un ejemplo de lo que esperamos obtener de la división de la energía de interacción en energía clásica y de intercambio y correlación.

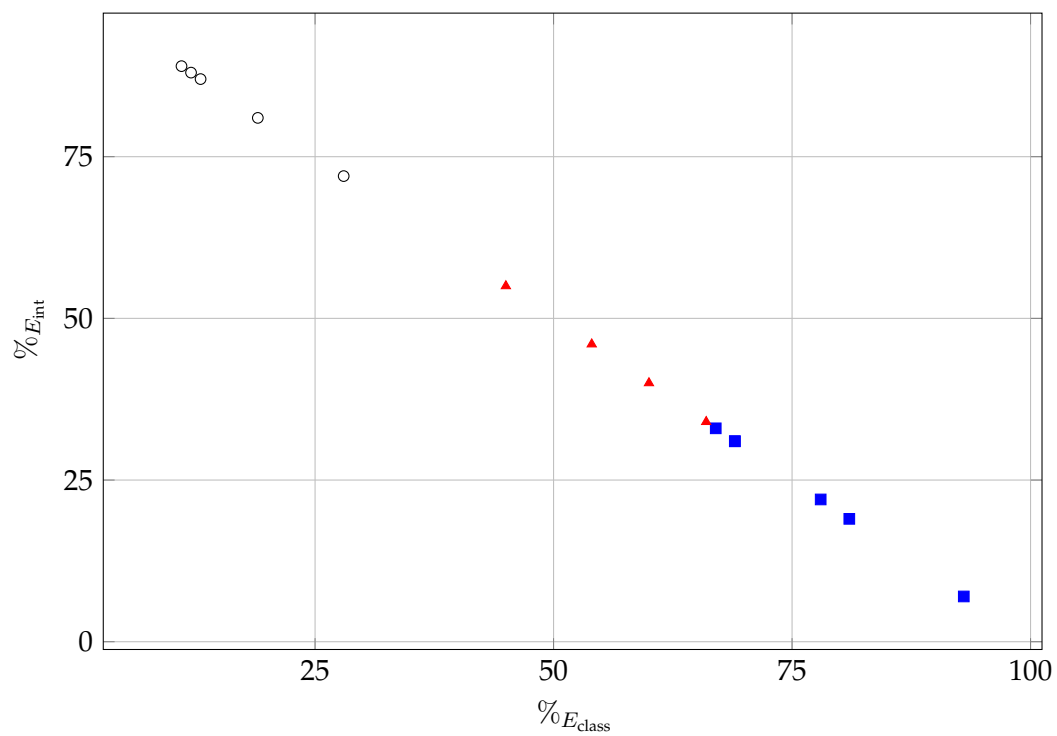


FIGURA 7.1: Clasificación de las interacciones en cúmulos moleculares en función del porcentaje del carácter iónico de la interacción.

Bibliografía

- [1] Aldo Roda. En: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396.5 (2010), págs. 1619-1622.
- [2] Giovanni Granucci y col. En: *J. Am. Chem. Soc.* 122.49 (2000), págs. 12243-12253.
- [3] Yu-Fu Wang y Yuan-Chung Cheng. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20.6 (2018), págs. 4351-4359.
- [4] Luis Gutierrez-Arzaluz y col. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17.47 (2015), págs. 31608-31612.
- [5] M Ben-Nun y Tj Martínez. En: *Chem. Phys. Lett.* 298.December (1998), págs. 57-65.
- [6] Janet B. Foley y col. En: *Eur. J. Inorg. Chem.* 31 (2007), págs. 4946-4951.
- [7] Ilaria Ciofini y col. En: *J. Phys. Chem.* 116.22 (2012), págs. 11946-11955.
- [8] Naveen Kumar Elumalai y Ashraf Uddin. «Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review». En: *Energy Environ. Sci.* 9 (2 2016), págs. 391-410. DOI: [10.1039/C5EE02871J](https://doi.org/10.1039/C5EE02871J). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE02871J>.
- [9] Sebastian van de Linde y col. En: *Photochem. Photobiol. Sci.* 10 (4 2011), págs. 499-506.
- [10] Paul L. A. Popelier. «Quantum Chemical Topology: on Bonds and Potentials». En: *Intermolecular Forces and Clusters I*. Springer Berlin Heidelberg, 2005, págs. 1-56.
- [11] R. F. W. Bader y P. M. Beddall. En: *The Journal of Chemical Physics* 56.7 (1972), págs. 3320-3329.
- [12] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford: Oxford University Press, 1995.
- [13] M. A. Blanco, A. Martín Pendás y E. Francisco. En: *J. Chem. Theory Comput.* 1.6 (2005), págs. 1096-1109.
- [14] E. Francisco, A. Martín Pendás y M. A. Blanco. En: *J. Chem. Theory Comput.* 2.1 (2005), págs. 90-102.
- [15] Rodrigo Chávez-Calvillo y col. En: *Comput. Theor. Chem.* 1053 (2015). Special Issue: Understanding structure and reactivity from topology and beyond, págs. 90 -95.
- [16] Fernando José Holguín-Gallego y col. «Electron correlation in the interacting quantum atoms partition via coupled-cluster lagrangian densities». En: *J. Comput. Chem.* 37.19 (2016), págs. 1753-1765.
- [17] T. Helgaker, P. Jørgensen y J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, LTD, 2000.
- [18] Clyde W. McCurdy y col. «The Equations of Motion Method: An Approach to the Dynamical Properties of Atoms and Molecules». En: *Methods of Electronic Structure Theory*. Ed. por Henry F. Schaefer. Boston, MA: Springer US, 1977, págs. 339-386.
- [19] Erin R. Johnson y col. En: *J. Am. Chem. Soc.* 132.18 (2010), págs. 6498-6506.
- [20] A. D. Becke y K. E. Edgecombe. En: *J. Chem. Phys.* 92.9 (1990), págs. 5397-5403.

- [21] B. Silvi y A. Savin. En: *Nature* 371.6499 (1994), págs. 683-686.
- [22] Marcos Menéndez y col. En: *J. Comput. Chem.* 36.11 (2015), págs. 833-843.
- [23] R. McWeeny, B. T. Sutcliffe y G. O. Brink. En: *Physics Today* 24.5 (1971), págs. 50-50.
- [24] Ángel Martín Pendás y Evelio Francisco. En: *ChemPhysChem* 20.21 (2019), págs. 2722-2741.
- [25] A. Martín Pendás, M. A. Blanco y E. Francisco. En: *J. Chem. Phys.* 120.10 (2004), págs. 4581-4592.
- [26] K. Rehfeld. «Group theoretical techniques in quantum chemistry. Von C. D. H. Chisholm. Academic Press Inc., London-New York 1976. 271 S». En: *Materials and Corrosion* 29.1 (1978), págs. 79-79.
- [27] Kenneth G. Kay, H. David Todd y Harris J. Silverstone. «Bipolar Expansion for r12nYlm(12, 12)». En: *J. Chem. Phys.* 51.6 (1969), págs. 2363-2367.
- [28] V.I. Lebedev. «Quadratures on a sphere». En: *USSR Comput. Math. & Math. Phys.* 16.2 (1976), págs. 10 -24.
- [29] John F. Stanton. «Many-body methods for excited state potential energy surfaces. I. General theory of energy gradients for the equation-of-motion coupled-cluster method». En: *J. Chem. Phys.* 99.11 (1993), págs. 8840-8847.
- [30] Julia Contreras-García y col. En: *J. Chem. Theory Comput.* 7.3 (2011), págs. 625-632.
- [31] Robert M. Parrish y col. En: *J. Chem. Theory Comput.* 13.7 (2017), págs. 3185-3197.
- [32] Andrzej J. Sadlej. En: *Theor. Chem. Acc.* 81.4-5 (1992), págs. 339-354.
- [33] Zoltán Rolik y col. En: *J. Chem. Phys.* 139.9 (2013), pág. 094105.
- [34] Rick A. Kendall, Thom H. Dunning y Robert J. Harrison. En: *J. Chem. Phys.* 96 (1992).
- [35] T. A. Keith. *AIMAll (Version 19.02.13)*. TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019 (aim.tkgristmill.com).
- [36] Zahra Badri y Cina Foroutan-Nejad. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (17 2016), págs. 11693-11699.
- [37] A. Martín Pendás y E. Francisco. «Real space bond orders are energetic descriptors». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (23 2018), págs. 16231-16237.
- [38] Alberto Fernández-Alarcón y col. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* (25 2019), págs. 13428-13439.
- [39] Anthony Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. 2.^a ed. Oxford university Press, 2013.
- [40] John F. Stanton y Rodney J. Bartlett. En: *J. Chem. Phys.* 98.9 (1993), págs. 7029-7039.
- [41] O. Christiansen y col. «Excitation energies of H₂O, N₂ and C₂ in full configuration interaction and coupled cluster theory». En: *Chem. Phys. Lett.* 256.1-2 (1996), págs. 185-194.
- [42] Eric Iván Sánchez-Flores y col. «Properties of atoms in electronically excited molecules within the formalism of TDDFT». En: *J. Comput. Chem.* 35.10 (2014), págs. 820-828.
- [43] Marco Caricato y col. En: *J. Chem. Theory Comput.* 6.2 (2010), págs. 370-383.
- [44] M. Ben-Nun y Todd J. Martínez. «Ab initio molecular dynamics study of cis-trans photoisomerization in ethylene». En: *Chem. Phys. Lett.* 298.1 (1998), págs. 57 -65.

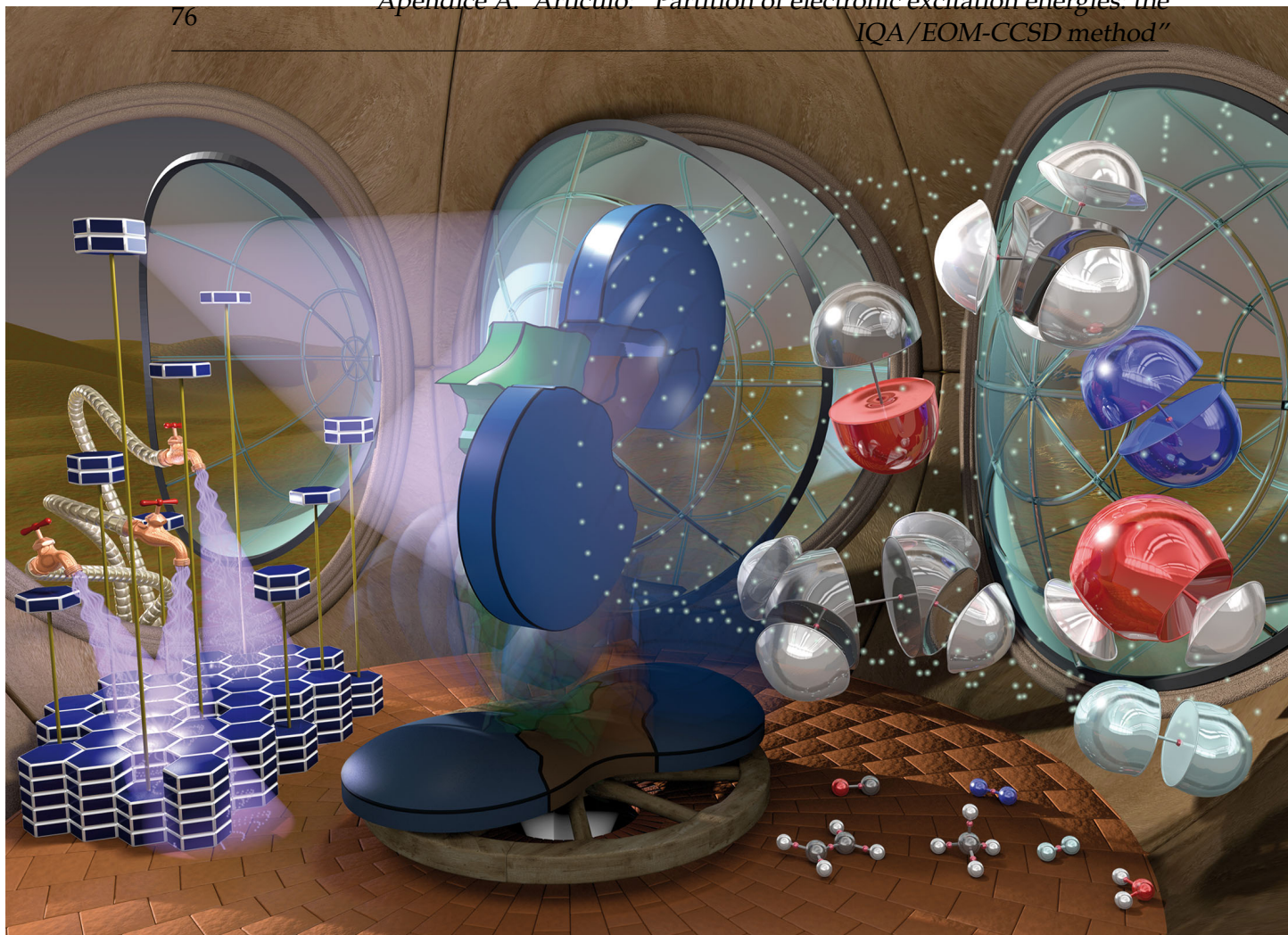
- [45] Thomas Steiner. «The Hydrogen Bond in the Solid State». En: *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002), págs. 48-76.
- [46] Richard L. Keiter James E. Huheey Ellen A. Keiter. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity (4th Edition)*. Fourth. Prentice Hall, 1993.
- [47] Arijit Das y col. En: *Angew. Chem. Int. Ed.* 57.46 (2018), págs. 15199-15203.
- [48] Linus Pauling. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*. Cornell University Press, 1939.
- [49] Elangannan Arunan y col. «Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)». En: *Pure Appl. Chem.* 83.8 (2011), pág. 1637.
- [50] Miguel Saggi, Nicholas M. Levinson y Steven G. Boxer. En: *J. Am. Chem. Soc.* 134.46 (2012), págs. 18986-18997.
- [51] Sławomir Janusz Grabowski. En: *J. Phys. Chem. A* 105.47 (2001), págs. 10739-10746.
- [52] Ol'ha O. Brovarets', Yevgen P. Yurenko y Dmytro M. Hovorun. En: *J. Biomol. Struct. Dyn.* 33.8 (2014), págs. 1624-1652.
- [53] Marco García-Revilla y Tomas Rocha-Rinza. En: *Curr. Org. Chem.* 15.20 (2011), págs. 3627-3651.
- [54] A. Savin, B. Silvi y F. Colonna. En: *Can. J. Chem.* 74.6 (1996), págs. 1088-1096.
- [55] E Espinosa, E Molins y C Lecomte. En: *Chem. Phys. Lett.* 285.3 (1998), págs. 170-173.
- [56] Saptarshi Sarkar, Monu Monu y Biman Bandyopadhyay. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21.45 (2019), págs. 25439-25448.
- [57] José Manuel Guevara-Vela y col. En: *Chem. Eur. J.* 19.42 (2013), págs. 14304-14315.

Apéndice A

Artículo: “Partition of electronic excitation energies: the IQA/EOM-CCSD method”

El artículo “Partition of electronic excitation energies: the IQA/EOM-CCSD method” fue publicado por primera vez el 22 de marzo de 2019 en la revista *Physical Chemistry Chemical Physics* y seleccionado como *2019 PCCP HOT Articles*

Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, 21, 13428-13439



Showcasing work from the Institute of Chemistry/UNAM and the University of Oviedo.

Partition of electronic excitation energies: the IQA/EOM-CCSD method

Photons coming from the light faucets (left) induce electronic excitations in the molecules with which they interact. The resulting excitation energies are split by combining the interacting quantum atoms partition and the equation of motion coupled cluster approximation as represented in the central panel. The molecules used to illustrate this methodology are displayed using QTAIM atomic basins. The scenario is framed within a C basin. The open windows (H basins) allow the entrance of the light faucets in the device. The artwork is due to Dr Víctor Duarte Alaniz.

As featured in:



See Tomás Rocha-Rinza *et al.*,
Phys. Chem. Chem. Phys.,
2019, **21**, 13428.



Partition of electronic excitation energies: the IQA/EOM-CCSD method†

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 13428

Alberto Fernández-Alarcón,^{ab} José Luis Casals-Sainz,^b José Manuel Guevara-Vela,^{ab} Aurora Costales,^b Evelio Francisco,^b Ángel Martín Pendás^{ab} and Tomás Rocha-Rinza^{ab}*

Different developments in chemistry and emerging technologies have generated a renewed interest in the properties of molecular excited states. We present herein the partition of black-box, size-consistent equation-of-motion coupled cluster singles and doubles (EOM-CCSD) excitation energies within the framework of the interacting quantum atoms (IQA) formalism. We denote this method as IQA/EOM-CCSD. We illustrate this approach by considering small molecules used often in the study of excited states. This investigation shows how the combination of IQA and EOM-CCSD may provide valuable insights into the molecular changes induced by electron excitation *via* the real space distribution of the energy of an absorbed photon in a molecular system. Our results reveal (i) the most energetically deformed atomic basins and (ii) the most affected covalent and non-covalent interactions within a molecule due to a given photoexcitation. In other words, this kind of analysis provides insights into the spatial energetic redistribution accompanying an electronic excitation, with interesting foreseeable applications in the rational design of photoexcitations with tailored chemical effects. Altogether, we expect that the IQA/EOM-CCSD excitation energy partition will prove useful in the understanding of systems and processes of interest in photophysics and photochemistry.

Received 27th January 2019,
Accepted 22nd March 2019

DOI: 10.1039/c9cp00530g

rsc.li/pccp

1 Introduction

The study of molecules and molecular clusters in excited states has opened exciting possibilities in organic and inorganic chemistry. For example, photoexcitation might induce (i) a substantial increase in acidity,^{1,2} (ii) ultrafast intramolecular proton transfers,³ (iii) isomerisations,^{4,5} (iv) polymerisations using incident intensities reduced by two orders of magnitude relative to those of usual initiators,⁶ and (v) changes in chemical structure which can be used in the design of molecular switches⁷ among many other effects. Besides these advances, our understanding of physical and chemical processes of molecules in excited states will play a critical role in the development of emergent technologies, like the production of photovoltaic cells,^{8,9} the use of artificial photosynthesis to generate biofuels¹⁰ and biological detection and imaging.¹¹

The above-mentioned circumstances warrant continuous efforts to gain further insights about the properties and

behaviour of electronic systems in excited states. Hereof, quantum chemical topology (QCT)¹² has provided different tools for the understanding of many molecules and non-covalent complexes.^{13–18} Among the QCT approaches, the interacting quantum atoms (IQA) approach yields a physically-sound partition of the electronic energy based solely on the vector state of the system of interest.^{19,20} Despite the many successful applications of IQA in the ground state (GS),^{21–27} there are only a few studies wherein this methodology is exploited to investigate the effects of photoexcitation on molecules.^{28,29} These previous applications of the IQA partitions were based on CASSCF²⁹ and later on MR-CISD²⁸ wavefunctions. Although these methods are very important in computational chemistry, the former does not include a substantial contribution of dynamical correlation while the latter yields electronic energies that are not size-consistent and its non-black-box use requires many time-consuming exploratory calculations for its successful application.³⁰ It is therefore desirable to count on energy partitions of correlated, black-box, size-consistent, quantum-chemical approximations applicable to the study of electronic excited states. The availability of this type of method of wavefunction analyses would provide a chance to dissect not only excitation energies themselves, $\Delta E = h\nu$, but also the influence on ΔE due to different circumstances such as non-covalent interactions, or the occurrence of certain functional groups in the system of interest.

^a Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510, Mexico.

E-mail: tomasrocharinza@gmail.com

^b Department of Analytical and Physical Chemistry, University of Oviedo, E-33006, Oviedo, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9cp00530g

Given this background, we introduce herein the partition of excitation energies computed with the equation-of-motion coupled cluster singles and doubles (EOM-CCSD) approximation in one- and two- particle terms according to the IQA formalism, *i.e.*, the IQA/EOM-CCSD method. This division of ΔE will give information concerning which are the most importantly affected atoms and atomic interactions (*viz.* covalent and non-covalent chemical bonds) within a molecule or molecular adduct because of electron excitation and therefore assess whether photoabsorption has an intended effect on a given electronic system.

This article is divided as follows. We give first a brief account of the IQA method of wavefunction analysis and the resulting partition of the excitation energy. Then, we provide a short revision of coupled cluster (CC) and EOM-CC theories, putting special emphasis on the computation of the density functions necessary to perform the real space partition of excitation energies proposed in this research, to later present the computational details of our calculations. We illustrate subsequently the IQA/EOM-CCSD method with small molecules utilized for the study of excited states: homo- and heteronuclear diatomic molecules and noble gas excimers, species with basic lone pairs and saturated and unsaturated hydrocarbons. Overall, we expect that the IQA/EOM-CCSD approach will prove a valuable tool for the examination of the changes induced by photoexcitation of molecules and non-covalent clusters in photosciences.

2 Theory

2.1 IQA energy splitting scheme

The IQA energy partition scheme is a relevant method of wave function analysis in the QCT field, which is originally based on the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) division of real space. The importance of IQA resides not only on its recovery of the total electronic energy depending solely on the vector state of a given system but also on its detailed description of the interactions between atoms or functional groups inside molecules and molecular clusters. Briefly, the IQA splitting considers the electronic Born–Oppenheimer energy,

$$\begin{aligned}
 E &= \int \hat{h} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1') d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{nuc}} \\
 &= \sum_A \int_A \hat{h} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1') d\mathbf{r}_1 \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{AB} \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}},
 \end{aligned} \quad (1)$$

in which \hat{h} represents the mono-electronic operators of the electronic Hamiltonian, Z_X is the atomic number of nucleus X, E_{nuc} is the nuclear repulsion of the system and $\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1')$ and $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ denote the reduced first order density matrix and the pair density of the system under consideration, respectively. The summations in the second equality of expression (1) are done over the regions A, B, ... of an exhaustive partition of the

three dimensional space. In the IQA/EOM-CCSD method, collecting one- and two-basin terms in expression (1) we get,

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_A E_{\text{net}}^A + \sum_{A>B} E_{\text{int}}^{AB} \\
 &= \sum_A (T^A + E_{\text{ne}}^{AA} + E_{\text{ce}}^{AA}) + \sum_{A>B} (E_{\text{nn}}^{AB} + E_{\text{ne}}^{AB} + E_{\text{ne}}^{BA} + E_{\text{ce}}^{AB}),
 \end{aligned} \quad (2)$$

in which E_{net}^A and E_{int}^{AB} are the net energies of atom A and the interaction energy of pair AB, respectively. Additionally, T^A denotes the kinetic energy of atom A, while $E_{\sigma\tau}^{AB}$ represents the interaction energy between σ in atom A and τ in atom B, wherein σ and τ represent either a nucleus or electrons. These components of the IQA energy partition are given by

$$T^A = -\frac{1}{2} \int_A \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1') d\mathbf{r}_1, \quad (3)$$

$$E_{\text{ne}}^{AB} = -Z_A \int_B \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1, \quad (4)$$

$$E_{\text{ce}}^{AB} = \frac{2 - \delta_{AB}}{2} \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (5)$$

The interaction energy term can be further split as the sum of classical and exchange–correlation contributions,

$$\begin{aligned}
 E_{\text{int}}^{AB} &= E_{\text{class}}^{AB} + E_{\text{xc}}^{AB} \\
 &= E_{\text{nn}}^{AB} + E_{\text{ne}}^{AB} + E_{\text{ne}}^{BA} + E_{\text{j}}^{AB} + E_{\text{xc}}^{AB},
 \end{aligned} \quad (6)$$

where,

$$E_{\text{j}}^{AB} = \int_A \int_B \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (7)$$

$$E_{\text{xc}}^{AB} = \int_A \int_B \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (8)$$

We introduce at this point a QTAIM-derived concept, the delocalisation index between two atoms A and B and hereby denoted as DI(A,B), which is in close relationship with E_{xc}^{AB} . Delocalisation indexes are indicators of the number of shared pairs of electrons between two atoms.^{31,32} These indexes are computed as the integral of the Fermi and Coulomb holes,

$$\text{DI}(A, B) = \int_A \int_B (\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}_2)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (9)$$

Note the similarity of DI(A,B) in formula (9) and the exchange–correlation energy between these two atoms, E_{xc}^{AB} in expression (8). The connection between these quantities has been examined before.³³

Finally, as we can see in expressions (3)–(8), we need first and second order density functions to perform the IQA analysis.

