



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA EN
ESTADOS EXCITADOS DEL EXCÍMERO DE BENCIENO Y
LA FOTODISOCIACIÓN DE CICLOBUTANO**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. JOSÉ DE JESÚS JARA CORTÉS

TUTOR: Dr. J. JESÚS HERNANDEZ TRUJILLO
FACULTAD DE QUÍMICA

México, D.F abril del 2014



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.

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos:

- Al Dr. J. Jesús Hernández Trujillo, por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación. Gracias a él encontré la motivación para adentrarme en el mundo de la química teórica; sus consejos, su dedicación en mi trabajo y principalmente su calidad profesional y humana fueron fundamentales en el desarrollo de mi proyecto de maestría.
- Al Dr. Tomas Rocha Rinza, por el apoyo académico y los consejos brindados para la realización de mi proyecto de investigación.
- A los miembros del jurado para mi examen de grado, Dr. Jorge Garza Olguín, Dr. Fernando Cortés Guzmán, Dr. Fernando Colmenares Landín, Dr. Jorge Peón Peralta, Dra. Ana María Martínez Vázquez por el tiempo y empeño que pusieron en la lectura de esta tesis y las sugerencias para mejorarla.
- El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por el apoyo otorgado a través de la beca 270166; también, a la Dirección General de Personal Académico de la UNAM, mediante el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, DGAPA-PAPIIT-UNAM, por el financiamiento otorgado a través del Proyecto IN114812. Sin la beca proveniente de CONACyT, este trabajo no se hubiera llevado a cabo y los fondos procedentes de los proyectos han sido de gran ayuda para la obtención de la infraestructura necesaria para realizar la investigación que se describe en esta tesis.
- La Dirección general de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación de la UNAM, DGTIC-UNAM, por proporcionar los recursos de supercómputo para la realización de los cálculos necesarios en el presente trabajo.
- Al Sindicato de Empleados y Trabajadores de la Universidad Autónoma de Nayarit (SETUAN), por el apoyo económico brindado y por las facilidades brindadas para poder terminar este trabajo.
- A mis amigos y compañeros de trabajo, quienes me brindaron su apoyo y compartieron su conocimiento: Boris Gutiérrez, Rodrigo Chavez, Oscar Aguilar, Bruno Landeros, Iván Flores, Aimé Torres, Joaquín Flores y Lucia Mora.
- A mis amigos de la licenciatura: Héctor Zamora, Fabián Ortega y Gonzalo Arenas. Por la amistad brindada durante todos estos años.
- A toda mi familia, por todo el amor y el apoyo que me han brindado. Con especial atención hacia mis padres, Gildardo y Alicia, quienes con sus consejos me ayudan a ser cada día una mejor persona; a ustedes les debo todo lo que soy.
- A mi esposa Coral, mi alma gemela, quien es sin duda lo más importante que tengo en esta vida.

José de Jesús Jara Cortés
Ciudad de México, Abril del 2014

Este trabajo se llevó a cabo en el departamento de Física y Química Teórica de la facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los Resultados más importantes fueron presentados en:

- Advances in Quantum Chemical Topology. Ciudad de México, del 7 al 10 de Octubre del 2013
- QuimiUNAM 2013. Ciudad de México, del 13 al 15 de Noviembre del 2013

Índice general

Capítulo 1.- Introducción.....	1
1.1 Interacciones covalentes y no covalentes.....	1
1.2 El proceso de formación de excímeros	2
1.3 Análisis de la reacción de cicloadición de dos moléculas de etileno	5
1.3.1 Diagrama de correlación para la cicloadición del ciclobutano.....	6
1.4 Importancia del excímero de benceno y el proceso de fotodisociación del ciclobutano	8
Capítulo 2.- Objetivos.....	10
Capítulo 3.- Marco teórico	11
3.1 Conceptos básicos de fotoquímica.....	11
3.1.1 Distribución de energía en la molécula excitada.....	11
3.1.2 Absorción de luz	12
3.1.3 Conversión interna y cruce intersistema.....	13
3.1.4 Fluorescencia y fosforescencia.....	13
3.2 Métodos de estructura electrónica.....	14
3.2.1 Método Hartree-Fock.....	14
3.2.2 Correlación electrónica	16
3.2.3 Metodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente.....	16
3.2.4 Teoría de perturbaciones de Rayleig-Schrödinger	17
3.2.5 Teoría de perturbaciones multiconfiguracional de segundo orden	19
3.3 Interacciones intermoleculares.....	21
3.3.1 Clasificación de las interacciones intermoleculares.....	21
3.3.2 Momentos multipolares.....	22
3.3.3 Energía de interacción a largo alcance.....	24
3.3.4 Expresión exacta para el cálculo de la energía electrostática	24
3.3.5 Cálculo de la energía electrostática en términos de momentos multipolares	26
3.3.6 Análisis de momentos distribuidos de Stone	27
3.3.7 Polarizabilidades.....	28
3.3.8 Energía de resonancia	29

3.3.9	Probabilidades de transición	30
3.4	Teoría cuántica de átomos en moléculas	31
3.4.1	Propiedades topológicas de la densidad electrónica	31
3.4.2	Laplaciano de la densidad de carga	33
3.4.3	Superficie reactiva del laplaciano	34
3.4.4	Particionamiento atómico de propiedades moleculares	35
3.4.5	Momentos multipolares distribuidos definidos por QTAIM	36
3.4.6	La elipticidad de enlace	36
3.4.7	Deslocalización electrónica	36
Capítulo 4.-	Excímero de benceno	38
4.1	Metodología y detalles computacionales	39
4.2	Estado basal y primeros estados excitados del benceno	41
4.3	Curvas de energía potencial	43
4.3.1	Clasificación de los estados del excímero	47
4.3.2	Espectroscopia del excímero de benceno	48
4.4	Partición de la energía de interacción	50
4.5	Análisis de la densidad electrónica	53
Capítulo 5.-	Fotodisociación del ciclobutano	57
5.1	Metodología y detalles computacionales	58
5.2	Coordenadas intrínsecas de reacción	59
5.2.1	Estado basal singulete	59
5.2.2	Primer estado excitado singulete	63
5.2.3	Estado basal triplete	66
5.3	Análisis de la densidad electrónica	69
5.3.1	Estado basal singulete	69
5.3.2	Primer estado excitado singulete	72
5.3.3	Estado basal triplete	72
5.3.4	Consideraciones generales de los mecanismos de reacción	74
5.3.5	Laplaciano de la densidad de carga	75

Capítulo 6.- Conclusiones	78
Capítulo 7.- Trabajo futuro	79
Apéndice A.....	80
A.1.- Cálculo de la energía electrostática	80
A.2.- Calculo de la energía de resonancia	82
Glosario de términos:	84
Bibliografía.....	85

Capítulo 1

Introducción

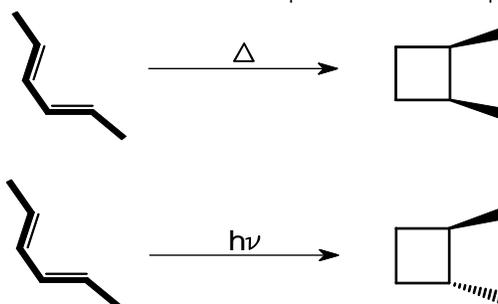
1.1 Interacciones covalentes y no covalentes

La idea de que la materia está constituida por átomos es conocida desde la época de los griegos, pero la evidencia para ello no se hizo persuasiva hasta los siglos XVIII, XIX y XX cuando la ley de los gases ideales, la teoría cinética de gases, las leyes de Faraday de la electrólisis, la estequiometría de la mayoría de las reacciones químicas, la difracción de rayos X y una gran variedad de otros experimentos indicaban que no había lugar a duda. Dada la idea de que la materia consiste de átomos, la noción de que debe haber fuerzas entre ellos descansa en evidencia mucho más simple.

Átomos o grupos de átomos pueden interactuar llevando a la formación de moléculas. Se conocen como interacciones covalentes (IC) a aquellas que involucran la ruptura y/o formación de enlaces de las especies interactuantes dando lugar a la formación de nuevas moléculas, mientras que las fuerzas intermoleculares o interacciones no covalentes (INC) son aquellas que se presentan entre átomos y moléculas y que no conducen a la formación de nuevos compuestos. Las INC se manifiestan a través de propiedades eléctricas, es decir, por medio de la interacción entre las distribuciones de carga de los átomos o moléculas (energía electrostática, inducción y dispersión) [1]. Las distancias involucradas en las IC son generalmente del orden de 2 Å o menos (corto alcance), mientras que las INC pueden actuar a través de distancias de varios o incluso decenas de Å (alcance medio-largo). Otra diferencia entre las IC y las INC es que la energía de enlace de las interacciones covalentes son casi siempre de por lo menos 100 kcal/mol, mientras que la energía de estabilización de las interacciones no covalentes es de entre 1 y 20 kcal/mol; la energía involucrada en las INC es considerablemente más pequeña, y por lo tanto las fuerzas intermoleculares pueden ser disociadas más fácilmente que las interacciones covalentes. El estudio de las interacciones covalentes involucra la forma en la cual se llevan a cabo las reacciones químicas, lo cual desde el punto de vista de la química cuántica involucra el cálculo de la estructura del estado de transición que conecta a los reactivos y productos junto con la barrera energética asociada. La trayectoria de mínima energía que va de la estructura molecular del reactante hacia el estado de transición y de ahí a los productos constituye la llamada coordenada intrínseca de reacción (CIR).

En particular, la estructura del estado de transición provee información estereoquímica sobre los productos, mientras que la CIR provee información sobre el mecanismo de reacción y a partir de la barrera energética asociada pueden calcularse datos cinéticos [2]. Las propiedades físicas de objetos macroscópicos dependen del número y tipo de átomos que contienen, pero principalmente de las fuerzas intermoleculares que se presentan entre ellos. Por ejemplo, el conocimiento de las interacciones no covalentes entre un grupo de moléculas se puede utilizar para estimar datos termodinámicos y de transporte de fluidos, propiedades de cristales (geometrías de equilibrio, energías de enlace), así como para determinar la estabilidad de compuestos químicos y complejos biológicos [3, 4]. Las interacciones no covalentes no pueden medirse experimentalmente de manera directa y siempre es otra propiedad del sistema (tal como el ángulo de desviación en experimentos de dispersión de haces atómicos y moleculares, coeficientes de transporte) la cual está conectada funcionalmente con las fuerzas intermoleculares y por ello estas últimas pueden determinarse. Por lo tanto, a partir del conocimiento de las interacciones no covalentes presentes en un sistema molecular se pueden estimar propiedades fisicoquímicas, o según sea el caso, la medición experimental de estas propiedades nos puede llevar a una mejor comprensión de las fuerzas intermoleculares presentes en el sistema.

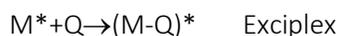
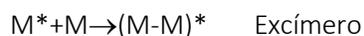
Muchas reacciones químicas y formación de complejos intermoleculares ocurren también en estado excitado. Por ejemplo, la estereoespecificidad de la mayoría de las reacciones pericíclicas depende si se llevan a cabo bajo control térmico o fotoquímico [5]; como caso particular consideremos la reacción de cerradura del anillo del 2,4-hexadieno, dando lugar a dos estereoisómeros dependiendo la vía por la cual se lleve a cabo



Por otra parte, muchos procesos biológicos importantes se llevan a cabo en el estado excitado. Ejemplos son la fotosíntesis, la visión, o el posible daño genético asociado a mutaciones que se originan debido a interacciones intermoleculares entre las bases nitrogenadas excitadas del ADN [6].

1.2 El proceso de formación de excímeros

Las interacciones no covalentes en estado excitado involucran la interacción de una molécula en estado basal con otra en estado excitado, con la correspondiente formación de un excímero o de un exciplex. Un exciplex es un complejo molecular en estado excitado que por lo regular es más estable que el dímero asociado en estado basal, cuando sus energías se comparan con respecto a las especies aisladas que los conforman. Cuando las dos moléculas que conforman el complejo son iguales éste se denomina excímero [7]. El proceso físico de formación de un excímero o exciplex se inicia mediante la excitación de uno de los monómeros mediante un destello de luz corto (10^{-9} s), con la posterior interacción la molécula excitada con una molécula en estado basal



Debido a la energía de estabilización del excímero o exciplex en el arreglo de equilibrio, y a la repulsión energética que ocurre a esta misma geometría en el dímero o el complejo intermolecular en estado basal, la emisión de fluorescencia por parte de estas especies ocurre a longitudes de onda mayores que la de los monómeros. La observación de una amplia banda de fluorescencia fuertemente dependiente de la concentración a una longitud de onda mayor que la del monómero es una evidencia de la formación de complejos excitados. Como caso particular se tiene a los hidrocarburos aromáticos, en los cuales los espectros de absorción son independientes de la concentración, mostrando que los dímeros excitados son responsables de la emisión de la banda a longitudes de ondas mayores; un ejemplo se tiene en la Figura 1.1, en la cual se muestra el espectro de emisión de fluorescencia de pireno en ciclohexano a distintas concentraciones.

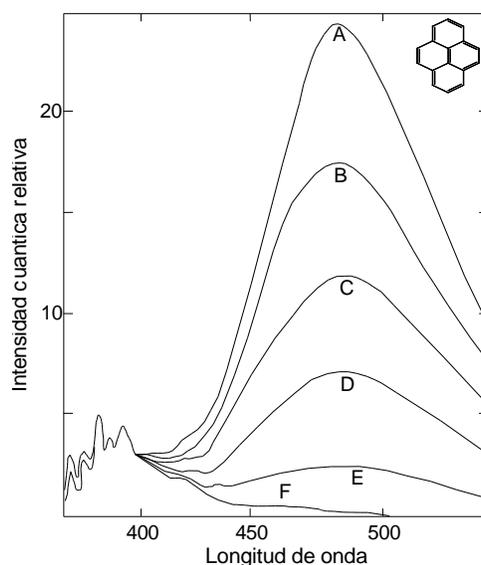


Figura 1.1.- Espectro de fluorescencia de soluciones de pireno en ciclohexano. Las intensidades están normalizadas a un valor común del rendimiento cuántico de fluorescencia molecular. Las concentraciones son: A 10^{-2} M, B 7.75×10^{-3} M, C 5.5×10^{-3} M, D 3.25×10^{-3} M, E 10^{-3} M, G 10^{-4} M; tomado de la referencia [8].

Los excímeros y exciplexs se clasifican en tres grupos: I) aquellos que emiten y no reaccionan, II) aquellos que no emiten pero sí reaccionan, III) aquellos que emiten y reaccionan; ejemplos del tipo I corresponden al excímero de benceno y a los excímeros de gases nobles, del tipo II el excímero de etileno y del tipo III el excímero antraceno, el cual bajo condiciones apropiadas se fotodimeriza (ver Figura 1.2).

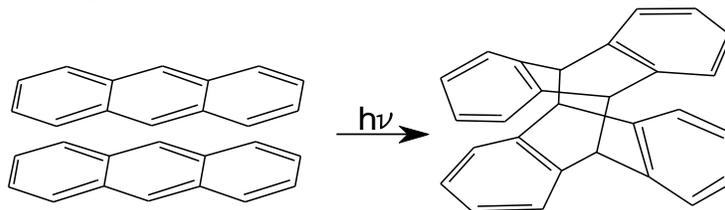


Figura 1.2.- Fotodimerización del antraceno. El proceso de formación de excímero es un paso necesario para que se lleve a cabo este proceso

Las moléculas aromáticas, los átomos de los gases nobles, vapores monoatómicos, entre otros compuestos pueden formar excímeros; la formación puede realizarse en fase gas, en los líquidos puros asociados a los compuestos, en soluciones fluidas, en cristales, o dentro de una estructura polimérica. Por lo regular los

excímeros formados involucran la interacción del primer estado excitado singlete con el estado basal, aunque también pueden formarse excímeros en los cuales las moléculas interactuantes tienen distinta multiplicidad de espín. Otra prueba de que las bandas de emisión de fluorescencia dependientes de la concentración corresponden a un dímero excitado está dada en la relación del rendimiento cuántico de fluorescencia del excímero y del rendimiento cuántico de emisión del monómero con respecto a la temperatura. En la Figura 1.3 se muestra dicho comportamiento para el pireno en parafina líquida.

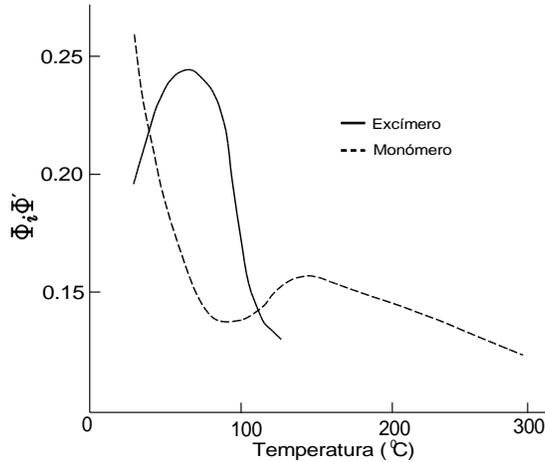


Figura 1.3.- Rendimientos cuánticos de fluorescencia y emisión para el excímero y el monómero de pireno. Tomado de la referencia [9].

Debajo de la temperatura ambiente la emisión de fluorescencia del excímero aumenta a expensas de la del monómero, lo cual es debido a la rápida formación del complejo excitado ocasionado por la disminución de la velocidad de los procesos no radiativos. En la región alrededor de 100°C en ambas curvas se invierte la tendencia; este incremento en la fluorescencia del monómero junto con el decremento en la del dímero, sólo puede ser interpretado como una disociación térmica del excímero. En la Figura 1.4 se muestra un esquema cinético de formación de excímero, el cual representa adecuadamente la formación de algunos excímeros aromáticos [10].

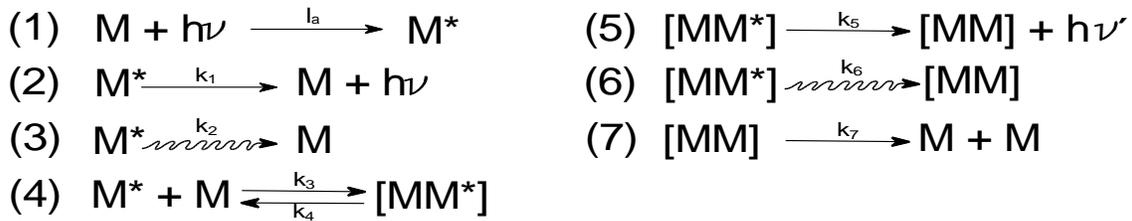


Figura 1.4.- Esquema cinético de formación de excímeros. Las líneas onduladas representan transiciones no radiativas.

De acuerdo a la figura anterior, la primera etapa implica la absorción de un fotón por parte del monómero dando lugar a una especie excitada (Paso 1); después, la molécula excitada puede efectuar una transición al estado basal mediante emisión de fluorescencia (paso 2) o disipando su energía vía colisiones con las moléculas del solvente (paso 3); Si la molécula excitada tiene tiempos de vida grandes, está puede interactuar con una molécula en estado basal dando lugar a la formación del excímero (paso 4). Posteriormente, el excímero efectúa una transición al estado basal ya sea mediante la emisión de fluorescencia (paso 5), o igualmente que en el caso del monómero, disipando su energía vía colisiones con las moléculas del solvente (paso 6), para finalmente llegar al estado basal del dímero, el cual se encuentra en una geometría asociada a la parte repulsiva de su superficie de energía potencial y por lo cual se disocia (paso 7).

Pese a que el proceso de formación de excímero es bien comprendido, no se conocen aun los tipos de interacciones intermoleculares que dan lugar a la formación del complejo excitado; entre las fuerzas impulsoras que pueden dar lugar a la formación del excímero, se plantean las siguientes [11]

- a. *Interacción electrostática*: es debida a la interacción coulombica clásica entre las distribuciones de carga no perturbadas de los monómeros; puede ser relevante, ya que durante el proceso de excitación del monómero ocurre una redistribución de la densidad carga del mismo, lo cual puede dar lugar a una interacción electrostática más fuerte en el excímero, respecto a la interacción existente entre los monómeros en el dímero en estado basal
- b. *Interacciones de inducción, dispersión*: durante la excitación del monómero pueden cambiar las polarizabilidades de su distribución de carga, y por lo tanto términos inductivos y dispersivos asociados a las interacciones entre las distribuciones de carga perturbadas de los monómeros pueden ser relevantes.
- c. *Intercambio electrónico*: la cual es debida al movimiento correlacionado de los electrones de los monómeros.
- d. *Interacción de resonancia*: Es un tipo de interacción intermolecular que se presenta cuando las dos moléculas que conforman el dímero se encuentran en estados electrónicos distintos.
- e. *Interacciones de transferencia de carga*: debida a la posible formación de un complejo de transferencia de carga en el excímero, en la cual la molécula excitada cede carga hacia la molécula en estado basal

Los complejos de transferencia de carga satisfacen la siguiente relación

$$h\nu \approx I - A + C \quad (1.1)$$

donde respectivamente los términos I y A se refieren al potencial de ionización y a la afinidad electrónica de los monómeros, C a la interacción electrostática entre los iones positivos y negativos, y $h\nu$ a la energía de emisión del complejo. Si la fluorescencia del excímero puede ser explicada en términos de la formación de un complejo de transferencia de carga, se debe entonces de satisfacer una relación análoga a la dada en (1.1) para dicho caso; en la Figura 1.5 se grafican las energías de emisión de fluorescencia de excímero con respecto a I-A para varios compuestos aromáticos.