Apéndice A. Artículo: "Partition of electronic excitation energies: the

79

These scalar fields are given by

where, $|0\rangle$ is a reference state which is usually chosen as the Hartree-Fock determinant, and the CC operator \hat{T} is

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1') &= N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 ds_1' d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \sum_{pq} D_{pq} \phi_p^*(\mathbf{r}_1') \phi_q(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\hat{T} = \sum_m \hat{T}_m, \quad (15)$$

with

$$\begin{aligned} \hat{T}_m &= \sum_{\substack{a_1 < a_2 < \dots < a_m \\ i_1 < i_2 < \dots < i_m}} t_{i_1, i_2, \dots, i_m}^{a_1, a_2, \dots, a_m} \hat{\tau}_1 \hat{\tau}_2 \dots \hat{\tau}_m \\ &= \sum_{\substack{a_1 < a_2 < \dots < a_m \\ i_1 < i_2 < \dots < i_m}} t_{i_1, i_2, \dots, i_m}^{a_1, a_2, \dots, a_m} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2 \dots \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_m, \end{aligned} \quad (16)$$

and

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= N(N-1) \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \\ &= \sum_{pqrs} d_{pqrs} \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_q(\mathbf{r}_1) \phi_r^*(\mathbf{r}_2) \phi_s(\mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (11)$$

in which \hat{p} and \hat{q}^\dagger represent general annihilation and creation operators, respectively. As customarily used, the dagger distinguishes creation from annihilation operators. In this way, the operator \hat{a}_k^\dagger creates a particle in the virtual orbital a_k and \hat{a}_k annihilates a particle in the i_k occupied orbital. The symbol $t_{i_1, i_2, \dots, i_m}^{a_1, a_2, \dots, a_m}$ is the cluster amplitude related to the m -tuple excitation $(i_1, \dots, i_m) \rightarrow (a_1, \dots, a_m)$. The truncation $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ defines the coupled cluster singles and doubles (CCSD) approximation. We use herein the normal-ordered electronic Hamiltonian \hat{H}_N defined in the language of second quantisation as

$$\hat{H}_N = \hat{H} - \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = \sum_{pq} f_{pq} \hat{p}^\dagger \hat{q} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \hat{p}^\dagger \hat{q}^\dagger \hat{s} \hat{r}, \quad (17)$$

wherein $B = \{\phi_p\}$ is the basis set which underlies the Fock space of the system of interest and it is usually chosen as Hartree-Fock canonical orbitals on the one hand, while on the other \mathbf{D} and \mathbf{d} are the one- and two-electron matrices in the basis set B . Once the $\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1')$ and $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ scalar fields are determined, we can compute the different contributions to E_{net}^A (formulae (3)–(5)) as well as the components of E_{int}^{AB} with the aid of eqn (7)–(8). In other words, the coupling between the IQA partition and any electronic structure method approximation can be done by means of the computation of the \mathbf{D} and \mathbf{d} matrices in a given basis set.‡

Next, we consider CC and EOM-CC theories to define the D_{pq} and d_{pqrs} matrix elements in the latter approximation, to subsequently compute the density functions necessary to perform the IQA/EOM-CCSD partition of excitation energies.

2.2 The CC method

Coupled cluster (CC) theory is based on the idea that electronic correlation results in a virtual excitation of a group of electrons (a cluster of one, two, \dots , N particles) from occupied (i, j, k, \dots) to virtual (a, b, c, \dots) orbitals. The CC wavefunction can be written as,

$$|\text{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|0\rangle, \quad (14)$$

‡ The one- and two-electron matrices \mathbf{D} and \mathbf{d} comprise discrete representations of the first and second order reduced density matrices in the orthonormal basis set $\{\phi_p\}$.³⁴ As stated above, this orthonormal basis is normally (and conveniently) taken as the Hartree-Fock canonical orbitals. The one (D_{pq}) and two electron matrix elements (d_{pqrs}) which satisfy, respectively, eqn (10) and (11) are given by

$$D_{pq} = \iint \phi_p(\mathbf{r}_1') \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1') \phi_q^*(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1' d\mathbf{r}_1, \quad (12)$$

$$d_{pqrs} = \iint \phi_p(\mathbf{r}_1) \phi_q^*(\mathbf{r}_1) \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_r(\mathbf{r}_2) \phi_s^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (13)$$

where f_{pq} are the Fock matrix elements and $g_{pqrs} = \langle pr || qs \rangle$ denotes the antisymmetrised two electron integrals in the basis B . To calculate the ground state CC correlation energy, $E_{\text{corr}}^{\text{CC}}$, and the cluster amplitudes, it is necessary to solve the projected CC equations. These equations are the result of applying the Hamiltonian \hat{H}_N to the CC wave function (14), then multiplying from the left by $e^{-\hat{T}}$ to finally project onto the vacuum state $|0\rangle$ and the excited determinant space $|\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \dots\rangle = \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \dots |0\rangle$ to obtain,

$$\langle 0 | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | 0 \rangle = E_{\text{corr}}^{\text{CC}}, \quad (18)$$

and,

$$\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \dots | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | 0 \rangle = 0, \quad (19)$$

in which when $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, we refer to $E_{\text{corr}}^{\text{CC}}$ as $E_{\text{corr}}^{\text{CCSD}}$.

2.3 EOM-CC theory

The equation of motion coupled cluster method was developed as an extension of CC theory to describe electronic systems in excited states. In particular, the EOM-CCSD wave functions are described by linear combinations of excitation operators applied to a CCSD reference state. We have thus for the k -th excited state,

$$|k\rangle = \hat{\mathcal{R}}_k e^{\hat{T}} | 0 \rangle = e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_k | 0 \rangle. \quad (20)$$

As mentioned above, the operator $\hat{\mathcal{R}}_k$ equals a linear combination of excitation operators,

$$\hat{\mathcal{R}}_k = r_0 + \sum_{i_1, a_1} r_{i_1, a_1}^{a_1} \hat{a}_1^\dagger \hat{i}_1 + \sum_{\substack{a_1 < a_2 \\ i_1 < i_2}} r_{i_1, i_2}^{a_1, a_2} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{i}_1 \hat{i}_2 + \dots \quad (21)$$

After introducing eqn (20) in the Schrödinger equation with the normal-ordered Hamiltonian, and multiplying by $e^{-\hat{T}}$ from the left, we obtain the equations for the EOM-CCSD right eigenvectors,

$$e^{-\hat{T}} \hat{H}_{\bar{N}} e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_k |0\rangle = \Delta E_k^{\text{EOM-CCSD}} \hat{\mathcal{R}}_k |0\rangle, \quad (22)$$

in which $\hat{H}_{\bar{N}} = \hat{H}_N - E_{\text{corr}}^{\text{CCSD}}$ and $\Delta E_k^{\text{EOM-CCSD}}$ is the EOM-CCSD excitation energy for the k th excited state and both operators \hat{T} and $\hat{\mathcal{R}}_k$ include only single and double excitations. Eqn (22) shows that EOM-CCSD photoexcitation energies are determined by diagonalising the matrix representation of the operator $e^{-\hat{T}} \hat{H}_{\bar{N}} e^{\hat{T}}$.³⁵ The non-Hermitian nature of the operator $e^{-\hat{T}} \hat{H}_{\bar{N}} e^{\hat{T}}$ (\hat{T} is not an antihermitian operator and hence $e^{\hat{T}}$ is not a unitary transformation) results in non-adjoint pairs of right (given by eqn (20)) and left eigenvectors,

$$\langle \tilde{k} | = \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_k e^{-\hat{T}}, \quad (23)$$

associated to the same EOM-CCSD eigenvalue,

$$\langle 0 | = \hat{\mathcal{L}}_k e^{-\hat{T}} \hat{H}_{\bar{N}} e^{\hat{T}} = \Delta E_k^{\text{EOM-CCSD}} \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_k, \quad (24)$$

with,

$$\hat{\mathcal{L}}_k = l_0 + \sum_{i_1, a_1} l_{a_1}^{i_1} \hat{a}_1^\dagger + \sum_{\substack{a_1 < a_2 \\ i_1 < i_2}} l_{a_1 a_2}^{i_1 i_2} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \dots \quad (25)$$

Although the vectors $\langle \tilde{k} |$ and $|k\rangle$ are not adjoint of each other, they satisfy the biorthonormality relation,

$$\langle \tilde{k} | l \rangle = \delta_{kl}, \quad (26)$$

and thus, the multiplication of $\langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_k$ on the left of eqn (22) allows $\Delta E_k^{\text{EOM-CCSD}}$ to be obtained with the functional form,

$$\Delta E_k^{\text{EOM-CCSD}} = \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}_k e^{-\hat{T}} \hat{H}_{\bar{N}} e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}_k |0\rangle. \quad (27)$$

Finally, the energy of the k -th excited state, E_k , is given by

$$E_k^{\text{EOM-CCSD}} = E_{\text{GS}}^{\text{CCSD}} + \Delta E_k^{\text{EOM-CCSD}}, \quad (28)$$

in which $E_{\text{GS}}^{\text{CCSD}}$ represents the CCSD ground state energy. Hence, molecular properties of excited states, *i.e.*, derivatives of $E_k^{\text{EOM-CCSD}}$ with respect to a perturbation x (*e.g.*, an external electric or magnetic field or a nuclear coordinate), have a component from (i) the GS³⁶ and another from (ii) the excitation energy. The obtention of CC ground state properties³⁷ and the derivatives of $\Delta E_k^{\text{EOM-CCSD}}$ ³⁵ are well established. The derivatives of both $E_{\text{GS}}^{\text{CCSD}}$ and $\Delta E_k^{\text{EOM-CCSD}}$ with respect to x lead to the one- (\mathbf{D}^k) and two-electron (\mathbf{d}^k) matrices of the k -th excited state whose elements can be written as,³⁵

$$D_{pq}^k = \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}^k e^{-\hat{T}} \hat{p}^\dagger \hat{q} e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}^k |0\rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{Z}}^k e^{-\hat{T}} \hat{p}^\dagger \hat{q} e^{\hat{T}} |0\rangle, \quad (29)$$

$$d_{pqrs}^k = \langle 0 | \hat{\mathcal{L}}^k e^{-\hat{T}} \hat{p}^\dagger \hat{r}^\dagger \hat{q} \hat{s} e^{\hat{T}} \hat{\mathcal{R}}^k |0\rangle + \langle 0 | \hat{\mathcal{Z}}^k e^{-\hat{T}} \hat{p}^\dagger \hat{r}^\dagger \hat{q} \hat{s} e^{\hat{T}} |0\rangle, \quad (30)$$

where, $\hat{\mathcal{Z}}^k$ is a deexcitation operator which is described in detail in ref. 35. The matrix elements in expressions (29) and (30) together with formulae (10) and (11) yield the reduced first order density matrix and the pair density of the k -th excited state, the necessary scalar fields to perform the IQA analysis for

this electronic state. IQA/EOM-CCSD method. The ground and the k -th excited states is performed, it is straightforward to partition the corresponding EOM-CCSD excitation energy,

$$\begin{aligned} \Delta E_k^{\text{EOM-CCSD}} &= E_k^{\text{EOM-CCSD}} - E_{\text{GS}}^{\text{CCSD}} \\ &= \sum_A \Delta E_{\text{net}}^A + \sum_{A>B} \Delta E_{\text{int}}^{\text{AB}}, \end{aligned} \quad (31)$$

into intra-atomic and interaction contributions. Likewise to the ground state case, the interaction energy components can be divided into classical and exchange–correlation terms according to eqn (6).

3 Computational details

We performed a detailed analysis of the excitation energy partition of two different kinds of systems. First, we performed the dissection of ΔE for low energy excited states of N₂, CO, H₂O, C₂H₄ and CH₄. Second, we carried out the IQA/EOM-CCSD analysis of the helium dimer particularly in those electronic states which lead to the formation of the He excimer. We considered two ways to determine the geometry of the molecules of interest, (i) to take the geometry directly from the literature that reports the addressed molecular excitation energies as determined for C₂H₄, H₂O and CH₄ or (ii) to perform geometry optimisations with the CSSD/Sadlej-pVTZ and CCSD/Sadlej+ approximations for CO and N₂, respectively, as implemented in the Psi4³⁸ code. The ESI† reports the Cartesian coordinates of the examined molecules and the way in which we determined them. Concerning the He dimer, we computed potential energy curves for the GS and the electronic systems related with the generation of the helium excimer with the CCSD/d-aug-cc-pVDZ and EOM-CCSD/d-aug-cc-pVDZ approximation, respectively. Once the geometry of the systems under consideration was established, we performed the excitation energy partitions for low energy excited states of these systems according to the IQA/EOM-CCSD method. For this purpose, we chose the medium-size polarised basis sets of Sadlej³⁹ to examine the molecular systems of interest. These atomic basis sets were designed for high-level correlated calculations of molecular properties. We used the Sadlej-pVTZ atomic basis set for H₂O, CO, CH₄ and C₂H₄ species and Sadlej+ for the N₂ molecule. We performed the IQA/EOM-CCSD method in the helium dimer with the basis d-aug-cc-pVDZ. This choice of the atomic basis set is in accordance with data reported in the previous literature.^{40–43} The first step is to calculate the energy of the GS and the vertical excited states for each molecule using CCSD and EOM-CCSD theories, respectively. We have employed the package Mrc^{44,45} for this purpose, since it allows us to print the EOM-CCSD and CCSD one- and two-electron density matrices in the basis of Hartree–Fock canonical orbitals. The resulting first and second order density matrices are used by different Mrc modules to calculate molecular properties, *e.g.*, analytic gradients. As stated in Section 2, these matrix elements are necessary to carry out the IQA energy partition scheme. We used our in-house Promolden^{46,47} code to perform the QTAIM and IQA calculations. This package computes the atomic surfaces of the QTAIM atoms and

Apéndice A. Artículo: "Partition of electronic excitation energies: the

81

integrates IQA/EOM-CCSD method¹⁶ in 2.1. The input file for Promolden makes reference to a Wfn file that is built from Hartree–Fock canonical orbitals and the matrix elements of the one- and two particle density functions defined in eqn (29) and (30) for the ground and the investigated excited states. The total Promolden excitation energy reported in this article is the sum given by the RHS of eqn (31). The numerical integrations of the mono-electronic and bi-electronic energetic terms defined in Section 2.1 were performed using β -spheres for all atoms, with the ratio fixed at values between 0.1 and 0.3 a.u. Inside the β -spheres, Lebedev angular quadratures with 3074 point and 451 point Gauss–Chebyshev mapped radial grids were used. The angular momentum number (L) of the bipolar expansion employed to obtain the classic and exchange–correlation interaction energy terms was truncated at $L = 8$. Outside the β -spheres, extended 5810-point Lebedev and 551-mapped radial point trapezoidal quadratures were used, with the L expansions truncated at $L = 10$. The accumulated experience to date within the IQA method has shown that total energies reconstructed as the sum of the net energies ($E_{\text{net}}^{\text{A}}$) and interaction energies ($E_{\text{int}}^{\text{AB}}$) differ by less than 1.0 kcal mol⁻¹ from those of the parent electronic structure code used to obtain the wavefunction. We expect that each computed interaction is considerably more accurate than this figure. It is worth noting that errors in numerical IQA integrations stem from limitations in the quadratures used, approaching the exact value from above or below and thus tending to accumulation, not cancellation.

4 Results and discussion

We proceed now to test and illustrate the IQA/EOM-CCSD partition of the excitation energy. We focus on how we can get valuable information about the nature of excited states by means of this real space analysis of electronic wave functions. Before considering in detail the electronically excited species that we have chosen to exemplify the use of the IQA/EOM-CCSD method, we point out that this partition of excitation energies is only meaningful when it is applied in systems for which the EOM-CCSD approximation provides an adequate description. In other words, for molecules and molecular clusters in which (i) their electronic ground states do not present a substantial multiconfigurational character and (ii) their excitation processes are dominated by single excitation. On the other hand, given the complexity of the IQA integrations to partition excitation energies, the IQA/EOM-CCSD is only feasible for Fock spaces comprised by a few hundred spatial molecular orbitals.

4.1 Dinitrogen

The two bottom lines of Table 1 report the EOM-CCSD excitation energies and those obtained by the sum of all the IQA components calculated with Promolden (RHS of eqn (31)) for the considered low energy excited states of N₂. The comparison of these results shows errors in the IQA excitation energy partition that range from 0.05 eV to 0.06 eV. Another indicator of the accuracy of the IQA calculation is the fact that the sum of QTAIM atomic charges, in the investigated N₂ states is not larger than 0.0037e. The overall accuracy is within the expected numerical integration error of the

Table 1 Change of delocalisation indexes (in atomic units) due to photoexcitation for the investigated excited states of N₂ in the CCSD/Sadlej-plus optimised geometry. We also present the IQA partition of the excitation energy (eV) in net as well as classical and exchange–correlation interatomic components, and the comparison between the sum of these terms and the results obtained directly from EOM-CCSD calculations^a

State	1 ¹ Π _g	1 ¹ Σ _u ⁻	1 ¹ Δ _u	1 ¹ Π _u	2 ¹ Π _u
ΔDI(N,N)	-0.124	-0.133	-0.086	0.274	0.255
IQA excitation energy partition					
ΔE _{class} ^{N,N}	0.82	0.66	0.69	2.77	2.85
ΔE _{xc} ^{N,N}	1.56	1.60	1.18	0.43	0.33
2ΔE _{net}	6.88	7.60	8.41	9.48	10.16
ΔE	9.26	9.86	10.28	12.68	13.34
ΔE _{Mrc}	9.32	9.91	10.34	12.74	13.39

^a The corresponding values (in atomic units) for the N₂ ground state are DI(N,N) = 2.048, E_{class}^{N,N} = 0.224, E_{xc}^{N,N} = -0.700 and E_{net}^N = -54.407.

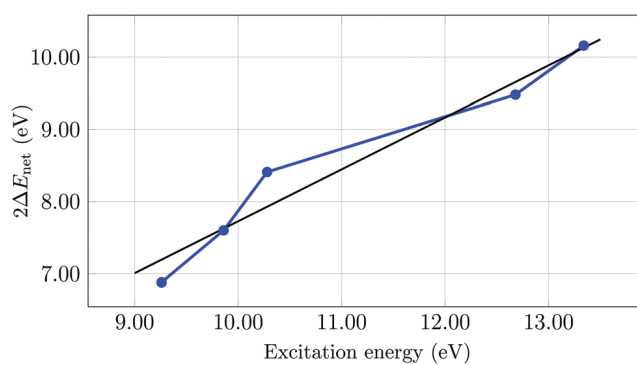


Fig. 1 Correlation between the net and the excitation energies (both in eV) in the electronic excited states of N₂ reported in Table 1. The value of the square of the linear regression coefficient is 0.950.

method, hence showing that the IQA/EOM-CCSD partition suitably divides the excitation energy of the addressed N₂ states. Table 1 also gathers the results for the IQA/EOM-CCSD partition of the excitation energy as well as the changes in QTAIM delocalisation indexes due to photoexcitation.

Several facts stand out. First, the net energy of the N atom is clearly an increasing function of the excitation energy as shown in Fig. 1. This observation implies that the nitrogen basins in the examined excited states of N₂ display a considerable intra-atomic reorganization that leads to a considerable increase in the relative value of the atomic net energy. Such rise in net energies will be referred to as deformation energy, hereafter. The interaction energy components are also interesting. In the 1¹Π_g, 1¹Σ_u⁻ and 1¹Δ_u states, the exchange–correlation energy E_{xc} becomes less stabilising and the delocalisation index (*i.e.* the number of shared electrons) decreases. In other words, the covalency of the interaction is hampered in these excited states. Electrons localise§ in the atomic basins and, concomitantly,

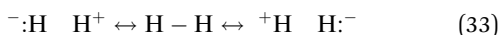
§ When electrons are shared between two basins A and B, it is said that they delocalise between the corresponding atoms. Because electrons are less available for covalent bonding after photoexcitation as evidenced by the reduction of DIs in Table 1, it follows that electrons are more localised within the basins A and B.

the electrostatic repulsion between the atomic densities (E_{class}) increases. These results are in agreement with a standard picture in which "antibonding" functions become populated upon photoexcitation. Notice that the ground state DI differs significantly from three as specified in the footnote of Table 1. This observation is a well-known effect of electron correlation, which effectively populates virtual, *i.e.*, excited, states.⁴⁸

The $1,2^1\Pi_u$ excitations break the above rule. Both display large destabilising E_{class} and increasing DI, although the latter is not accompanied by a stabilising E_{xc} . This negative correlation between DI and E_{xc} can be rationalised by taking into account that the excitation changes the compact nature of shared electrons in the ground state into a more diffuse one ($\Delta E_{\text{class}} > 0$) and less energetically stabilising one ($\Delta E_{\text{xc}} > 0$). The increase of the DI over the GS value is likely related to a behaviour that has been previously described.⁴⁹ It emerges whenever zwitterionic or ionic resonance structures



become important. It may be shown that in the case of a two-centre, two-electron bond, *e.g.* H_2



the pure ionic resonance in which the two electrons are either found on one center or on the other (with probability 1/2) leads to a value of $DI(A,B) = 2$. This result is evidenced *via* the relation between the delocalisation index and the covariance of the two-center joint probability distribution of electron populations, $DI(A,B) = -2\text{cov}(n_A, n_B)$. A more complete characterisation of the real space features of the $1,2^1\Pi_u$ states is possible in terms of electron distribution functions (EDF),⁵⁰ and natural adaptive orbitals,⁵¹ although this endeavour is out of the scope of this research.

4.2 Carbon monoxide

We show the IQA partition of the vertical excitation energies of a few low-energy valence singlet states of carbon monoxide in Table 2. The EOM-CCSD excitation energies computed with the MrcC program are almost completely recovered by the sum of IQA components with errors not larger than 0.05 eV, a condition which provides a measure of the quality of the IQA integration method in Promolden. We also used the total integrated charge (the sum of all atomic charges) to assess the performance of the integration method in the IQA energy decomposition technique. In all the examined excited states of CO, we registered a maximum total charge of $0.011e$, an error which lies in the expected accuracy of the code.

Concerning representative IQA/QTAIM indicators for the investigated excitation processes, we note that there is not a clear trend concerning the changes of QTAIM charges with respect to excitation energies as revealed by the alternating signs of Δq^C and Δq^O throughout Table 2. These changes in the atomic charges are as expected accompanied by relevant modifications in classical terms. On the other hand, and not surprisingly, the delocalisation index runs rather parallel to E_{xc} , becoming more stabilising for states $1^1\Pi$, $3^1\Sigma^+$ and $2^1\Sigma^-$

Table 2 Changes of delocalisation index and atomic charges (both in atomic units) due to photoexcitation processes which are conducive to the investigated low energy valence singlet excited states of CO in the CCSD optimised geometry. We also report the IQA division of the excitation energy (in eV) in net, classical and exchange-correlation terms as well as the comparison between the total IQA excitation energy (ΔE) and the corresponding value computed directly from EOM-CCSD calculations (ΔE_{MrcC})^a

	$1^1\Pi$	$1^1\Sigma^-$	$2^1\Sigma^+$	$3^1\Sigma^+$	$2^1\Sigma^-$	$4^1\Sigma^+$	$3^1\Sigma^-$
$\Delta DI(C,O)$	0.196	-0.246	-0.256	0.525	0.363	0.024	-0.054
Δq^C	-0.289	-0.442	-0.418	0.000	-0.183	0.103	0.153
Δq^O	0.291	0.443	0.419	0.007	0.195	-0.102	-0.151
IQA division of the excitation energy							
$\Delta E_{\text{class}}^{C,O}$	14.48	15.18	14.64	4.91	5.38	5.79	5.46
$\Delta E_{\text{xc}}^{C,O}$	-1.47	1.99	2.03	-1.39	-1.70	1.66	1.90
$\Delta E_{\text{net}}^{C,O}$	-1.31	-5.65	-5.16	8.93	10.69	5.90	5.83
ΔE_{net}^O	-3.00	-1.48	-1.37	0.93	-0.68	1.08	1.29
ΔE	8.70	10.04	10.14	13.39	13.69	14.44	14.49
ΔE_{MrcC}	8.68	10.01	10.13	13.41	13.74	14.44	14.51

^a The values computed for the ground state of CO in atomic units are $DI(C,O) = 1.426$, $q^C = 1.187$, $q^O = -1.188$, $E_{\text{class}}^{C,O} = -1.244$, $E_{\text{xc}}^{C,O} = -0.441$, $E_{\text{net}}^{C,O} = -36.961$ and $E_{\text{net}}^O = -74.428$.

whereas the rest of excited states in Table 2 exhibit the opposite behaviour.

We stress that two opposite behaviours are found in (i) N_2 , a covalently stabilised molecule, and (ii) CO, a species whose GS is more stabilised by $E_{\text{class}}^{C,O}$ ($-1.244 E_h$) than it is by $E_{\text{xc}}^{C,O}$ ($-0.441 E_h$) as can be noted in the footnote of Table 2. The ground state in nitrogen minimises the classical repulsion among the atoms and the net energies of their atoms, E_{class} and E_{net} , respectively. On the contrary, the GS in CO displays the largest classical attraction. Although $E_{\text{class}}^{C,O}$ is attractive for all the investigated electronic states of carbon monoxide, every value of $\Delta E_{\text{class}}^{C,O}$ is positive in Table 2. Interestingly, there are states of CO with larger charge transfers than that found in the GS (*i.e.* with $\Delta q^O < 0$ and $\Delta q^C > 0$ so that the magnitudes of the atomic charges are larger than those in the ground state) which do not provide more stabilising E_{class} values, *i.e.*, $4^1\Sigma^+$ and $3^1\Sigma^-$. These results show the importance of the changes of the rest of the atomic multipole moments in the system.

The behaviour of the net energies is also to be noted. The range of variation of E_{net} in the C atom is much larger than it is in the O atom. Concerning IQA net energies, we observe that in most cases (except for $1^1\Pi$) $|\Delta E_{\text{net}}^C| > |\Delta E_{\text{net}}^O|$. We note that apart from the $2^1\Sigma^-$ state, Δq^C and ΔE_{net}^C have the same sign, which means that the net energy of carbon decreases with the number of electrons within this atom. The oxygen shows the opposite behaviour, a condition which suggests a saturation of electron charge in this atom. Positive IQA deformation energies in negatively charged quantum atoms are commonplace. These energies are associated with the multipolar distortion of largely polarisable QTAIM basins with an excess of electron charge. We also observed that the exchange-correlation can substantially stabilise the CO interaction, for example, in the $2^1\Sigma^-$ state which presents a considerable deformation of the carbon atom

Apéndice A. Artículo: "Partition of electronic excitation energies: the

83

Table 3 IQA/EOM-CCSD method^a Charge delocalisation indexes (in atomic units) for H₂O as a consequence of photoexcitation which results in the lowest singlet excited states of the water monomer. We also present (in eV) the IQA partition of the excitation energy in net, classical and exchange–correlation contributions along with the comparison between the excitation energy computed (i) by the sum of the IQA components and (ii) directly from EOM-CCSD calculations^a

	1 ¹ B ₂	1 ¹ A ₂	2 ¹ A ₁	1 ¹ B ₁	2 ¹ A ₂	2 ¹ B ₂	2 ¹ B ₁	3 ¹ B ₁	3 ¹ A ₁
ΔDI(H,H)	0.127	0.369	0.075	0.353	0.051	−0.012	−0.008	0.123	0.026
ΔDI(O,H)	0.031	−0.126	0.016	−0.145	0.038	−0.186	−0.098	−0.051	−0.027
Δq ^O	0.282	0.599	0.107	0.473	0.192	−0.328	−0.208	0.068	−0.065
Δq ^H	−0.141	−0.300	−0.054	−0.237	−0.096	0.164	0.103	−0.034	0.032
IQA excitation energy partition									
ΔE ^{H,H} _{class}	−0.29	−0.65	0.42	−0.05	−0.60	1.94	1.28	0.72	1.29
ΔE ^{H,H} _{xc}	−0.23	−0.52	−0.12	−0.48	−0.14	0.04	0.03	−0.24	−0.01
2ΔE ^{O,H} _{class}	4.36	6.90	1.02	4.30	7.25	−4.53	−2.55	3.05	−2.44
2ΔE ^{O,H} _{xc}	1.56	2.59	2.31	3.44	1.14	3.29	2.23	3.40	2.81
ΔE ^O _{net}	1.25	−0.14	3.47	1.53	2.54	7.64	8.40	2.40	8.38
2ΔE ^H _{net}	0.72	0.96	2.71	2.82	1.51	4.90	4.18	4.46	5.51
ΔE	7.37	9.15	9.81	11.56	11.70	13.28	13.57	13.79	15.54
ΔE _{Mrc}	7.38	9.15	9.81	11.55	11.71	13.28	13.57	13.80	15.53

^a The results for the QTAIM properties and IQA components (in atomic units) of an H₂O molecule in the ground state are: DI(H,H) = 0.021, DI(O,H) = 0.603, q^O = −1.159, q^H = 0.580, E^{H,H}_{class} = 0.137, E^{H,H}_{xc} = −0.003, E^{O,H}_{class} = −0.315, E^{O,H}_{xc} = −0.193, E^H_{net} = −0.297, E^O_{net} = −74.800.

as evidenced by a considerable positive value of ΔE^C_{net}. The anomalously high net energy of C in this state must thus be related to an intra-atomic promotion that allows for further electron delocalisation.

The landscape pictured here shows the complexity of energy redistribution in excited states when charge transfer is important. If a GS is very polarised, as it is the case in CO, photoexcitation may give rise to electronic redistribution that increases or decreases the atomic charges. Since excitation usually leads to stronger asphericity of the electron density, monopolar character tends to be substituted by multipolar components, which decay faster with distance and are therefore less efficient in the electrostatic stabilisation. In the CO case, the interaction energy becomes less stabilising, *i.e.*, ΔE^{C,O}_{int} = ΔE^{C,O}_{xc} + ΔE^{C,O}_{class} > 0 in all the examined excited states of CO. This weakened CO interaction is not balanced by the more negative net energies due to smaller atomic charges. In the lowest lying 1¹Π states, for instance, the excited atoms lie 4.31 eV below those in the GS due to their smaller charge, and the CO bond is also considerably more covalent. However, E_{class} is 14.45 eV less negative in the excited state, a condition which indicates the above-mentioned stabilising electron distributions which occurs in the ground state of CO.

4.3 Water

The excited states of the water molecule have been extensively studied,^{41,42} and therefore, they offer a good opportunity to illustrate the IQA/EOM-CCSD method. We present in Table 3 the EOM-CCSD excitation energies computed with the programs Mrc and Promolden for the lowest energy singlet valence states of H₂O. Once again, the IQA energy partition recovers the total excitation energy of the electronic structure calculation with errors that are smaller than 0.02 eV. In the same way, the accuracy of the QTAIM/IQA integration is again tested with the sum of the QTAIM atomic charges of the examined electronic

excited states of the H₂O molecule. We found that the total charge is, in any case, not larger than 0.0013e.

Concerning the QTAIM properties and the IQA energy decomposition contributions of the investigated electronic states of H₂O (Table 3), these parameters have a somewhat erratic behaviour in the considered interval of excitation energies. This absence of correlation between the IQA and QTAIM indexes with the excitation energy indicates that the nature of the excited state depends strongly not only on the energy of the absorbed photon but also on the nature of the occupied and virtual orbitals involved in the process.

Table 3 shows that the polarity of the O–H interaction varies considerably among the studied excited states. We emphasise that the charges of the two H atoms must be identical in all the electronic states considered.¶ In some states, particularly in 3¹A₁, 2¹B₁ and 2¹B₂, the charge of the oxygen atom is considerably more negative than it is in the GS, leading to an increase in the stabilising character of E^{O,H}_{class} and to a concomitant decrease of the covalency of the interaction. In the last two-mentioned states, the total O–H interaction is slightly larger in magnitude than the corresponding value in the GS. This increased polarity is obtained at the expense of a clear increase of the net energy of the atoms within the H₂O molecule, as revealed by the associated ΔE^O_{net} and ΔE^H_{net} values, which are among the most destabilising components within the examined excited states of H₂O. The H···H interaction is interesting in itself. The classical H···H interaction is always positive because the two hydrogen atoms and their associated electron densities are symmetrically equivalent. Two states, 1¹A₂ and 1¹B₁ display very large values of DI(H,H) up to 0.390 in the former state. These large delocalisation indexes are accompanied by non-negligible E^{H,H}_{xc} components, of about −0.60 eV ≈ −13.8 kcal mol^{−1}.

¶ Because C_{2v} is an Abelian group, all the examined electron and pair densities are completely symmetric.⁵²

These two states possess the two smallest QTAIM charges, showing that the overall polarity of the molecule has clearly decreased in agreement with the fact that the corresponding values of $\Delta E_{\text{class}}^{\text{O,H}}$ are considerably positive. Additionally, the covalency of the O–H bond decreases notoriously too, as indicated by the associated values of $\Delta \text{DI}(\text{O,H})$ and $\Delta E_{\text{xc}}^{\text{O,H}}$ in Table 3.

Another point that deserves mentioning is that all the examined excited states exhibit positive contributions of $\Delta E_{\text{xc}}^{\text{O,H}}$. In other words, the GS displays the largest magnitude of all the $E_{\text{xc}}^{\text{O,H}}$ values, and thus, although, charge transfer has an important role in the stabilisation of H_2O , it is actually the O–H covalency which drives the energy minimum. In this sense, binding in water has a different behaviour to that in carbon monoxide, in which the GS maximises the electrostatic, not the covalent term. We also point out that the net energies of the O and H atoms increase monotonically with the excitation energies within a given irreducible representation of the C_{2v} point group of the water molecule.

As opposed to the behaviour previously described for N_2 , the sum of the atomic net energy is not an increasing function of the total electronic energy of the system. These results indicate that in some instances the energy of the photon leads to a considerable change in the chemical bonding scenario of the H_2O molecule and the energy of the absorbed photon is stored in its chemical bonds, *e.g.*, concerning the 2^1A_2 state, we have $2\Delta E_{\text{int}}^{\text{O,H}} = 2(\Delta E_{\text{class}}^{\text{O,H}} + \Delta E_{\text{xc}}^{\text{O,H}}) = 8.39$ eV which represents more than 70% of the excitation energy. We observed, however, the opposite situation for the 3^1A_1 state, *i.e.*, the energy of the absorbed photon is mainly collected in the oxygen and hydrogen atoms, $\Delta E_{\text{net}}^{\text{O}} + 2\Delta E_{\text{net}}^{\text{H}} = 13.89$ eV an amount that adds up to 89% of the excitation energy. In the same regard, we observe a few cases, like the 1^1A_2 state, for which the excited water molecule behaves very differently from its GS counterpart: smaller charge separation clearly weakens the O–H interaction (both electrostatically and covalently) and leads to a much larger H···H covalency. This kind of information provided by the IQA decomposition might be very useful in the rational design of specific excited state reactivity.

4.4 Ethylene

The ethylene molecule is the simplest archetype to study electronic photoexcitation which involves carbon–carbon multiple bonds in organic molecules (Fig. 2). The electrons that form the double bond in C_2H_4 have many different possibilities of photoexcitation. Table 4 shows the changes in QTAIM charges and delocalisation indexes as well as the IQA excitation energy partition associated to some low energy

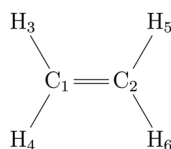


Fig. 2 Atomic labelling used in the discussion of the partition of the investigated excitation energies of the ethylene molecule.

Table 4 Changes of delocalisation indexes and QTAIM charges in atomic units for the investigated low-energy valence and Rydberg states of C_2H_4 . The labels of the atoms in the molecule are shown in Fig. 1. We also present the IQA partition of the excitation energy in eV and the comparison between the sum of the IQA components and the excitation energy directly calculated with EOM-CCSD theory^a

State	1^1B_{1u}	1^1B_{3g}	1^1B_{3u}	1^1B_{2g}	2^1B_{1u}
$\Delta \text{DI}(\text{C}_1, \text{C}_2)$	−0.041	−0.067	0.355	−0.067	0.133
$\Delta \text{DI}(\text{C}_1, \text{H}_3)$	−0.007	−0.047	−0.025	−0.015	0.008
$\Delta \text{DI}(\text{H}_1, \text{H}_5)$	0.009	−0.019	0.044	−0.010	0.018
$\Delta \text{DI}(\text{H}_3, \text{H}_4)$	0.034	0.080	−0.006	0.064	−0.011
$\Delta \text{DI}(\text{H}_3, \text{H}_5)$	0.058	0.099	0.010	0.072	0.008
$\Delta \text{DI}(\text{H}_3, \text{H}_6)$	0.048	0.077	0.008	0.060	0.001
Δq^{C}	0.014	0.111	−0.100	0.058	−0.189
Δq^{H}	−0.003	−0.053	0.051	−0.025	0.095
IQA excitation energy partition					
$\Delta E_{\text{class}}^{\text{C}_1, \text{C}_2}$	0.24	0.16	0.21	0.18	0.32
$\Delta E_{\text{xc}}^{\text{C}_1, \text{C}_2}$	0.48	0.51	−0.63	0.55	0.30
$4\Delta E_{\text{class}}^{\text{C}_1, \text{H}_3}$	−0.67	−0.51	−0.61	−0.49	−0.99
$4\Delta E_{\text{xc}}^{\text{C}_1, \text{H}_3}$	1.23	1.67	0.72	1.28	0.90
$4\Delta E_{\text{class}}^{\text{C}_1, \text{H}_5}$	0.52	0.60	0.04	0.58	0.19
$4\Delta E_{\text{xc}}^{\text{C}_1, \text{H}_5}$	0.06	0.25	−0.33	0.27	0.01
$2\Delta E_{\text{class}}^{\text{H}_3, \text{H}_4}$	0.40	0.36	0.26	0.43	0.56
$2\Delta E_{\text{xc}}^{\text{H}_3, \text{H}_4}$	−0.05	−0.15	0.04	−0.21	0.08
$2\Delta E_{\text{class}}^{\text{H}_3, \text{H}_5}$	0.19	0.21	0.14	0.20	0.29
$2\Delta E_{\text{xc}}^{\text{H}_3, \text{H}_5}$	−0.23	−0.40	−0.04	−0.16	−0.06
$2\Delta E_{\text{class}}^{\text{H}_3, \text{H}_6}$	0.12	0.09	0.12	0.14	0.25
$2\Delta E_{\text{xc}}^{\text{H}_3, \text{H}_6}$	−0.10	−0.15	−0.02	−0.11	0.00
$2\Delta E_{\text{net}}^{\text{C}}$	2.97	2.85	6.17	2.79	4.32
$4\Delta E_{\text{net}}^{\text{H}}$	2.16	2.46	1.93	2.52	2.97
ΔE	7.33	7.95	8.01	7.99	9.14
ΔE_{Mrc}	7.30	7.97	8.00	8.01	9.08

^a Results for the GS of C_2H_4 in atomic units $\text{DI}(\text{C}_1, \text{C}_2) = 1.335$, $\text{DI}(\text{C}_1, \text{H}_3) = 0.802$, $\text{DI}(\text{C}_1, \text{H}_5) = 0.059$, $\text{DI}(\text{H}_3, \text{H}_4) = 0.050$, $\text{DI}(\text{H}_3, \text{H}_5) = 0.024$, $\text{DI}(\text{H}_3, \text{H}_6) = 0.019$, $q^{\text{C}} = -0.091$, $q^{\text{H}} = 0.046$, $E_{\text{net}}^{\text{C}} = -37.612$, $E_{\text{net}}^{\text{H}} = -0.466$, $E_{\text{class}}^{\text{C}_1, \text{C}_2} = 0.064$, $E_{\text{xc}}^{\text{C}_1, \text{C}_2} = -0.433$, $E_{\text{class}}^{\text{C}_1, \text{H}_3} = 0.038$, $E_{\text{xc}}^{\text{C}_1, \text{H}_3} = -0.258$, $E_{\text{class}}^{\text{C}_1, \text{H}_5} = 0.002$, $E_{\text{xc}}^{\text{C}_1, \text{H}_5} = -0.007$, $E_{\text{class}}^{\text{H}_3, \text{H}_4} = 0.004$, $E_{\text{xc}}^{\text{H}_3, \text{H}_4} = 0.006$, $E_{\text{class}}^{\text{H}_3, \text{H}_5} = 0.001$, $E_{\text{xc}}^{\text{H}_3, \text{H}_5} = -0.003$, $E_{\text{class}}^{\text{H}_3, \text{H}_6} = 0.001$, and $E_{\text{xc}}^{\text{H}_3, \text{H}_6} = 0.001$.

valence and Rydberg states of the ethylene molecule. We point out that all the excited states of ethylene examined herein, except for the 1^1B_{1u} state which is the only one that corresponds to a pure valence transition, have a very large Rydberg character.⁴⁰ Due to the transition of the electrons to regions which are far away from the nuclei, the IQA integration for Rydberg states presents a few problems. Nevertheless, and likewise to the previously discussed molecules, the Promolden code recovers the excitation energy in the IQA integration with relative accuracy, with errors in the range from 0.01 eV to 0.06 eV. We were also able to obtain acceptable results for the integration of charge, the corresponding errors being in the interval from $0.003e$ to $0.017e$.

Concerning the results reported in Table 4, we first point out that D_{2h} is an Abelian group, and hence, every density function in ethylene is completely symmetrical, as it is the case in the previously discussed electronic states of H_2O . We observe that photoexcitation reduces in most cases the number of shared

degenerate states. This increase in the polarity of the C–H bond is accompanied by an ionic stabilisation for the same interaction as reflected in the associated values of $\Delta E_{\text{class}}^{\text{C,H}}$. We observe the opposite behaviour for the exchange–correlation contribution for the C–H covalent bond, $\Delta E_{\text{xc}}^{\text{C,H}}$, in agreement with the corresponding positive values of $\langle \Delta \text{DI}(\text{C,H}) \rangle$. The inverse correlation between the atomic net charge of a two-centre, two-electron bond and their mutual DI is easy to prove within the electron distribution function framework.⁵⁵ As the electrons localise in one of the two centres, their atomic charges increase and the covariance of their populations, *i.e.*, the DI, decreases accordingly. A different situation occurs for the H···H interactions. All the hydrogen atoms increase their positive charge as a result of photoexcitation. The QTAIM charge for a hydrogen atom in the GS of CH₄ is 0.021e as reported in the footnote of Table 5, while all the reported values of $\langle \Delta q^{\text{H}} \rangle$ are positive. Consistently, there is an increase in the classical repulsion associated to the interactions among these atoms, *viz.*, $\sum E_{\text{class}}^{\text{H,H}} > 0$ for all the examined excited states. On the other hand, and similar to the excited states of H₂O and C₂H₄ discussed previously, photoexcitation increases the covalent character of the H···H interactions as noted in the values of $\langle \Delta \text{DI}(\text{H,H}) \rangle$ and $\sum \Delta E_{\text{xc}}^{\text{H,H}}$. Finally, we point out that the increase of the net energy of the hydrogen atoms is the largest contribution to the excitation energy of the methane molecule. The sum of the changes of the net energy of hydrogen atoms is larger than that for the carbon atom. Thus, excited states in CH₄ are alike to those of N₂ in which the intra-atomic reorganisations, especially those occurring in the hydrogen atoms, govern the excitation energetics.

4.6 Helium excimer

As a final illustration of the application of the IQA/EOM-CCSD method, we consider the helium dimer in its ground and two excited states $1^1\Delta_u$ and $2^1\Sigma_g^+$. We proceeded in this way, because a photoexcitation process not only might affect considerably electronic intramolecular structures, but also could lead to important changes in intermolecular interactions.⁵⁶ Hereof, noble gas dimers comprise examples in which electron excitations may have a strong effect on intermolecular contacts as reflected, for example, in the formation of excimers. In general, excimers are relevant because of their occurrence in the study of excited states in condensed media.⁵⁶ We address in this Section how photoabsorption enhances the magnitude of the interaction in the helium dimer, thereby enabling the formation of the He excimer. For this purpose, we applied the IQA/EOM-CCSD methodology to several points of the potential energy curves of the above-mentioned states of He₂ shown in Fig. 4. The minimum energy internuclear distances for the GS, $2^1\Sigma_g^+$ and $1^1\Delta_u$ states of He₂ are 2.970 Å, 1.072 Å and 1.047 Å, respectively. As it is well-known, the minimum on the potential energy curve for He₂ in its GS is extremely shallow ($\sim 10^{-3}$ eV). On the other hand, the minima corresponding to the $2^1\Sigma_g^+$ and $1^1\Delta_u$ electronic states are considerably deeper (1.03 eV and 2.34 eV, respectively). The latter dissociation energy is comparable with that of strong intermolecular interactions such as

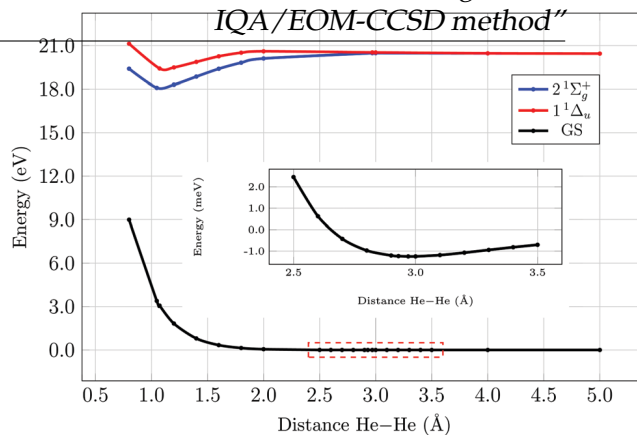


Fig. 4 Potential energy curve for the He excimer formation. The electronic energy calculations for the $2^1\Sigma_g^+$ and $1^1\Delta_u$ excited states were performed with EOM-CCSD approximation and CCSD was used for the GS energy.

typical H-bonds involving charged species⁵⁷ while the second is on the order or magnitude of moderately strong covalent bonds.⁵⁸

By virtue of the symmetry equivalence of the He atoms, the electrostatic interaction between them is always repulsive. One could conjecture that the formation of the helium excimer is related with a substantial reduction in the classical repulsion between the constituent monomers. This is, however, not the case as we can see in the columns corresponding to $\Delta E_{\text{class}}^{\text{He,He}}$ in Tables 6 and 7. Therefore, the exchange–correlation contribution should drive the formation of the He excimer. The values of $\Delta E_{\text{xc}}^{\text{He,He}}$ are negative for both states $1^1\Delta_u$ and $2^1\Sigma_g^+$ in all the examined geometries of the He dimer. In other words, photoexcitation enlarges the exchange–correlation stabilisation between the helium atoms, an observation which is consistent with the fact that the DIs rise also as a result of the photoabsorption of He₂. As the internuclear distance in the helium dimer is reduced, we note that both (i) the classical repulsion and (ii) the exchange–correlation stabilisation between the helium atoms increase in both states associated with the helium excimer.