1.3 Análisis de la reacción de cicloadición de dos moléculas de etileno

Una reacción pericíclica es un tipo de reacción orgánica donde el estado de transición tiene una geometría cíclica y el mecanismo procede de manera concertada. Las reacciones pericíclicas pueden dividirse en cuatro grandes grupos: las reacciones electrocíclicas, cicloadición, sigmatrópicas y de transferencia de grupos. Una reacción de cicloadición es aquella en la que dos o más moléculas insaturadas (o parte de una misma molécula) se combinan con la formación de un producto cíclico en el cual hay una reducción neta del orden del enlace. Estas reacciones se especifican de acuerdo al número de núcleos que participan de cada molécula en el proceso concertado, así por ejemplo, una reacción de cicloadición (4+2) involucra cuatro núcleos en una molécula y dos en la otra¹. Las reglas de Woodward-Hoffmann (RWH) nos permiten predecir las barreras energéticas de las reacciones pericíclicas bajo control térmico o fotoquímico, así como determinar la

¹ El caso particular de una reacción de cicloadición (4+2) corresponde a la reacción de Diels-Alders

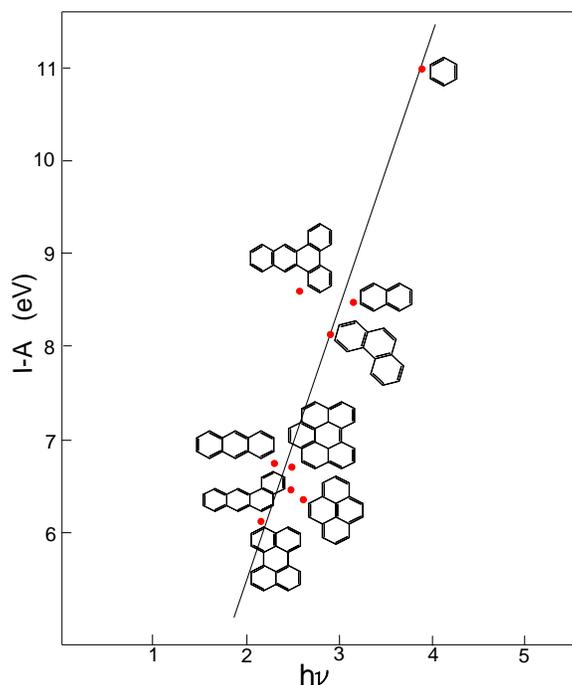


Figura 1.5.- Gráfica de I-A contra la energía de fluorescencia de excímero para varios compuestos aromáticos. Se muestra el símbolo del compuesto, mientras que los círculos denotan valores numéricos; tomado de [11].

estereoquímica y distribución de productos en la misma. Estas reglas son de naturaleza empírica, y las conclusiones que pueden obtenerse a partir de ellas se basan en la conservación de la simetría orbital.

1.3.1 Diagrama de correlación para la cicloadición del ciclobutano

Un ejemplo de una cicloadición (2+2) está dado por la reacción de dos moléculas de etileno para producir una de ciclobutano (o su reacción inversa), como puede verse a continuación



Para aplicar las reglas de Woodward-Hoffmann a este caso particular se necesita el diagrama de correlación de orbitales moleculares entre los reactivos y productos. Este diagrama se construye empleando sólo los orbitales de valencia de las especies participantes en el proceso de reacción, que en este caso particular corresponden a los orbitales atómicos P_z centrados en las posiciones de los carbonos. En la Figura 1.6 se tiene el diagrama de orbitales moleculares del etileno donde se muestran los elementos de simetría correspondientes a la molécula y el carácter simétrico o antisimétrico de los orbitales moleculares con respecto a dichos elementos. Consideremos el caso en el cual dos moléculas de etileno se aproximan entre sí en simetría D_{2h} ; en el diagrama de correlación se tratan sólo cuatro orbitales, los cuales corresponden a los cuatro orbitales π de los dos etilenos. En el curso de la reacción esos cuatro orbitales π son transformados en cuatro orbitales σ del ciclobutano. En la Figura 1.7 se muestra el diagrama de correlación para la reacción dada en (1.2). La característica más obvia y llamativa de la Figura 1.7 es la correlación de un nivel enlazante del reactivo con un nivel antienlazante del producto, y viceversa. Ahora, puesto que la simetría orbital se conserva durante las reacciones concertadas [12], las dos moléculas de etileno en estado basal no se pueden combinar en la dirección de acercamiento propuesta para dar el correspondiente ciclobutano, o de manera contraria, el

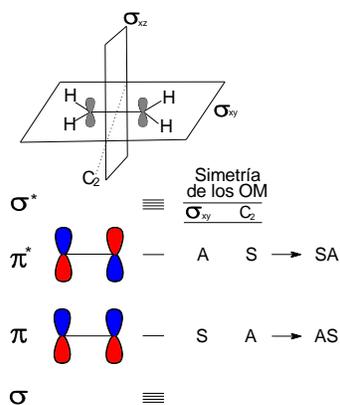


Figura 1.6.-Orbitales moleculares del etileno y propiedades de simetría de los orbitales π y π^* ; A=antisimétrico, S=simétrico. Las barras horizontales indican las energías relativas de los orbitales

ciclobutano no puede descomponerse para dar dos etilenos a través de un estado de transición como el supuesto anteriormente. Expresando lo anterior en otras palabras, hay una larga barrera impuesta por simetría para la reacción en cualquier dirección. De la misma manera, esa barrera no existe para la reacción de una molécula de etileno en estado basal con otra en la cual un electrón han sido excitado fotoquímicamente al orbital de antienlace más bajo. Por esas razones se designa a la primera reacción como prohibida por simetría, y a la segunda como permitida por simetría.

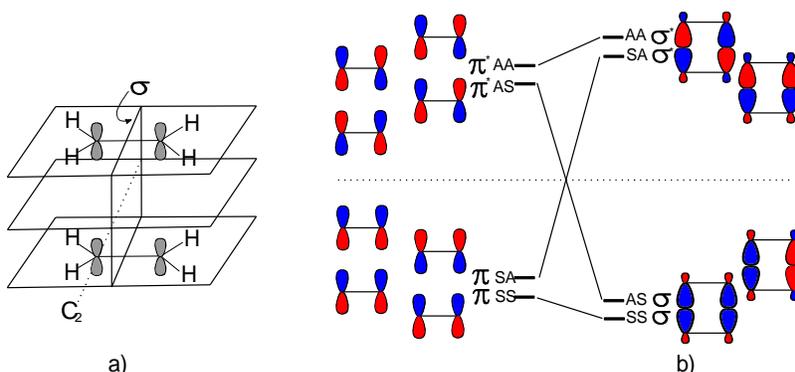


Figura 1.7.- Diagrama de correlación completo para la formación de ciclobutano a partir de dos moléculas de etileno; a) dirección de acercamiento propuesta así como los elementos de simetría presentes en el proceso de reacción; b) diagrama de correlación

Aunque el análisis anterior es útil, las reacciones no toman lugar entre orbitales moleculares aislados, y por lo tanto el análisis final debe hacerse en términos de los estados electrónicos implicados; dicho diagrama se muestra en la Figura 1.8. De esta figura se observa que la configuración electrónica de las dos moléculas de etileno en estado basal está correlacionada con el doble estado excitado del ciclobutano; conversamente el estado basal del ciclobutano está correlacionado con el doble estado excitado asociado a las dos moléculas de etileno. Por lo tanto, la interacción electrónica prevendrá el cruce resultante, y forzará una correlación del estado basal con estado basal². Por ello, para la dirección de acercamiento D_{2h} la reacción deberá pagar el precio en energía de activación por este cruce evitado por simetría. La situación es muy diferente para la misma dirección de acercamiento pero involucrando el primer estado excitado correspondiente a dos moléculas de etileno, ya que la configuración $(SS)^2(SA)^1(AS)^1$ está correlacionada directamente con el primer

² Es a esto lo que se le llama “conservación de la simetría orbital”

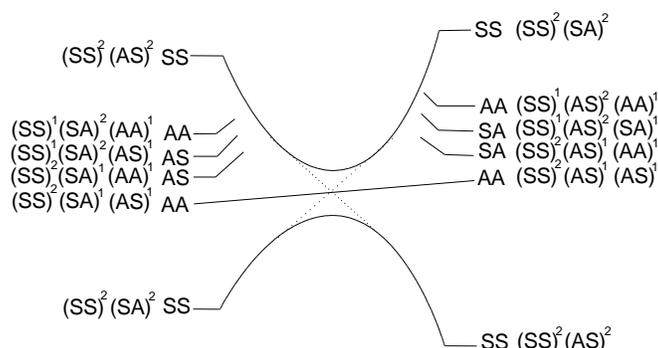


Figura 1.8.- Diagrama de estados electrónicos para la formación de ciclobutano a partir de dos moléculas de etileno. La simetría de los estados es obtenida al multiplicar las etiquetas de simetría para cada electrón, es decir AA=S, SS=S, AS=SA=A

estado excitado del ciclobutano. Consecuentemente, no hay barrera impuesta por simetría para esta transformación transformación.

1.4 Importancia del excímero de benceno y el proceso de fotodisociación del ciclobutano

Muchos compuestos de interés químico, biológico y ambiental contienen cuando menos un enlace π o un anillo aromático, de ahí que el estudio de las interacciones covalentes y las interacciones no covalentes de este tipo sistemas sea de gran importancia. Las fuerzas intermoleculares entre sistemas aromático-aromático, π - π y aromático- π determinan en gran medida las propiedades termodinámicas de diversos sólidos y de moléculas orgánicas en fase condensada, forman asociados moleculares en fluidos y juegan un papel clave en moléculas biológicas como por ejemplo en el pliegue de proteínas [13-15]. Por su parte las reacciones pericíclicas aparecen comúnmente en la naturaleza, y su importancia radica en su uso en síntesis orgánica [16, 17].

De particular interés en el estudio de las interacciones no covalentes en estado excitado son los excímeros aromáticos (EA), ya que el análisis de la fluorescencia de los mismos tiene aplicaciones importantes; por ejemplo, en ciencia de los materiales ha sido utilizada para estudiar interacciones dentro de materiales poliméricos y para monitorear procesos llevados a cabo durante la polimerización fotoiniciada [18, 19]; en análisis cualitativo y cuantitativo ha sido aplicada para cuantificar putrecína y cadaverina en comida de mar y para identificar moléculas deficientes de electrones, dándole un uso potencial para detectar explosivos conteniendo nitrocompuestos [20, 21]. El excímero de benceno es el prototipo de EA y por lo tanto es la fuente más simple de información sobre interacciones intermoleculares entre compuestos aromáticos en estado excitado. El proceso de formación de los excímeros aromáticos todavía no es muy bien comprendido debido a que los estudios teóricos necesarios al nivel de precisión adecuado son computacionalmente muy demandantes. En la literatura existen algunos estudios químicos cuánticos encaminados a describir la espectroscopia y el proceso de formación del excímero de benceno (EB), en los cuales se utilizan principalmente métodos semiempíricos, métodos *ab initio* multiconfiguracionales y la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) [22-32]. Pese a que dichos estudios son satisfactorios en describir cuantitativamente la espectroscopia del primer estado excitado, de particular importancia sería explicar las interacciones intermoleculares que dan lugar a la formación del excímero.

Por su parte, la disociación del ciclobutano o la formación del mismo a partir de dos moléculas de etileno corresponde un ejemplo de una reacción de cicloadición (2+2); las reglas de Woodward-Hoffmann predicen la existencia de una gran barrera energética asociada a la reacción en estado basal, mientras que predicen una barrera energética de menor magnitud para dicho proceso en el primer estado excitado. Existe evidencia experimental de que la reacción en estado basal procede mediante un mecanismo de dos pasos con la presencia de un intermediario birradical, mientras que la reacción en estado excitado procede vía la formación de excímero [33-40]. En la literatura existen muchos estudios teóricos sobre este sistema en el estado basal, en los cuales se emplean principalmente métodos *ab initio* multiconfiguracionales en el cálculo de las coordenadas intrínsecas de reacción [41-50]; sin embargo, existen muy pocos estudios teóricos sobre este sistema en los cuales se analice el proceso de fotodisociación, donde la mayoría corresponden a simulaciones semiclásicas en los cuales la principal conclusión obtenida es la presencia de intersecciones cónicas (ICO) entre las superficies de energía potencial (SEP) de los estados basal y primer estado excitado singulete y el estado basal triplete [51-55]. Lo anterior lleva a replantear la hipótesis sobre como ocurre el mecanismo de fotodisociación del ciclobutano, bien ocurriendo en el primer estado excitado mediante la formación de excímero, o mediante un cruce intersistema procediendo en el estado triplete. Dada la importancia de las interacciones covalentes y no covalentes en estado basal y excitado, se propone una tesis cuyo objetivo es obtener información acerca de estos sistemas, para lo cual se estudia un ejemplo de cada tipo. En el caso de las interacciones covalentes se estudia la fotodisociación del ciclobutano para producir dos moléculas de etileno, mientras que en el caso de las interacciones no covalentes se estudia el excímero de benceno (ver Figura 1.9); ambos son prototipo de sistemas más generales, por lo cual su estudio permitirá obtener información adicional sobre la naturaleza de las interacciones no covalentes en sistemas aromático-aromático y un mayor entendimiento de cómo proceden las reacciones químicas de cicloadición. Para lograr lo anterior se aplicarán técnicas de química cuántica que proporcionen información de estas interacciones en estado basal y excitado; en general, dicho análisis involucrará un particionamiento de la energía de interacción en componentes físicamente relevantes (electrostática, inducción, resonancia, etc.), así como el análisis de los procesos de formación y reacción en términos de la topología de la densidad electrónica.

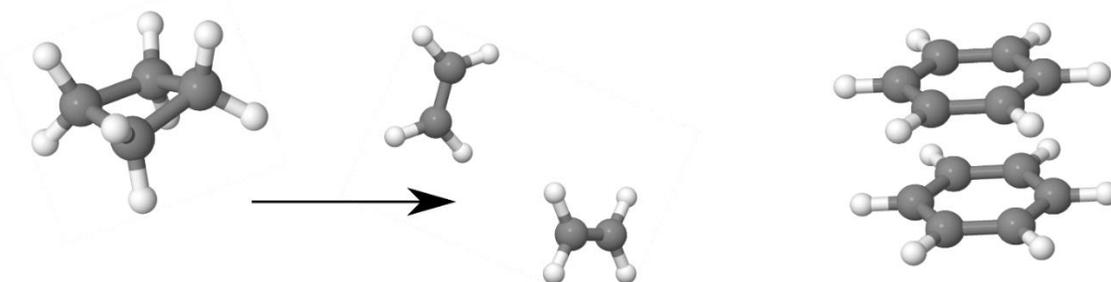


Figura 1.9.-Sistemas moleculares a estudiar en el presente trabajo; a la izquierda se muestra esquemáticamente el proceso de disociación del ciclobutano, y a la derecha el excímero de benceno. Ambos son prototipos de procesos importantes que ocurren en el estado excitado

Capítulo 2

Objetivos

En este trabajo se plantean los siguientes objetivos particulares, en forma de preguntas, cuyas respuestas buscamos:

- I. ¿Cuál es la importancia de las componentes de la energía de interacción en el proceso de formación del dímero en estado basal y en el primer estado excitado singulete?
- II. ¿Existe algún descriptor de la densidad electrónica del benceno en el estado basal o excitado que permita explicar la mayor estabilidad del excímero?
- III. ¿Existe algún descriptor de la densidad electrónica del dímero o el excímero de benceno que permita explicar la mayor estabilidad del complejo excitado?
- IV. ¿Cuál es el mecanismo de reacción para la fotodisociación del ciclobutano?
- V. ¿La fotodisociación del ciclobutano puede transcurrir en el estado triplete?
- VI. ¿Existe algún descriptor de la densidad electrónica que permita obtener las mismas conclusiones que las obtenidas en base a las reglas de Woodward-Hoffmann para la reacción de cicloreversión del ciclobutano?
- VII. ¿El carácter radical del tetrametileno puede ser predicho mediante algún descriptor de la densidad electrónica?
- VIII. ¿La isosuperficie cero del laplaciano puede ser utilizada para describir cualitativamente la dirección de acercamiento entre los reactivos en reacciones de cicloadición?

Capítulo 3

Marco teórico

En este capítulo se da una breve introducción a los conceptos de fotoquímica necesarios para el entendimiento del proceso de formación del excímero y de la reacción de fotodisociación del ciclobutano. Después se introducirán los métodos de estructura electrónica utilizados en este trabajo, los cuales comprenden: el método de espacio activo completo de campo autoconsistente y la teoría de perturbaciones de espacio activo completo a segundo orden. Posteriormente, se presenta un resumen de los conceptos más importantes de interacciones intermoleculares, en el cual se describe cómo se calculan las energías electrostática y de resonancia. Por último se presenta de manera muy condensada la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM), la cual es necesaria para hacer el análisis de la densidad electrónica.

3.1 Conceptos básicos de fotoquímica

3.1.1 Distribución de energía en la molécula excitada

La fotoquímica es una disciplina de la química que estudia las interacciones entre átomos, moléculas y la radiación electromagnética. Los varios procesos intramoleculares iniciados por absorción de luz son ilustrados esquemáticamente en la Figura 3.1, en donde se muestran los niveles energéticos y procesos fotofísicos que pueden ocurrir en una molécula excitada, el cual es llamado comúnmente diagrama de Jablonski. En este diagrama la dirección vertical corresponde a un incremento de energía, mientras que la dirección horizontal no tiene significado físico. Los estados electrónicos son representados por líneas horizontales gruesas; los símbolos S_0 , S_1 , y S_2 representan respectivamente el estado basal, el primer y segundo estados excitados singuletes, y T_1 y T_2 representan los estados tripletes. La excitación es representada por un incremento de la energía electrónica de la molécula, asociada a la redistribución de la densidad de carga debido a la absorción de un fotón. El espín total del sistema se esquematiza con las flechas en los cuadros. Finalmente, las líneas delgadas horizontales corresponden a los niveles vibraciones de los estados electrónicos. Cada uno de los procesos de tipo radiativo (absorción de luz, fluorescencia y fosforescencia), son designados por líneas rectas, y los procesos no radiativos (conversión interna y cruce intersistema), son designados por líneas onduladas.

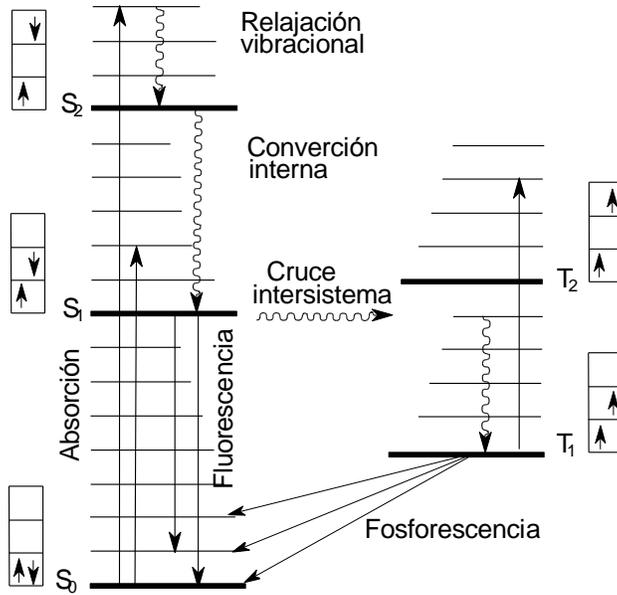


Figura 3.1.- Diagrama de Jablonski. La notación S_0 , S_1 , T_1 , etc. Se usaran a lo largo de este trabajo para describir estados electrónicos

3.1.2 Absorción de luz

La excitación molecular por absorción de luz toma lugar durante el periodo de una vibración de la onda de luz incidente. Por ejemplo para un haz de luz con longitud de onda λ de 300 nm el periodo de excitación corresponde a 10^{-15} s, el cual es un intervalo de tiempo muy corto para que un cambio en geometría pueda ocurrir. Por ello el estado excitado formado inicialmente debe tener la misma geometría que el estado basal. Esto es ilustrado en la Figura 3.2-a para una simple molécula diatómica. Las curvas en la figura representan la energía relativa del sistema diatómico como función de la distancia entre los núcleos de los átomos. En la figura puede verse la distancia interatómica de equilibrio para cada estado electrónico; las curvas representan únicamente la energía potencial de la molécula, mientras que las líneas horizontales en los pozos representan los niveles vibracionales. La energía total de la molécula es entonces la suma de la energía potencial en el mínimo, más la energía del estado vibracional en la cual se encuentra la misma³. A 25° C la mayoría de las moléculas de interés están en su estado vibracional más bajo y por tanto la mayoría de las excitaciones ocurrirán desde este nivel.

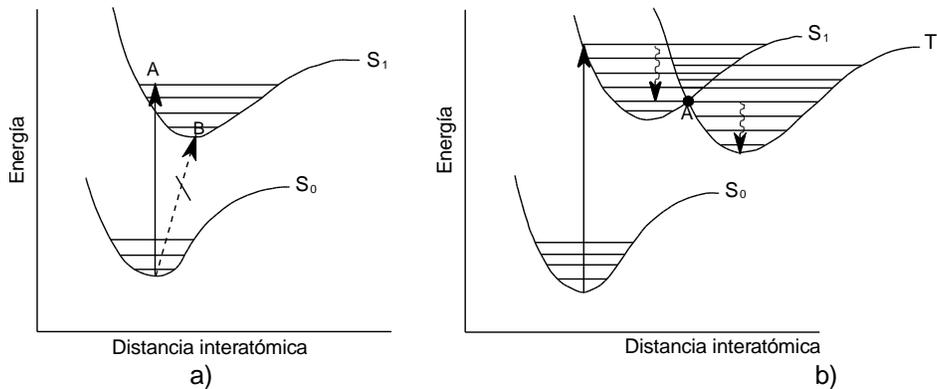


Figura 3.2.- Curvas de energía potencial para una molécula diatómica; a) se ilustra el principio de Franck-Condon; b) se ilustran las transiciones no radiativas

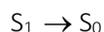
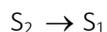
³ Formalmente para obtener la energía total faltaría adicionar la energía rotacional y de traslación de la molécula

Debido a que la geometría no cambia mucho durante la excitación, la molécula debe encontrarse con la misma distancia intranuclear después de absorción de luz. Esto corresponde a la flecha vertical en la figura 3.2 y es llamada transición vertical o de Franck-Condon.