Table 6 IQA partition of the excitation energy (eV) of $1^1\Delta_u$ representation, in net as well as classical and exchange–correlation inter atomic components, as a function of distance (Å) between the helium atoms in the excimer formation. We also present the changes in the delocalisation index (a.u.) for each point^a

Distance	$\Delta \text{DI}(\text{He,He})$	$\Delta E_{\text{class}}^{\text{He,He}}$	$\Delta E_{\text{xc}}^{\text{He,He}}$	$2\Delta E_{\text{net}}$	ΔE	ΔE_{Mrcc}
0.800	0.688	8.40	−9.18	11.19	10.41	10.42
1.047	0.751	1.68	−3.09	16.10	14.69	14.70
1.200	0.752	1.33	−2.87	18.01	16.47	16.48
1.400	0.719	1.01	−2.55	19.59	18.05	18.06
1.600	0.650	0.79	−2.20	20.46	19.05	19.06
1.800	0.550	0.63	−1.82	20.86	19.67	19.68
2.000	0.436	0.51	−1.45	20.99	20.05	20.06
2.970	0.188	0.19	−0.61	20.89	20.47	20.48
3.000	0.187	0.18	−0.60	20.89	20.47	20.48
4.000	0.174	0.05	−0.41	20.81	20.45	20.46
5.000	0.127	0.01	−0.24	20.67	20.43	20.44

^a The corresponding values (in atomic units) for the He₂ ground state are reported in the ESI of this paper.

Apéndice A. Artículo: "Partition of electronic excitation energies: the

87

Table 7 IQA/EOM-CCSD method (eV) of $2^1\Sigma_g^+$ representation, in net as well as classical and exchange–correlation inter atomic components, as a function of distance (Å) between the helium atoms in the excimer formation. We also present the changes in the delocalisation index (a.u.) for each point^a

Distance	$\Delta DI(\text{He}, \text{He})$	$\Delta E_{\text{class}}^{\text{He}, \text{He}}$	$\Delta E_{\text{xc}}^{\text{He}, \text{He}}$	$2\Delta E_{\text{net}}$	ΔE	ΔE_{Mrcc}
0.800	0.552	27.96	−27.47	11.78	12.27	12.14
1.072	0.733	1.71	−2.42	17.05	16.34	16.35
1.200	0.718	1.57	−2.47	18.54	17.65	17.66
1.400	0.629	1.19	−2.11	19.99	19.06	19.08
1.600	0.465	0.91	−1.61	20.60	19.91	19.92
1.800	0.244	0.72	−1.04	20.68	20.36	20.37
2.000	0.094	0.58	−0.66	20.63	20.54	20.55
2.970	0.149	0.20	−0.53	20.85	20.52	20.53
3.000	0.151	0.19	−0.52	20.85	20.52	20.53
4.000	0.173	0.05	−0.41	20.81	20.45	20.47
5.000	0.127	0.01	−0.25	20.67	20.43	20.44

^a The corresponding values (in atomic units) for the He₂ ground state are reported in the ESI of this paper.

Therefore, it is a balance between the repulsive $E_{\text{class}}^{\text{He}, \text{He}}$ and the attractive $E_{\text{xc}}^{\text{He}, \text{He}}$ which leads to the minimum energy geometry. We stress the way in which electron excitations may develop a covalent contribution within an intermolecular interaction as reflected by the trends of $\Delta DI(\text{He}, \text{He})$ and $\Delta E_{\text{xc}}^{\text{He}, \text{He}}$ in Tables 6 and 7, an observation which is suggestive of photochemical reactions which lead to the formation of chemical bonds such as photodimerisations. Finally, we point out that the energy of the absorbed photon at the dissociation limit changes almost only the intra-atomic terms, in agreement with the notion that under these circumstances the system is composed of a helium atom in the GS and another in the first excited state without any kind of interaction between them.

5 Concluding remarks

We presented herein the division of EOM-CCSD excitation energies within the formalism of the IQA partition, *i.e.*, the IQA/EOM-CCSD method. The computed one- and two-electron density matrix elements allowed us to recover the excitation energies for the addressed excited states with errors on the order of centi-electron volts. We illustrated the IQA/EOM-CCSD approach with (i) diatomic, (ii) lone-pair containing and (iii) saturated and unsaturated organic molecules. This novel approach gives detailed insights into how photoexcitation affects the magnitude and the character of chemical bonds within a molecule, particularly in terms of their covalent and ionic nature. One of the most notable examples examined herein are the effects of photoexcitation on the inter-atomic classical and exchange–correlation components in the $1^1\Pi_u$ and $2^1\Pi_u$ states of N₂. The IQA/EOM-CCSD also reveals a substantial increase due to photoabsorption in the covalent bonding between contiguous hydrogen atoms H · · H within H₂O, C₂H₄ and CH₄ and the helium monomers in He₂, particularly in the $1^1\Delta_u$ state associated with the formation of the helium excimer. On the other hand, the comparison of the IQA partition between ground and excited states allowed us to get valuable insights

into the most relevant components in the fundamental state of molecules, *e.g.* for N₂ and CO. Overall, we expect that partitions of the excitation energy will be not only an important QCT approach to examine the changes in physico-chemical properties within a molecule or molecular cluster as a result of photoexcitation but also a valuable tool to get a deeper understanding of the complex phenomena which occur in the fields of photophysics and photochemistry.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support from CONACyT/Mexico (grant 253776 and PhD scholarship 436154 for AFA), PAPIIT/UNAM (project IN205118) and the Spanish MINECO for grant CTQ2015-65790-P and the Principado de Asturias Government grant FC-GRUPIN-IDI/2018/000117. We are also grateful to DGTIC/UNAM (grant LANCAD-UNAM-DGTIC-250) for computer time.

References

- G. Granucci, J. T. Hynes, P. Millié and T.-H. Tran-Thi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12243–12253.
- Y.-F. Wang and Y.-C. Cheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 4351–4359.
- L. Gutierrez-Arzaluz, F. Cortes-Guzman, T. Rocha-Rinza and J. Peón, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 31608–31612.
- M. Ben-Nun and T. Martínez, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 57–65.
- J. B. Foley, S. E. Gay, M. J. Vela, B. M. Foxman, A. E. Bruce and M. R. M. Bruce, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4946–4951.
- H.-P. Zhou, D.-M. Li, J.-Z. Zhang, Y.-M. Zhu, J.-Y. Wu, Z.-J. Hu, J.-X. Yang, G.-B. Xu, Y.-P. Tian, Y. Xie, X.-T. Tao, M.-H. Jiang, L.-M. Tao, Y.-H. Guo and C.-K. Wang, *Chem. Phys.*, 2006, **322**, 459–470.
- N. Abeyrathna and Y. Liao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 11282–11284.
- I. Ciofini, T. Le Bahers, C. Adamo, F. Odobel and D. Jacquemin, *J. Phys. Chem.*, 2012, **116**, 11946–11955.
- N. K. Elumalai and A. Uddin, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 391–410.
- D. Kim, K. K. Sakimoto, D. Hong and P. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 3259–3266.
- S. van de Linde, I. Krstić, T. Prisner, S. Doose, M. Heilemann and M. Sauer, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, **10**, 499–506.
- P. L. A. Popelier, *Quantum Chemical Topology: on Bonds and Potentials*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 1–56.
- R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1995.
- A. Martín Pendás, M. A. Blanco and E. Francisco, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 184112.

Apéndice A. Artículo: "Partition of electronic excitation energies: the

- 15 A. Savin, R. Nesper, S. Wengert and T. F. Fässler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, **36**, 1808–1832.
- 16 E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498–6506.
- 17 C. Gatti, F. Cargnoni and L. Bertini, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 422–436.
- 18 E. Francisco, A. Martín Pendás and M. Blanco, *Comput. Phys. Commun.*, 2008, **178**, 621–634.
- 19 M. A. Blanco, A. Martín Pendás and E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, **1**, 1096–1109.
- 20 E. Francisco, A. Martín Pendás and M. A. Blanco, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, **2**, 90–102.
- 21 J. M. Guevara-Vela, R. Chávez-Calvillo, J. García-Revilla, M. Hernández-Trujillo, O. Chistianse, E. Francisco, A. Martín Pendás and T. Rocha-Rinza, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 14304–14315.
- 22 J. M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, V. A. Mora Gómez, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, A. Martín Pendás and T. Rocha-Rinza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 19557–19566.
- 23 E. Romero-Montalvo, J. M. Guevara-Vela, A. Costales, A. Martín Pendás and T. Rocha-Rinza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 97–107.
- 24 J. Jara-Cortés and J. Hernández-Trujillo, *J. Comput. Chem.*, 2018, **39**, 1103–1111.
- 25 F. Jiménez-Grávalos, N. Díaz, E. Francisco, A. Martín Pendás and D. Suárez, *ChemPhysChem*, 2018, **19**, 3425–3435.
- 26 E. Romero-Montalvo, J. M. Guevara-Vela, W. E. Vallejo Narváez, A. Costales, A. Martín Pendás, M. Hernández-Rodríguez and T. Rocha-Rinza, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 3516–3519.
- 27 D. Tiana, E. Francisco, P. Macchi, A. Sironi and A. M. Pendás, *J. Chem. Phys.*, 2015, **119**, 2153–2160.
- 28 J. Jara-Cortés, J. M. Guevara-Vela, A. Martín Pendás and J. Hernández-Trujillo, *J. Comput. Chem.*, 2017, **38**, 957–970.
- 29 D. Ferro-Costas, A. Pendás, L. González and R. Mosquera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 9249–9258.
- 30 T. Helgaker, P. Jørgensen and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, LTD, 2000.
- 31 R. F. W. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K. E. Laidig and P. Speers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 4959–4965.
- 32 R. F. W. Bader and M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 7391–7399.
- 33 A. Martín Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco and C. Gatti, *Chem. – Eur. J.*, 2007, **13**, 9362–9371.
- 34 A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996, p. 466.
- 35 J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 8840–8847.
- 36 F. J. Holguín-Gallego, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, A. Martín Pendás and T. Rocha-Rinza, *J. Comput. Chem.*, 2016, **37**, 1753–1765.
- 37 G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 7382–7387.
- 38 R. M. Parrish, L. A. Burns, D. G. Smith, A. C. Simmonett, A. E. DePrince III, U. Hohenstein, E. G. Bozkaya, R. Sokolov, A. Y. D. Remigio, R. M. Richard, J. F. Gonthier, A. M. James, H. R. McAlexander, A. Kumar, M. Saitow, X. Wang, B. P. Pritchard, P. Verma, H. F. Schaefer III, K. Patkowski, R. A. King, E. F. Valeev, F. A. Evangelista, J. M. Turney, T. D. Crawford and C. D. Sherrill, *Psi4 1.1: An open-source electronic structure program emphasizing automation, advanced libraries, and interoperability*, 2017, www.pscicode.org.
- 39 A. J. Sadlej, *Theor. Chem. Acc.*, 1992, **81**, 339–354.
- 40 M. Caricato, G. W. Trucks, M. J. Frisch and K. B. Wiberg, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 370–383.
- 41 O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen and J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 185–194.
- 42 J. F. Stanton and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 7029–7039.
- 43 J. Jara-Cortés, J. M. Guevara-Vela, A. Martín Pendás and J. Hernández-Trujillo, *J. Comput. Chem.*, 2017, **38**, 957–970.
- 44 M. Kállay, Z. Rolik, J. Csontos, P. Nagy, G. Samu, D. Mester, J. Csóka, B. Szabó, I. Ladjanszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei and B. Hégyely, *MRCC, a quantum chemical program suite*, 2013, www.mrcc.hu.
- 45 M. Kállay and J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 9257–9269.
- 46 M. A. Blanco, A. Martín Pendás and E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, **1**, 1096–1109.
- 47 A. Martín Pendás and E. Francisco, *A QTAIM/IQA code Available from the authors upon request*.
- 48 X. Fradera, M. A. Austen and R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 304–314.
- 49 A. Martín Pendás and E. Francisco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 12368–12372.
- 50 E. Francisco, A. Martín Pendás and M. A. Blanco, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 094102.
- 51 M. Menéndez, R. Alvarez Boto, E. Francisco and A. Martín Pendás, *J. Comput. Chem.*, 2015, **36**, 833–843.
- 52 E. I. Sánchez-Flores, R. Chávez-Calvillo, T. A. Keith, G. Cuevas, T. Rocha-Rinza and F. Cortés-Guzmán, *J. Comput. Chem.*, 2014, **35**, 820–828.
- 53 M. Ben-Nun and T. J. Martínez, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 57–65.
- 54 J. Moran, P. H. Cebrowski and A. M. Beauchemin, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 1004–1007.
- 55 A. Martín Pendás and E. Francisco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 16231–16237.
- 56 A. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford university Press, 2nd edn, 2013.
- 57 T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 48–76.
- 58 R. L. K. James, E. Huheey and E. A. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Prentice Hall, 4th edn, 1993.

Apéndice B

Artículo: “Photochemistry in real space: batho- and hypsochromism in the water dimer”

Aceptado para su publicación en la revista *Chemistry, A European Journal*. La publicación será resaltada en la portada principal junto con una pequeña entrevista y las fotos de los autores.

Photochemistry in real space: batho- and hypsochromism in the water dimer

Alberto Fernández-Alarcón^{a,b}, José Manuel Guevara-Vela^a, José Luis Casals-Sainz^b, Aurora Costales^b, Evelio Francisco^b, Ángel Martín Pendás^{b,*}, Tomás Rocha Rinza^{a,*}

^a*Institute of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, 04510 Mexico City, Mexico.*

^b*Department of Analytical and Physical Chemistry, University of Oviedo, E-33006, Oviedo, Spain.*

Abstract

The development of chemical intuition in photochemistry faces several difficulties which result from the inadequacy of the one-particle picture, the Born-Oppenheimer approximation, and other basic notions used to build models. We show herein how real space approaches can be efficiently used to get valuable insights in photochemistry via a simple example of red and blue shift effects: the double hypso- and bathochromic shift in the low-lying valence excited states of $(\text{H}_2\text{O})_2$. We demonstrate that (i) the use of these techniques allows to maintain the perturbative language used in the theory of intermolecular interactions even in the strongly interacting short-range regime; (ii) that it is one and only one molecule that gets photoexcited in each of the addressed excited states and (iii) that the electrostatic interaction between the in-the-cluster molecular dipoles provides a fairly intuitive rationalization of the observed batho- and hypsochromism. The methods exploited and illustrated in this paper are able to maintain the individuality as well as the properties of the interacting entities in a molecular aggregate, and thereby they allow to keep and build chemical intuition in general states, at any geometry and using a broad variety of electronic structure methods.

Keywords:

Partition of the excitation energy, Interacting Quantum Atoms, Hypsochromic and bathochromic effects, Hydrogen bond, Water dimer

*To whom correspondence should be addressed: trocha@iquimica.unam.mx, ampendas@uniovi.es

Introduction

The creation and control of excited electronic states (EES) in condensed phases has become a field of paramount importance in modern photophysics and photochemistry [1] with wide-range technological implications. For example, the design of high efficiency solar cells, [2, 3] organic light-emitting diodes, [4, 5] luminescent sensors [6, 7] or organic solid-state lasers, [8] should be based on a proper understanding of the nature of the EES involved in these systems. A similar situation arises when we try to rationalise relevant photobiological processes, such as cellular responses triggered by the absorption of a chromophore within a protein. [9, 10]

The rational construction of chemically-engineered photoactive media is often faced with the considerable sensitivity of photoexcitation energies of the active species to their surroundings. This circumstance represents both a problem and an opportunity, because if one can manipulate such environmental energy shifts, ΔE , then whole new windows of innovation are opened to the experimenter. There are many cases of such solvatochromic effects driven by non-covalent interactions in molecular aggregates. We can mention, for instance, the influence of π stacking in aromatic excimers [11] and DNA, [12], the solute-solvent interplay which affects the photoabsorption of chromophores in solution [13] or the important interactions between amino acids and cofactors found in protein-embedded photoactive molecules. [14, 15, 16] In particular, hydrogen bonds (HB) can induce noticeable shifts in the photoabsorption energy which can be as large as 0.9 eV. [17]

Given this background, we examine herein how hydrogen bonds cause solvatochromic shifts. More specifically, we consider low-lying EES of $(\text{H}_2\text{O})_2$ to inquire about the effects of HBs in photoexcitation energies. The water dimer is a simple archetype for the examination of such effects. [18] Its two lowest valence excited states $1^1A''$ and $2^1A'$ in \mathcal{C}_s symmetry are known to exhibit HB-induced red and blue shifts. [19, 20] This effect is usually referred to as a double hypsochromic and bathochromic shift with respect to an isolated monomer. [18]

On the other hand, these and other phenomena involving EES have over the years been theoretically described with the aid of sophisticated artillery in the field of computational photochemistry.[21] The accurate description of EES is, however, far more complicated than it is for ground states (GS) and therefore much of the effort concerning the theoretical study of

EES has been employed to improve the core methods. Thus, the interpretation toolkit needed to build chemical insight from electronic structure calculations lags considerably behind in EES as compared with the GS.

These conditions lead to a rather unusual state of affairs. The most accurate methods of quantum chemistry allows for a precise characterization of potential energy surfaces, including diabatic and adiabatic couplings as well as conical intersections. However, no chemical picture of these processes exists at all. Something similar occurs regarding the batho- and hypsochromic shifts which conduce to solvatochromism. The community lacks methods to understand how changes in chemical bonding driven by non-covalent interactions cause blue and red shifts. This type of knowledge is essential to move forward from calculation to prediction and finally to control the generation and evolution of EES. Hereof, explanations based on distinct features of molecular orbitals, extremely powerful in ground states, are considerably less useful in EES, because electron correlation and multi-configurational character do often ruin the one-particle picture.

Orbital invariant analyses either in position or momentum space are useful to ameliorate this problem. These analyses rely on reduced density matrices (RDMs),[22] which are essentially quantum mechanical joint probability distributions for electronic n -tuples. All together, these approaches are known as *real space analyses*[23] or quantum chemical topology (QCT) when restricted to position (or real) space. The QCT toolbox is well-known in ground states, and it offers chemically meaningful information in terms of atoms, functional groups, chemical bonds, molecular structure and electron pairs. This information might be provided, for example, through the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM)[23] or the topological examination of the electron localisation function[24] or other related descriptors. Other approaches within the realm of QCT are (i) energy decompositions, e.g., with the interacting quantum atoms (IQA) method;[25, 26] along with the use of effective one-electron functions with domain-averaged Fermi holes[27, 28] or natural adaptive orbitals,[29] among others.

Thus, this manuscript not only considers how the HB in $(\text{H}_2\text{O})_2$ cause the double batho- and hypsochromic shifts in this system but also shows how new chemical insights about EES can be obtained from QCT methodologies. Hereof, we have recently put forward a method to

dissect excitation energies computed with the black-box equation-of-motion (EOM) coupled-cluster singles and doubles (CCSD) approximation into atomic and interatomic contributions using the IQA formalism [30]. This new approach, denoted as IQA/EOM-CCSD, is particularly suitable for the examination of EES of molecular clusters such as $(\text{H}_2\text{O})_2$ because of the size-consistency of the EOM-CCSD excitation energies. The coupling of this electronic structure approximation with IQA provides a unique way to detect which atoms and interactions are activated or depleted by photoabsorption in molecules and molecular clusters.

Overall, we offer a chemically appealing rationalisation of the blue and red shifts of $(\text{H}_2\text{O})_2$ due to HB formation while we also highlight how the IQA/EOM-CCSD and other QCT techniques may yield relevant perspectives in the study of EES. We think that the future of these methods in photochemistry is brilliant and we expect to show herein some of their potential.

A spoonful of QCT

Real space methods comprise the link between a computed wavefunction to chemical interpretations by associating spatial regions to chemical objects. This connection is made in the QTAIM at the atomic level, and \mathcal{R}^3 is divided into disjoint atomic basins Ω defined by the topological analysis of the electron density $\rho(\mathbf{r})$. [23] Each basin can be understood as an open quantum subsystem for which a density operator can be defined. These subsystems are in a mixed instead of a pure state with a given probability to display a particular number of electrons even for a general pure state of the global molecular system.

Several fields which are invariant under orbital rotations are either (i) sampled at particularly relevant points in \mathcal{R}^3 (usually the critical points of $\rho(\mathbf{r})$ or other scalar function) or (ii) integrated over the QTAIM basins. The expectation values of Dirac observables $\langle O \rangle$ are thus decomposed into additive atomic or interatomic contributions for one-electron and two-electron operators respectively. We are especially interested in rigorously partitioning the observables of a molecular complex into contributions attributed to every monomer in the adduct. The QTAIM is particularly well-suited for that purpose, and it can be used to assess how a molecular property (e.g. the electric dipole) changes due to the interaction with

another species, or to understand how intermolecular charge transfers take place as described below.

Regarding the last case, the integral of the electron density over basin A ,

$$\langle N_A \rangle = \int_A \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

provides the atomic population of this basin, which is the statistical average of the number of electrons in that region, i.e.,

$$\langle N_A \rangle = \sum_n n p_A(n). \quad (2)$$

Here, $p_A(n)$ is the probability that basin A contains n electrons. This statistical view of open systems[31] is useful to understand how a subsystem can maintain its average electron count upon interaction while the corresponding fluctuation, $\sigma^2(N_A)$, becomes non-vanishing. In other words, the subsystem can be found with different number of electrons that provide the same value of $\langle N_A \rangle$ once the interaction with other species has occurred, i.e., the subsystem exchanges electrons with its interacting partners.

Let us imagine two moieties A and B with N_A and N_B electrons, respectively, that interact with each other. We can envision two limiting behaviours. First, an integer number of electrons, let us say ΔN_A , are simply transferred from B to A . In this case, only one probability in the RHS of equation (2),

$$p_A(N_A + \Delta N_A) = 1, \quad (3)$$

is non-zero and

$$\langle N_A \rangle = N_A + \Delta N_A \quad \text{with} \quad \sigma^2(N_A) = -\text{cov}(N_A, N_B) = 0. \quad (4)$$

Second, several electrons are symmetrically exchanged between the fragments, so that more than one value of the probabilities $p_A(n)$, are different from zero and there is no change in the average population, i.e., $\langle N_A \rangle = N_A$ and $\sigma^2(N_A) \neq 0$. These limiting cases are readily

associated with purely ionic and purely covalent bondings in chemistry. Intermediate situations lead, of course, to polar covalent bonds. We emphasise here that the covariance of the atomic populations, $\text{cov}(N_A, N_B)$, provides a measure of the number of shared electrons and therefore of covalency. Indeed,

$$\text{DI}(A, B) = -2\text{cov}(N_A, N_B), \quad (5)$$

constitutes a real space descriptor of the covalent bond order[32] which provides values equal to 1, 2 and 3 for ideal models of single, double and triple bonds respectively. Notice that full charge transfers (equation (4)) lead to zero covalent bond order.

The partition of the electronic energy is of utmost importance. The IQA [25, 26] method of wavefunction analysis considers QTAIM atoms to decompose exactly all the physical components of the electronic energy into atomic and interatomic contributions,

$$E = \sum_A E_{\text{net}}^A + \sum_{A>B} E_{\text{int}}^{AB}. \quad (6)$$

The net energy of atom A , E_{net}^A , gathers all the intra-atomic energy components, i.e., the kinetic energy as well as the intrabasin (i) electron-nucleus attraction and (ii) electron-electron repulsion. On the other hand, the interatomic energy E_{int}^{AB} comprises all the pairwise additive interaction energies between all particles in basin A with those in basin B . [25] Because the QTAIM atoms can be joined to form composite basins that describe functional groups or molecules in molecular aggregates, the IQA net and interaction energies can equally well refer to any fragment or pair of moieties within the system. The interaction energy between two atoms or group of atoms can be further split into a term depending only on the average number of particles within a basin (as measured locally via the electron density) and another considering electron correlation. These terms are respectively called the IQA classical and exchange-correlation components, [26] and they fulfil the relation

$$E_{\text{int}}^{AB} = E_{\text{class}}^{AB} + E_{\text{xc}}^{AB}. \quad (7)$$

The first term in the RHS of equation (7) describes the classical Coulombic interaction among

a set of classical charges, and thereby it indicates ionic behaviour. The second term is non-zero when electrons are dynamically exchanged, which is the distinctive feature of covalency.