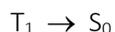
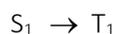
3.1.3 Conversión interna y cruce intersistema

Después que la excitación ha ocurrido, hay varios procesos que son importantes en la desactivación del estado excitado; en particular los procesos no radiativos son aquellos que no involucran la emisión de luz. Como se muestra en la figura 3.2-a, una molécula realizando una transición vertical por excitación puede llegar al estado excitado con una distancia intermolecular (punto A) considerablemente diferente de la correspondiente al mínimo de energía para ese estado (punto B), y por lo tanto estar vibracionalmente excitada. Al moverse hacia la distancia internuclear de equilibrio, el exceso de energía vibracional puede ser disipado vía colisiones con las moléculas del solvente. Este proceso es llamado relajación vibracional y es usualmente varios órdenes de magnitud más rápido que procesos intramoleculares que implican transiciones entre estados excitados. Esto significa que la mayoría de los procesos que involucran un cambio en el estado electrónico toman lugar desde niveles vibracionales bajos.

Conversión interna es una transición no radiativa entre estados de misma multiplicidad, es decir, singulete-singulete, triplete-triplete

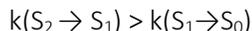


La conversión de un nivel S_i a un nivel S_j es un proceso isoenergético que es seguido por relajación vibracional a partir del nuevo estado vibracional. Una transición no radiativa entre estados de diferente multiplicidad es llamado cruce intersistema.

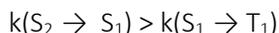


La figura 3.2-b ilustra el cruce intersistema como un proceso isoenergético para una molécula diatómica. El cruce del estado singulete a triplete tiene una máxima probabilidad en el punto A en la figura 3.2-b, donde la energía y geometría de los dos estados son iguales. Dos factores importantes que influyen la tasa de esos procesos no radiativos son:

- a) Separación energética: Entre mayor es la brecha energética (diferencia entre los niveles vibracionales más bajos de los dos estados), más lenta es la tasa



- b) Conservación del espín: transiciones entre estados de diferente multiplicidad son "prohibidas". Sin embargo, para algunos casos estas transiciones pueden realizarse y a menudo compiten muy favorablemente con otros procesos permitidos



3.1.4 Fluorescencia y fosforescencia

En contraste a la conversión interna y al cruce intersistema, la fosforescencia y fluorescencia son procesos radiativos, es decir, resultan en la emisión de luz cuando en la molécula se da una transición entre dos estados electrónicos distintos. Cuando la transición se da entre estados electrónicos de la misma multiplicidad de espín el proceso es llamado fluorescencia, mientras que cuando se realiza entre estados de diferente multiplicidad se conoce como fosforescencia. La regla de Kasha establece que el nivel emisor de radiación de una

multiplicidad dada es el nivel correspondiente al estado excitado más bajo de esa multiplicidad (es decir S_1 o T_1). Este es un reflejo de las constantes de velocidad relativamente grandes para los procesos no radiativos $S_2 \rightarrow S_1$ y $S_1 \rightarrow T_1$ en comparación con aquellas para $S_1 \rightarrow S_0$ y $T_1 \rightarrow S_0$. Las constantes de velocidad típicas de emisión de fluorescencia y fosforescencia están en los siguientes rangos:

$$k_f = 10^7 - 10^9 \text{ seg}^{-1}, \quad K_p = 10^{-1} - 10^4 \text{ seg}^{-1}$$

donde k_f se refiere a la constante de velocidad para la emisión fluorescencia, y k_p a la fosforescencia. La regla de Kasha y las constantes de velocidad discutidas son aplicables sólo para moléculas en solución. En fase gas, donde hay pocas colisiones, transiciones de estados vibracionalmente excitados a otros estados electrónicos distintos al basal son comunes.

3.2 Métodos de estructura electrónica

3.2.1 Método Hartree-Fock

El método HF aproxima la función de onda del sistema expresando la misma en términos de un producto antisimétrico de funciones cada una de las cuales contiene sólo las coordenadas espaciales y de espín de un electrón. Estas últimas corresponden a los orbitales moleculares. Dicho método introduce correlación de intercambio en el cálculo de la energía electrónica, lo cual significa que el movimiento entre electrones con la misma proyección de espín está correlacionado, pero no así el de electrones con espín opuesto. En la realidad, la posición de un electrón está siempre correlacionada con las posiciones de los demás, tal que las funciones que describen a un electrón dado no pueden ser independientes de las funciones describiendo a los otros electrones. Dada la naturaleza de los electrones (fermiones) y su indistinguibilidad, el producto de orbitales moleculares en el método HF debe antisimetrizarse con respecto a las coordenadas espaciales y de espín; la antisimetrización se satisface al expresar Ψ en términos de los espín-orbitales dentro de un determinante de Slater⁴

Los orbitales moleculares se determinan variacionalmente; el mejor estimado de esas funciones se obtiene al minimizar el valor esperado de la energía $\int \Psi \hat{H} \Psi d\tau$ bajo la restricción de que Ψ permanezca normalizada

$$E_{\text{HF}} = \min_{\text{OM}} \frac{\langle \text{HF} | \hat{H} | \text{HF} \rangle}{\langle \text{HF} | \text{HF} \rangle}$$

Dicho procedimiento lleva a un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales que deben satisfacer los espín orbitales óptimos, llamadas las ecuaciones de Hartree-Fock. Esas ecuaciones están dadas por

$$\begin{aligned} \hat{f} \chi_p(x_1) &= -\frac{1}{2} \nabla^2 \chi_p(x_1) - \sum_{A=1} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_I \int \frac{\chi_I^*(x_2) \chi_I(x_2)}{r_{12}} \chi_p(x_1) dx_2 - \int \frac{\chi_I^*(x_2) \chi_p(x_2)}{r_{12}} \chi_I(x_1) dx_2 \\ &= \epsilon_p \chi_p(x_1) \end{aligned} \quad (3.1)$$

para cada uno de los espín orbitales involucrados. El operador \hat{f} es llamado operador de Fock, y su representación en segunda cuantización está dada por

$$\hat{f} = \sum_{PQ} f_{PQ} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q$$

donde los elementos f_{PQ} constituyen la matriz de Fock en la base de los orbitales moleculares. En el operador de Fock, la parte monoeléctronica es igual a la del Hamiltoniano coulombico, pero la parte bielectrónica es reemplazada por un potencial efectivo de una sola partícula llamado el potencial de Fock

⁴ o términos más generales de una función de configuración de estado (FCE)

$$\hat{f} = \hat{h} + \hat{V}$$

El potencial de Fock es el potencial promedio experimentado por un electrón debido a la presencia de los otros electrones, y está dado por

$$\hat{V} = \sum_{PQ} V_{PQ} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q$$

$$V_{PQ} = \sum_I \left(g_{PQII} - g_{PIIQ} \right)$$

donde g_{PQII} se refiere a las integrales bielectrónicas dadas por

$$g_{PQRS} = \iint \frac{\chi_P^*(\mathbf{x}_1) \chi_Q(\mathbf{x}_1) \chi_R^*(\mathbf{x}_2) \chi_S(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (3.2)$$

y donde la suma en I se realiza sobre el conjunto de espín orbitales ocupados, mientras que en P y Q corre sobre el conjunto completo de estos. El procedimiento planteado en (3.1) para obtener los orbitales moleculares es impráctico, ya que implica resolver un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales acopladas. Lo que comúnmente se hace para resolver de manera aproximada estas ecuaciones, es expresar los orbitales moleculares en términos de un conjunto de funciones que dependen de ciertos parámetros, y entonces, el proceso variacional de encontrar los mejores orbitales moleculares se reduce a optimizar dichos parámetros. En la práctica los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de funciones base, que por lo general son orbitales gaussianos centrados en las posiciones atómicas, y en donde los parámetros anteriormente mencionados corresponden a los coeficientes de la expansión lineal

$$OM(\mathbf{r}) = \sum_s c_s \chi_s(\mathbf{r} - \mathbf{a}) \quad (3.3)$$

$$\chi_s(\mathbf{r} - \mathbf{a}) = R_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{a}) \exp[-\xi(\mathbf{r} - \mathbf{a})^2] \quad (3.4)$$

donde R_{lm} es un armónico esférico regular de orden l y proyección m. La optimización de los coeficientes de la expansión lineal de los OM puede expresarse como una transformación unitaria entre OM (rotación de orbitales)

$$|HF\rangle = \exp(-\hat{\kappa})|0\rangle$$

$$E_{HF} = \min_k \frac{\langle HF|\hat{H}|HF\rangle}{\langle HF|HF\rangle}$$

en donde $|0\rangle$ es alguna configuración de referencia, $\hat{\kappa}$ es un operador antihermitiano, y $\exp(-\hat{\kappa})$ es un operador que lleva a cabo operaciones unitarias sobre la base de espín orbitales. La forma más general de escribir $\hat{\kappa}$ esta dada por

$$\hat{\kappa} = \sum_{PQ} \kappa_{PQ} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q$$

donde κ_{PQ} son los elementos de una matriz $\mathbf{\kappa}$, y la suma se realiza sobre todos los pares de espín orbitales. Si se toma en cuenta lo anterior, el problema de las ecuaciones planteadas en (3.1) se reduce a un problema involucrando únicamente diagonalización matricial; esas ecuaciones son llamadas las ecuaciones de Roothaan. Sin embargo, debido a la ocurrencia no lineal de los parámetros κ_{PQ} en la expresión energética, o visto desde el punto de vista que la matriz de Fock está definida en términos de sus propios eigenvectores, los espín orbitales y las energías orbitales sólo pueden ser obtenidas por medio de un proceso iterativo, en el cual la matriz de Fock es repetidamente reconstruida y rediagonalizada hasta que los espín orbitales generados por su diagonalización sean idénticos a aquellos a partir de los cuales se construyó la misma. Este proceso iterativo es llamado método del campo autoconsistente. Los eigenvectores resultantes del proceso de diagonalización contienen los coeficientes de la expansión de los orbitales moléculares en términos de la base orbital atómica;

los orbitales moleculares obtenidos reciben el nombre de espín-orbitales canónicos. Por su parte las energías orbitales son los eigenvalores de la matriz de Fock

$$f_{PQ} = \delta_{PQ} \epsilon_P$$

En el método HF, los electrones son descritos por espín orbitales en concordancia con el principio de Pauli, moviéndose independientemente uno de otro en el campo electrostático generado por los núcleos fijos y por las distribuciones de carga de los otros electrones. Vale la pena mencionar el hecho que los espín orbitales obtenidos mediante este método, son invariantes ante transformaciones unitarias entre los espín orbitales ocupados. Por lo tanto los espín orbitales canónicos son únicamente una elección entre un número infinito de espín orbitales para el estado optimizado de N partículas.

3.2.2 Correlación electrónica

Debido a que el método HF considera sólo de manera promediada la repulsión electrónica, la energía HF corresponde a una aproximación a la energía exacta no relativista del sistema; la diferencia entre estas cantidades es llamada energía de correlación

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}}$$

La necesidad de ir más allá de la representación monodeterminantal de la función de onda electrónica surge debido al deseo de obtener la mayor parte posible de E_{corr} y por ello tener una mejor descripción de la energía exacta del sistema. El empleo de métodos post Hartree-Fock que utilizan más de una configuración para describir el estado del sistema es necesario por dos motivos:

- Para describir el movimiento correlacionado detallado de los electrones que es inducido por su repulsión instantánea mutua
- Debido a que existen una variedad de sistemas y procesos en los cuales las configuraciones electrónicas más relevantes tienen energías muy similares, lo cual provoca que tales configuraciones no puedan ser tratadas por separado y que la descripción basada en un solo determinante sea inadecuada.

Aunque no hay una distinción clara y concisa entre los efectos anteriores, a menudo se denomina como correlación dinámica a parte de la energía de correlación que surge debido a no considerar la repulsión coulombica instantánea entre los electrones, y correlación estática a la parte de la energía de correlación asociada a la existencia de configuraciones cercanas en energía que contribuyen de manera importante a la función de onda de ese estado.

3.2.3 Metodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente

El método multiconfiguracional de campo autoconsistente (MCSCF) consiste en aproximar la función de onda electrónica por una combinación lineal de determinantes o FCE, cuyos coeficientes de la expansión son optimizados simultáneamente con los OM de acuerdo al principio variacional [56]. Por ello, la función de onda puede ser escrita en la forma

$$|\text{MCSCF}, \kappa, C\rangle = |\kappa, C\rangle = \exp(-\hat{\kappa}) \sum_i C_i |i\rangle$$

Donde C_i se refiere a los coeficientes de la expansión de configuraciones (normalizados a la unidad) y en donde el operador $\exp(-\hat{\kappa})$ lleva a cabo transformaciones unitarias entre espín orbitales de la misma forma que en las funciones de onda Hartree-Fock. La función de onda MCSCF para el estado basal es obtenida al minimizar la energía con respecto a los parámetros variacionales

$$E_{\text{MCSCF}} = \min_{\kappa, C} \frac{\langle \kappa, C | \hat{H} | \kappa, C \rangle}{\langle \kappa, C | \kappa, C \rangle}$$

Este modelo permite una descripción altamente flexible de sistemas electrónicos donde las funciones de un electrón (los OM) y las funciones de onda de N electrones (las configuraciones) pueden adaptarse a la situación física presente. Las funciones de onda MCSCF son adecuadas para el estudio de sistemas involucrando degeneraciones o configuraciones cercanamente degeneradas donde la correlación estática es importante; esas situaciones son usualmente encontradas en la descripción de procesos reactivos donde existen ruptura y formación de enlaces, en la formación de algunos complejos moleculares, en algunos sistemas moleculares en estado basal y para describir estados excitados. Cuando se ha alcanzado la convergencia, la función de onda |MCSCF⟩ se desarrolla usualmente en una base donde $\hat{\kappa} = 0$ y toma la forma de una función CI, con la diferencia importante que los orbitales han sido optimizados variacionalmente. La aplicación práctica del método MCSCF no se basa en un proceso iterativo de construcción y diagonalización de operadores de Fock, tal como se procede en el método HF, ya que esto conduce a una lenta convergencia; la implementación eficiente de MCSCF requiere el uso de métodos de segundo orden para encontrar puntos estacionarios en la hipersuperficies de energía electrónica como función de los parámetros variacionales. Usualmente la gran dificultad que se enfrenta al hacer un cálculo MCSCF consiste en la selección del espacio de configuración. La selección no es llevada a cabo por inspección de las configuraciones individuales, sino por el contrario, clases completas de configuraciones son simultáneamente seleccionadas de acuerdo a algún criterio general. Un enfoque satisfactorio consiste en particionar el espacio de OM en tres sub-espacios, los cuales son

- *Orbitales inactivos*: Están doblemente ocupados en todas las configuraciones
- *Orbitales activos*: Son aquellos que tienen números de ocupación variables de 0, 1 o 2 dependiendo de las restricciones impuestas sobre el espín y la simetría espacial de la función de onda
- *Orbitales secundarios*: Se encuentran desocupados en todas las configuraciones

Las configuraciones de la expansión MCSCF son entonces obtenidas al distribuir los electrones activos de todas las formas posibles entre los orbitales activos. En el estado final optimizado, los orbitales activos tienen por ello ocupaciones no enteras entre 0 y 2. Dicho método es conocido con el nombre de “método de espacio activo completo de campo autoconsistente (CASSCF)”. Los orbitales activos se deben escoger de tal manera que la función de onda sea lo suficientemente flexible para representar tanto al sistema como a los procesos de interés; típicamente, los orbitales de core de un sistema son tratados como inactivos y los electrones de valencia como activos.

3.2.4 Teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger

Supongamos que queremos obtener las soluciones de un sistema mecano cuántico cuyo Hamiltoniano es muy difícil de manejar directamente; además supongamos que dicho Hamiltoniano difiere por una pequeña perturbación (\hat{H}') de un Hamiltoniano relacionado de orden cero (\hat{H}_0) del cual se conocen sus funciones propias

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$

donde λ puede ser una cantidad física que describe la perturbación, tal como la magnitud de un campo eléctrico o magnético, pero a menudo es sólo un parámetro de orden que podemos variar hipotéticamente de 0 a 1 para introducir la perturbación en el problema que queremos resolver. Supongamos que las funciones propias del sistema no perturbado son $|n^{(0)}\rangle$, con eigenvalores E_n^0

$$\hat{H}^0 |n^{(0)}\rangle = E_n^0 |n^{(0)}\rangle$$

Queremos encontrar el estado $|n\rangle$ que satisface $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, donde asumimos que $|n\rangle$ es no degenerado y bien separado en energía de otros estados. Ahora, expandimos $|n\rangle$ y E_n como una serie de potencias en λ

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \lambda|n'\rangle + \lambda^2|n''\rangle + \dots \quad (3.5)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots \quad (3.6)$$

Sustituyendo (3.5) y (3.6) en $(\hat{H} - E_n)|n\rangle = 0$, obtenemos

$$\{(\hat{H}^0 - E_n^0) + \lambda(\hat{H}' - E_n') - \lambda^2 E_n'' + \dots\} \{|n^0\rangle + \lambda|n'\rangle + \lambda^2|n''\rangle + \dots\} = 0$$

Si la perturbación es pequeña, las series de potencias dadas en (3.5) y (3.6) convergen, y en este caso podemos igualar los coeficientes de potencias similares de λ

$$(\hat{H}^0 - E_n^0)|n^0\rangle = 0 \quad (3.7)$$

$$(\hat{H}^0 - E_n^0)|n'\rangle + (\hat{H}' - E_n')|n^0\rangle = 0 \quad (3.8)$$

$$(\hat{H}^0 - E_n^0)|n''\rangle + (\hat{H}' - E_n')|n'\rangle - E_n''|n^0\rangle = 0 \quad (3.9)$$

y así sucesivamente. La primera de esas ecuaciones es el problema de orden cero, una ecuación de eigenvalores de la cual se supone se tienen las soluciones. Multiplicando ahora las ecuaciones (3.8) y (3.9) por $\langle n^0|$, y expandiendo la función de onda a primer como

$$|n'\rangle = \sum_k c_k |k^0\rangle \quad (3.10)$$

puede demostrarse que

$$E_n' = \langle n^0 | \hat{H}' | n^0 \rangle \quad (3.11)$$

$$c_p = \frac{\langle p^0 | \hat{H}' | n^0 \rangle}{E_k^0 - E_n^0} = - \frac{H_{pn}'}{\Delta_{pn}}$$

$$E_n'' = \langle n^0 | \hat{H}' | n' \rangle = - \sum_p \frac{\langle n^0 | \hat{H}' | p^0 \rangle \langle p^0 | \hat{H}' | n^0 \rangle}{E_p^0 - E_n^0} \quad (3.12)$$

En el caso de problemas de estructura electrónica el Hamiltoniano de orden cero es el Hamiltoniano HF y las funciones propias de \hat{H}^0 son los determinantes de Slater formados por los espín orbitales canónicos, cuyos valores propios son

$$\hat{H}^0 |k^0\rangle = E_n^0 |k^0\rangle = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i) |k^0\rangle$$

donde las ϵ_i son las energías orbitales. La perturbación en este caso es la diferencia entre el potencial HF y el potencial coulombico exacto

$$\hat{H}' = \hat{U} = \hat{H} - \hat{H}^0 - \hat{h}_{nuc}$$

Sustituyendo las dos últimas expresiones en las ecuaciones (3.10) y (3.12) obtenemos que la corrección a primer orden a la función de onda y la energía a segundo orden están dadas por

$$|n'\rangle = - \sum_{A>B, R>S} \frac{g_{ARBS} - g_{ASBR}}{\epsilon_R + \epsilon_S - \epsilon_A - \epsilon_B} |k_{AB}^{(0)RS}\rangle$$

$$E_n'' = - \sum_{A>B, R>S} \frac{|(AB||RS)|^2}{\epsilon_R + \epsilon_S - \epsilon_A - \epsilon_B}$$

donde $|k_{AB}^{(0)RS}\rangle$ es el determinante que resulta de sustituir los espín orbitales ocupados A y B en $|k^0\rangle$ por los espín orbitales virtuales R y S; también, $\langle AB||RS\rangle = \langle AB|RS\rangle - \langle AB|SR\rangle$, y por lo tanto $g_{ARBS} = \langle AB|RS\rangle$ y $g_{ASBR} = \langle AB|SR\rangle$, donde g esta definida por la ecuación (3.5)

3.2.5 Teoría de perturbaciones multiconfiguracional de segundo orden [57]

La teoría de perturbaciones multiconfiguracional, surge de aplicar el formalismo general de la teoría de perturbaciones para obtener parte de la energía de correlación de un sistema molecular descrito por una función de onda multiconfiguracional; Si la función de referencia corresponde a $|MCSCF\rangle$, y considerando únicamente correcciones perturbativas de orden dos, el método recibe el nombre de teoría de perturbaciones multireferencial de segundo orden (MRPT2). A continuación se presenta la teoría general de este método.