The consideration of the simplest molecule, H_2^+ , is useful to illustrate the meaning of the above-discussed indicators. The electron of the system has a probability equal to 1/2 of being found in each atom. Therefore and according to equation (2), the average electron count per atom is

$$\langle N_A \rangle = \langle N_B \rangle = \sum_{n=0}^1 np_B(n) = 1/2. \quad (8)$$

Thus, there should be a classical Coulombic repulsion between the two half electrons equal to $1/(4R)$ at large internuclear distances R . The electron-nucleus attractions (twice $-1/2R$) and the nuclear repulsion ($1/R$) cancel each other in this regime and hence,

$$E_{\text{class}}^{\text{HH}} = \frac{1}{4R} \quad \text{when} \quad R \rightarrow \infty. \quad (9)$$

The interaction energy must vanish, $E_{\text{int}}^{\text{HH}} = 0$, at long range and then equations (7) and (9) imply that

$$E_{\text{xc}}^{\text{HH}} = -\frac{1}{4R} \quad \text{when} \quad R \rightarrow \infty, \quad (10)$$

which is a term that originates from the fluctuation of atomic populations. Such fluctuation in the atomic number of electrons gives rise to covalency whose associated bond order is given by formula (5),

$$\text{DI}(\text{H}, \text{H}) = -2\text{cov}(N_A, N_B) = -2(\langle N_A N_B \rangle - \langle N_A \rangle \langle N_B \rangle) = 1/2. \quad (11)$$

The term $\langle N_A N_B \rangle$ vanish in the former equation because there is only one electron in the system and expression (8) is utilised. The covalent energy becomes in this way $-\text{DI}/(2R)$ in consistency with equation (10). This contribution is the first order term in a Taylor series expansion of $E_{\text{xc}}^{\text{AB}}$, [33] and provides a vivid link between electron sharing, bond orders, and covalent energies.

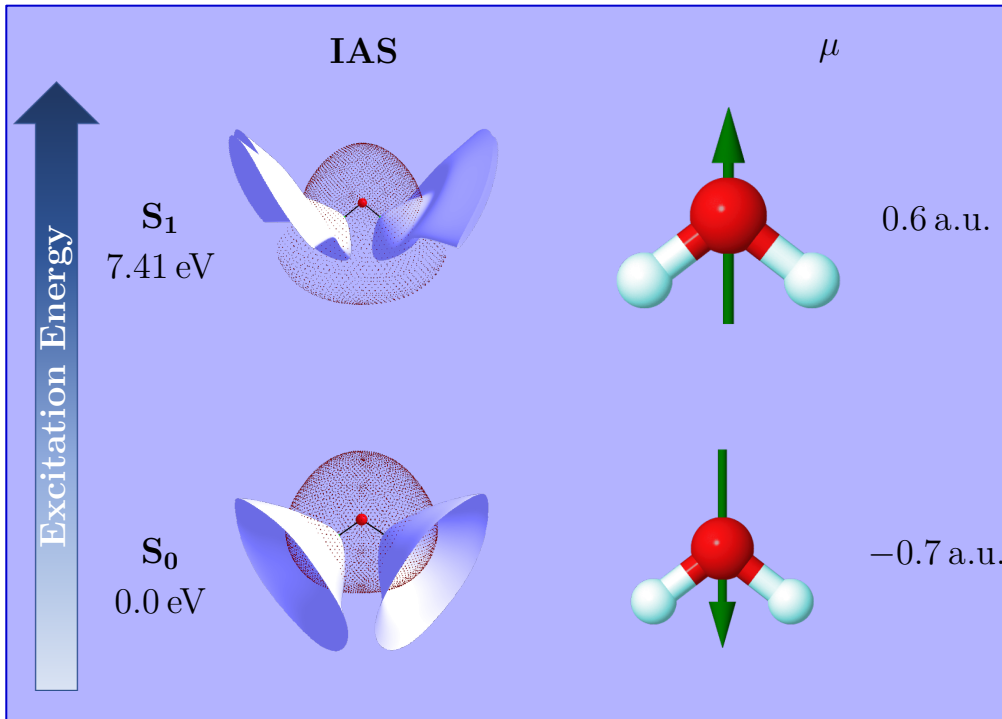


Figure 1: Excitation energy associated to the process $S_0 \rightarrow S_1$ in the water monomer (left), interatomic surfaces (center), and dipole moments (right) of the S_0 and S_1 states of the H_2O molecule.

Results and discussion

Our basic premise in this work is that QCT may be an useful tool to uncover how intermolecular interactions affect excitation energies in molecular clusters. As a first step to understand the effects of the HB on the excitation energies of $(H_2O)_2$, we briefly review the QCT picture of the changes undergone by an isolated water molecule when it is promoted to its first valence EES. Figure 1 shows the atomic basins of the three atoms of H_2O in the S_0 and S_1 states. The basins are separated by zero-flux interatomic surfaces. There is clearly an important redistribution of $\rho(\mathbf{r})$ when H_2O is excited from S_0 to S_1 . We note that the electron density which is mainly localised in the region corresponding to the lone pairs of the molecule in the GS, is displaced to the hydrogen basins away from the oxygen atom upon excitation. As shown in the right part of Figure 1, this electronic rearrangement leads to an inversion in the molecular dipole moment, a condition which will play a determining role in understanding the hypso- and bathochromic shifts of $(H_2O)_2$ addressed in this investigation.

Table 1: QTAIM descriptors and components of the IQA partition energy for the singlet ground (S_0) and the first excited (S_1) states of the water molecule. Atomic units are used throughout.

	S_0	S_1
DI(O,H)	0.601	0.634
DI(H,H)	0.021	0.146
q^O	-1.166	-0.884
q^H	0.583	0.441
IQA energy decomposition		
E_{net}^O	-2035.29	-2034.10
E_{net}^H	-8.05	-7.70
E_{int}^{O-H}	-13.92	-10.91
E_{class}^{O-H}	-8.68	-6.44
E_{xc}^{O-H}	-5.24	-4.47
$E_{\text{int}}^{H\cdots H}$	3.71	3.18
$E_{\text{class}}^{H\cdots H}$	3.78	3.49
$E_{\text{xc}}^{H\cdots H}$	-0.07	-0.31

The local energetic effects of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition in the H_2O monomer are summarised in Table 1. We note that the O–H bond becomes weaker as a consequence of this process. This weakening results from the covalent (E_{xc}^{O-H}) and the ionic (E_{class}^{O-H}) components of the O–H interaction. Both contributions decrease in magnitude in virtue of the $S_0 \rightarrow S_1$ excitation, although the reduction in the absolute value of E_{class}^{O-H} is substantially larger. The decrease of $|E_{\text{class}}^{O-H}|$ is easy to explain: the transfer of electron density from the oxygen to the hydrogen atoms reduces the values of $|q^O|$ and $|q^H|$, which results in a reduction of $|E_{\text{class}}^{O-H}|$, the classical (ionic-like) contribution of the O–H bond energy. These energetic footprints accompany the dipole inversion of the $S_0 \rightarrow S_1$ excitation of the H_2O molecule (Figure 1).

We briefly mention that the interaction between the hydrogen atoms in the water monomer also reflects the changes in its electronic structure after photoexcitation, although the alterations in the H \cdots H interaction are considerably less pronounced than those suffered by the O–H bond. There is a diminished repulsion between the hydrogen atoms due to the increase

of electron density in their basins and the correspondingly smaller q^{H} values in the S_1 EES with respect to S_0 . This change in the repulsion of H atoms within the H_2O molecule is reflected in the decrease of $E_{\text{class}}^{\text{H}\cdots\text{H}}$ following the $S_0 \rightarrow S_1$ excitation of the water monomer (Table 1). Likewise, the exchange-correlation component of the $\text{H}\cdots\text{H}$ interaction, $E_{\text{xc}}^{\text{H}\cdots\text{H}}$, becomes marginally more stabilising in the excited state.

To summarise, out of the ≈ 7.41 eV computed excitation energy, 2.89 eV are associated to intra-atomic phenomena (1.60 eV come basically from the change in the charge of the oxygen atom) and the rest are related to the weakening of the O–H bonds. The photoexcited H_2O molecule is less strongly bound than its in its GS, a statement which matches the molecular orbital description of electronic excitations.

Photoexcitation energy shifts in $(\text{H}_2\text{O})_2$

Now that we have some real space understanding of the changes occurring to the water molecule upon excitation, we focus our attention on the addressed $2^1A'$ and $1^1A''$ EES of $(\text{H}_2\text{O})_2$. Figure 2 shows the excitation energies of this cluster as a function of the O \cdots O distance for these two EES. Because of the size-consistency of the EOM-CCSD method, the excitation energy of the two states equals that of the water monomer at long O \cdots O distances as expected. However, as the two H_2O units get closer and interact by means of an HB to form the dimer, a splitting of the two degenerate states takes place leading to the commonly referred double red and blue shifts of the water dimer. The $2^1A'$ and $1^1A''$ EES are respectively blue- and red-shifted with respect to the $S_0 \rightarrow S_1$ excitation of the H_2O monomer.

Because one can rigorously isolate the two interacting water molecules in $(\text{H}_2\text{O})_2$ within the theoretical framework of QTAIM, we are offered the possibility to examine the effects of photoexcitation locally. In other words, we can determine how the HB donor and acceptor molecules within $(\text{H}_2\text{O})_2$ are affected in each EES by virtue of photoexcitation. We first analyse descriptors related to the electron distribution to consider the different components of the excitation energy afterwards.

Table 2 gathers the values of the atomic charges in the ground and the first vertical two singlet EES of $(\text{H}_2\text{O})_2$ at the S_0 equilibrium geometry. We find an electron transfer of $0.018 e$ from the HB acceptor to the HB donor in the GS of the water dimer (left of Figure 3) as a

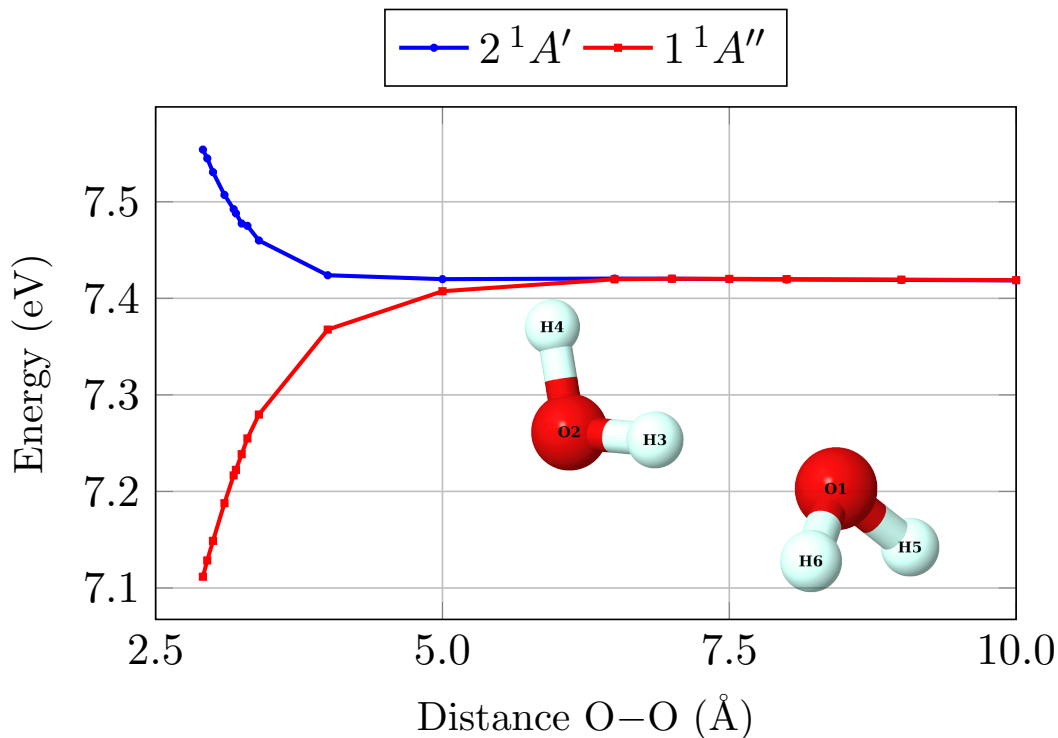


Figure 2: Excitation energy curves of the $2^1A'$ and $1^1A''$ states of $(\text{H}_2\text{O})_2$ in the C_s configuration as a function of the O...O distance. The figure also shows the atomic labels used for further discussion in the paper.

natural consequence of this interaction in the system. There is a similar circumstance for the $2^1A'$ EES: $0.021 e$ are removed from the HB acceptor to the HB donor as shown in the middle of Figure 3. Nevertheless, the situation changes for the $1^1A''$ EES, in which the electron flow is reversed. The right of Figure 3 displays an electron transfer of $0.091 e$ from the HB donor to the HB acceptor in the $1^1A''$ state of $(\text{H}_2\text{O})_2$. The charge transfer in the last-mentioned state of the water dimer is thus considerably affected.

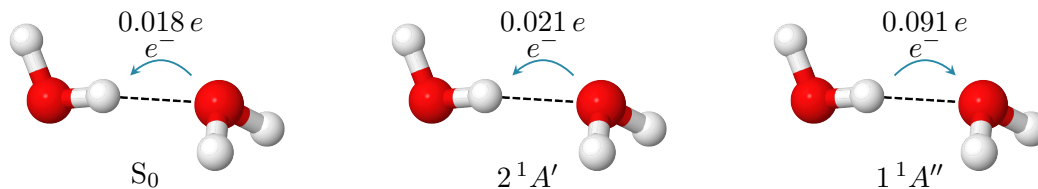


Figure 3: Intermolecular charge transfer diagram in $(\text{H}_2\text{O})_2$ at the S_0 equilibrium geometry for its ground and its two first singlet electronic excited states in the C_s point group.

The atomic charges of both H₂O units in the S₀ water dimer are similar to those found in the isolated GS monomer. Thorough rationalizations about the significance of QTAIM charges in HB formation have been previously reported and will not be reviewed here.[34] We merely mention that these explanations rely on the molecular polarization induced on each monomer by the electric field created by its interacting partner.

This similarity is broken in the EES, where considerable differences between the HB acceptor and HB donor appear, on top of those brought about by the hydrogen bond (Table 2). The QTAIM charges uncover that it is only one of the two molecules that gets excited upon photoabsorption of the dimer, and that this molecule is different in the 1¹A'' and 2¹A' EES. The atomic charges of the HB acceptor in the 2¹A' state resemble those of the S₁ H₂O molecule while the HB donor mirror those of the GS as revealed by the first two lines of Table 2 and the upper part of Table 1. The situation is reversed in the 1¹A'' EES. This closeness of QTAIM charges is evidenced by the fact that the oxygen atom of an isolated water molecule losses about 0.28 electrons as a result of the S₀ → S₁ excitation (third row of Table 1) while those of the HB acceptor in the 2¹A' EES and the HB donor in the 1¹A'' state are each deprived of 0.31 electrons (last and antepenultimate row of Table 2) with respect to the corresponding atoms in GS. The blue shift in the 2¹A' EES is related to a photon being absorbed by the HB acceptor whereas the red shift in the 1¹A'' EES corresponds to a photoexcitation of the H-bond donor.

We get further relevant information after considering the IQA partition. Each of the molecules suffers a change in its net energy (i.e. they are subject to a deformation energy) as well as an alteration in their interaction on photoexcitation. We consider first the deformation energy of each fragment, $E_{\text{def}}^A = E_{\text{net}}^A - E_{\text{net},0}^A$, viz., the change in the net energy with respect to that in the isolated H₂O molecule in its GS. The values of $E_{\text{def}}^{\text{H}_2\text{O}}$ of the HB donor and HB acceptor in the GS of (H₂O)₂ are 0.41 eV and 0.28 eV respectively. As shown in Figure 4, the deformation energy of the HB donor in the 2¹A' EES and the HB acceptor in the 1¹A'' EES are close to those found in the GS dimer. The values of $E_{\text{def}}^{\text{H}_2\text{O}}$ for the interacting partner in both states is much higher and they resemble the value of the S₀ → S₁ excitation energy of the water monomer, i.e., 7.41 eV. We then have a slightly distorted and a photoexcited monomer

Table 2: Atomic charges within the water dimer in both the ground state and the first singlet excited states of $(\text{H}_2\text{O})_2$ † The last column is the delocalisation index (DI) between the two H_2O units of the dimer, and the values in the row below each excited state indicate changes with respect to the ground state.

State	Atomic charges					DI
	H-bond donor			H-bond acceptor		
	$q^{\text{O}2}$	$q^{\text{H}3}$	$q^{\text{H}4}$	$q^{\text{O}1}$	$q^{\text{H}5}$	
GS	-1.215	0.627	0.570	-1.170	0.594	0.137
$2^1A'$	-1.166	0.560	0.585	-0.861	0.441	0.194
	0.049	-0.067	0.015	0.309	-0.153	0.057
$1^1A''$	-0.903	0.704	0.290	-1.266	0.588	0.344
	0.312	0.077	-0.280	-0.096	-0.006	0.207

† The q^{O} (q^{H}) atomic charges in the S_0 and S_1 states of the H_2O molecule are -1.166 (0.583) and -0.884 (0.441), respectively in accordance with Table 1.

in the $1^1A''$ and $1^1A''$ EES of $(\text{H}_2\text{O})_2$. Tables S19–S21 in the ESI show that $E_{\text{def}}^{\text{H}_2\text{O}}$ for the GS monomer and $E_{\text{int}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ converge to zero as the intermolecular distance is increased. Ditto for $E_{\text{def}}^{\text{H}_2\text{O}}$ of the photoexcited fragment, which approaches the $S_0 \rightarrow S_1$ excitation energy of the monomer when $R_{\text{O}\cdots\text{O}}$ tends to infinity.

The dissection of the intermolecular IQA interaction energy for the ground state, $1^1A''$ and $2^1A'$ EES of $(\text{H}_2\text{O})_2$ is displayed in Figure 5, which contains the basic rationale for the understanding of the double hypso- and bathochromic shifts in $(\text{H}_2\text{O})_2$. $E_{\text{int}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ takes a value of -0.96 eV in the GS, which corresponds roughly to 25 % ionic (-0.24 eV) and 75 % covalent (-0.72 eV). The total deformation of the two fragments (0.68 eV) compensates much of the covalent term, an observation which allows an electrostatic interpretation of hydrogen bonding. The $1^1A''$ state was previously identified with an HB donor excitation. This EES presents an enhanced intermolecular interaction energy of -1.80 eV, which is almost twice that computed for the GS. As indicated in the bottom-left part of Figure 5, this increase in the magnitude of the IQA interaction energy comes from both the exchange-correlation (-1.17 eV) along with the classical (-0.64 eV) components and it can be rationalised as follows. The atoms with the most negative and most positive charge in Table 2 are respectively the oxygen of the HB acceptor and the H atom involved in the HB of the $1^1A''$ EES. These atoms have

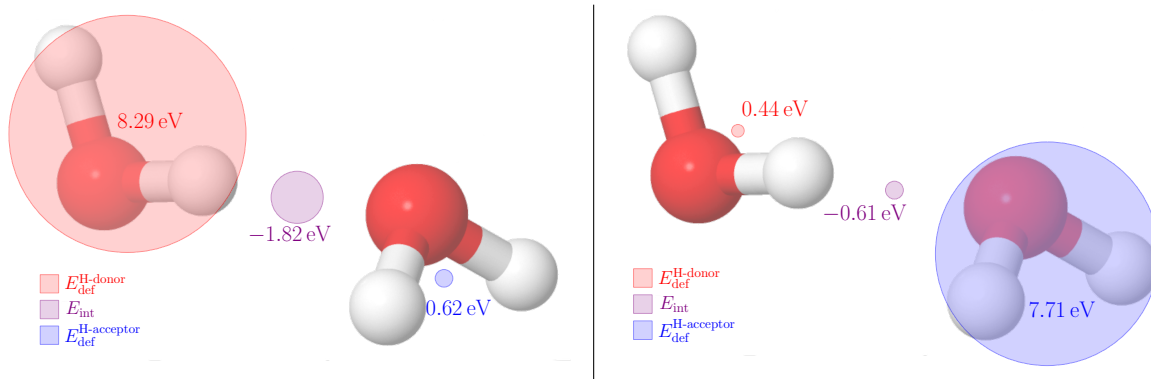


Figure 4: Deformation energy (with respect to the isolated monomer in the ground state) of the two water molecules in the $1^1A''$ (left) and $2^1A'$ EES (right) of $(\text{H}_2\text{O})_2$ at the S_0 equilibrium geometry. The total interfragment interaction energy is also shown for completeness. The $S_0 \rightarrow S_1$ excitation energy in water is 7.41 eV. The data are reported in eV.

the closest intermolecular contacts and hence the increase of the magnitude of their charges with opposite signs will result in a more stabilising value of $E_{\text{class}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$. On the other hand, the rise of $|E_{\text{xc}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}|$ in the $1^1A''$ EES with respect to GS is consistent with the increase of the intermolecular DI between monomers as a result of photoabsorption as indicated in the last column of Table 2.

Contrariwise, the intermolecular interaction energy in the $2^1A'$ EES decreases with respect to that in the GS dimer, and now the corresponding changes in covalent ($E_{\text{xc}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$) and ionic ($E_{\text{class}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$) contributions have opposite signs (top-right part of Figure 5). The exchange-correlation term (-0.8 eV) exhibits a slight increase in magnitude in regard to the corresponding value in the S_0 state. The exchange-correlation term (-0.8 eV) exhibits a slight increase in magnitude in regard to the corresponding value in the S_0 state (-0.72 eV). But more importantly, the classical component changes from attractive (-0.24 eV) to repulsive (0.19 eV) as a result of photoexcitation. Once again, this change of the classical component of the interaction energy can be understood on the basis of the atomic charges reported in Table 2. The oxygen of the HB acceptor and the H atom entailed in the H-bond in the $2^1A'$ EES become respectively less negative and less positive with respect to the same atoms in the GS. This condition contributes to the destabilising nature of $E_{\text{class}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ in this EES. As a matter of fact, the oxygen of the HB acceptor in the $2^1A'$ EES is considerably the less

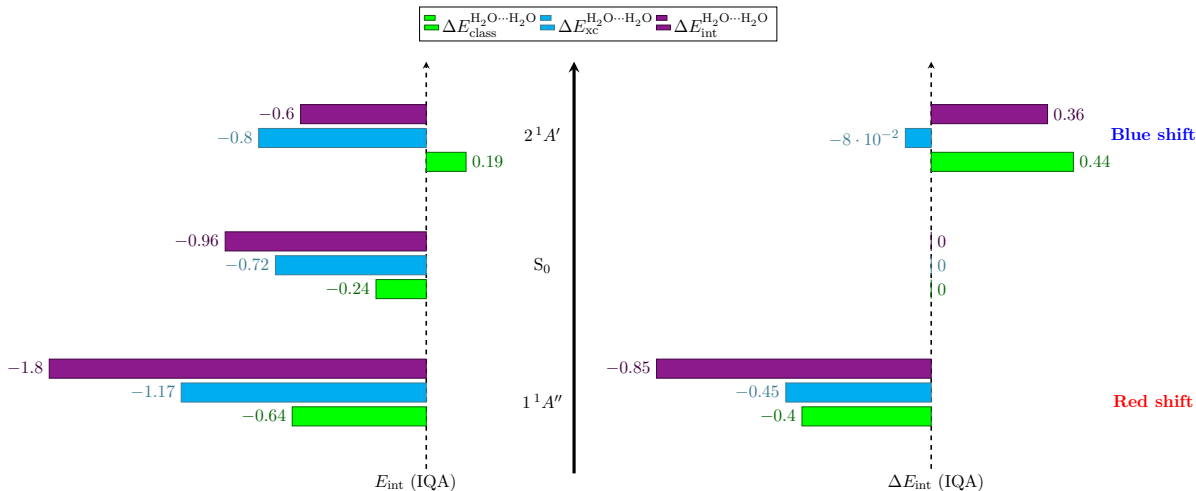


Figure 5: (Left) Components in the intermolecular IQA interaction energies in the $2^1A'$, S_0 and the $1^1A''$ states of $(\text{H}_2\text{O})_2$ at the ground state equilibrium geometry. The states are arranged in a descending order of $E_{\text{int}}^{\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}}$ (indicated in purple) from top to bottom. (Right) Change in these contributions for the the $2^1A'$ and the $1^1A''$ excited states with respect to the ground state. The data are reported in eV.

negative O atom in Table 2. This situation is opposite to that occurring in the $1^1A''$ EES discussed above.

Figure 6 shows the differences in the intermolecular interaction energy components for the $2^1A'$ and $1^1A''$ EES of $(\text{H}_2\text{O})_2$ with respect to those of the S_0 state as a function of the O \cdots O distance. As expected, there is barely any difference between the two states at large O \cdots O distances. When the two H_2O units approach each other, the values of ΔE_{int} for both EES follow a pattern very similar to that of excitation energy shown in Figure 2, i.e., $\Delta E_{\text{int}}^{2^1A'}$ increases while $\Delta E_{\text{int}}^{1^1A''}$ exhibits the opposite behaviour. Regarding the exchange-correlation term of the interaction energy, we observe that $\Delta E_{\text{xc}}^{1^1A''}$ is more negative than $\Delta E_{\text{xc}}^{2^1A'}$ in the whole range of O \cdots O distances. On the other hand, the classical terms behave very differently: $\Delta E_{\text{class}}^{2^1A'}$ is always positive while $\Delta E_{\text{class}}^{1^1A''}$ starts being small and positive at large O \cdots O distances, reaches a maximum at around 5 Å and then becomes large and negative for shorter O \cdots O distances. We can better understand this behaviour via a simple classical model for the interaction between the water monomers in the investigated electronic states of $(\text{H}_2\text{O})_2$ based on their in-the-cluster dipole moments as described below.

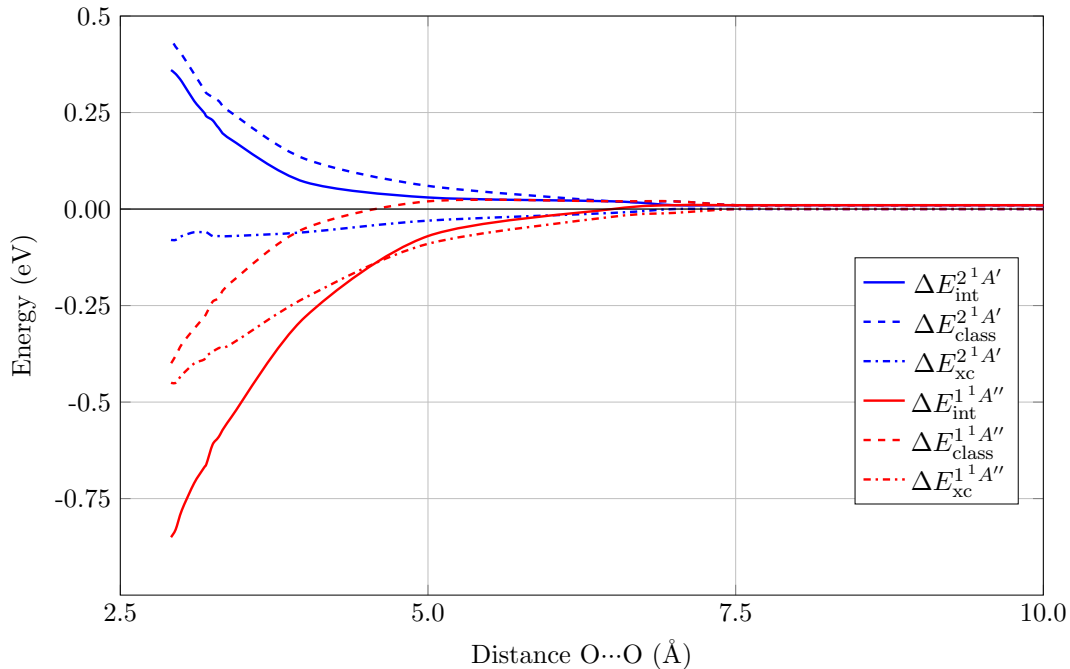


Figure 6: Differences in the IQA intermolecular interaction energies of the $2^1A'$ and $1^1A''$ excited states of $(\text{H}_2\text{O})_2$ with respect to the corresponding values in the ground state.

Hypsochromic and bathochromic responses of $(\text{H}_2\text{O})_2$ as a result of two interacting molecular dipoles

Thanks to the above-mentioned real space analysis, we can rigorously use all the traditional tools available in the theory of intermolecular interactions to follow the evolution of the excitation energies at any intermolecular distance regime. The chemical community has developed much of their intuitive understanding of intermolecular interactions in the long-range regime, wherein symmetry adapted perturbation theory (SAPT), [35] or even the polarization approximation can be used. Intermolecular interaction energies are considered as the result of first order electrostatic and exchange-repulsion effects, and second order induction and dispersion contributions. The electrostatic component can be further partitioned via multipolar expansions. Of course, this successful perturbation framework is built from unperturbed, isolated molecular descriptors (e.g. molecular multipole moments and polarizabilities) and it breaks apart at short range, where perturbation theory cannot be applied anymore and the unperturbed molecular picture is not applicable. The properties of interacting molecules can

notwithstanding be recovered at long and short ranges on the basis of QCT. We now show that much of the traditional insights about multipole-multipole interactions are still operative at short-range when we use the perturbed, in-the-cluster multipoles instead of those of the isolated species.

Let us then consider a minimal working model of the water dimer which corresponds to that of two interacting dipoles. For this purpose we recall the explicit expression [36] for the interaction energy between two dipoles, $U_{\mu^A\mu^B}$,

$$U_{\mu^A\mu^B} = \frac{R^2 \boldsymbol{\mu}^A \cdot \boldsymbol{\mu}^B - 3(\boldsymbol{\mu}^A \cdot \mathbf{R})(\boldsymbol{\mu}^B \cdot \mathbf{R})}{4\pi\epsilon_0 R^5}, \quad (12)$$

where $\boldsymbol{\mu}^A$ and $\boldsymbol{\mu}^B$ represent the dipole moments of units A and B , respectively, and \mathbf{R} is the intermolecular distance vector. The molecular multipoles of each fragment *can be defined unambiguously* in the QTAIM once appropriate reference frame origins are chosen for each of them. We have use the naïve center of mass of each molecule. Since the fragments are slightly non-neutral, we warn that all non-monopole multipolar interaction terms are origin dependent, although their sum is not (in the case of convergence). We can obtain in this way the dipole-dipole contribution of the two interacting molecules.

Figure 7 shows that $U_{\mu^A\mu^B}$ is attractive at all O...O distances in the ground state. Since the excitations which conduce to the $2^1A'$ and $1^1A''$ EES of $(\text{H}_2\text{O})_2$ is accompanied by the inversion of the dipole of the HB acceptor or donor respectively, we observe a hypsochromic effect for both EES at large O...O distances (right part of Figure 7). As the two H_2O units approach each other, the repulsion slightly increases for both excited states (region between long-range and mid-range in Figure 7). The interaction gets more complex for O...O distances in the short-range regime: the dipole-dipole interaction for the $2^1A'$ state becomes more repulsive while that corresponding to the $1^1A''$ state turn into attractive.

Most interestingly, the dipole-dipole interaction follows closely the changes in the total electrostatic (classical) interaction shown in Figure 6. Moreover, the evolution of the dipole-dipole term is sufficient to explain qualitatively the hypsochromic and bathochromic effects of Figure 2. Despite the relevance of the exchange-correlation (covalent) contribution, the interaction in the examined electronic states of the water dimer can be understood in terms

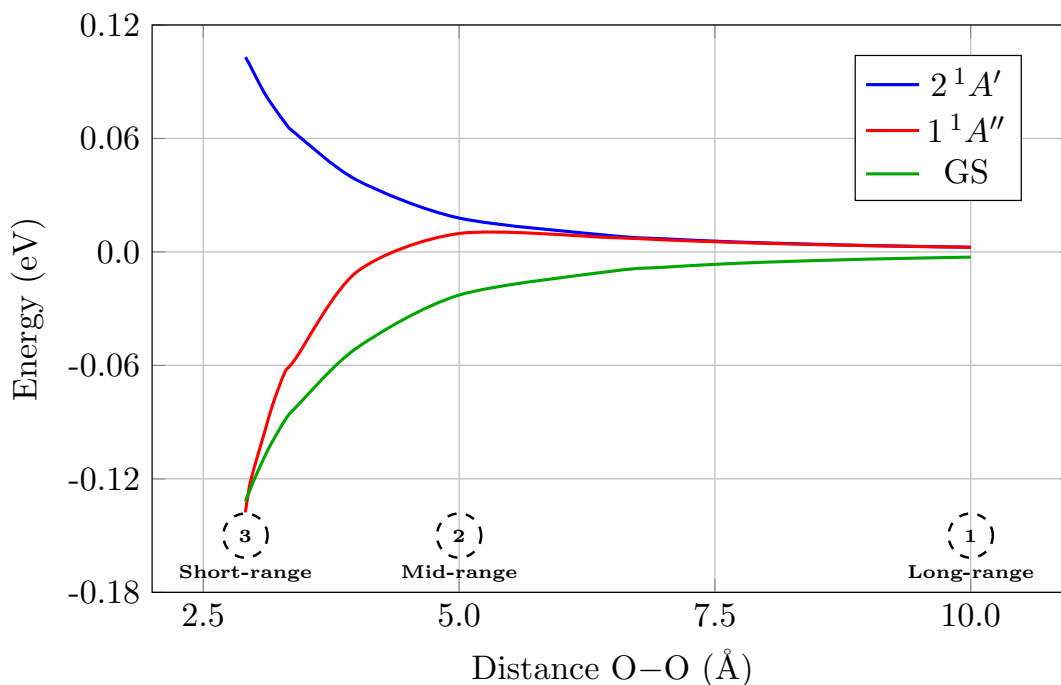


Figure 7: Intermolecular dipole-dipole interactions for the ground state and the $1^1A''$ and $2^1A'$ EES of the H_2O dimer.

of dipole-dipole electrostatics, in a very similar fashion to the Buckingham-Fowler model.[37]

As expected, the molecular in-the-cluster dipoles of the interacting water molecules in the $1^1A''$, $2^1A'$ and S_0 states of $(H_2O)_2$ change with the intermolecular distance. Figure 8 schematise the dipoles and the attractive or repulsive character of their interaction, at three selected $O\cdots O$ distances in the short-, mid-, and long-range regimes. The ground state (bottom of Figure 8) presents an attractive head-to-tail configuration in consistency with the corresponding potential energy curve of Figure 7. The dipolar electric fields of the HB donor and HB acceptor in the S_0 state of $(H_2O)_2$ reinforce the molecular dipoles upon interaction, in agreement with our standard knowledge of molecular polarization in hydrogen bonds. The magnitude of the interacting dipoles significantly increases as the intermolecular distance decreases: $|\mu|$ rises 11 and 5% for the HB donor and HB acceptor respectively, when going from the isolated monomers to the equilibrium geometry in the S_0 state of $(H_2O)_2$ (see Tables S22–S25 in the ESI). The situation changes completely when photoexcitation occurs. We start by considering the dipole inversion in the long-range regime of the HB donor and the

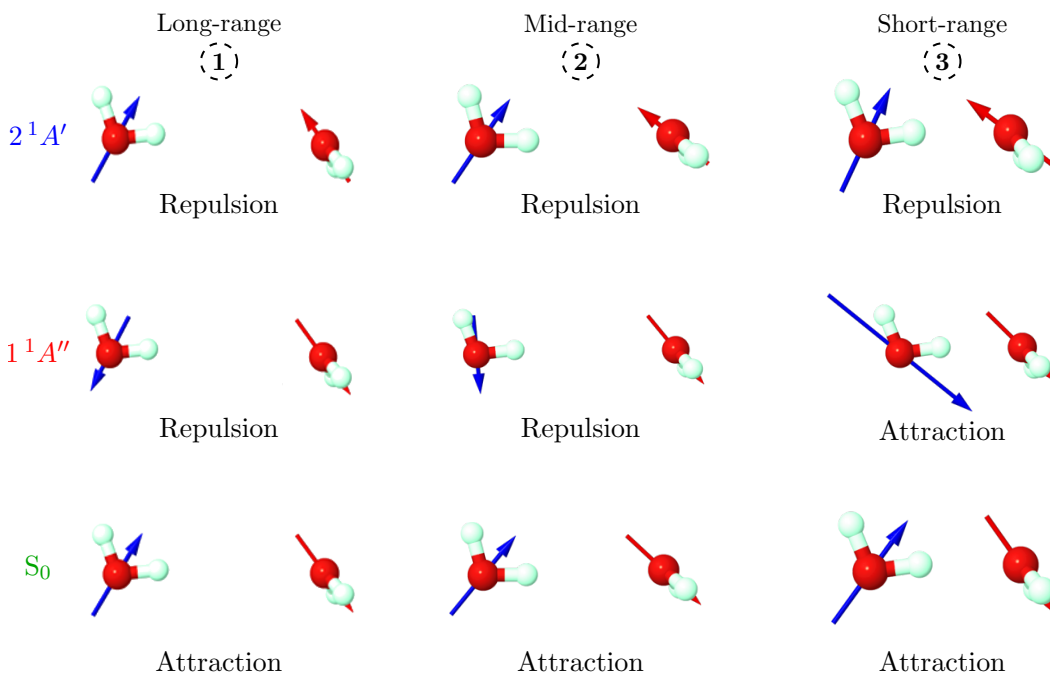


Figure 8: Relative magnitude and orientation of the in-the-cluster dipoles in the ground, $2^1A'$ and $1^1A''$ states of the water dimer at the O...O distances of 10 Å (left), 5 Å (center), and 2.0 Å (right).

HB acceptor in the $1^1A''$, $2^1A'$ EES respectively as shown in the left part of Figure 8. This observation reinforces the idea that it is the HB donor that gets excited in the $1^1A''$ EES of $(H_2O)_2$. Ditto for the HB acceptor in the $2^1A'$ EES of the water dimer. The resulting head-to-head (in the $2^1A'$ EES) and tail-to-tail (in the $1^1A''$ EES) are clearly repulsive. In other words, photoexcitation leading to the $1^1A''$ and $2^1A'$ EES of $(H_2O)_2$ results in a destabilising electrostatic interaction at long intermolecular distances. When the molecules get closer, polarization leads to a dipole moment enhancement, as it occurs in the S_0 state. Regarding the $1^1A''$ EES the dipole of the HB donor not only increases, but it also undergoes a crucial rotation that leads to a clearly attractive dipole-dipole configuration as the O...O distance decreases. The character of the interaction changes from destabilising to stabilising at about $R_{O...O} = 4.4$ Å. We underscore that the two water molecules respond very differently in the $1^1A''$ EES of $(H_2O)_2$ when the two fragments approach each other. Only the dipole of the HB donor, i.e. the photoexcited monomer in the $1^1A''$ state, suffers a dramatic change. Its magnitude is increased by 120% at the S_0 equilibrium geometry as opposed to that of

the HB acceptor which is raised by only 5%. This general phenomenon of dipole moment enhancement is observed not only in the S_0 and $1^1A''$ states of the water dimer but also in condensed phases, and it is of paramount importance in the tailoring of non-linear optical properties in molecular crystals.[38]

The dipole moments of the monomers in the $2^1A'$ EES change much less with $R_{O...O}$ as compared to those in the $1^1A''$ EES. There is essentially no rotation of any of these vectors and their magnitude change respectively by -0.1 and 8.0% for the HB donor and HB acceptor from the long range regime to the S_0 equilibrium geometry. We hypothesise that the excitation of the HB acceptor in the $2^1A'$ EES of $(H_2O)_2$ heavily modifies the lone pairs of the acceptor oxygen, impairing the formation of the HB at any distance. This situation is to be contrasted with that of the $1^1A''$ EES wherein the HB accepting lone pair is not severely affected by photoexcitation, and the electron structure of the donor molecule readapts until a favorable interaction takes place. This possibility should be explored in larger clusters.

To summarise, photoexcitation drastically alters the interaction between the two H_2O units in the dimer as compared to that in the ground state. In the latter, the dipole-dipole configuration is attractive with a relatively constant orientation throughout the whole potential energy curve. The inversion of the dipole moment in the HB acceptor molecule in the $2^1A'$ EES of $(H_2O)_2$ results in a sustained repulsive interaction, that explains the observed hypsochromic effect. On the other hand, the dipole moment of the photoexcited HB donor in the $1^1A''$ EES of the water dimer suffers a rotation that renders a stabilising interaction at short range and thereby a bathochromic excitation energy shift.

Concluding remarks

We have convincingly shown in this contribution how real space QCT techniques can be used to exploit chemically intuitive ideas in photochemistry. To that end, we have explored the chemical origin of solvatochromic effects via the examination of the hypsochromic and bathochromic shifts caused by hydrogen bonding in $(H_2O)_2$. QCT allows to maintain the perturbative language of the theory of intermolecular interactions even for strongly interacting systems, both in ground and excited states. The methods used in this investigation also permit

us to compute and explore in-the-cluster molecular properties in a rigorous way, and thereby to apply chemically intuitive concepts to any system in a wide variety of electronic states using a broad battery of low to high quality electronic structure methods. We have shown that the two examined EES of $(\text{H}_2\text{O})_2$ are associated with localised excitations in either the H-bond donor or acceptor. These excited moieties interact with the ground state partner in the molecular cluster. Besides non-negligible covalent contributions which are well-understood in hydrogen bonds in the ground state, the basic conditions that lead to the double red and blue shifts of $(\text{H}_2\text{O})_2$ addressed herein can be rationalised through in-the-cluster molecular dipoles. The excitation of one of the monomers leads to an inversion of its dipole moment. This change in electronic structure conduces to an hypsochromic shift at long range for the two $2^1A'$ and $1^1A''$ EES of $(\text{H}_2\text{O})_2$. Nonetheless, the evolution of the in-the-cluster dipoles differs in these two EES throughout the corresponding potential energy curves. Such evolution explains in a very appealing way the double hypso- and bathochromic shifts of $(\text{H}_2\text{O})_2$. We firmly think that the use of the methods and ideas exploited in this investigation may be of wide interest to rationalise and gain valuable insights about photochemical problems.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support from CONACyT/Mexico (grant 253776 and PhD scholarship 436154 for AFA), PAPIIT/UNAM (project IN205118), the Spanish MICINN (grant PGC2018-095953-B-I00), and the Principado de Asturias Government (grant FC-GRUPIN-IDI/2018/000117). We are also grateful to DGTIC/UNAM (grant LANCAD-UNAM-DGTIC-250) for computer time.

- [1] P. Coppens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4280–4281.
- [2] Z. Ji, G. Natu, Z. Huang, O. Kokhan, X. Zhang, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16854–16863.
- [3] T. C. Sum, N. Mathews, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2518–2534.
- [4] K. Sato, K. Shizu, K. Yoshimura, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*.
- [5] W. P. Gillin, S. Zhang, N. J. Rolfe, P. Desai, P. Shakya, A. J. Drew, T. Kreouzis, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*.

- [6] A. Fermi, G. Bergamini, M. Roy, M. Gingras, P. Ceroni, *J. Amer. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6395–6400.
- [7] T. L. Mako, J. M. Racicot, M. Levine, *Chem. Rev.* **2018**, *119*, 322–477.
- [8] M. Shimizu, T. Hiyama, *Chem.: Asian. J.* **2010**, *5*, 1516–1531.
- [9] J. Rajput, D. B. Rahbek, L. H. Andersen, T. Rocha-Rinza, O. Christiansen, K. B. Bravaya, A. V. Erokhin, A. V. Bochenkova, K. M. Solntsev, J. Dong, J. Kowalik, L. M. Tolbert, M. Å. Petersen, M. B. Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9996.
- [10] T. Rocha-Rinza, O. Christiansen, J. Rajput, A. Gopalan, D. B. Rahbek, L. H. Andersen, A. V. Bochenkova, A. A. Granovsky, K. B. Bravaya, A. V. Nemukhin, K. L. Christiansen, M. B. Nielsen, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9442–9449.
- [11] S. Shirai, S. Iwata, T. Tani, S. Inagaki, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 7687–7699.
- [12] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, B. Kohler, *Nature* **2005**, *436*, 1141–1144.
- [13] B. Mondal, T. Zhang, R. Prabhakar, B. Captain, V. Ramamurthy, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 1509–1520.
- [14] A. Toniolo, S. Olsen, L. Manohar, T. J. Martínez, *Faraday Discuss.* **2004**, *127*, 149–163.
- [15] J. Dong, K. M. Solntsev, L. M. Tolbert, *J. Amer. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12038–12039.
- [16] T. Rocha-Rinza, K. Sneskov, O. Christiansen, U. Ryde, J. Kongsted, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1585–1589.
- [17] D. González, O. Neilands, M. C. Rezende, *J. Chem. Soc. Per. Trans. 2* **1999**, 713–718.
- [18] J. Segarra-Martí, D. Roca-Sanjuán, M. Merchán, R. Lindh, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 244309.
- [19] Z. S. Huang, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 6613–6631.
- [20] J. N. Harvey, J. O. Jung, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8747–8750.
- [21] D. Jacquemin, L. Blancafort, Y. M. Rhee, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 664–665.
- [22] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics 2nd ed.*, Academic Press, London, **1992**, Chapter 14.
- [23] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [24] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.

- [25] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096–1109.
- [26] E. Francisco, A. M. Pendás, M. A. Blanco, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *2*, 90–102.
- [27] R. Ponec, *J. Math. Chem.* **1997**, *21*, 323–333.
- [28] R. Ponec, *J. Math. Chem.* **1998**, *23*, 85–103.
- [29] M. Menéndez, R. Álvarez Boto, E. Francisco, A. Martín Pendás, *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 833–843.
- [30] A. Fernández-Alarcón, J. L. Casals-Sainz, J. M. Guevara-Vela, A. Costales, E. Francisco, Á. M. Pendás, T. Rocha-Rinza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**.
- [31] Á. Martín Pendás, E. Francisco, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2722–2741.
- [32] C. Outeiral, M. A. Vincent, Á. Martín Pendás, P. L. A. Popelier, *Chemical Science* **2018**, *9*, 5517–5529.
- [33] E. Francisco, D. Menéndez Crespo, A. Costales, A. Martín Pendás, *Journal of Computational Chemistry* **2017**, 1–14.
- [34] A. Martín Pendás, M. A. Blanco, E. Francisco, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184112.
- [35] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887.
- [36] A. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, **2016**.
- [37] D. A. Buckingham, P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 6426.
- [38] M. A. Spackman, P. Munshi, B. Dittrich, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2051–2063.