Sea $|0\rangle$ la función de onda generada de un cálculo CASSCF. El espacio de configuración en el cual la función de onda a primer orden será expandida en teoría de perturbaciones, puede ser descompuesto en cuatro subespacios

- I. V_0 : El espacio unidimensional abarcado por la función de referencia CASSCF, $|0\rangle$
- II. V_k : El espacio abarcado por el complemento ortogonal a $|0\rangle$, el cual está conformado de todos los determinantes no incluidos que fueron generados en el proceso CAS (por cuestiones de simetría espacial y de espín) y por lo tanto no están incluidos en la función de onda CASSCF
- III. V_{SD} : El espacio abarcado por las configuraciones generadas por excitaciones simples y dobles a partir de $|0\rangle$ y no incluidas en V_0 y V_k .
- IV. V_{TQ} : El espacio abarcado por las configuraciones generadas por excitaciones de mayor orden que las generadas en V_0 , V_k , V_{SD} .

debido a que las funciones en los subespacios II y IV, no interactúan con la función de referencia vía el Hamiltoniano total, el Hamiltoniano de orden cero será formulado de tal manera que la función de onda a primer orden sea expandida en V_{SD} . Todas las funciones en V_{SD} pueden ser generadas a partir de las funciones $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}|0\rangle$, donde \hat{E}_{pq} son los operadores de excitación. Estas funciones pueden ser clasificadas en 8 grupos como sigue:

$$\begin{aligned}
 & \text{a) } \hat{E}_{ti}\hat{E}_{uv}|0\rangle \\
 & \quad \hat{E}_{ti}\hat{E}_{uj}|0\rangle \\
 & \text{b) } \hat{E}_{at}\hat{E}_{uv}|0\rangle \\
 & \quad \hat{E}_{ai}\hat{E}_{tu}|0\rangle, \hat{E}_{ti}\hat{E}_{au}|0\rangle \\
 & \quad \hat{E}_{ti}\hat{E}_{aj}|0\rangle \\
 & \text{c) } \hat{E}_{at}\hat{E}_{bu}|0\rangle \\
 & \quad \hat{E}_{ai}\hat{E}_{bt}|0\rangle \\
 & \quad \hat{E}_{ai}\hat{E}_{bj}|0\rangle
 \end{aligned}$$

donde los subíndices se refieren a orbitales, (i,j) inactivos, (t,u,v) activos, y (a,b) secundarios. Las funciones en a), b) y c) son respectivamente referidas como internas, semiinternas y externas, dependiendo si respectivamente ninguno, uno o dos orbitales pertenecen al espacio secundario. Los estados anteriores tienen la misma simetría espacial y de proyección de espín que la función de onda de referencia, y el requerimiento de la simetría espacial es satisfecho al incluir solo excitaciones para las cuales el producto de las cuatro etiquetas de simetría contiene a la representación totalmente simétrica. La función de onda a primer orden es construida entonces a partir del conjunto de funciones $|j\rangle$ en V_{SD}

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{j=1}^M C_j |j\rangle, \quad |j\rangle \in V_{SD} \quad (3.13)$$

Donde $M \geq \dim\{V_{SD}\}$, y $\{C_j, j=1,2,\dots,M\}$ es la solución al sistema de ecuaciones lineales siguientes:

$$\sum_{j=1}^M C_j \langle i|\hat{H}_0 - E_0|j\rangle = -\langle i|\hat{H}_0|0\rangle, \quad i = 1, \dots, M \quad (3.14)$$

Las funciones de la expansión $|j\rangle$ no son necesariamente ortogonales y también pueden ser linealmente dependientes. El Hamiltoniano de orden cero debe ser definido de tal manera que se satisfagan tres condiciones. La primera y más importante es que la expansión perturbativa converja rápidamente; segundo, el Hamiltoniano de orden cero debe ser equivalente al Hamiltoniano MP en el caso límite de una función de referencia de capa cerrada; tercero, que pueda ser posible una implementación computacional eficiente del método. Esas condiciones se satisfacen para un Hamiltoniano de orden cero de la siguiente forma

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_k \hat{F} \hat{P}_k + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ} \hat{F} \hat{P}_{TQ}$$

Donde $\hat{P}_0 = |0\rangle\langle 0|$, es el proyector en V_0 , $\hat{P}_k = 1 - |0\rangle\langle 0|$ es el proyector en V_k , \hat{P}_{SD} es el proyector en V_{SD} , \hat{P}_{TQ} es el proyector en V_{TQ} , y \hat{F} es un operador de una partícula. Con esta elección también se consigue que solo vectores que pertenecen a V_{SD} contribuyan a la función de onda a primer orden y a la corrección a segundo orden a la energía. El operador remanente a ser definido es el operador \hat{F} , y la libertad de escoger el mismo es reducida debido a que se debe reproducir los resultados de MPPT para una función de referencia de capa cerrada. El operador siguiente satisface estos requerimientos

$$\hat{F} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq}$$

donde f_{pq} es el valor esperado promediado por espín de los operadores siguientes

$$\hat{F}_{pq\sigma} = \hat{a}_{p\sigma} [\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma}^\dagger] - \hat{a}_{p\sigma}^\dagger [\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma}]$$

es decir,

$$\begin{aligned} f_{pq} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle 0 | \hat{F}_{pq\sigma} | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} h_{pq} + \sum_{rs} D_{rs} [\langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pq | rs \rangle] \end{aligned}$$

La matriz f , consiste de la suma directa de tres bloques, correspondiente a los tres sub-espacios orbitales. Puesto que la función de referencia es una función de onda CASSCF, de acuerdo al teorema generalizado de Brillouin, f_{pq} es cero cuando uno de los índices representa un orbital inactivo y el otro un orbital secundario. El operador \hat{F} puede ser simplificado al definir un conjunto de orbitales determinados al diagonalizar cada uno de los bloques de la matriz f . Esta transformación orbital es posible sólo para una función de referencia CASSCF, debido a que el espacio CAS CI es invariante ante esa transformación. Para el caso de una referencia monodeterminantal, esos orbitales corresponden a los orbitales canónicos HF, y la matriz diagonal transformada f corresponde a la representación diagonal canónica del operador de Fock en la teoría HF. Si f' es la matriz transformada, entonces la siguiente ecuación

$$f'_{pq} = \delta_{pq} \epsilon_p$$

se satisface si los dos índices representan orbitales del el mismo sub-espacio orbital. Después de esta transformación, el operador \hat{F} tiene la forma

$$\hat{F} = \hat{F}_D + \hat{F}_N$$

donde

$$\hat{F}_D = \sum_p \epsilon_p \hat{E}_{pp}$$

y

$$\hat{F}_N = \sum_{it} (\hat{f}_{it} \hat{E}_{it} + \hat{f}_{ti} \hat{E}_{ti}) + \sum_{at} (\hat{f}_{at} \hat{E}_{at} + \hat{f}_{ta} \hat{E}_{ta})$$

en donde la suma sobre los índices i, t, a, p corre respectivamente sobre los subespacios inactivo, activo, secundario, y el espacio orbital completo. Con esta definición del Hamiltoniano de orden cero podemos volver ahora a la ecuación (3.14); para simplificar la notación, se introducirán las siguientes matrices y vectores con elementos

$$\begin{aligned} (F_X)_{ij} &= \langle i | \hat{F}_X | j \rangle, \quad X = D, N, \\ S_{ij} &= \langle i | j \rangle \quad i, j = 1, \dots, M \\ V_i &= \langle i | \hat{H} | 0 \rangle \end{aligned}$$

Con estas, la ecuación (3.14) puede escribirse como

$$(F_D + F_N - E_0 S)C = -V \quad (3.15)$$

Debido a que en la mayoría de los casos $M > \dim \{V_{SD}\}$, las ecuaciones anteriores pueden presentar problemas de dependencia lineal. Esta dependencia lineal (o dependencia lineal cercana) puede removerse al diagonalizar la matriz de traslape S , y eliminar los eigenvectores que corresponde a eigenvalores cero (o cercanos a cero). Después de realizar la transformación del espacio de primer orden a una forma ortonormal, la ecuación (3.15) se expresa como

$$(\tilde{F}_D + \tilde{F}_N - E_0 \mathbf{1})\tilde{C} = -\tilde{V} \quad (3.16)$$

donde $\tilde{F}_D = \Omega^T F_D \Omega$ con $X = D, N$, $\Omega^T \tilde{C} = C$, $\tilde{V} = \Omega^T V$, $\Omega^T = U^T \Lambda_S^{-1/2} U$, y

$$\Lambda_S^{-1/2} = U^T S U$$

donde Λ_S es una matriz diagonal de $L \times L$, U es una matriz de $M \times L$, y donde $L = \dim\{V_{SD}\}$. La estructura de la matriz F_D y por ello de la matriz \tilde{F}_D hace la diagonalización de \tilde{F}_D practicable

$$\Lambda_S = W^T \tilde{F}_D W$$

Esta diagonalización simplificará el procedimiento de resolver el sistema de ecuaciones (3.16). La forma final de las ecuaciones es ahora

$$[\Lambda_S + \tilde{F}_N - E_0 \mathbf{1}]\tilde{\tilde{C}} = -\tilde{\tilde{V}} \quad (3.17)$$

donde $\tilde{\tilde{F}}_N = \Omega^T F_N \Omega$, $\Omega^T \tilde{\tilde{C}} = C$, $\tilde{\tilde{V}} = \Omega^T V$, y $\Omega = U \Lambda_S^{-1/2} W$. Dada la estructura de $\tilde{\tilde{F}}_N$, la ecuación (3.17) se resuelve iterativamente. Una vez que se ha obtenido la solución a esa ecuación, podemos calcular la energía de segundo orden mediante la ecuación (3.12)

$$E_2 = \langle 0 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = V^T C = \tilde{V}^T \tilde{\tilde{C}} = \tilde{\tilde{V}}^T \tilde{\tilde{C}}$$

3.3 Interacciones intermoleculares

3.3.1 Clasificación de las interacciones intermoleculares

Las INC generalmente se clasifican en términos de la separación intermolecular asociada con ciertas características del potencial de interacción. Dicho rango de separaciones involucra:

- I. *Corto alcance*: El potencial tiene una naturaleza repulsiva, y el intercambio electrónico domina debido al traslape entre las capas electronicas moleculares.
- II. *Alcance medio*: En esta región se presenta un mínimo (si existe), el cual es el resultado de un balance entre las fuerzas repulsivas y atractivas.

- III. *Largo alcance*: El intercambio electrónico es despreciable y las fuerzas intermoleculares son atractivas

Esta clasificación se esquematiza en la Figura 3.3 [58]. En la región I, la teoría de perturbaciones para el cálculo de las interacciones intermoleculares no puede ser aplicada, ya que las funciones de onda de los fragmentos se traslapan fuertemente y la perturbación entre las mismas no es pequeña; es en esta región donde se producen las interacciones covalentes, es decir ruptura y formación de enlaces. En la región II existen fuerzas netas tanto atractivas como repulsivas, lo cual puede dar lugar a la formación de un mínimo en la superficie de energía potencial. Puesto que la energía de interacción entre los fragmentos es mucho más pequeña que la suma de las energías de las moléculas aisladas, la teoría de perturbaciones adaptada por simetría puede ser aplicada en esta zona para cuantificar las interacciones intermoleculares⁵.

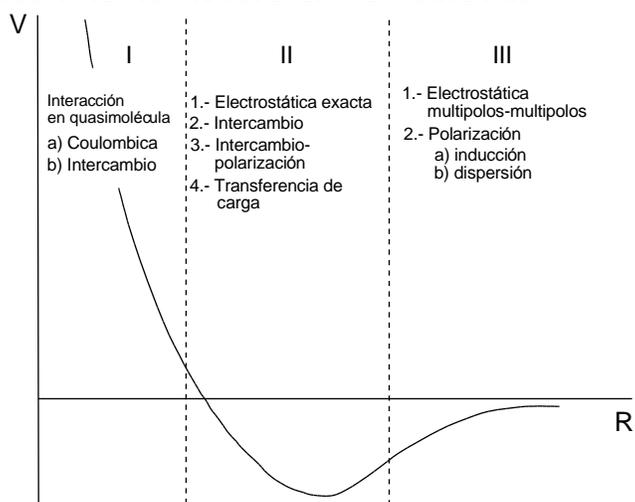


Figura 3.3.- Clasificación de las interacciones intermoleculares en términos de la distancia entre las moléculas interactuantes

En la región III los efectos de intercambio pueden ser despreciados, y por ello puede utilizarse sin antisimetrización la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrodinger para caracterizar las interacciones intermoleculares [59]. Específicamente, el estudio de las interacciones intermoleculares basado en la teoría de perturbaciones consiste en particionar la energía de interacción total en componentes físicamente significativas, asociando las correcciones perturbativas a distintos órdenes a la energía con dichas componentes.

3.3.2 Momentos multipolares

Los momentos multipolares (MM) describen cómo está distribuida la densidad electrónica con respecto a un conjunto de ejes coordenados. En el presente caso estaremos interesados en describir los MM de la densidad electrónica de un sistema molecular, la cual se obtiene a partir de la función de onda del sistema al integrar sobre el espín y también sobre todas las coordenadas espaciales menos una. La densidad tiene dos contribuciones, una debida a los electrones y otra debida los protones en el núcleo, y por lo tanto puede escribirse como

$$\rho_n(\mathbf{r}) = -\rho_{ne}(\mathbf{r}) + \sum_A Z_A \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)$$

⁵ El término “*adaptada por simetría*”, se refiere a que en este método se considera la antisimetría de la función de onda frente al intercambio de coordenadas espaciales y de espín entre partículas correspondientes a distintos monómeros

donde Z_A es el número atómico y $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)$ es la función delta de Dirac centrada en la posición nuclear A , la cual refleja la naturaleza puntual de los núcleos; $-\rho_{ne}(\mathbf{r})$ corresponde a la densidad de carga generada únicamente por los electrones, en donde n es un subíndice asociado al estado electrónico del sistema (estado basal, primer estado excitado, etc.). En lo subsecuente se usará el convenio de suma de Einstein para facilitar la notación cuando sea necesario. El momento multipolar más simple es la carga total, el cual para una distribución de carga está definido como sigue

$$q = \int \rho_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

donde la integral se realiza sobre todo el espacio. El siguiente operador es el momento dipolar, cuyo nombre deriva del hecho de que el ejemplo más simple para este caso puede generarse mediante dos cargas puntuales de igual magnitud q separadas por una distancia d . Las componentes del operador momento dipolar están dadas por

$$\hat{\mu}_\alpha = \sum_A r_{i\alpha} \quad \alpha = x, y, z$$

en donde r_α se refiere a las componentes x, y, z de los ejes coordenados del sistema y la suma se realiza sobre todas las partículas con carga del sistema. El correspondiente momento dipolar es obtenido como el valor esperado del operador anterior, tal que para un sistema en el estado $|n\rangle$ está dado por

$$\mu_\alpha = \langle n | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle = \int \rho_n(\mathbf{r}) r_\alpha d\mathbf{r} \quad \alpha = x, y, z \quad (3.18)$$

El MM de siguiente orden es el momento cuadrupolar, cuyo nombre surge del hecho de que el ejemplo más sencillo de esta distribución de carga puede obtenerse a partir de cuatro cargas de igual magnitud, dos positivas y dos negativas. Las componentes del operador momento cuadrupolar están definidas como sigue

$$\hat{\Theta}_{\alpha\beta} = \sum_i \left(\frac{3}{2} r_{i\alpha} r_{i\beta} - \frac{1}{2} r_i^2 \delta_{\alpha\beta} \right) \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

donde $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Kronecker, y la suma se extiende sobre todas las partículas con carga en el sistema. De nueva cuenta, el correspondiente momento cuadrupolar es obtenido como el valor esperado del operador anterior

$$\Theta_{\alpha\beta} = \int \rho_n(\mathbf{r}) \left(\frac{3}{2} r_\alpha r_\beta - \frac{1}{2} r^2 \delta_{\alpha\beta} \right) d\mathbf{r} \quad (3.19)$$

En las definiciones anteriores, debe notarse el hecho de que la carga es un escalar (tensor orden cero), el momento dipolar un vector (tensor de primer orden), el momento cuadrupolar un tensor de segundo orden, y así sucesivamente. Las definiciones anteriores pueden ser generalizadas a cualquier rango. El operador momento multipolar de orden n , tiene n subíndices y está dado por

$$\hat{\xi}_{\alpha\beta\cdots\nu}^{(n)} = \frac{(-1)^n}{n!} \sum_i (r_i)^{2n+1} \frac{\partial}{\partial r_{i\alpha}} \frac{\partial}{\partial r_{i\beta}} \cdots \frac{\partial}{\partial r_{i\nu}} \left(\frac{1}{r} \right)$$

Se sigue de esta definición que $\xi_{\alpha\beta\cdots\nu}^{(n)}$ es simétrico con respecto a la permutación de cualquier par de índices, y también debido a

$$\frac{\partial}{\partial r_{i\alpha}} \frac{\partial}{\partial r_{i\alpha}} \left(\frac{1}{r} \right) = \nabla^2 r = 0$$

La contracción de cualquier par de subíndices es igual a cero ($\xi_{\alpha\alpha\cdots\nu}^{(n)} = 0$). Usando estas propiedades puede demostrarse que el número de componentes independientes para este tensor es $2n+1$.

3.3.3 Energía de interacción a largo alcance

Supongamos que tenemos un sistema de dos moléculas interactuando, a una distancia intermonómero tal que el intercambio electrónico pueda ser ignorado; denotemos a tales moléculas como A y B. Dado lo anterior, podemos identificar un conjunto de electrones n_A que pertenecen a la molécula A, y podemos definir un Hamiltoniano \hat{H}^A para la molécula en términos de esos electrones; lo mismo aplica para B. El Hamiltoniano total del sistema de las dos moléculas interactuando está dado entonces por

$$\hat{H} = \hat{H}^A + \hat{H}^B + \hat{H}^{AB} = \hat{H}^0 + \hat{H}^{AB} \quad (3.20)$$

donde \hat{H}^{AB} considera la interacción entre las partículas de A y B. Si la interacción entre A y B no es muy fuerte, entonces \hat{H}^{AB} se puede considerar como una perturbación de \hat{H}^0 . El vector de estados de orden cero corresponde en este caso al producto tensorial de estados de los vectores de estado para los monómeros A y B aislados, es decir $|\Psi_i^A \Psi_j^B\rangle = |\Psi_i^A\rangle \otimes |\Psi_j^B\rangle$, donde los subíndices i y j se refieren a los estados electrónicos de los monómeros. Puede demostrarse que la energía de orden cero corresponde a la suma de las energías de cada uno de los monómeros aislados, es decir $E_{ij}^0 = E_i^A + E_j^B$. De acuerdo a la teoría de perturbaciones de RS, la corrección a la energía a primer orden está dada por la ecuación (3.11)

$$E_{ij}^{(1)} = \langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{AB} | \Psi_i^A \Psi_j^B \rangle = E_{ele} \quad (3.21)$$

donde E_{ele} es la energía electrostática, la cual físicamente corresponde a la energía asociada a la interacción entre las densidades electrónicas sin perturbar de las moléculas; esta interacción es aditiva y depende fuertemente de la orientación relativa de las moléculas interactuantes. Considerando ahora las correcciones a la energía a segundo orden, podemos definir la energía de inducción y de dispersión como

$$E_{ind} = \sum_{l \neq j} \frac{|\langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{AB} | \Psi_k^A \Psi_l^B \rangle|^2}{E_i^A + E_j^B - E_k^A - E_l^B} + \sum_{k \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{AB} | \Psi_k^A \Psi_l^B \rangle|^2}{E_i^A + E_j^B - E_k^A - E_l^B} = E_{ind}^A + E_{ind}^B \quad (3.22)$$

$$E_{dis} = \sum_{p,q,k,l} \frac{|\langle \Psi_p^A \Psi_q^B | \hat{H}^{AB} | \Psi_k^A \Psi_l^B \rangle|^2}{E_p^A + E_q^B - E_k^A - E_l^B} \quad p, k \neq i \quad q, l \neq j \quad (3.23)$$

en donde

$$E_{ij}^{(2)} = E_{ind} + E_{dis} \quad (3.24)$$

El término asociado a la inducción, surge debido a que en la realidad las densidades electrónicas de los monómeros consideradas en el cálculo de la energía electrostática no son rígidas, sino que se distorsionan debido a la presencia del campo eléctrico de sus moléculas vecinas; esta contribución no es aditiva. El término asociado a la dispersión aparece debido a fluctuaciones mecano cuánticas de la densidad electrónica ocasionadas por el movimiento correlacionado de los electrones.