Apéndice C

Manuscrito: “All that glitters is not gold: the nature of the intermolecular interaction in (H₂S)₂”

Enviado para su revisión en la revista *Chemistry: A European Journal*

All that glitters is not gold: the nature of the intermolecular interaction in (H₂S)₂

Alberto Fernández-Alarcón^{a,b}, José Manuel Guevara-Vela^a, José Luis Casals-Sainz^b, Evelio Francisco^b, Aurora Costales^b, Ángel Martín Pendás^{b,*}, Tomás Rocha-Rinza^{a,b,*}

^a*Institute of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán C.P. 04510, Mexico City, Mexico.*

^b*Department of Analytical and Physical Chemistry, University of Oviedo, E-33006, Oviedo, Spain.*

Abstract

Hydrogen bonds (HBs) are non-covalent interactions of exceptional importance in diverse chemical and physical phenomena. It thus comes to no surprise that the water dimer has been the subject of intense theoretical and experimental scrutiny, while it is rather unexpected that its sulphur and selenium analogues have received much less attention. Recently, the occurrence of an HB in (H₂S)₂ has been reported (Arunan *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15199.), challenging the textbook view of H₂S dimers as mere van der Waals clusters. We herein try to shed light on the nature of the intermolecular interactions in the H₂O, H₂S, and H₂Se dimers with the aid of correlated electronic structure calculations that are interpreted in real space through state-of-the-art tools defined in the field of Quantum Chemical Topology (QCT). Although (H₂S)₂ and (H₂Se)₂ meet some of the criteria for occurrence of an HB, potential energy curves and different QCT analyses indicate that the nature of the interaction in (H₂O)₂ is substantially different from that in (H₂S)₂ and (H₂Se)₂. First, the interaction between the H₂O molecules in the water dimer is considerably more anisotropic than it is in (H₂S)₂ and (H₂Se)₂. Second, the HB in (H₂O)₂ includes substantial covalent and electrostatic contributions, while the latter play a minor role in the intermolecular forces holding together (H₂S)₂ and (H₂Se)₂. Overall, our results raise questions about the hydrogen-bonded character of the heavier chalcogenide dimers, showing how the nature of HBs evolve in a group down the

*To whom correspondence should be addressed: ampendas@uniovi.es, trocha@iquimica.unam.mx

periodic table.

Keywords:

Hydrogen bond, Interacting Quantum Atoms, QTAIM, anisotropy, ionic and covalent contributions.

Introduction

Hydrogen bonds (HBs) are non-covalent interactions of prominent relevance in many research fields, such as supramolecular chemistry, crystal engineering, molecular biology and material science. [1–4] Among the phenomena that depend on HBs we may enumerate the extraordinary properties of water, the pairing mechanism between DNA nucleobases, or the formation of acid rain, [5–7] to name just a few. From its original description as a relatively weak hydrogen-mediated union between valence-saturated molecules, [8] the concept of an HB has evolved as a result of new developments in the understanding of non-covalent interactions. At the time of writing, the IUPAC states that [9]:

“The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X-H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.”

This definition absorbs a large variety of interactions, such as the partial donation of a hydrogen atom to a π system, [10] the interaction of a strong Lewis basis with acetylenic hydrogens, [11] or many $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{C}$ contacts. [6] In this regard, the H_2S dimer was recently characterised as a hydrogen-bonded cluster through microwave spectroscopy and electronic structure calculations. [12] The description of the $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{H}_2\text{S}$ interaction as an HB is in contrast with the traditional consideration of $(\text{H}_2\text{S})_2$ as a mere van der Waals cluster, as evidenced by the isotropic structure of solid hydrogen sulphide wherein each monomer is surrounded by twelve neighbouring H_2S units. [13]

Given the paramount importance of hydrogen bonds, the critical assessment of these opposite views in the H_2S dimer is particularly relevant, constituting the main aim of this work. The consideration of this case where the presence of an HB raises controversy is also intended to contribute to a better appreciation of the variability and complexity of hydrogen bonds. More in detail, we have thoroughly characterised the intermolecular interactions in three hydrogen chalcogenide dimers, *i.e.*, $(H_2O)_2$, $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$, via correlated electronic structure calculations and wavefunction analyses, with a special emphasis in state-of-the-art real space approaches defined in Quantum Chemical Topology (QCT). [14, 15] The exam of vector and scalar fields derived from computed wavefunctions via QCT offers new perspectives and insights in the characterisation of different kinds of interactions in Chemistry. These methods have been previously used to study a wide range of systems and processes, *e.g.* lone pair- and anion-arene ring interactions, [16, 17] the partitioning of dynamic correlation, [18, 19] and the nature of halogen bonding, [20, 21] beryllium bonds, [22] or aurophilic contacts in coordination compounds. [23, 24] Regarding HBs, QCT methodologies have been successfully employed in the study of several systems and topics such as (i) the properties of intramolecular HBs, [25, 26] (ii) the interplay among π skeletons and hydrogen bonds [27, 28] or (iii) the roots of cooperative and anticooperative effects. [29, 30] The strong record of QCT tackling difficult or controversial problems encouraged us to use its methods to investigate the character of the intermolecular interactions present in the above mentioned dimers.

Altogether, the comparison of $(H_2O)_2$, $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$ provides a clear description of the intermolecular interactions in each of these systems. Our analyses point to close similarities between $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$ in contrast with the H-bonded $(H_2O)_2$, particularly as its anisotropic character and the balance between the covalent and electrostatic contributions to the intermolecular interaction are regarded. This raises the question whether $(H_2S)_2$ should be truly regarded as a hydrogen-bonded cluster [12], and provides important clues about how the nature of HBs changes with the electronegativity of the HB acceptor.

Theoretical framework

Briefly, QCT embraces a set of methods that allow the study of the electron distribution in real (as opposed to orbital) space, and starts with the Quantum Theory of Atoms In Molecules (QTAIM), [31] proposed by Bader and co-workers. The QTAIM is based on a topological analysis of the electron density scalar field, $\rho(\mathbf{r})$, which induces a partition of the real space into disjoint regions, or basins, that are identified with the atoms of Chemistry.[32] These basins are proper quantum subsystems for which it is possible to calculate expectation values of quantum-mechanical observables, *i.e.*, atomic properties. [33]

The Interacting Quantum Atoms (IQA) approach is built on top of the QTAIM partition of real space, defining a division of the total electronic energy of a system into intra- (or net- or self-) and inter-atomic terms [34], $E_{\text{elec}} = \sum_A E_{\text{net}}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{\text{int}}^{AB}$. This partition is fully orbital-invariant, depending only on an external wavefunction. The IQA interatomic interaction energy E_{int}^{AB} can be further partitioned into electrostatic (or classical) and quantum mechanical (or exchange-correlation) contributions, $E_{\text{int}}^{AB} = E_{\text{cl}}^{AB} + E_{\text{xc}}^{AB}$. The former measures ionicity and the latter covalency.[35]

The ability to calculate the interaction energy among the pairs of atoms (or of arbitrary sets of those atoms, *i.e.* fragments) in a molecular system E_{int}^{AB} , and to further separate it into chemically appealing terms makes IQA particularly useful in the study of molecular clusters.

In addition to the electron or pair densities, there are other scalar fields whose topological analyses have provided valuable insights about chemical bonding [36–38]. One of such fields is the Electron Localisation Function (ELF), whose exam leads to the identification of important concepts in covalent bonding such as core, lone, and bond electron pairs. The ELF is a measure of how steep the drop in the probability of finding a second electron in the vicinity of another with the same spin coordinate is, and thus stores information regarding electron localizability. It was first introduced by Becke and Edgecombe [39] for Hartree-Fock state vectors and later generalised by Savin and coworkers to density functional theory [40]. The ELF has been extensively used in the study of chemical interactions driven by the interplay of electron pairs [21, 28, 41].

Another relevant method of wavefunction analysis in the realm of QCT is that of the Non-

Covalent Interactions (NCI)-index developed by Johnson and coworkers. [42] The NCI-index is a kinetic energy-based descriptor that uses the reduced density gradient, $s(\mathbf{r}) = |\nabla\rho(\mathbf{r})|/\rho(\mathbf{r})^{4/3}$, and the second eigenvalue of the Hessian of the electron density, λ_2 , to characterise non-covalent interactions. The isosurfaces of $s(\mathbf{r})$, colored by the value of $\text{sgn}(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$, have shown to be very useful to uncover the nature of several non-covalent contacts such as dispersion forces [43]. The NCI-index has become an important tool in the study of weak interactions regardless of their association to bond paths in the QTAIM. [26]

Computational details

Geometry optimisations of (H₂O)₂, (H₂S)₂ and (H₂Se)₂ were carried out using the MP2/aug-cc-pVDZ approximation as implemented in the electronic structure program ORCA. [44] Later on, wavefunctions at the optimised geometries were obtained at the CCSD/aug-cc-pVDZ level of theory with the help of the MRCC package. [45–47] Density isosurfaces and electrostatic potential mappings were plotted using the AIMALL program. [48] The QTAIM analysis, the IQA energy partition and the construction of the ELF isosurfaces were performed with the PROMOLDEN code [49]. The IQA splitting used β -spheres with radii between 0.1 and 0.3 bohr and restricted angular Lebedev quadratures together with Gauss-Chebyshev mapped radial grids. The structure of the systems were visualised using the Jmol [50], VMD [51] and AVOGADRO [52] programs.

Results and discussion

The principal argument put forward by Arunan and coworkers to describe the intermolecular bonding of (H₂S)₂ as a hydrogen bond is its geometric structure [12]. We agree with the experimental evidence that these authors present and with their interpretation of the nature of the molecular interactions based on such structure. Figure 1 shows that the structure of (H₂S)₂ is indeed very similar to the one of the water dimer. There are, nonetheless, two important differences. First, the distance between the H3 (see Figure 1 for the atoms numbering) and S1 atoms is 0.77 Å larger than the O1⋯H3 distance in the water dimer, although the van der Waals

radius of sulphur is only 0.28 Å longer than that of O. Second, there is a marked difference in the dihedral angle generated by the planes of the molecules in the two clusters. While for the water dimer, this is about 125° , for the hydrogen sulphide dimer it is around 135° . Our analyses below show that this difference is related to the distinct anisotropic character of the purported HB interactions. Figure 1 also indicates that the structures of the hydrogen sulphide and selenide dimers are practically identical. Therefore, the acknowledgement of the occurrence of an HB in $(\text{H}_2\text{S})_2$ based on geometrical parameters would imply also the existence of an HB in $(\text{H}_2\text{Se})_2$. Quantum chemical topology analyses show that the similarities between $(\text{H}_2\text{S})_2$ and $(\text{H}_2\text{Se})_2$ go indeed beyond their structures and that the bonding situation of these two clusters is nearly equivalent.

In order to focus the discussion, we start by considering the global energetics of cluster formation, paying attention to the existence/absence of cooperativity and directionality effects, and then we move on to local issues uncovered with the QCT tools.

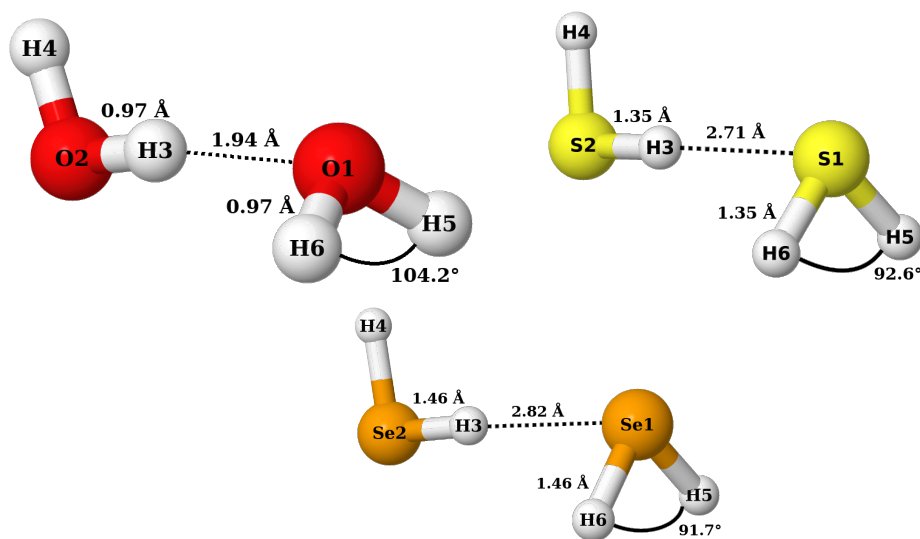


Figure 1: Structure and some geometric parameters for the $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ and $(\text{H}_2\text{Se})_2$ clusters.

Are the interactions enhanced by cooperativity effects?

An HB can modify the formation energy of other HBs. H-bond cooperative effects occur when HBs within a molecular cluster strengthen each other. On the other hand, HBs might also

weaken due to other HBs. This effect is known as anticooperativity. A relatively simple way to measure the cooperativity, or anticooperativity, in hydrogen-bonded clusters is by comparing (i) the energy associated with the sequential formation of H-bonds,



ΔE_n , in which E =O, S, Se and (ii) with the energy related with the generation of an isolated H-bond, ΔE_2 , via

$$\Delta\Delta E_n = \Delta E_n - \Delta E_2. \quad (2)$$

A negative/positive value of $\Delta\Delta E_n$ indicates that the addition of an extra molecule to $(H_2E)_{n-1}$ is energetically more favourable than the formation of the dimer from the isolated monomers. We have determined the values of $\Delta\Delta E_n$ for $n = 2$ to 4 at the CCSD/aug-cc-pVQZ level and show the corresponding results in Figure 2.

We can observe that the three investigated dimers exhibit cooperative effects, as reflected in the negative values of $\Delta\Delta E_n$ for the corresponding trimers and tetramers [53]. There is, however, a clear distinction among the magnitude of the of $\Delta\Delta E_n$ values for the H_2O clusters on one hand and for those of H_2S and H_2Se on the other. The former are more than five times larger than the latter, indicating considerably stronger cooperative effects in water clusters with respect to those displayed by the sulphur and selenium hydrides.

Are the interactions anisotropic?

One important aspect of HBs is their directionality, a key factor to rationalise the structure of ice and liquid water as well as to understand many important molecular recognition processes in biology. In order to test this feature for the dimers examined herein, we computed potential energy curves as a function of the angle θ defined in Figure 3. As one can see in Figure 4, the general form of the potential energy curve for $(H_2O)_2$ is considerably different from those for $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$. In the first-mentioned case, the electronic energy is a monotonically decreasing function of θ until about $\theta = 240^\circ$ However, for $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$, the energy

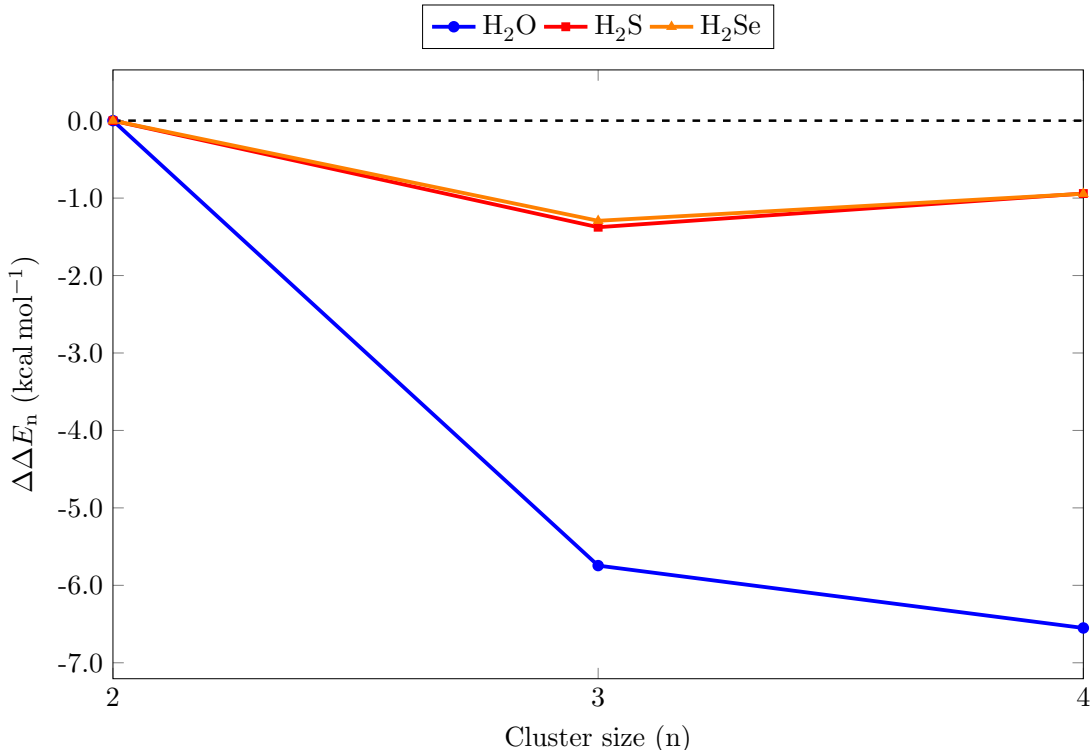


Figure 2: Comparison among the values of $\Delta\Delta E_n$ (equation (2)) for the clusters $(H_2E)_n$ with $E=O, S, Se$ and $n=2$ to 4.

increases at first with the angle θ , until it reaches a maximum at 180° that is around 20 kcal mol^{-1} less stable than the global energetic minimum. As the angle is raised above 180° , the energy decreases until it reaches another local minimum, very similar in energy to the one found at small θ angles. This behaviour of $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$ is not accordant with additional criteria put forward by IUPAC to consider an interaction as an HB “*Hydrogen bonds show directional preferences and influence packing modes in crystal structures*”. [9] We recall at this point the isotropic structure of solid H_2S which is in sharp contrast with that of ice. Thus, the interaction in $(H_2O)_2$ is substantially more anisotropic than it is in $(H_2S)_2$ or $(H_2Se)_2$, and therefore of a dissimilar nature.

One possible explanation regarding the general form of the curves presented in Figure 4 involves the interaction of the lone pairs of the chalcogen atoms in the acceptor monomers with the proton of the donor molecule. Given that the presence of a lone pair is a strong requirement

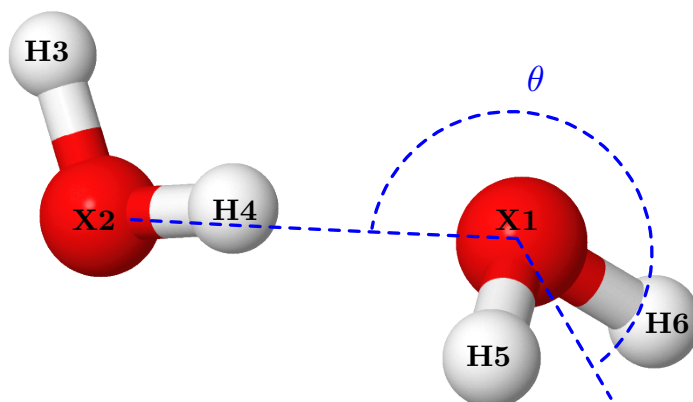


Figure 3: Angle formed by chalcogen atoms of both hydrogen donor and hydrogen acceptor molecules, and the midpoint between the hydrogen atoms in the acceptor molecule. The figure shows the particular case of the water dimer.

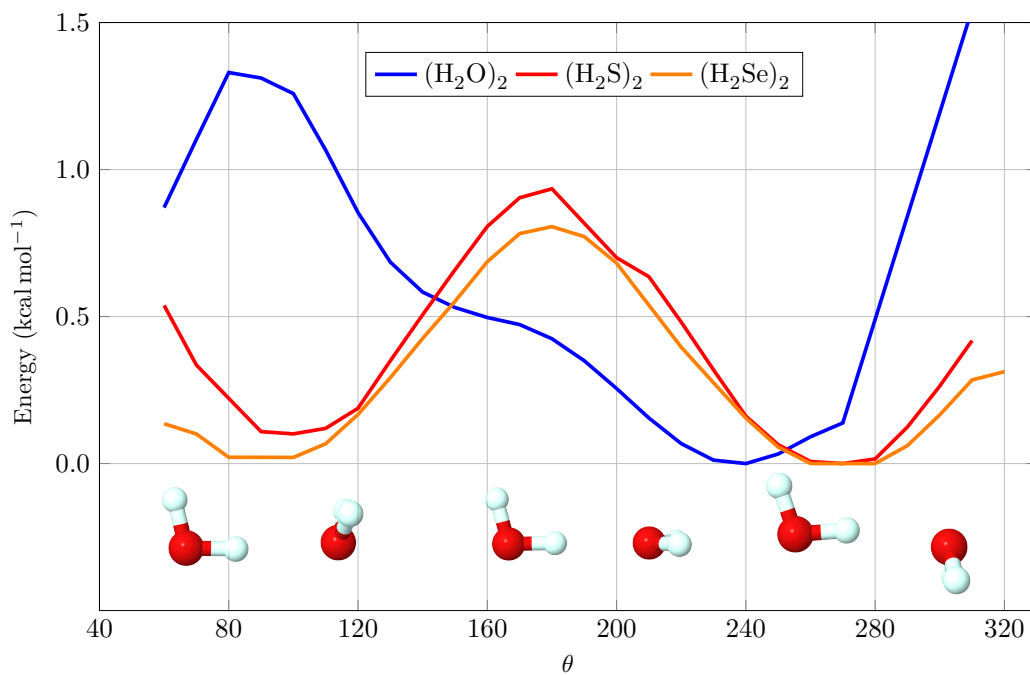


Figure 4: Potential energy curves for the H_2O , H_2S and H_2Se dimers as a function of the dihedral angle shown in Figure 3. A representation of the first, halfway and final structures is also included. The values are reported in kcal mol $^{-1}$.

for the existence of an H-bond, [54, 55] we decided to perform the ELF bifurcation analysis for selected points of the examined potential energy curves (Figure 5). For instance, at the equilibrium geometry (Figure 5 (c)) one of the lone pairs in the oxygen atom of the HB acceptor points directly towards the hydrogen bonding atom in the HB donor. Figures 5 (f) and (i) show the ELF isosurfaces for $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$ respectively at their equilibrium geometries. In these cases, no lone pair of the sulphur and selenide atoms in the potential hydrogen-acceptor molecule points directly to the hydrogen atom of the other molecule, a condition which indicates that $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$ **do not behave in the same way as other** hydrogen-bonded clusters. Figures 5 (b), (e) and (h) show the ELF isosurfaces of $(H_2O)_2$, $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$, respectively, when $\theta = 180^\circ$, which corresponds to the maximum in energy for the curves corresponding to $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$. We note that the intermolecular hydrogen atom points directly towards the middle of the lone pairs of the acceptor atom when $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$ are in this conformation, a condition which conduces to a energetic maximum in the potential energy curves of these two dimers. In the case of $(H_2O)_2$, however, we can observe a remnant of a lone pair pointing towards the proton in the intermolecular region. Finally, Figures 5 (a), (d) and (g) are related with the left part of Figure 4. We point here two critical facts. First, the ELF isorface of the $(H_2O)_2$ system (Figure 5 (a)) correspond to the shoulder in the potential energy curve of $(H_2O)_2$ in Figure 4 ($\theta = 140^\circ$), where we can observe that a lone pair in the receptor oxygen atom is between the hydrogen and oxygen involved in the HB interaction. Second, the ELF isosurfaces that correspond with the local minimum values in the potential energy curves for $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$, shown in Figures 5 (d) and (g), indicate that the way in which the chalcogen atom in the receptor molecule interact with the intermolecular hydrogen atom is very similar with those presented for the equilibrium geometries (Figure 5 (f) and (i)), with the acceptor molecule flipped vertically. These results are in good agreement with the discussion of the more significant anisotropic character of the interaction in $(H_2O)_2$ as compared to that in $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$.

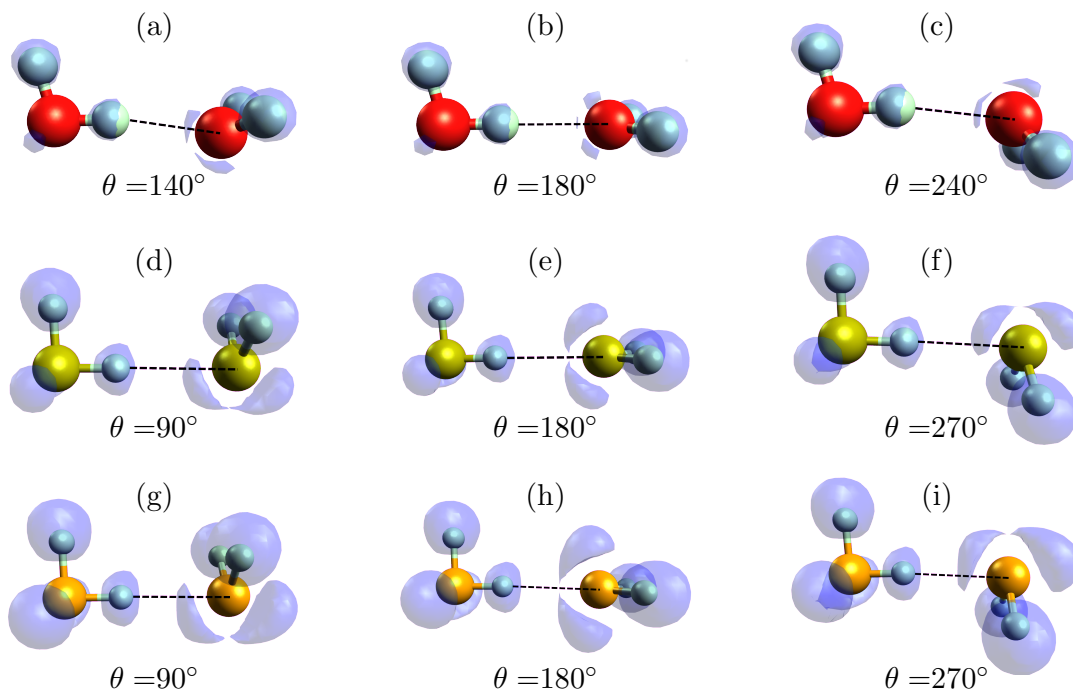


Figure 5: ELF bifurcation analysis[56, 57] for $(H_2O)_2$ ($\eta = 0.9035$), $(H_2S)_2$ ($\eta = 0.9245$) and $(H_2Se)_2$ ($\eta = 0.8690$) systems. The dashed lines connect the intermolecular hydrogen atom and the accepting chalcogen atom.

The hydrogen bond as revealed by NCI, QTAIM and IQA real space analyses

In order to gain a better understanding of the intermolecular interactions within the dimers addressed herein, we carried out additional real space analyses in accordance with QCT. We used the QTAIM to investigate the chemical bonding scenario in these systems. Specifically, we compared the properties in the Intermolecular Bond Critical Point (IBCP) between the chalcogen atom in the acceptor molecule and the hydrogen atom in the intermolecular region. Table 1 shows the Laplacian of the electron density at the IBCP, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{IBCP})$, which is small and positive for all cases, a property which characterises the examined interactions as closed-shell contacts, as expected. We can also observe that the electron density at the IBCP ($\rho(\mathbf{r}_{IBCP})$) for $(H_2O)_2$ is more than twice as large as it is for $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$. Ditto for the magnitude of the potential energy density at the \mathbf{r}_{IBCP} . We also point out that $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{IBCP})$ is significantly larger in $(H_2O)_2$ than in its sulphur and selenium analogues. These values indicate much weaker interactions for $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$ with respect to the hydrogen bond in $(H_2O)_2$. Nevertheless,

other QTAIM indicators show a more complex picture. The intermolecular delocalisation index, $DI(H_2X \cdots H_2X)$ presents no clear tendency. The transfer of electron density, defined as the electronic charge donate to the hydrogen-bond donor molecule Δq_{Total} , shows that it increases with the size of the chalcogen and does not correlate with the formation energy of the cluster.

Similar results that those yielded by QTAIM are obtained via the NCI-index, which offers a different perspective of intermolecular interactions. Figure 6 shows the NCI isosurfaces for the different examined dimers. Although the isosurfaces of $s(\mathbf{r})$ are similar in shape and size for the three clusters, the NCI-index indicates that the intermolecular interaction in $(H_2O)_2$ is considerably stronger than it is for $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$ in correspondence with the electronic structure calculations.

Table 1: QTAIM parameters that characterise the intermolecular interaction in the studied clusters. The labels correspond with those shown in Figure 1. Atomic units are use throughout except for E_{HB} which is reported in kcal mol^{-1} .

Descriptor	$(H_2O)_2$	$(H_2S)_2$	$(H_2Se)_2$
$\rho(\mathbf{r}_{\text{IBCP}})$	0.026	0.011	0.011
$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{IBCP}})$	0.086	0.028	0.025
$V(\mathbf{r}_{\text{IBCP}})$	-0.019	-0.006	-0.006
E_{HB}^\dagger	-5.961	-1.882	-1.882
$DI(H_2X \cdots H_2X)$	0.139	0.119	0.135
Δq_{Total}	0.017	0.019	0.023

[†] Computed as indicated in ref. [58]

We present now the IQA dissection of the formation energy of the examined dimers. We recall at this point that the formation energy of a $\mathcal{G} \cdots \mathcal{H}$ molecular cluster, ΔE , can be decomposed as

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\mathcal{G} \cdots \mathcal{H}) - E(\mathcal{G}) - E(\mathcal{H}) \\ &= E_{\text{def}}^{\mathcal{G}} + E_{\text{def}}^{\mathcal{H}} + E_{\text{int}}^{\mathcal{G} \cdots \mathcal{H}}, \end{aligned} \tag{3}$$

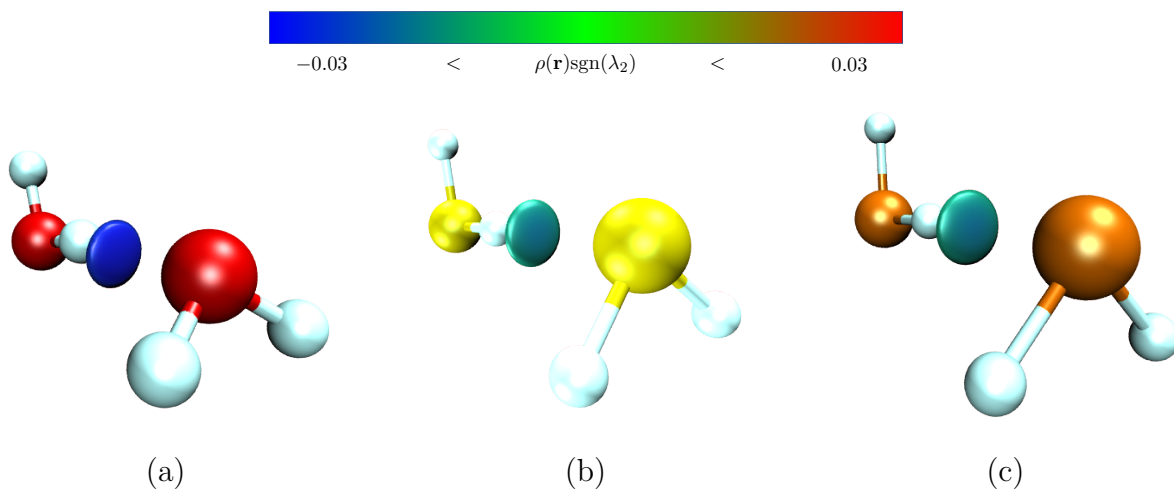


Figure 6: NCI isosurfaces for (a) (H₂O)₂, (b) (H₂S)₂ and (c) (H₂Se)₂.

wherein $E_{\text{def}}^{\mathcal{G}}$ and $E_{\text{def}}^{\mathcal{H}}$ are the deformation energies of the fragments \mathcal{G} and \mathcal{H} [34] and $E_{\text{int}}^{\mathcal{G}\cdots\mathcal{H}} = \sum_{A \in \mathcal{G}} \sum_{B \in \mathcal{H}} E_{\text{int}}^{AB}$. Figure 7 presents the intermolecular interaction energy components, as well as the total deformation energy for the studied dimers. We notice that the value of E_{int} with the largest magnitude corresponds, as expected, to the water dimer. More interesting is the fact that the interaction energy for the other two clusters are very similar (within 1 kcal mol⁻¹ of difference). This result further increases the similarities between (H₂S)₂ and (H₂Se)₂. Moreover, the dissection of the interaction energy afforded by the IQA analyses helps us to understand more thoroughly the intermolecular interaction in these clusters. For example, the IQA classical contribution in (H₂S)₂ and (H₂Se)₂ is noticeably small (around 1 kcal mol⁻¹). Therefore, all the interaction energy in these dimers comes virtually from the exchange-correlation term. These observations are in sharp contrast with those for (H₂O)₂ in which E_{class} has an important contribution to E_{int} . The fact that E_{class} has such a small contribution in the formation energy of (H₂S)₂ and (H₂Se)₂ is opposed to the traditional view that hydrogen bonds are non-covalent interactions in which electrostatics play a relevant role, [59, 60] and, more importantly, it is in contradiction with the IUPAC stipulation that *“The forces involved in the formation of a (H⋯Y) H-bond include those of an electrostatic origin, those arising from charge transfer between the donor and acceptor leading to partial covalent bond formation between H and Y, and those*

originating from dispersion." [9] This difference in the coulombic terms of the intermolecular interaction energy is in good agreement with the fact that the lone pair in the chalcogen atoms within the acceptor molecule in $(\text{H}_2\text{S})_2$ and $(\text{H}_2\text{Se})_2$ does not point to the H-atom in the donor molecule, in contrast with the more directional interaction in the $(\text{H}_2\text{O})_2$ cluster, as previously discussed. The relative magnitudes of E_{class} for $(\text{H}_2\text{O})_2$, on one hand, and $(\text{H}_2\text{S})_2$ and $(\text{H}_2\text{Se})_2$ on the other is consistent with the dipole moment that each molecule has within the dimers. While the water molecules, both acceptor and donor, present a relatively large dipole moments, those corresponding to the other two clusters are comparatively small, as schematised in Figure 8. This difference in the magnitude of the the dipole moments within the examined dimers is also consistent with the more marked anisotropy of $(\text{H}_2\text{O})_2$ with respect to $(\text{H}_2\text{S})_2$ and $(\text{H}_2\text{Se})_2$.

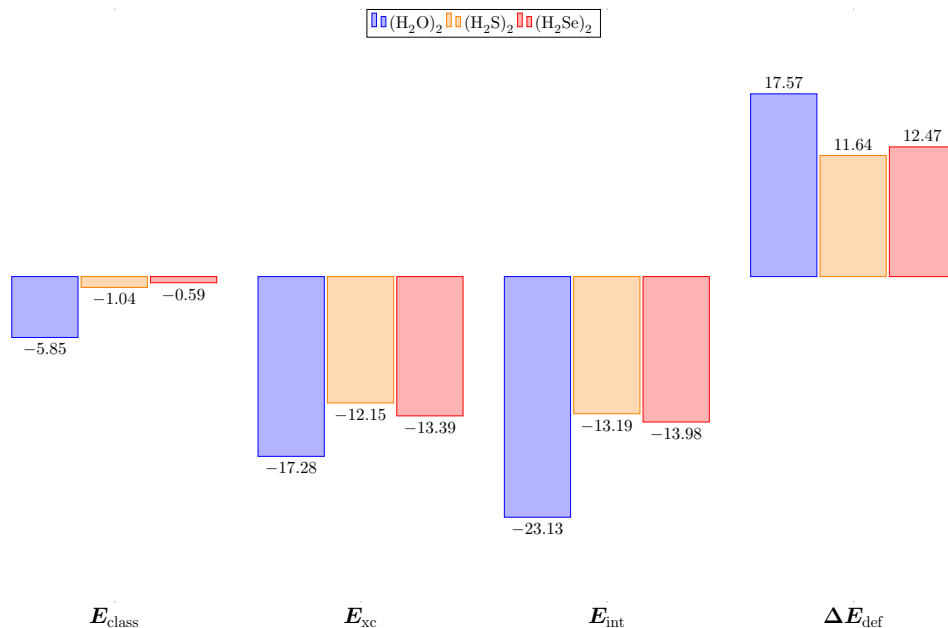


Figure 7: IQA interaction energy (E_{int}) and its coulombic (E_{class}) and exchange-correlation (E_{xc}) components and the change in the deformation energy (ΔE_{def}), shown in blue, orange and red respectively, for $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$ and $(\text{H}_2\text{Se})_2$. The data are reported in kcal mol^{-1} .

The smallness of E_{class} for $(\text{H}_2\text{S})_2$ and $(\text{H}_2\text{Se})_2$ is also consistent with our analyses of the electrostatic potential. Figure 9 shows the values of this scalar field mapped onto a density isosurface for the studied clusters. The regions with the most negative electrostatic potential

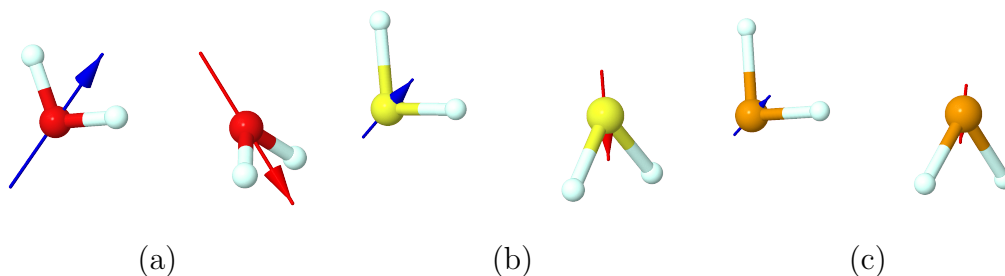


Figure 8: Graphical representation of the calculated dipole moment for each molecule within the (a) $(H_2O)_2$, (b) $(H_2S)_2$, and (c) $(H_2Se)_2$ clusters.

are more sizeable in $(H_2O)_2$ than they are in $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$. Indeed, these areas are barely visible for $(H_2S)_2$ and $(H_2Se)_2$, an indication of an incipient concentration of charge in these systems. Hereof, we also observe that the sulphur and selenium atoms have regions of positive electrostatic potential around them. Moreover, these areas are directed to the intermolecular region reducing thereby the magnitude of E_{class} as apposed to what it is observed in $(H_2O)_2$ [61].

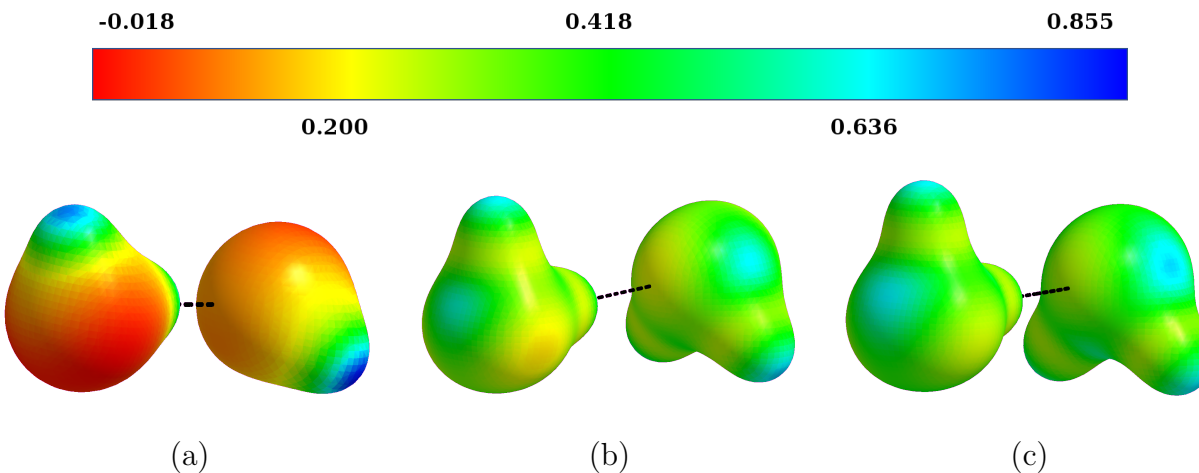


Figure 9: Total electrostatic potential mapped onto a density isosurface $\rho(\mathbf{r}) = 0.03$ for the dimers of chalcogen hydrides examined herein. The maximum and minimum values are 0.646 and -0.050 ; 0.490 and 0.092; and 0.500 and 0.132 for (a) $(H_2O)_2$, (b) $(H_2S)_2$, (c) and $(H_2Se)_2$ respectively.

Altogether, the electronic structure and quantum chemical topology calculations presented in this investigation indicate that although there is strong evidence of attractive interaction between the molecules in all the studied clusters, there are important qualitative differences in

the nature of (H₂O)₂, on one hand, and (H₂S)₂ and (H₂Se)₂, on the other. The hydrogen bond in (H₂O)₂ has an important classical component and, as a consequence, depends heavily on the direction of the interaction. The intermolecular contacts in the (H₂S)₂ and (H₂Se)₂ clusters, however, have an almost negligible classical component and the exchange-correlation term is less dependent on orientation than the electrostatic contribution. Thus, the intermolecular interaction in (H₂O)₂ is considerably different from those in (H₂S)₂ and (H₂Se)₂, and we conclude that the first dimer is hydrogen-bonded while the two last-mentioned adducts exhibit a different kind of interaction.

Conclusions

We have presented an investigation on the nature of the intermolecular bonding in the (H₂O)₂, (H₂S)₂ and (H₂Se)₂ clusters using correlated electronic structure calculations and quantum chemical topology analyses. Our results show that there are stark differences in the intermolecular bonding situation between (i) (H₂O)₂ and (ii) (H₂S)₂ and (H₂Se)₂. For the former, clearly identified with a hydrogen bond, the IQA interaction energy includes classical and covalent contributions while for the later two, the interaction is completely dominated by the exchange-correlation term. We also found that (H₂O)₂ has a considerably more anisotropic interaction than (H₂S)₂ and (H₂Se)₂. The consideration of the definition of IUPAC for an HB indicates that both observations are in contraposition with the occurrence of hydrogen bonds in the two last-mentioned adducts. Overall, we expect that the analysis put forward in this work will be useful in the understanding on non-covalent bonding of borderline cases of not only hydrogen bonds but other relevant intermolecular interactions.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support from CONACyT/Mexico (grant 253776 and PhD scholarship 436154 for AFA), PAPIIT/UNAM (project IN205118) and the Spanish MICINN, grant PGC2018-095953-B-I00, the Principado de Asturias Government, grant IDI/2018/000177,

The European Union FEDER funds for financial support. We are also grateful to DGTIC/UNAM (grant LANCAD-UNAM-DGTIC-250) for computer time.

References

- [1] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [2] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565–573.
- [3] M. S. Weiss, M. Brandl, J. Sühnel, D. Pal, R. Hilgenfeld, *Trends Biochem. Sci.* **2001**, *26*, 521–523.
- [4] T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *Nature* **2008**, *453*, 171–173.
- [5] J. D. Smith, *Science* **2004**, *306*, 851–853.
- [6] O. O. Brovarets', Y. P. Yurenko, D. M. Hovorun, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2014**, *33*, 1624–1652.
- [7] E. Romero-Montalvo, J. M. Guevara-Vela, W. E. Vallejo Narváez, A. Costales, Á. Martín Pendás, M. Hernández-Rodríguez, T. Rocha-Rinza, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3516–3519.
- [8] T. S. Moore, T. F. Winmill, *J. Chem. Soc., Trans.* **1912**, *101*, 1635–1676.
- [9] 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, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637.
- [10] M. Saggu, N. M. Levinson, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18986–18997.
- [11] S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10739–10746.
- [12] A. Das, P. K. Mandal, F. J. Lovas, C. Medcraft, N. R. Walker, E. Arunan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15199–15203.
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, Cornell University Press, **1939**.
- [14] P. L. A. Popelier in *Intermolecular Forces and Clusters I*, Springer Berlin Heidelberg, **2005**, pp. 1–56.
- [15] P. L. A. Popelier, *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry*, Springer International Publishing, **2016**.

- [16] Z. Badri, C. Foroutan-Nejad, J. Kozelka, R. Marek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 26183–26190.
- [17] C. Foroutan-Nejad, Z. Badri, R. Marek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 30670–30679.
- [18] J. L. McDonagh, M. A. Vincent, P. L. Popelier, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *662*, 228–234.
- [19] J. L. Casalz-Sainz, J. M. Guevara-Vela, E. Francisco, T. Rocha-Rinza, Á. Martín Pendás, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3553–3561.
- [20] K. Eskandari, M. Lesani, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4739–4746.
- [21] J. M. Guevara-Vela, D. Ochoa-Resendiz, A. Costales, R. Hernández-Lamonedá, Á. Martín Pendás, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 2512–2517.
- [22] O. Brea, O. Mó, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12676–12682.
- [23] G. Moreno-Alcántar, J. M. Guevara-Vela, R. Delgadillo-Ruíz, T. Rocha-Rinza, Á. Martín Pendás, M. Flores-Álamo, H. Torrens, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 10537–10541.
- [24] P. I. Dem'yanov, P. M. Polestshuk, V. V. Kostin, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3257–3261.
- [25] F. Fuster, S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10078–10086.
- [26] J. R. Lane, J. Contreras-García, J.-P. Piquemal, B. J. Miller, H. G. Kjaergaard, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3263–3266.
- [27] J. M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, A. Costales, Á. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 26383–26390.
- [28] J. M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, A. del Río Lima, Á. Martín Pendás, M. Hernández-Rodríguez, T. Rocha Rinza, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16605–16611.
- [29] J. M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, V. A. Mora-Gómez, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, Á. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19557–19566.
- [30] E. Romero-Montalvo, J. M. Guevara-Vela, A. Costales, Á. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 97–107.
- [31] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [32] X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304–314.

- [33] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [34] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096–1109.
- [35] Á. Martín Pendás, J. L. Casals-Sainz, E. Francisco, *Chem. Eur. J.* **2018**, *25*, 309–314.
- [36] J. M. Guevara-Vela, D. Ochoa-Resendiz, A. Costales, R. Hernández-Lamonedá, Á. Martín Pendás, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 2512–2517.
- [37] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. Fessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998–2002.
- [38] Y. Feng, L. Cheng, *RSC Advances* **2015**, *5*, 62543–62550.
- [39] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [40] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683–686.
- [41] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1808–1832.
- [42] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506.
- [43] M. Alonso, T. Woller, F. J. Martín-Martínez, J. Contreras-García, P. Geerlings, F. De Proft, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4931–4941.
- [44] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2017**, *8*, e1327.
- [45] M. Kllay, Z. Rolik, J. Csontos, P. Nagy, G. Samu, D. Mester, J. Cska, B. Szab, I. Ladjnszki, L. Szegedy, B. Ladczi, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, Hgely.B., *MRCC, a quantum chemical program suite*, **2013**, www.mrcc.hu.
- [46] Z. Rolik, L. Szegedy, I. Ladjnszki, B. Ladczi, M. Kllay, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 094105.
- [47] M. Kllay, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9257–9269.
- [48] T. A. Keith, *AIMAll (Version 19.02.13)*, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019 (aim.tkgristmill.com).
- [49] A. Martín Pendás, E. Francisco, *Promolden. A QTAIM/IQA code (unpublished)*.
- [50] R. M. Hanson, J. Prilusky, Z. Renjian, T. Nakane, J. L. Sussman, *Isr. J. Chem.* **2013**, *53*, 207–216.

- [51] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38.
- [52] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminformatics* **2012**, *4*.
- [53] S. Sarkar, M. Monu, B. Bandyopadhyay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 25439–25448.
- [54] R. Taylor, O. Kennard, W. Versichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5761–5766.
- [55] F. Fuster, B. Silvi, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 13–21.
- [56] M. García-Revilla, T. Rocha-Rinza, *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 3627–3651.
- [57] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088–1096.
- [58] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170 – 173.
- [59] A. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, **2016**.
- [60] S. C. C. van der Lubbe, C. Fonseca Guerra, *Chem. Asian J.* **2019**.
- [61] M. H. Kolář, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5155–5187.