3.3.4 Expresión exacta para el cálculo de la energía electrostática [60]

El término \hat{H}^{AB} de la ecuación (3.20) está dado por

$$\hat{H}^{AB} = \sum_{a \in A, b \in B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_{a \in A, j \in B} \frac{Z_a}{r_{aj}} - \sum_{i \in A, b \in B} \frac{Z_b}{r_{ib}} + \sum_{i \in A, j \in B} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.25)$$

donde los subíndices a, i y b, j se refieren respectivamente a los núcleos y electrones de las moléculas A y B. Sustituyendo la ecuación anterior en (3.21), se tiene

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ele}} &= \langle \Psi_i^A \Psi_j^B | \hat{H}^{AB} | \Psi_i^A \Psi_j^B \rangle \\
 &= \sum_{a \in A, b \in B} Z_a Z_b \langle \Psi_i^A \Psi_j^B | r_{ab}^{-1} | \Psi_i^A \Psi_j^B \rangle - \sum_{a \in A, j \in B} Z_a \langle \Psi_i^A \Psi_j^B | r_{aj}^{-1} | \Psi_i^A \Psi_j^B \rangle \\
 &\quad - \sum_{i \in A, b \in B} Z_a \langle \Psi_i^A \Psi_j^B | r_{ib}^{-1} | \Psi_i^A \Psi_j^B \rangle + \sum_{a \in A, b \in B} Z_a Z_b \langle \Psi_i^A \Psi_j^B | r_{ij}^{-1} | \Psi_i^A \Psi_j^B \rangle
 \end{aligned}$$

debido a que $|\Psi_i^A \Psi_j^B\rangle = |\Psi_i^A\rangle \otimes |\Psi_j^B\rangle$, utilizando la definición para la matriz de densidad de primer orden e integrando sobre las coordenadas de espín se llega a

$$E_{\text{ele}} = \sum_{a \in A, b \in B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_{a \in A} Z_a \int \frac{\rho^B(r_1)}{r_{a1}} dr_1 - \sum_{b \in B} Z_b \int \frac{\rho^A(r_1)}{r_{b1}} dr_1 + \iint \frac{\rho^A(r_1) \rho^B(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (3.26)$$

La densidad electrónica de ambas moléculas puede ser expresada en términos de la matriz de densidad de primer orden $\{D_{\mu\nu}^A\}$ y de un conjunto base de funciones reales de una sola partícula común a las moléculas $\{\chi_\mu(\mathbf{r})\}$ (los orbitales moleculares) [61]

$$\rho^A(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^A \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

y similarmente para la densidad electrónica de B. Sustituyendo dichas expresiones en la ecuación (3.26), obtenemos

$$E_{\text{ele}} = \sum_{a \in A, b \in B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_{a \in A} Z_a \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^B O_{\mu\nu}^a - \sum_{b \in B} Z_b \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^A O_{\mu\nu}^b + \sum_{\mu\nu\sigma\tau} D_{\mu\nu}^A D_{\sigma\tau}^B O_{\mu\nu\sigma\tau} \quad (3.28)$$

donde $O_{\mu\nu}^x$ y $O_{\mu\nu\sigma\tau}$ son integrales mono y bielectrónicas, las cuales respectivamente están dadas por

$$\begin{aligned}
 O_{\mu\nu}^x &= \int \frac{\chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r})}{r_{x1}} dr_1 \\
 O_{\mu\nu\sigma\tau} &= \iint \frac{\chi_\mu(r_1) \chi_\nu(r_1) \chi_\sigma(r_2) \chi_\tau(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2
 \end{aligned}$$

Ahora, reordenando la ecuación (3.28) de la forma siguiente

$$E_{\text{ele}} = \sum_{a \in A, b \in B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^B \left[- \sum_{a \in A} Z_a O_{\mu\nu}^a \right] + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^A \left[- \sum_{b \in B} Z_b O_{\mu\nu}^b \right] + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^A \left[\sum_{\sigma\tau} D_{\sigma\tau}^B O_{\mu\nu\sigma\tau} \right]$$

podemos identificar a los dos primeros términos entre paréntesis cuadrados con $\mathbf{h}_{\mu\nu}^A, \mathbf{h}_{\mu\nu}^B$, los cuales en la base $\{\chi_\alpha(\mathbf{r})\}$, corresponden a la representación matricial de la densidad electrónica de una molécula en el potencial electrostático ejercido por los núcleos de la otra. De igual manera, el último término entre paréntesis cuadrados puede identificarse con $2\mathbf{J}_{\mu\nu}^B$, el cual en la base $\{\chi_\alpha(\mathbf{r})\}$, corresponde a la representación matricial del operador de Coulomb. En términos de estas cantidades podemos expresar la ecuación anterior como

$$E_{\text{ele}} = \sum_{a \in A, b \in B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} + \text{tr } D^B \mathbf{h}^A + \text{tr } D^A \mathbf{h}^B + \text{tr } 2D^A \mathbf{J}^B$$

la cual se puede escribir de la siguiente manera

$$E_{\text{ele}} = \sum_{a \in A, b \in B} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} + \text{tr } D^B \mathbf{h}^A + \text{tr } D^A (\mathbf{h}^B + 2\mathbf{J}^B) \quad (3.29)$$

El primer término corresponde a la energía electrostática originada por la repulsión intranuclear; el segundo y tercer términos corresponden a la energía electrostática debida a la interacción de los electrones de una molécula con los núcleos de la otra; el último término corresponde a la energía asociada a la repulsión entre los electrones de las moléculas. Puesto que E_{ele} depende de las interacciones coulómbicas entre cargas nucleares y electrónicas, las cuales son estrictamente aditivas, podemos generalizar este esquema a un

conjunto de moléculas al sumar sobre distintos pares. En el apéndice A se muestra cómo implementar la ecuación (3.29) utilizando las herramientas del paquete MOLPRO [62]

3.3.5 Cálculo de la energía electrostática en términos de momentos multipolares [59]

Supongamos que tenemos un sistema conformado por dos moléculas A y B, donde cada una define un sistema coordinado local y donde la posición de estos orígenes se define respecto a un sistema coordinado global (ver Figura 3.6); el vector de estados del sistema está dado por $|\Psi_i^A \Psi_j^B\rangle = |\Psi_i^A\rangle \otimes |\Psi_j^B\rangle$ donde i y j denotan los estados electrónicos de las moléculas A y B respectivamente. Puede demostrarse que el campo eléctrico ejercido por la distribución electrónica de una molécula en un punto del espacio está dado por

$$V(\mathbf{r}) = qT - \hat{\mu}_\alpha T_\alpha + \frac{1}{2} \hat{\Theta}_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} + \dots$$

Mientras que el operador que involucra la energía de una molécula en presencia de un campo eléctrico esta dado como

$$H' = Vq + V_\alpha \hat{\mu}_\alpha + \frac{1}{3} V_{\alpha\beta} \hat{\Theta}_{\alpha\beta} + \frac{1}{3 \cdot 5} V_{\alpha\beta\gamma} \hat{\Omega}_{\alpha\beta\gamma} + \dots + \frac{1}{(2n-1)!!} V_{\alpha\beta\cdots\nu} \hat{\xi}_{\alpha\beta\cdots\nu}^{(n)} + \dots \quad (3.30)$$

Combinando estas dos últimas expresiones y obteniendo el valor esperado, se obtiene la energía de interacción electrostática del sistema, la cual puede expresarse en términos de una expansión en serie involucrando los momentos multipolares de las moléculas A y B

$$E_{\text{ele}} = Tq^A q^B + T_\alpha (q^A \mu_\alpha^B - \mu_\alpha^A q^B) + T_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{3} q^A \Theta_{\alpha\beta}^B - \mu_\alpha^A \mu_\beta^B + \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^A q^B \right) + \dots \quad (3.31)$$

donde $T, T_\alpha, T_{\alpha\beta}$, etc., son funciones que dependen de la distancia y la orientación relativa entre los sistemas de coordenadas que definen cada molécula. En la práctica esta serie se trunca a un orden dado de los momentos multipolares. Una ventaja de la ecuación anterior frente a la expresión exacta, es que el tiempo involucrado en el cálculo de E_{ele} es mucho menor. Dependiendo del tamaño de las moléculas, y de la orientación y distancia relativa entre las mismas, la serie dada en (3.31) puede converger o no. Dados los vectores de posición definidos en la Figura 3.4 para un sistema molecular, y una magnitud arbitraria del vector intermolecular (R), puede demostrarse que si las magnitudes de las distancias para todas las partículas a y b presentes respectivamente en A y B satisfacen $a+b < R$, la serie dada en (3.31) converge absolutamente [63]; por el contrario si $a+b > R$ para el menos un par de partículas, la serie diverge. El resultado anterior puede fácilmente ser expresado en forma gráfica para el caso de un ensamble de cargas puntuales (Figura 3.5); Para ello, construimos una esfera con centro en **A** lo suficientemente grande para encerrar todas las cargas pertenecientes a A, y similarmente una esfera para B. Entonces, si las esferas se intersectan a una R , es posible encontrar partículas a y b tales que $a+b > R$, y por lo tanto la expansión multipolar diverge. Si incrementamos R de tal manera que las esferas no se intersecten, entonces $a+b < R$ para todos los pares de partículas y la serie converge. Esas esferas están asociadas con el radio de convergencia de la serie y reciben el nombre de esferas de divergencia. Para lograr la convergencia de la expansión dada en (3.31) para una R arbitraria, lo único que puede hacerse es tratar de disminuir los radios de las esferas de divergencia. La reducción de dichos radios se consigue mediante el uso de momentos distribuidos, lo cual consiste en dividir la molécula en sitios y asignar sus propios momentos multipolares a cada uno de estos. Usualmente los sitios corresponden a átomos o un pequeño grupos de átomos. Tomando en cuenta lo anterior, la energía de interacción electrostática entre dos moléculas A y B toma la forma

$$E_{\text{ele}} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} T^{ab} q^a q^b + T_\alpha^{ab} (q^a \mu_\alpha^b - \mu_\alpha^a q^b) + T_{\alpha\beta}^{ab} \left(\frac{1}{3} q^a \Theta_{\alpha\beta}^b - \mu_\alpha^a \mu_\beta^b + \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^a q^b \right) + \dots \quad (3.32)$$

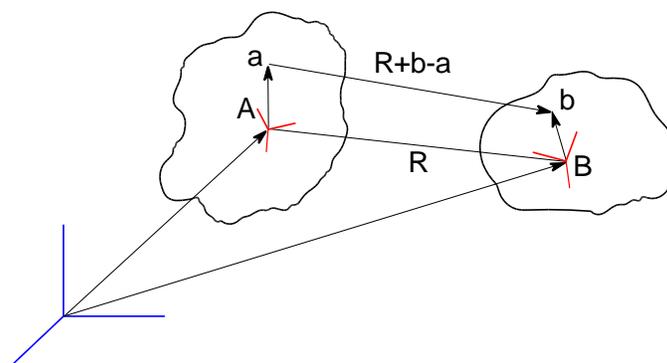


Figura 3.4.- Definición de los vectores posición en las dos moléculas interactuantes. En color azul se utiliza para distinguir el sistema coordinado global, mientras que en rojo se muestran los sistemas coordinados locales que define cada molécula.

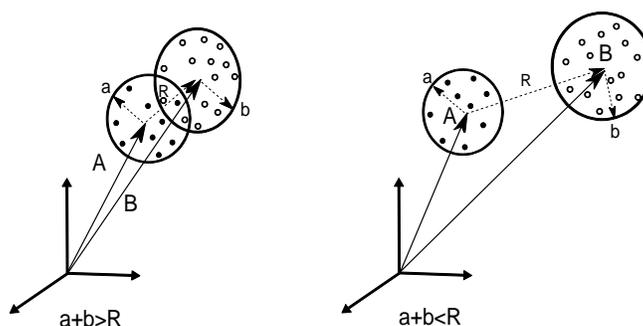


Figura 3.5.- Convergencia de la expansión multipolar para dos sistemas de cargas puntuales A y B. Las partículas oscuras pertenecen al sistema A mientras que las claras al B. Las esferas centradas en A y B se construyen lo suficientemente grandes para encerrar todas las cargas asociadas a cada sistema.

donde la suma se realiza sobre los sitios a de la molécula A, los sitios b de la molécula B, y donde \hat{q}^a , $\hat{\mu}_\alpha^a$, etc., son la carga, momento dipolar, etc., de la región a .

3.3.6 Análisis de momentos distribuidos de Stone [64]

En los métodos de estructura electrónica analizados en la sección 3.3 se observó que los OM se construyen en términos de una combinación lineal de funciones base de la forma $\chi(r) = R_{lm}(r-a)\exp[-\xi(r-a)^2]$. Debido a lo anterior, la densidad de carga toma la forma de una suma de productos, cuyos coeficientes son los elementos de la matriz de densidad de primer orden (ecuación (3.27)). Ahora, se analizará la forma de un producto típico de funciones base

$$\chi_a(r-a)\chi_b(r-b) = R_{lm}(r-a)R_{l'm'}(r-b)\exp[-\xi(r-a)^2]\exp[-\xi(r-b)^2] \quad (3.33)$$

El producto de dos funciones gaussianas esféricas puede ser escrito como una simple gaussiana centrada en un punto en la línea recta que va de \mathbf{a} hacia \mathbf{b}

$$\exp[-\xi(r-a)^2]\exp[-\xi(r-b)^2] = \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(a-b)^2\right]\exp[-(\alpha+\beta)(r-p)^2] \quad (3.34)$$

Donde p es el punto $(\alpha\mathbf{a} + \beta\mathbf{b})/(\alpha + \beta)$. En (3.33), también aparece un producto de armónicos esféricos regulares; esos armónicos esféricos centrados en \mathbf{a} o \mathbf{b} , pueden moverse al punto \mathbf{p} usando la siguiente expresión [59]

$$R_{lm}(r-a) = \sum_{k=0}^l \sum_{q=-k}^k \left[\frac{(l+m)(l-m)}{(k+q)(k-q)} \right]^{\frac{1}{2}} R_{kq}(r-p) R_{l-k,m-q}(p-a)$$

donde los términos en el corchete cuadrado son coeficientes binomiales, dando lugar a una combinación lineal de armónicos esféricos regulares hasta rango l . Haciendo lo mismo con $R_{l'm'}(r-b)$ en χ_b , se obtiene una

combinación lineal de armónicos esféricos hasta rango l' . Pero, el producto de dos armónicos esféricos de rangos k y k' es una combinación lineal de armónicos esféricos de rangos de $|k-k'|$ a $k+k'$ (serie de Clebsch-Gordan). Si tomamos en cuenta lo anterior y el resultado de (3.34) el producto dado en (3.33) puede expresarse como una combinación lineal (cuyos coeficientes son algo complicados) de términos de la forma $R_{lm}(r-p)\exp[-\xi(r-p)^2]$, involucrando armónicos esféricos de rangos desde 0 a $l+l'$. Después que se han hecho todos los posibles productos entre las funciones bases, las funciones $R_{kq}(r-p)\exp[-\xi(r-p)^2]$ se vuelven a centrar en la posición del sitio más cercano, que usualmente consiste en los núcleos; dicho esquema de localización se conoce como "algoritmo del sitio más cercano". Después de haber realizado estos pasos, en las posiciones nucleares se encuentran centradas funciones de la forma $R_{kq}(r-p)\exp[-\xi(r-p)^2]$. Posteriormente, se define un valor para las esferas de convergencia de los sitios. Por último, considerando respectivamente cada una de las posiciones de los sitios como origen de coordenadas, y a partir de las ecuaciones (3.18), (3.19), etc., pueden obtenerse los MM asociados a estos.

3.3.7 Polarizabilidades

La energía a segundo orden en la expansión perturbativa intermolecular dada por la ecuación (3.24) puede expresarse mediante (3.30) como

$$\begin{aligned}
 E'' &= -\sum_n \frac{\langle 0|H'|n\rangle\langle n|H'|0\rangle}{E_n-E_0} \\
 &= -V_\alpha V_{\alpha'} \sum_n \frac{\langle 0|\hat{\mu}_\alpha|n\rangle\langle n|\hat{\mu}_{\alpha'}|0\rangle}{E_n-E_0} - \frac{1}{3} V_\alpha V_{\alpha'\beta'} \sum_n \frac{\langle 0|\hat{\mu}_\alpha|n\rangle\langle n|\hat{\Theta}_{\alpha'\beta'}|0\rangle}{E_n-E_0} - \\
 &\quad - \frac{1}{3} V_{\alpha\beta} V_{\alpha'} \sum_n \frac{\langle 0|\hat{\Theta}_{\alpha\beta}|n\rangle\langle n|\hat{\mu}_{\alpha'}|0\rangle}{E_n-E_0} - \frac{1}{9} V_{\alpha\beta} V_{\alpha'\beta'} \sum_n \frac{\langle 0|\hat{\Theta}_{\alpha\beta}|n\rangle\langle n|\hat{\Theta}_{\alpha'\beta'}|0\rangle}{E_n-E_0} - \dots
 \end{aligned} \quad (3.35)$$

Donde el termino qV ha sido eliminado de la perturbación, debido a que es una constante y sus elementos de matriz entre diferentes estados son cero por ortogonalidad. Escribimos ahora la expresión de la energía a segundo orden como

$$E'' = -\frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} V_\alpha V_\beta - \frac{1}{3} A_{\alpha,\beta\gamma} V_\alpha V_{\beta\gamma} - \frac{1}{6} C_{\alpha\beta,\gamma\delta} V_{\alpha\beta} V_{\gamma\delta} + \dots \quad (3.36)$$

Y comparando los coeficientes de la ecuación anterior con (3.35) se tiene que

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\alpha\beta} &= \sum_n \frac{\langle 0|\hat{\mu}_\alpha|n\rangle\langle n|\hat{\mu}_\beta|0\rangle + \langle 0|\hat{\mu}_\beta|n\rangle\langle n|\hat{\mu}_\alpha|0\rangle}{E_n-E_0} \\
 A_{\alpha,\beta\gamma} &= \sum_n \frac{\langle 0|\hat{\mu}_\alpha|n\rangle\langle n|\hat{\Theta}_{\beta\gamma}|0\rangle + \langle 0|\hat{\Theta}_{\beta\gamma}|n\rangle\langle n|\hat{\mu}_\alpha|0\rangle}{E_n-E_0}
 \end{aligned}$$

y de manera semejante para los otros términos. Las expresiones anteriores se conocen como polarizabilidades. Empleando las definiciones anteriores las correcciones perturbativas intermoleculares a segundo orden pueden escribirse como

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 + E' + E'' + \dots \\
 &= E^0 + V_\alpha \mu_\alpha + \frac{1}{3} V_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\beta} + \frac{1}{3.5} V_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{\alpha\beta\gamma} + \dots \\
 &\quad - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} V_\alpha V_\beta - \frac{1}{3} A_{\alpha,\beta\gamma} V_\alpha V_{\beta\gamma} - \frac{1}{6} C_{\alpha\beta,\gamma\delta} V_{\alpha\beta} V_{\gamma\delta} + \dots
 \end{aligned} \quad (3.37)$$

Puede asociarse un significado físico a las polarizabilidades al obtener las derivadas de la ecuación anterior con respecto al potencial (o al campo eléctrico); por ejemplo derivando (3.37) con respecto a una dirección del campo eléctrico

$$-\frac{\partial E}{\partial F_\alpha} = \mu_\alpha + \alpha_{\alpha\beta} F_\beta + \frac{1}{3} A_{\alpha,\beta\gamma} F_{\beta\gamma} + \dots \quad (3.38)$$

Así, $(\partial E/\partial F_\alpha)_{V \rightarrow 0}$ comúnmente se utiliza como definición del momento dipolar y es la base de algunos métodos para calcularlo; de la expresión anterior, puede observarse que $\alpha_{\alpha\beta}$ describe el dipolo adicional inducido por un campo eléctrico aplicado F_β , y $A_{\alpha,\beta\gamma}$ el dipolo inducido por el gradiente del campo eléctrico $F_{\beta\gamma}$. La energía a segundo orden dada en la expresión (3.36) es igual a la suma de las energías de inducción y dispersión; esa expresión converge uniformemente siempre y cuando el potencial converja. Por ello, para un arreglo intermolecular dado, la suma de la energía de inducción y dispersión son proporcionales a las polarizabilidades y a los momentos multipolares de las moléculas interactuantes. Derivando dos veces la expresión (3.37) con respecto a dos componentes del campo eléctrico obtenemos

$$-\frac{\partial^2 E}{\partial F_\beta \partial F_\alpha} = \alpha_{\alpha\beta}$$

La cual es la base para el cálculo de las polarizabilidades utilizando la teoría de campo finito [65]. Truncando hasta polarizabilidades dipolares, las energías de inducción pueden escribirse como

$$U_{\text{ind}}^A = -\frac{1}{2}(q^B T_\alpha - \mu_\beta^B T_{\alpha\beta} + \dots) \mu_{\alpha\alpha'}^A (q^B T_{\alpha'} - \mu_{\beta'}^B T_{\alpha'\beta'} + \dots) \quad (3.39)$$

$$U_{\text{ind}}^B = -\frac{1}{2}(q^A T_\alpha - \mu_\beta^A T_{\alpha\beta} + \dots) \mu_{\alpha\alpha'}^B (q^A T_{\alpha'} - \mu_{\beta'}^A T_{\alpha'\beta'} + \dots) \quad (3.40)$$

De igual manera, utilizando la aproximación de Unsöld, y truncando hasta polarizabilidades dipolares se tiene que la energía de dispersión puede escribirse como

$$U_{\text{disp}} \approx T_{\beta\gamma} T_{\delta\kappa} \alpha_{\beta\gamma}^A \alpha_{\delta\kappa}^B \quad (3.41)$$

3.3.8 Energía de resonancia

Cuando una de un par de moléculas idénticas se encuentra en un estado excitado, aparece una INC que está ausente en el dímero en el estado basal. Debido a que cualquier molécula puede estar excitada, con la otra en el estado basal, hay dos estados involucrados, y ellos pueden mezclarse bajo la influencia de la perturbación intermolecular, una combinación es estabilizada y la otra incrementa su energía. Este efecto opera a largo rango, y por lo tanto no es necesario que las funciones de onda se traslapen. Si los dos estados son $|1^A 0^B\rangle$ (molécula A excitada) y $|0^A 1^B\rangle$ (molécula B excitada), podemos escribir ecuaciones seculares para el estado mezclado $c_A |1^A 0^B\rangle + c_B |0^A 1^B\rangle$

$$\begin{aligned} (H^{AA} - W)c_A + H^{AB}c_B &= 0 \\ H^{AB}c_A + (H^{BB} - W)c_B &= 0 \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} H^{AA} &= \langle 1^A 0^B | H | 1^A 0^B \rangle = W_1^A + W_0^B \\ H^{BB} &= \langle 0^A 1^B | H | 0^A 1^B \rangle = W_1^B + W_0^A \\ H^{AB} &= \langle 1^A 0^B | H | 0^A 1^B \rangle = \langle 1^A 0^B | H | 0^A 1^B \rangle \end{aligned}$$

y donde $H = H^0 + H^{AB} = H^A + H^B + H'$; en las expresiones anteriores se ha ignorado la perturbación en los elementos de matriz diagonales. El Hamiltoniano de orden cero no contribuye al elemento fuera de la diagonal H^{AB} , debido a que por ejemplo $\langle 1^A 0^B | H^A | 0^A 1^B \rangle = W_0^A \langle 1^A | 0^A \rangle \langle 0^B | 1^B \rangle = 0$. Si las moléculas son idénticas, $W_1^A + W_0^B = W_0^A + W_1^B = W_0$, y por lo tanto podemos eliminar los superíndices. Resolviendo las ecuaciones seculares, encontramos que los estados y sus energías están dadas por

$$\sqrt{\frac{1}{2}}(|1^A 0^B\rangle \pm |0^A 1^B\rangle), \quad W = W_0 + W_1 \mp H^{AB}$$

Definimos entonces la energía de resonancia como

$$E_{\text{res}} = \langle 1^A 0^B | H^{AB} | 0^A 1^B \rangle \quad (3.42)$$

Si se dispone de la densidad de transición para los monómeros entre los dos estados electrónicos de interés, puede obtenerse una expresión analítica para esa componente de manera análoga al cálculo de E_{ele} ; Sustituyendo la ecuación (3.25) en la (3.42)

$$\begin{aligned} E_{\text{res}} &= \sum_{i \in A, j \in B} \langle 1^A 0^B | r_{ij}^{-1} | 0^A 1^B \rangle \\ &= \iint \frac{\rho_{01}^A(r_1) \rho_{01}^B(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (3.43)$$

Donde ρ_{01}^A se refiere a la densidad de transición de A entre los estados electrónicos 0 y 1. De igual manera que en la sección 3.4.6 podemos expresar ρ_{01}^A como

$$\rho_{01}^A(r) = \sum_{\mu\nu} (D_{01}^A)_{\mu\nu} \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) \quad (3.44)$$

Donde $(D_{01}^A)_{\mu\nu}$ se refiere a la matriz de transición de un electrón entre los estados 0 y 1. Introduciendo la expresión (3.44) y la expresión análoga para B en la ecuación (3.43) obtenemos finalmente

$$\begin{aligned} E_{\text{res}} &= \sum_{\mu\nu} (D_{01}^A)_{\mu\nu} \left[\sum_{\sigma\tau} (D_{01}^B)_{\sigma\tau} O_{\mu\nu\sigma\tau} \right] = \sum_{\mu\nu} (D_{01}^A)_{\mu\nu} (2J_{01})_{\mu\nu} \\ &= \text{tr}(2D_{01}^A J_{01}) \end{aligned} \quad (3.45)$$

En el apéndice A se muestra cómo implementar la ecuación anterior con las herramientas del programa MOLPRO.

3.3.9 Probabilidades de transición

Cuando la luz interactúa con una molécula, el campo eléctrico componente de la onda electromagnética interactúa y ocasiona una redistribución de la densidad de carga de los átomos constituyentes, lo cual se asocia a una transición de la función de onda del sistema de un estado inicial Ψ^i al estado final Ψ^j . La probabilidad de transición entre dichos estados electrónicos, es proporcional al cuadrado de la integral del producto de la función de onda del estado Ψ^i multiplicada por el estado $\hat{M}\Psi^j$, donde \hat{M} es el operador multipolar

$$P_{\text{trans}} \sim \left(\int \Psi^i \hat{M} \Psi^j d\tau \right)^2 = \langle i | M | j \rangle^2$$

Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, Ψ está dada por

$$\Psi^i = \Psi_{\text{nuc}}^i(\mathbf{R}) \Psi_{\text{ele}}^i(\mathbf{r}) \Psi_{\text{espin}}^i(\sigma)$$

en donde $\Psi_{\text{ele}}^i(\mathbf{r})$ incluye únicamente las coordenadas espaciales de los electrones. Combinando las últimas dos expresiones

$$\begin{aligned} P_{\text{trans}} &\sim \left(\langle \Psi_{\text{ele}}^i \Psi_{\text{nuc}}^i | \hat{M} | \Psi_{\text{ele}}^j \Psi_{\text{nuc}}^j \rangle \langle \Psi_{\text{espin}}^i | \Psi_{\text{espin}}^j \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \Psi_{\text{ele}}^i | \Psi_{\text{ele}}^j \rangle \langle \Psi_{\text{nuc}}^i | \hat{M} | \Psi_{\text{nuc}}^j \rangle \langle \Psi_{\text{espin}}^i | \Psi_{\text{espin}}^j \rangle \right)^2 \\ P_{\text{trans}} &\sim \langle \Psi_{\text{ele}}^i | \hat{M} | \Psi_{\text{ele}}^j \rangle^2 \langle \Psi_{\text{nuc}}^i | \Psi_{\text{nuc}}^j \rangle^2 \langle \Psi_{\text{espin}}^i | \Psi_{\text{espin}}^j \rangle^2 \end{aligned} \quad (3.46)$$

donde se ha usado el hecho de que los estados electrónicos son ortogonales y el hecho de que las funciones electrónica y nuclear están desacopladas. Si una de las integrales anteriores es cero, la transición es prohibida. Las reglas de selección corresponden a las condiciones que deben satisfacer Ψ^i y Ψ^j para que cada uno de los factores del lado derecho de (3.46) no se anulen trivialmente y que la transición sea en principio permitida; Estas condiciones pueden enumerarse como sigue:

- I. Si la multiplicidad de espín es diferente entre los estados electrónicos involucrados en la transición, la última integral del lado derecho de (3.46) es cero y la transición es prohibida
- II. Si difieren mucho las geometrías de equilibrio entre los estados implicados, se espera que las funciones de onda nucleares no se traslapen y por lo tanto que la transición sea prohibida
- III. Si el producto directo de las representaciones irreducibles portadas por $\Psi_{ele}^i \hat{M} \Psi_{ele}^j$ no contiene la representación totalmente simétrica, la transición es prohibida

Puede demostrarse que si la energía de la radiación es pequeña comparada con la energía del sistema que interactúa⁶, \hat{M} puede expresarse en términos de los operadores momentos multipolares (dipolo $\hat{\mu}$, cuadrupolo $\hat{\Theta}$, etc.), y por ello si los productos $\Psi_{ele}^i \hat{\mu} \Psi_{ele}^j$, $\Psi_{ele}^i \hat{\Theta} \Psi_{ele}^j$, etc., no forman base de la representación totalmente simétrica, las integrales $\langle \Psi_{ele}^i | \hat{\mu}_e | \Psi_{ele}^j \rangle$, $\langle \Psi_{ele}^i | \hat{\Theta}_e | \Psi_{ele}^j \rangle$, etc. serán cero y la transición será prohibida⁷ [66]. Como regla empírica práctica, si los dipolos, cuadrupolos y octupolos de transición son cero la transición es prohibida. En ciertos casos más generales las reglas de selección anteriores se invalidan; por ejemplo, si existiera un fuerte acoplamiento espín-orbita, Ψ_{ele}^i no pudiera ser factorizada en una parte espacial y otra de espín y por lo tanto el último término del lado derecho de (3.46) no se anularían trivialmente entre transiciones implicando estados que tienen distinta multiplicidad de espín, dando lugar a la posibilidad de que dichas transiciones fueran permitidas. También, en ciertos casos donde la aproximación de Born-Oppenheimer falla, existe acoplamiento entre la función de onda electrónica y nuclear; en estas situaciones Ψ no puede expresarse tal como en (3.46), dando lugar a que las reglas de selección II) y III) se invaliden.

3.4 Teoría cuántica de átomos en moléculas

La teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM por sus siglas en inglés), es una teoría que se basa en primeros principios para definir un átomo y sus contribuciones a las propiedades observables de un sistema. En esta teoría, el puente entre las propiedades abstractas del espacio de Hilbert de la función de estado y cantidades y objetos físicos reales está dado a través de la densidad electrónica. En general QTAIM nos permite dar una definición de átomos, enlaces químicos, estructura y estabilidad estructural, y nos provee de una forma de calcular propiedades de átomos en moléculas [67]. Lo anterior se obtiene mediante el análisis de las propiedades topológicas exhibidas por la densidad electrónica y aplicando la física para subsistemas cuánticos, la cual nos demuestra que cada propiedad medible de un sistema, finito o periódico, puede ser igualada a una suma de contribuciones de sus átomos componentes. Una característica de QTAIM es su comparabilidad con resultados experimentales, ya que el análisis topológico de la densidad de carga puede ser realizado de manera teórica basado en la función de onda, así como también en densidades obtenidas experimentalmente mediante experimentos de difracción de rayos X.

3.4.1 Propiedades topológicas de la densidad electrónica

La densidad de carga, $\rho(\mathbf{r})$, es una cantidad física que tiene un valor definido en cada punto en el espacio. Puede obtenerse a partir de la función de onda como

⁶ La deducción se hace considerando la interacción entre la materia y la radiación, tratando a la materia cuánticamente, la onda electromagnética clásicamente y utilizando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

⁷ Estos términos, $\langle \Psi_{ele}^i | \hat{\mu}_e | \Psi_{ele}^j \rangle$, $\langle \Psi_{ele}^i | \hat{\Theta}_e | \Psi_{ele}^j \rangle$, etc., son llamadas dipolos de transición, cuadrupolos de transición y así respectivamente

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum (\text{espín}) \left\{ \int dr_2 \int dr_3 \cdots \int dr_N \Psi^*(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \Psi(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \right\}$$

La forma asumida por la distribución de carga en un sistema molecular es una manifestación física de las fuerzas actuando dentro del sistema. Matemáticamente, $\rho(\mathbf{r})$ es un campo escalar y su topología es mejor examinada por el análisis de su campo vectorial gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Las propiedades topológicas de este campo son convenientemente resumidas en términos de un número y clase de puntos extremos de $\rho(\mathbf{r})$ (máximos, mínimos, y puntos de silla). Las trayectorias gradiente, obtenidas a partir de $\nabla\rho(\mathbf{r})$, apuntan siempre en la dirección de máximo incremento en $\rho(\mathbf{r})$. Por ello, deben originarse en un mínimo o punto silla de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y terminar en el infinito. La propiedad topológica más importante de $\rho(\mathbf{r})$ es la de exhibir máximos sólo en las posiciones nucleares⁸. Este resultado está basado en la observación de resultados experimentales obtenidos a partir de estudios de difracción de rayos X y del resultado de cálculos teóricos para un gran número de sistemas. En el sistema dinámico gradiente de $\rho(\mathbf{r})$, los máximos aparecen como atractores y por ello trayectorias gradiente terminan en estos puntos. La máxima vecindad que contiene trayectorias gradiente que terminan en un sólo atractor es lo que se denomina cuenca del atractor; de hecho, la definición topológica de un átomo en una molécula está dada como la unión de un máximo y su cuenca asociada. Las cuencas atómicas son rodeadas por una superficie, la cual no es atravesada por ninguna trayectoria. Todos los puntos en esta superficie satisfacen la condición $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$, donde $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ es un vector normal a la superficie, y la cual es llamada superficie de cero flujo. Esta superficie representa la frontera de una cuenca atómica y define la forma del mismo. Las características topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ no tendrían una base física si no fuera por el hecho de que la condición $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$ surge como condición natural de frontera al hacer en análisis variacional del funcional energético de un subsistema cuántico (o la integral de la acción en el caso más general). Por ello, la definición topológica y mecano cuántica de átomo concuerdan, y es por esto que el análisis de las propiedades de $\rho(\mathbf{r})$ está respaldado por una base física sólida. En un sistema dinámico gradiente cualquiera, los puntos donde inician y terminan las trayectorias gradiente corresponden a puntos estacionarios de la función que lo genera. La clasificación de la naturaleza del extremo puede realizarse con ayuda de la matriz hessiana de la densidad evaluada en estos puntos. En su forma diagonalizada, la matriz hessiana provee tres eigenvalores $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$), que indican la curvatura de $\rho(\mathbf{r})$ a lo largo de los ejes de curvatura principales en el punto \mathbf{r} . Un punto crítico (PC) en $\rho(\mathbf{r})$ es clasificado por el rango m (número de eigenvalores λ distintos de cero) y firma (suma algebraica de los signos de los eigenvalores λ) de la matriz Hessiana. Para rango $m=3$, hay cuatro posibles tipos de PC que se resumen en la Tabla 3.1. Dentro de esta nomenclatura, un máximo nuclear es por ello un PC (3,-3). Hay dos posibles puntos silla que puede presentar $\rho(\mathbf{r})$. El primero de ellos tiene dos eigenvalores negativos y uno positivo. Estos PC (3,-1) son llamados puntos críticos de enlace (PCE). Esto implica un máximo de $\rho(\mathbf{r})$ en dos direcciones y un mínimo en una. En este caso la densidad aumenta del PC hacia las posiciones nucleares pero decrece en las otras dos direcciones. Las trayectorias gradiente que inician en un PC (3,-1) y terminan en un punto crítico (3,-3) (las posiciones nucleares) son llamadas trayectorias de enlace (TE). La unión de todas las TE y los PC de una molécula representan la gráfica molecular. El siguiente tipo posible de punto silla en $\rho(\mathbf{r})$ es caracterizado por dos eigenvalores positivos y uno negativo; por ello, los PC (3,+1) aparecen cuando la densidad es máxima en dos direcciones y mínima en una. Dicho escenario es a menudo encontrado en sistemas de anillos, por ejemplo el benceno. Los PC (3,+1) son llamados puntos críticos

⁸ Aunque también existen casos en donde se pueden presentar máximos no nucleares.

(m,n)	Topología en $\rho(\mathbf{r})$	λ_i	Interpretación	Tipo
(3,-3)	Máximo local	Todas $\lambda < 0$	Posición nuclear	Posición nuclear (PCN)
(3,-1)	Máximo en dos direcciones, mínimo en una dirección	Dos $\lambda_i < 0$ Una $\lambda_i > 0$	Enlace químico	Punto crítico de enlace (PCE)
(3,+1)	Máximo en una dirección, mínimo en dos direcciones	Una $\lambda_i < 0$ Dos $\lambda_i > 0$	Un anillo de átomos conectados	Punto crítico de anillo (PCA)
(3,+3)	Mínimo local	Todas $\lambda > 0$	Un cúmulo de átomos conectados formando una jaula	Punto crítico de caja (PCC)

 Tabla 3.1.- Clasificación de los puntos críticos en $\rho(\mathbf{r})$

de anillo (PCA). Los mínimos locales en $\rho(\mathbf{r})$ tienen todos sus eigenvalores positivos, y siempre aparecen en el interior de una estructura de caja. Por ello PC (3,+3) son llamados puntos críticos de caja (PCC). Los elementos de estructura molecular definidos anteriormente en términos de los puntos extremos de $\rho(\mathbf{r})$, usualmente concuerdan con las ideas tradicionales sobre estructura en química. En la Figura 3.6 se muestran dos ejemplos de moléculas donde aparecen algunos de los elementos de estructura antes mencionados

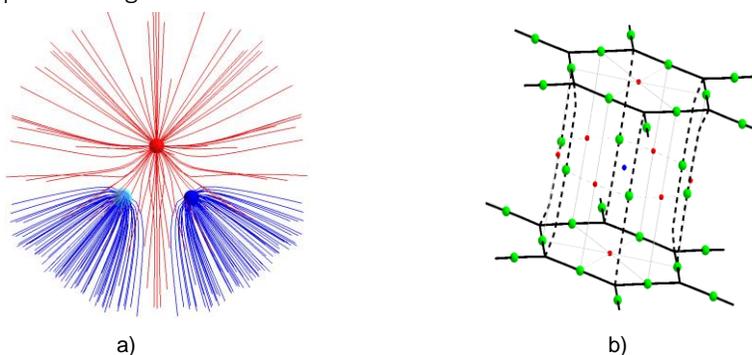


Figura 3.6.- a) sistema dinámico gradiente en R^3 para la molécula de agua. En rojo se muestran las trayectorias gradiente de $\rho(\mathbf{r})$ que terminan en el átomo de oxígeno y las cuales definen la cuenca del mismo; en azul se muestran las trayectorias asociadas a los hidrógenos. b) Gráfica molecular para el dímero de benceno; los puntos verdes rojos y azules corresponden respectivamente a los puntos críticos de enlace, anillo y de caja.

3.4.2 Laplaciano de la densidad de carga

La topología de la densidad electrónica total es dominada por las contribuciones de los electrones de core. Por ello, manifestaciones asociadas a “electrones apareados” o “pares solitarios de electrones” son difíciles de detectar. La amplificación de pequeños cambios en la topología de $\rho(\mathbf{r})$ son visualizados mediante el uso del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$. El valor de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ muestra si existe concentración $\{\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0\}$ o disminución $\{\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0\}$ local de carga en cualquier punto del sistema molecular; por ello, los PC (3,+3) en $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ son indicativos de concentraciones locales de carga de $\rho(\mathbf{r})$, las cuales son llamadas concentraciones de carga de la capa de valencia (CCCV), mientras que los PC (3,-3) en $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ indican disminuciones locales de carga de $\rho(\mathbf{r})$. Los PC (3,+3) en $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ se asocian a pares de electrones enlazantes, o a pares no enlazantes de la capa de valencia. Los enlaces covalentes son caracterizados por un traslape de las capas de valencia, más específicamente las CCCV, que se refiere a las regiones de la capa de valencia de los átomos enlazados. Esto ocasiona una acumulación de densidad de carga ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) en la región de enlace y por ello en el PCE. Debido a esta interacción entre capas de valencia, enlaces covalentes son también llamados interacciones de capa abierta. La formación de enlaces iónicos no implica un alineamiento de las CCCV en los átomos enlazados. por el contrario, hay una reducción de carga en el átomo electropositivo y viceversa. El PCE es desplazado hacia la región donde hay reducción de carga en el átomo electropositivo ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). Gráficamente sólo una CCCV es visible, que es atribuida al átomo electronegativo. Este tipo de interacciones reciben el nombre de

interacciones de capa cerrada. En el caso de un enlace covalente muy polar, el PCE es desplazado hacia el átomo menos electronegativo. Ambas CCCV son visibles, pero dependiendo de la fuerza de la polarización una coalescencia más o menos pronunciada de las CCCV es observada. La caracterización de enlaces por el signo del laplaciano en el PCE no es siempre inambigua. Este es especialmente el caso para enlaces débiles. La razón de esto es la forma plana de $\rho(\mathbf{r})$ a lo largo de la trayectoria de enlace. Por lo tanto, el mínimo sólo puede ser estimado dentro de una cierta tolerancia de error y el PCE muestra una incertidumbre posicional. Por ello, si el valor del Laplaciano en este punto discreto es considerado sin tener en cuenta el entorno, pueden producirse errores de interpretación. Especialmente para un enlace muy polar, el PCE no se encuentra en medio de la trayectoria de enlace sino que está desplazado hacia el átomo menos electronegativo, el laplaciano puede tener un cruce cercano a cero cerca del PCE. Si el valor del Laplaciano en el PCE en un enlace polar es cercano a cero, la clasificación del enlace puede hacerse al considerar la distribución del laplaciano a lo largo de la TE completa, o bien usando otros criterios.

3.4.3 Superficie reactiva del laplaciano [68]

El laplaciano de la densidad de carga juega un rol central en la teoría de átomos en moléculas donde aparece como una densidad de energía, esto es

$$L(\mathbf{r}) = -(\hbar^2/4m)\nabla^2\rho(\mathbf{r})$$

La función $L(\mathbf{r})$ aparece en la expresión local del teorema virial, el cual relaciona una propiedad de la densidad de carga con las contribuciones locales a la energía

$$(\hbar^2/4m)\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (3.47)$$

Donde $G(\mathbf{r})$ y $V(\mathbf{r})$ son respectivamente las densidades de energía cinética y potencial electrónica. Integrando la ecuación anterior sobre la cuenca de un átomo, el término asociado a $L(\mathbf{r})$ se desvanece debido a la condición de cero flujo, lo cual proporciona el teorema virial atómico.

$$2G(\mathbf{r}) = -V(\mathbf{r})$$

La densidad de energía potencial es negativa donde sea, mientras que la densidad de energía cinética es positiva en cualquier punto; por ello el signo del laplaciano de la densidad de carga en un punto del espacio determina, vía la ecuación (3.47), cuál de las contribuciones a la energía total está en exceso sobre el promedio del cociente virial 2:1. En regiones del espacio donde el laplaciano es negativo y la carga electrónica está concentrada, la energía potencial domina a la energía electrónica total, mientras que cuando el laplaciano es positivo y la carga electrónica está disminuida, la energía cinética está en exceso. Los PC del laplaciano así como la isosuperficie cero del mismo pueden utilizarse para la descripción general de reacciones del tipo ácido-base. En este caso, una concentración local de carga es una base de Lewis o un nucleófilo, mientras que una disminución local de carga es un ácido de Lewis o un electrófilo. Bajo este modelo, los arreglos más favorables entre los reactantes en una reacción química corresponden a la combinación de la superficie cero del laplaciano del nucleófilo con los agujeros de la superficie cero del electrófilo. En términos del teorema virial local, la reacción de un nucleófilo con un electrófilo es una interacción de una región con exceso de energía potencial en el átomo base con una región con exceso de energía cinética en el átomo ácido. Un ejemplo del modelo anterior está dado en la Figura 3.7, donde se ilustra la facilidad con que la concentración de carga no enlazada en el átomo de carbono del CO reacciona con el agujero presente en el átomo de boro en el BH_3 .

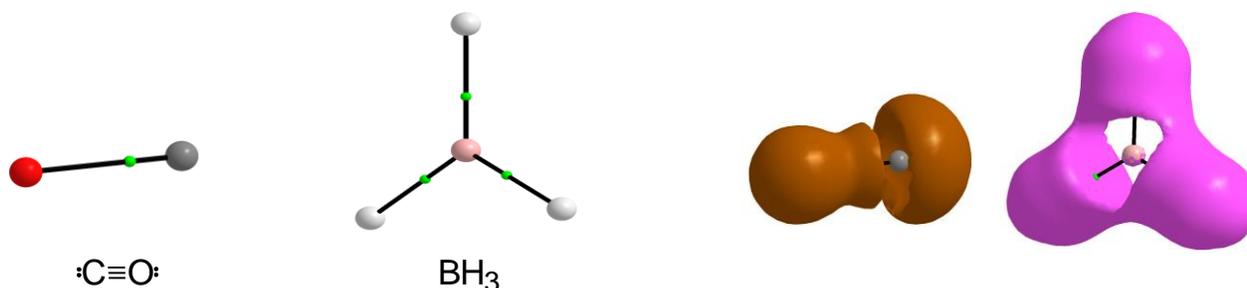


Figura 3.7.- Isosuperficie $\nabla^2\rho(r)=0$ para el monóxido de carbono y el borano. Las moléculas son orientadas tal que el bulto en la isosuperficie del carbono este alineada con el agujero en la superficie del boro.

3.4.4 Particionamiento atómico de propiedades moleculares

QTAIM es una generalización de la mecánica cuántica molecular a sistemas cuánticos abiertos, donde la partición topológica de las moléculas en cuencas atómicas es esencial para el desarrollo de esta teoría. La condición de cero flujo aparece como condición natural de frontera, y es la restricción necesaria para aplicar el principio de acción estacionaria a un subsistema cuántico. El tener un principio de acción estacionaria para subsistemas nos permite obtener resultados importantes; por ejemplo, nos brinda de una definición variacional del teorema hipervirial, lo cual nos da la posibilidad de una definición variacional de las propiedades de un subsistema cuántico. Como ha sido mencionado anteriormente, con QTAIM las propiedades moleculares pueden expresarse como una suma de propiedades atómicas; lo anterior implica que si un grupo de átomos (por ejemplo un grupo funcional) aparece en dos sistemas distintos y si en dichos sistemas la densidad electrónica de este grupo hace la misma contribución a la densidad electrónica total (en magnitud y estructura), entonces en los dos casos dichos grupos harán contribuciones iguales a la energía y otras propiedades en ambos sistemas. Entre estas propiedades se encuentran cargas, polarizabilidades, momentos eléctricos, volúmenes, energías, entre otros.

Las regiones Ω definidas por QTAIM son las cuencas atómicas. Entonces, el valor esperado de un operador está dado por la suma de los valores esperados de este operador sobre cada uno de los átomos en la molécula o el cristal. Si el operador \hat{O} es monoeléctrico

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_{\text{tot}} &= \sum_i^M \left(N \int_{\Omega_i} \left\{ \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] \right\} dr \right) = \sum_i^M \left(N \int_{\Omega_i} \rho_0 dr \right) \\ &= \sum_i^M O(\Omega_i) \end{aligned} \quad (3.48)$$

donde $\langle \hat{O} \rangle_{\text{tot}}$ es el valor esperado molecular del operador \hat{O} , $O(\Omega_i)$ es el promedio de este operador sobre un átomo Ω_i , ρ_0 es la densidad del operador \hat{O} , y donde el índice M indica que la suma corre sobre todos los átomos en la molécula o en el cristal; Si el operador es bielectrónico entonces

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_i^M \left(N \int_{\Omega_i} \hat{A}(r_1 r_2) \rho(r_1 r_2) dr_1 dr_2 \right) = \sum_i^M A(\Omega_i)$$

Donde \hat{A} es un operador bielectrónico y $\rho(r_1 r_2)$ se refiere a la densidad de pares, y donde de nueva cuenta la suma corre sobre todos los átomos en la molécula.

3.4.5 Momentos multipolares distribuidos definidos por QTAIM

A partir de la ecuación (3.48) y la definición de los momentos multipolares (MM) restringida a cada región Ω_i , se pueden expresar los MM del sistema total en términos de los MM de los átomos constituyentes. Podemos utilizar dichos momentos distribuidos para calcular la energía de interacción electrostática entre dos moléculas. Los sitios en este caso corresponden a las cuencas atómicas, y el origen de los mismos a la posición nuclear asociada. Por ejemplo para el caso del dipolo

$$\mu_\alpha(\Omega_i) = N \int_{\Omega_i} \left\{ \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{\mu}_\alpha \Psi + (\hat{\mu}_\alpha \Psi)^* \Psi] \right\} dr$$

donde la integración se realiza sobre la cuenca del sitio en cuestión. De la misma manera se pueden calcular los demás momentos multipolares para los demás sitios.

3.4.6 La elipticidad de enlace

El laplaciano en el punto crítico de enlace es la suma de las tres curvaturas de la densidad en dicho punto, dos curvaturas negativas, λ_1 y λ_2 , asociadas con direcciones perpendiculares a la trayectoria de enlace (con $|\lambda_1| > |\lambda_2|$ por convención), y la tercera positiva, λ_3 , a lo largo de la trayectoria de enlace. Las curvaturas negativas miden la extensión en la cual la densidad está concentrada en el PCE en las direcciones asociadas a los eigenvectores de λ_1 y λ_2 , mientras que la positiva mide la de la disminución de carga en el PCE en la dirección del eigenvector asociado a λ_3 . La elipticidad mide la extensión en la cual la densidad es preferencialmente acumulada en un plano que contiene la trayectoria de enlace, y se define como

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$$

Cuando $\varepsilon=0$, $\rho(r)$ esta simétricamente distribuida en el PCE en las direcciones perpendiculares a la TE; ejemplos de lo anterior son los enlaces simples C-C en el etano o el triple enlace en el acetileno. Por ello, ε es una medida del carácter π de un enlace hasta el límite de un enlace doble, en el cual la elipticidad alcanza un máximo. Al ir de un doble a un triple enlace la tendencia es invertida y la elipticidad disminuye con el incremento en el orden de enlace, debido a que en el límite de orden de enlace 3 el enlace tiene de nuevo simetría cilíndrica.

3.4.7 Deslocalización electrónica

El cuadrado de la función de onda de un sistema de N partículas indistinguibles es interpretado como una distribución, la cual describe simultáneamente la probabilidad de encontrar a todas las partículas del sistema en ciertas posiciones con cierto espín. El movimiento de las partículas esta correlacionado debido a su espín (correlación de intercambio) o debido a un potencial de interacción entre ellas (correlación de coulomb); de particular importancia en química es describir el movimiento correlacionado de pares de electrones.

Supongamos que tenemos un sistema molecular compuesto de N electrones y particionado en M cuencas; el número de electrones en cada cuenca es un observable mecanocuántico, al cual corresponde el operador de población

$$\hat{N}(\Omega_A) = \sum_i^N \hat{y}(\vec{r}_i) \quad \text{con} \quad \hat{y}(\vec{r}_i) = \begin{cases} 1 & \text{si } \vec{r}_i \in \Omega_A \\ 0 & \text{si } \vec{r}_i \notin \Omega_A \end{cases}$$

Y en donde se satisface

$$\sum_A \hat{N}(\Omega_A) = N$$

Debido a la condición de cerradura anterior, el conteo de los electrones en una cuenca no es independiente del conteo de las demás y por lo tanto podemos hacer un análisis estadístico multivariable de los mismos [69]. Dicho análisis involucra el cálculo de la covarianza y de la varianza del número de electrones, cantidades que describen respectivamente el grado de variación conjunta de los electrones entre las y dentro de una misma cuenca. Si A y B son dos conjuntos de datos, la covarianza está definida por

$$\langle \text{cov} (A, B) \rangle = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$$

Y la varianza como

$$\sigma^2(A) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

Aplicado al conteo de electrones dentro de las cuencas, las cantidades anteriores se expresan como

$$\langle \text{cov} (\Omega_A, \Omega_B) \rangle = \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \bar{N}(\Omega_A) \bar{N}(\Omega_B) \quad (3.49)$$

$$\sigma^2(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} \Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - [\bar{N}(\Omega_A)]^2 + \bar{N}(\Omega_A) \quad (3.50)$$

En donde el término $\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ corresponde a la matriz de densidad de segundo orden o densidad de pares; esta función puede ser interpretada como la densidad de probabilidad de que dos electrones estén simultáneamente en las posiciones \vec{r}_1 y \vec{r}_2 independientemente de las posiciones de los demás. La densidad de pares comúnmente se divide en una densidad de pares no correlacionados y una parte que incluye los efectos de correlación e intercambio

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) + \Gamma_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Con la definición anterior, las expresiones dada en (3.49) y (3.50) pueden escribirse como

$$\langle \text{cov} (\Omega_A, \Omega_B) \rangle = \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \Gamma_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = -\frac{\delta(\Omega_A, \Omega_B)}{2} \quad (3.51)$$

$$\sigma^2(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} \Gamma_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \bar{N}(\Omega_A) = \bar{N}(\Omega_A) - \lambda(\Omega_A) \quad (3.52)$$

Puesto que σ^2 es una medida de la fluctuación electrónica dentro de una cuenca, podemos interpretar a $\lambda(\Omega_A)$ como una medida del número de electrones localizados dentro de la misma; por ello λ recibe el nombre de índice de localización. El termino δ da en cuenta de la deslocalización de electrones dentro de dos cuencas, y por eso recibe el nombre de índice de deslocalización; δ provee una medida del compartimiento de pares electrónicos entre dos regiones del espacio molecular. Utilizando la aproximación de Muller, podemos escribir Γ_{xc} aproximadamente para una función de onda correlacionada como [70, 71]

$$\Gamma_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\sum_{i=1} \sum_{j=1} \lambda_i^{1/2} \lambda_j^{1/2} \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j^*(\vec{r}_2)$$

Sustituyendo la expresión anterior en (3.51), tenemos que $\delta(\Omega, \Omega')$ puede expresarse a partir de la integral de traslape de orbitales naturales en las regiones Ω y Ω'

$$\delta(\Omega, \Omega') = 2 \sum_{l,m} \lambda_l^{1/2} \lambda_m^{1/2} S_{l,m}(\Omega) S_{l,m}(\Omega')$$

Donde $S_{l,m}(\Omega)$ es la integral de traslape de los orbitales naturales l y m en la región Ω . Los índices l y m corren a lo largo de los orbitales naturales del sistema mientras que λ_l y λ_m son los correspondientes números de ocupación.

Capítulo 4

Excímero de benceno

El excímero de benceno es el prototipo de excímero aromático, y por lo tanto es la fuente más simple de información sobre interacciones intermoleculares entre estos compuestos en estado excitado. Existen en la literatura muchos cálculos sobre el excímero de benceno, la mayoría de ellos utilizan métodos semiempíricos [22-25], teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo [26-28], métodos multiconfiguracionales perturbativos [29, 30], y métodos de respuesta lineal [31, 32]; entre estos, la mejor descripción de la espectroscopia está dada por los métodos multiconfiguracionales perturbativos, debido a que los estados excitados de sistemas π presentan correlación estática y a que la inclusión de correlación dinámica es muy importante en la caracterización cuantitativa de las interacciones no covalentes. Los estudios anteriormente descritos son satisfactorios, pero se centran únicamente en describir la espectroscopia del estado excitado y no tratan de racionalizar el proceso de formación del excímero ni explican la mayor estabilidad de este complejo frente al dímero en estado basal.

Entre los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se encuentran las geometrías de equilibrio, los momentos de transición, los dipolos y cuadrupolos, así como las polarizabilidades dipolares para el benceno en el estado basal y el primer y segundo estados excitados. También se obtuvieron las curvas de energía potencial del dímero de benceno (DB), en el estado basal y primeros estados excitados correspondientes a las geometrías D_{6h} {eclipsada}, C_{2v} {T} y C_2 {desplazada} (ver Figura 4.1). Las curvas asociadas a la geometría T y desplazada se obtuvieron para tratar de encontrar otros mínimos en la superficie de energía potencial del excímero, así como para analizar la mayor estabilidad de la conformación eclipsada con respecto a la posible presencia de otras conformaciones. Las energías electrostática y de resonancia se calcularon con el fin de obtener información sobre la naturaleza de las interacciones intermoleculares que dan lugar a la formación del excímero. Por último, se realizó el análisis de la densidad electrónica del dímero de benceno en el estado basal y el primer estado excitado, correspondientes a la conformación eclipsada, con el objetivo de racionalizar el proceso de formación del excímero, explicar su estabilidad y su posterior relajación al estado basal.

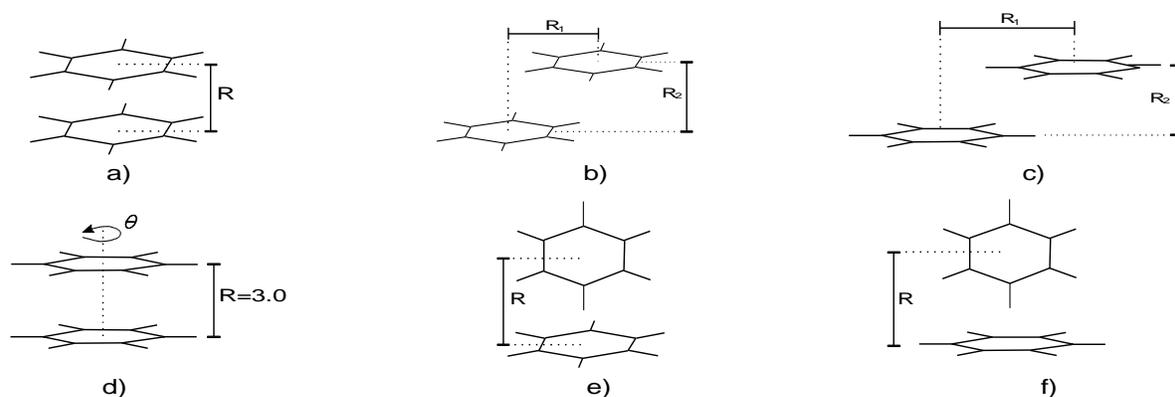


Figura 4.1.- Arreglos intermoleculares del dímero de benceno calculados en el presente trabajo. R y θ representan los parámetros que se variaron durante el cálculo de las curvas de energía potencial. Respectivamente las estructuras corresponden a la conformación a) eclipsada (S), b) desplazada frontal (D1), c) desplazada lateral (D2), d) eclipsada rotada (SR), e) T1, f) T2.

4.1 Metodología y detalles computacionales

Todos los cálculos de estructura electrónica se realizaron al nivel CASPT2, debido a que este método toma en cuenta la correlación estática y dinámica y por ello es adecuado para describir estados excitados [72]. Para los cálculos se utilizó una base de orbitales atómicos naturales, ANO, con el esquema de contracción (C,4s3p2d/H,3s2p) [73]. La inclusión de funciones de polarización y difusas es necesaria para que los parámetros espectroscópicos correspondientes al primer estado excitado del dímero concuerden cuantitativamente con los datos experimentales. Estos tipos de funciones base junto con el método CASPT2, se han empleado satisfactoriamente en la descripción de estados excitados de sistemas π y en la descripción de espectros electrónicos de muchos otros compuestos [74-77]. Para la construcción de la función de onda CASSCF se eligió un espacio de 12 electrones en 12 orbitales activos. Se considera que los orbitales moleculares (OM) importantes en el proceso son los constituidos principalmente por orbitales atómicos (OA) p_z centrados en los átomos de carbono; dichos OM se forman mediante las combinaciones enlazantes y antienlazantes de los OA p_z , y corresponden a los OM de valencia para el dímero. Debido a la presencia de simetría el número de OM de cada representación irreducible que es necesario incluir en el espacio activo se obtuvo a través de la reducción de la representación que forman los 12 orbitales atómicos p_z , como se muestra en la Figura 4.2 [78]; la representación de los OA p_z asociada a la conformación eclipsada se generó usando el grupo D_{2h} debido a que MOLPRO no puede utilizar grupos de simetría no abelianos. De esta manera se obtuvo el número de OM de cada representación irreducible que es necesario incluir en el espacio activo para obtener una descripción adecuada de los estados electrónicos, pero no se obtuvo ninguna información sobre cuántos OM de cada especie de simetría corresponden a orbitales de capa cerrada y cuántos de ellos a orbitales virtuales. Para obtener un estimado de la forma visual de los OM activos, se formaron primero para el benceno los OM π enlazantes y antienlazantes a partir de los OA p_z de los carbonos, y entonces los OM π de valencia del dímero se obtuvieron a partir de las combinaciones simétricas y antisimétricas de los OM π de los monómeros. Se escogieron entonces como activos aquellos OM obtenidos a partir de un cálculo HF que se asemejaban en forma a estos. Las formas y el número total de OM por representaciones irreducibles obtenidos por el método descrito iguala exactamente a la forma de los OM obtenidos en el cálculo y las representaciones irreducibles de los mismos. En la Figura 4.3 se muestran los OM activos elegidos.

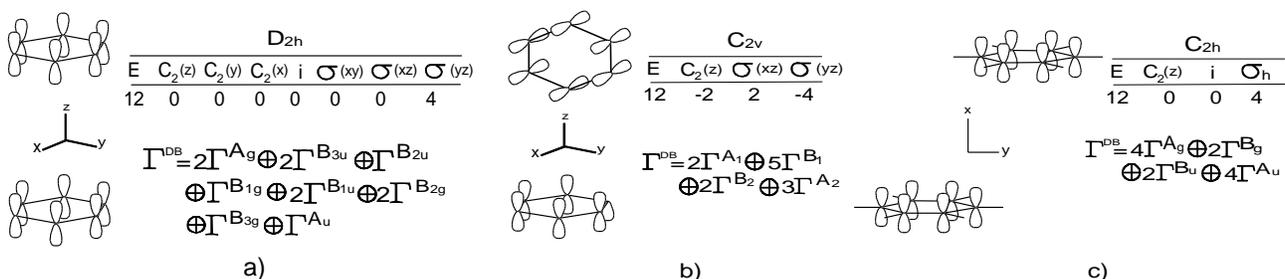


Figura 4.2.- Caracteres de la representación generada por los 12 orbitales atómicos p_z centrados en los átomos de carbonos; se muestra también la reducción de esta representación y el número de veces que cada representación irreducible aparece en ella

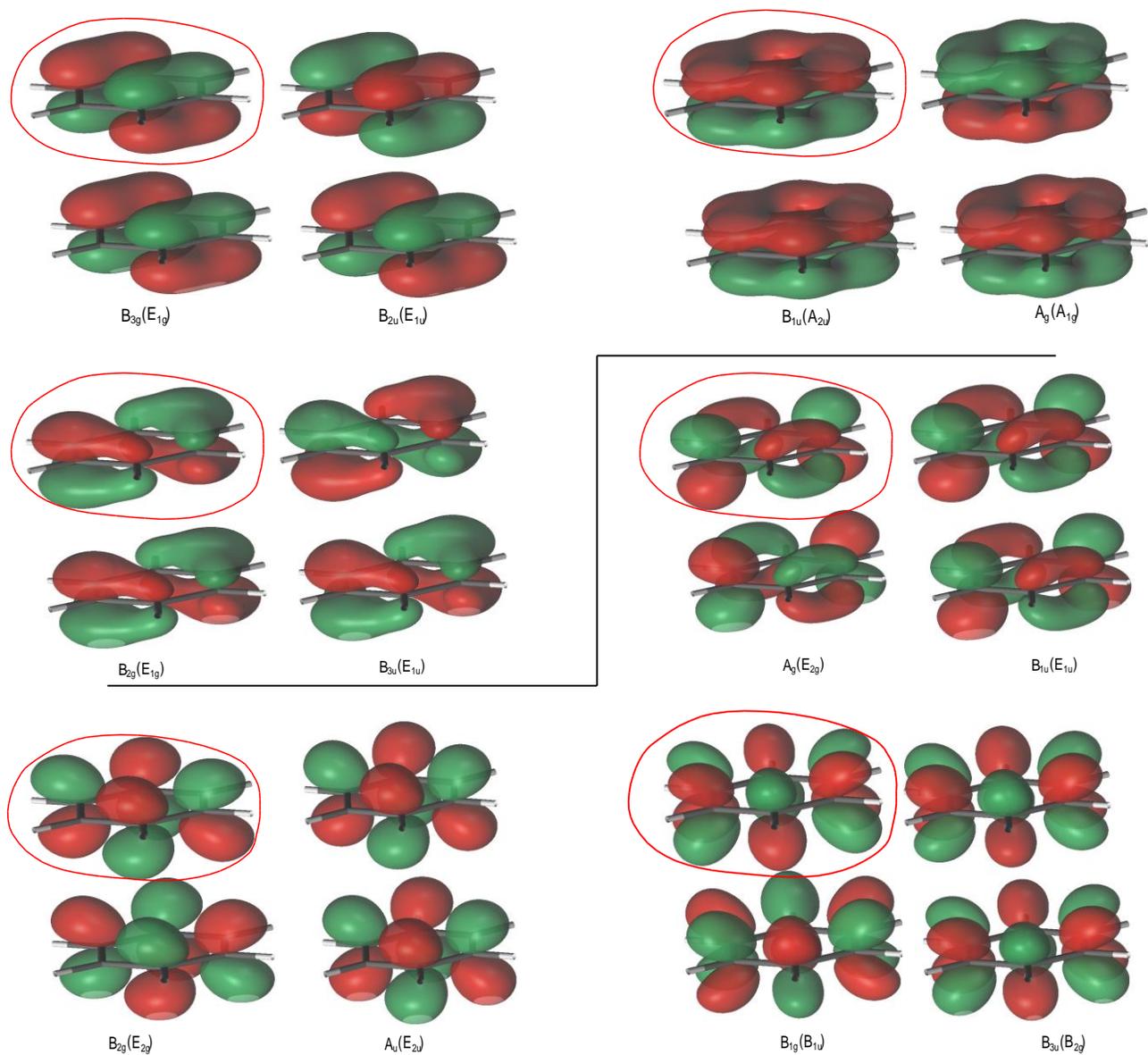


Figura 4.3.- Orbitales activos empleados durante los cálculos del excímero de benceno en el arreglo S. Se muestra la representación irreducible con la cual se etiquetan dichos orbitales bajo el grupo D_{2h} , y entre paréntesis se muestra su representación irreducible real correspondiente al grupo D_{6h} . Los orbitales se obtuvieron mediante un cálculo HF, a una distancia intermonómero de 4.0 angstroms. Se utilizó un valor de isosuperficie igual a 0.05 para visualizarlos; encerrados en un círculo se muestran los orbitales moleculares activos elegidos para el cálculo de los estados excitados del monómero.

En la Figura 4.1 se muestra los parámetros que se variaron durante el cálculo de las curvas de energía potencial para cada uno de los arreglos del dímero. En dichos cálculos, la geometría de los monómeros permaneció fija al valor optimizado en la simetría D_{6h} para el estado basal al nivel CASPT2. Las distancias en el cálculo se variaron desde una separación intermonómero de 14 Å hasta una pequeña distancia después del mínimo asociada a la parte repulsiva del potencial. Se consideró el error de superposición de base (ESB) mediante el método de contrapeso (CP) [79], y en los cálculos al nivel de teoría CASPT2 se incluyó la modificación IPEA al Hamiltoniano de orden cero utilizando un valor de 0.23 debido a que se tuvieron problemas de estados intrusos⁹ [80]. Todos estos cálculos se realizaron utilizando el programa MOLPRO.

Para el cálculo de la energía electrostática, se implementó la ecuación (3.29) utilizando las herramientas de manipulación matricial que incluye el paquete MOLPRO; en el apéndice A se incluyen las entradas para dichos cálculos. Para obtener la energía electrostática utilizando la expansión multipolar distribuida dada por (3.32) fue necesario el cálculo de los momentos distribuidos de los monómeros, lo cual se hizo utilizando MOLPRO para el caso de los momentos de Stone, y utilizando el programa AIMALL para el caso de los momentos definidos por QTAIM [81]. En ambos casos, la expansión incluyó momentos multipolares hasta orden 5; una vez obtenidos los momentos distribuidos, el cálculo de E_{ele} a partir de la ecuación (3.29) se realizó utilizando el programa ORIENT [82]. La información necesaria para hacer el análisis de QTAIM se obtuvo mediante el programa MOLCAS debido a una limitación interna de MOLPRO de no poder obtener esa información al nivel de teoría empleado [83]; la limitación consiste en no poder obtener la matriz de densidad de primer orden para el método CASPT2 cuando el número de OM correlacionados empleados en un cálculo excede el número máximo permitido de 32. Finalmente se utilizó el programa AIMALL para el estudio de la topología de la densidad de carga, lo cual involucró puntos selectos asociados a los arreglos eclipsado y desplazado del dímero. En particular se calcularon las cargas, las elipticidades de en los PCE, el índice de deslocalización, así como el laplaciano en los puntos críticos de enlace para caracterizar las interacciones intermoleculares.

4.2 Estado basal y primeros estados excitados del benceno

El proceso fotoquímico de formación del EB se inicia cuando un benceno en estado basal absorbe un fotón de una frecuencia adecuada y pasa al estado excitado, con la posterior interacción de esta molécula con otro monómero en estado basal. Sólo el estado basal (A_g), el primer (B_{2u}) y el segundo (E_{1u}) estados excitados del benceno son relevantes en la espectroscopia del excímero, debido a que participan en la formación de complejos excitados para los cuales se dispone de datos experimentales, y por ello en lo siguiente se consideran únicamente esos estados. La especie más estable del excímero de benceno corresponde al primer estado excitado del dímero, la cual se forma de la interacción de dos moléculas de benceno en los estados A_{1g} y B_{2u} ; el segundo estado excitado del dímero se forma de la interacción de dos moléculas en los estados A_{1g} y E_{1u} . Sólo el primer estado excitado del dímero emite fluorescencia. En la Figura 4.4 se muestran las geometrías de equilibrio, las energías relativas respecto al estado basal, los correspondientes dipolos y cuadrupolos, así

⁹ Un problema de estados intrusos se presenta cuando algunas de las funciones en V_{SD} tiene una energía que es muy similar a la energía de la referencia E_0 . En dicho caso, aparecen denominadores pequeños en la expresión de la función de onda a primer orden {ver ecuaciones **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**} que hacen e los coeficientes de la expansión lineal sean grandes y por lo tanto se invalide el tratamiento perturbativo. El parámetro IPEA o level shift, es una modificación al Hamiltoniano de orden cero en el método CASPT2 que remueve dichos problemas.

como las polarizabilidades dipolares para el benceno en los estados electrónicos A_{1g} , B_{2u} y E_{1u} . Las energías relativas calculadas corresponden a las energías de absorción que pueden medirse experimentalmente en fase gas, las cuales para los estados B_{2u} y E_{1u} del benceno son respectivamente de 4.93 y 7.00 eV; estas cantidades concuerdan satisfactoriamente con los valores experimentales de energía de absorción, las cuales son de 4.90 y 6.96 eV [84]. La geometría de equilibrio para los tres estados electrónicos es plana, en las cuales las distancias C-C y C-H cambian menos de 2.3 % y .1 % respecto a su valor en el estado basal, las cuales son respectivamente de 1.3999 Å y 1.0806 Å; la geometría obtenida del benceno en el estado basal está en buen acuerdo con los resultados experimentales existentes de C-C=1.3914±.0010Å y de C-H=1.0801±.0020 [85].

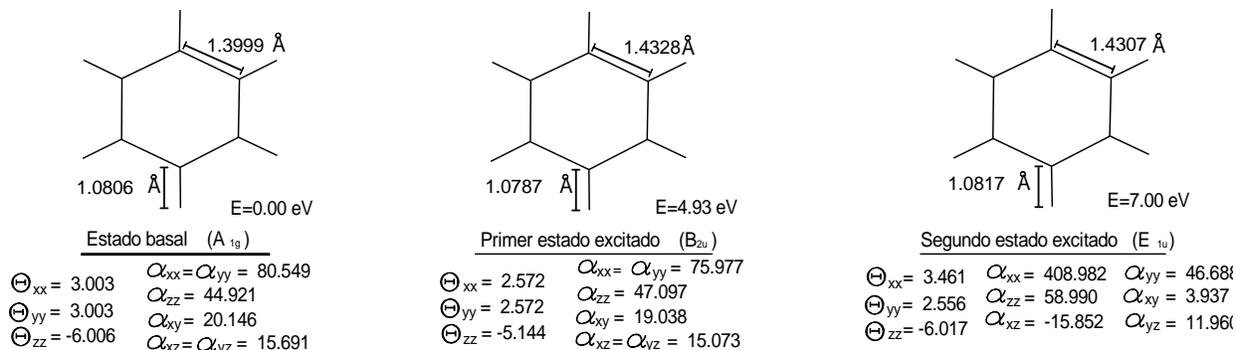


Figura 4.4.- Energías relativas al estado basal, geometrías de equilibrio, dipolos, cuadrupolos y polarizabilidades dipolares para el benceno en estado basal y el primer y segundo estado excitado. Los dipolos, cuadrupolos y las polarizabilidades están dadas en unidades atómicas. Las energías están dadas en referencia al estado basal. Los valores experimentales de los cuadrupolos y las polarizabilidades en el estado basal son: $\Theta_{zz} = -6.436 \pm 0.378$, $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 79.16$, $\alpha_{zz} = 44.13$.

Los momentos cuadrupolares calculados para el benceno en estado basal, están en buen acuerdo dentro del error experimental con los resultados consultados en la literatura [86, 87]. Se observa que sólo hay un pequeño cambio del momento cuadrupolar para el benceno en los estados B_{2u} y E_{1u} con respecto al estado basal, lo cual es indicativo de que no existe una redistribución considerable de la densidad electrónica en el benceno después de la excitación al primer o al segundo estado excitado. Puesto que las geometrías y los momentos multipolares del benceno en los estados A_{1g} y B_{2u} son muy similares, se espera que la interacción electrostática para el excímero sea muy similar a la del dímero en estado basal. Las polarizabilidades dipolares calculadas para el benceno en estado basal, también están en excelente acuerdo con resultados experimentales y otros estudios teóricos consultados [88, 89]. Las polarizabilidades para el estado B_{2u} no cambian significativamente con respecto a las del monómero en estado basal, mientras que las del estado E_{1u} sí lo hacen. Dado lo anterior, se espera que la suma de las energías de interacción de inducción y dispersión dadas por las ecuaciones (3.39) a (3.41), sean muy similares en el primer estado excitado del excímero de benceno con respecto a las del dímero de benceno. Dado lo anterior puede intuirse que las interacciones de polarización serán casi las mismas para el excímero y el dímero en estado basal¹⁰, y se espera entonces que las fuerzas intermoleculares que dan lugar a la formación del excímero sean de naturaleza mecano cuántica.

La probabilidad asociada a la transición entre dos estados electrónicos está dada por la expresión (3.46). Ya que las transiciones electrónicas consideradas en los presentes cálculos involucran únicamente estados de la misma multiplicidad de espín, el término $\langle \Psi_{\text{espín}}^i | \Psi_{\text{espín}}^j \rangle$ es igual a 1 y solo deben considerarse los elementos de matriz asociados con las coordenadas espaciales de las partes nuclear y electrónica de la función de onda;

¹⁰ Bajo un modelo de interacción de largo alcance

además, ya que la geometría de equilibrio optimizada es muy similar en los tres estados electrónicos, puede suponerse que el traslape de las funciones de onda asociadas con la parte nuclear es mayor que cero, y por ello las probabilidades de transición están dadas principalmente en términos de las integrales involucrando la parte electrónica espacial de la función de onda. A continuación se muestra los momentos de transición distintos de cero, hasta octupolo, para las transiciones electrónicas posibles entre los estados A_{1g} , B_{2u} y E_{1u}

$$\begin{array}{ccc}
 \underline{A_{1g} \rightarrow B_{2u}} & \underline{A_{1g} \rightarrow E_{1u}} & \underline{B_{2u} \rightarrow E_{1u}} \\
 \Omega_{xxx} = -\Omega_{yyy} = -4.046 & \mu_x = 0.001, \mu_y = -1.997, \Omega_{xxx} = -0.001 & \Theta_{xx} = 2.470, \Theta_{yy} = -2.539, \Theta_{zz} = 0.069, \\
 & \Omega_{yyx} = 0.002, \Omega_{zzx} = -0.001, \Omega_{xxy} = -0.208 & \Theta_{xy} = -0.008, \Omega_{xxy} = -10.116, \Omega_{yyy} = 10.116 \\
 & \Omega_{yyy} = 1.075, \Omega_{zzy} = -0.867 &
 \end{array}$$

Las componentes que más contribuyen a la integral $\langle \Psi_{ele}^i | \hat{M} | \Psi_{ele}^j \rangle$ son los dipolos de transición, seguido por los cuadrupolos, los octupolos, etc.¹¹; por lo tanto, es de esperarse que la transición $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ sea más fuerte que las asociadas a $B_{2u} \rightarrow E_{1u}$ y $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$. Experimentalmente las transiciones anteriores ocurren tanto en fase gas como en soluciones fluidas; en la literatura existen muchos datos del espectro de absorción del benceno en fase gas, en solución, y en el líquido puro, de donde puede observarse que los coeficientes de absorción molar (ϵ) para las transiciones anteriores satisfacen lo siguiente: $\epsilon_{A_{1g} \rightarrow E_{1u}} > \epsilon_{A_{1g} \rightarrow B_{2u}}$ [90-93]; además $\epsilon_{A_{1g} \rightarrow E_{1u}}$ es casi dos órdenes de magnitud mayor que $\epsilon_{A_{1g} \rightarrow B_{2u}}$ en dichos espectros, lo cual está en concordancia con el análisis de los momentos de transición anteriores. Detalles más sutiles pueden surgir en fase condensada al considerar el efecto de las moléculas cercanas al benceno sobre la geometría de equilibrio del mismo y en sus momentos de transición. Con la información anterior puede bosquejarse un esquema del proceso fotoquímico de formación del primer estado excitado del excímero de benceno. Primero, ocurre la excitación de una molécula de benceno por absorción de luz; esas transiciones pueden ser $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$, o del tipo $A_{1g} \rightarrow S_n$, las cuales involucrarían la posterior relajación por conversión interna $S_n \rightarrow B_{2u}$. Los monómeros en los estados A_{1g} y B_{2u} interactúan entonces dando lugar al primer estado excitado del dímero. El tiempo de vida del primer estado excitado es muy grande y por lo tanto dicho complejo puede absorber luz de la frecuencia adecuada realizando transiciones al segundo estado excitado del dímero, seguido posteriormente por el proceso inverso. Por último, el excímero emite un fotón y regresa al estado basal, y posterior a ello, el dímero se encuentra en la porción repulsiva de su superficie de energía potencial, y por lo tanto los dos monómeros A_{1g} se reagrupan en un arreglo de equilibrio o se disocian rápidamente antes de que el complejo pueda realizar un periodo vibracional.

4.3 Curvas de energía potencial

Primero se obtuvieron las curvas de energía potencial incluyendo el error de superposición de base (ESB) para el estado basal y el primer estado excitado del dímero de benceno en la conformación eclipsada al nivel de teoría CASSCF. Para tomar en cuenta el ESB, se calcularon las energías de la molécula de benceno en los estados electrónicos A_{1g} , B_{2u} en presencia de orbitales fantasma centrados en las posiciones de los átomos de la otra molécula, y en donde la corrección de contrapeso a la energía de interacción se obtuvo como

$$E(\text{CP}) = E^{\alpha\beta}[(C_6H_6)_2^*] - \{E^{\alpha\beta}(C_6H_6)^* + E^{\alpha\beta}(C_6H_6)\} + E^\alpha(C_6H_6)^* - E^\alpha(C_6H_6) \quad (4.1)$$

¹¹ En esa integral también aparecen contribuciones debidas al dipolo magnético, cuadrupolo magnético, etc., las cuales no fueron caracterizadas en el presente estudio

en donde $E^\alpha(A)$ representa la energía de la especie A calculada con la base α , y el símbolo * denota a las especies excitadas; el ESB se calculó de manera similar para los otros estados electrónicos y los otros arreglos. En la Figura 4.5 se muestran las curvas de energía potencial para el arreglo eclipsado, de donde se observa que el método CASSCF describe adecuadamente la energía de absorción para la transición $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ del monómero, pero no permite el cálculo de los parámetros espectroscópicos asociados al excímero debido a la falta de formación de un mínimo en la curva de energía potencial, lo cual evidencia la importancia de la correlación dinámica en la descripción de las interacciones intermoleculares entre los monómeros en el EB.

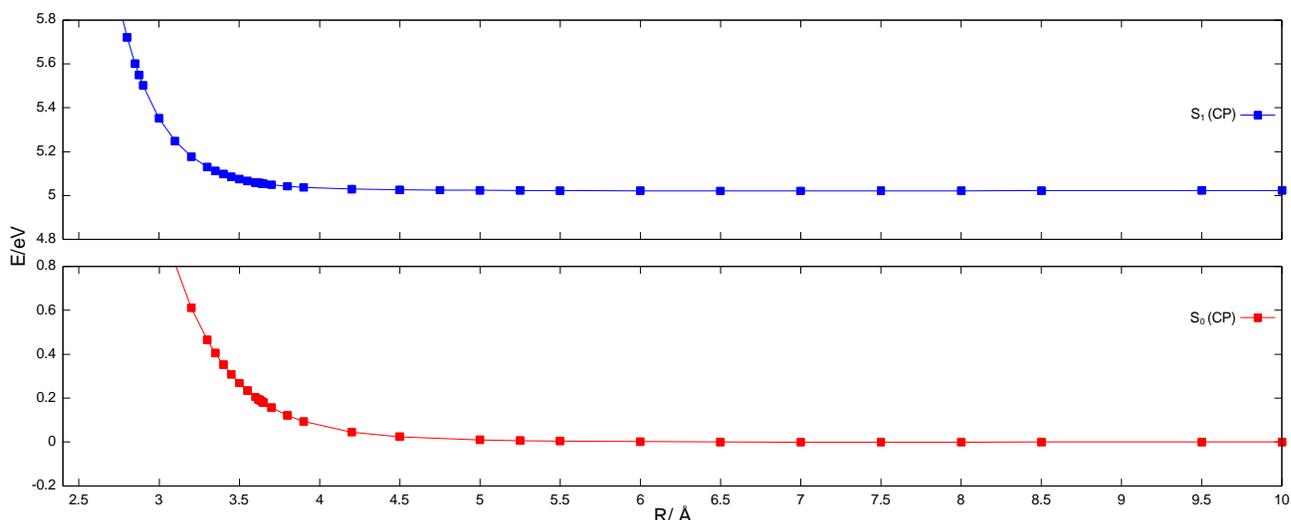
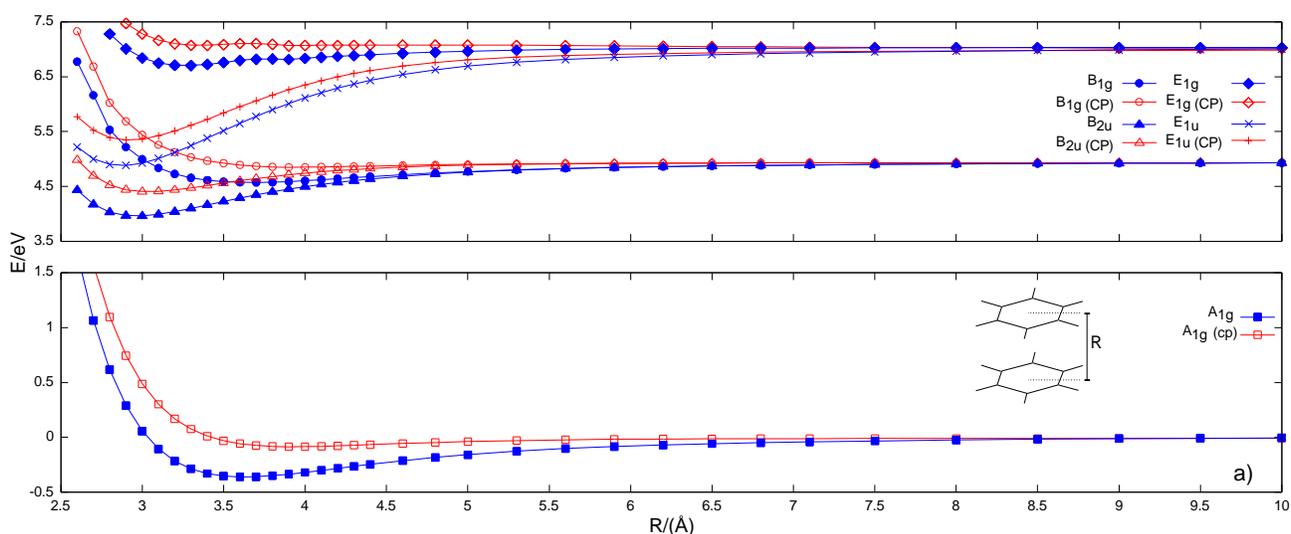
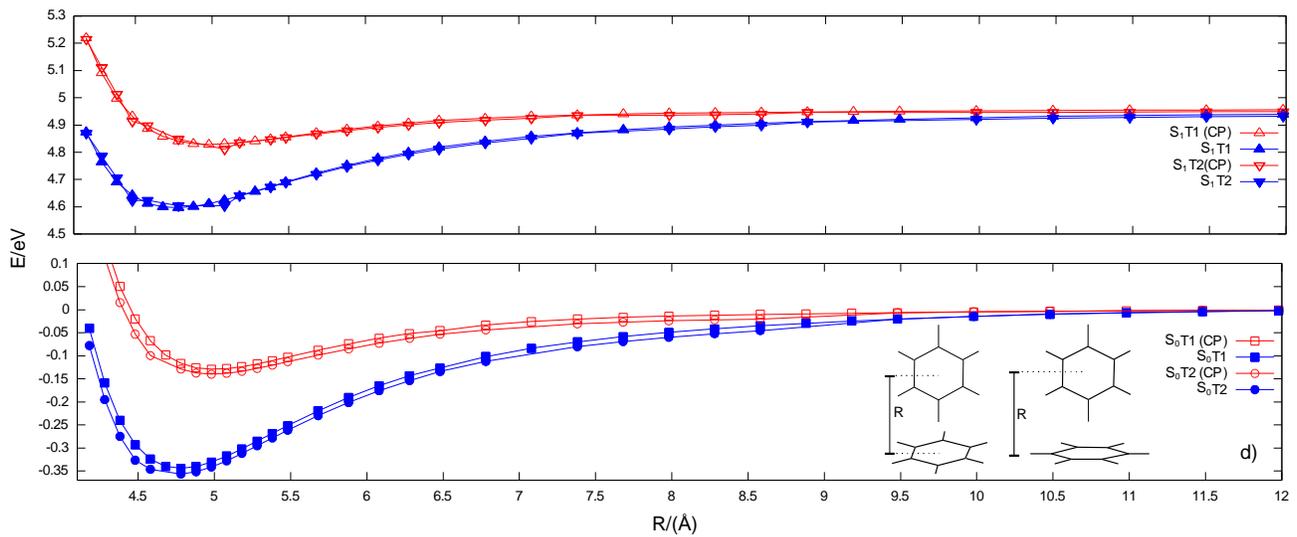
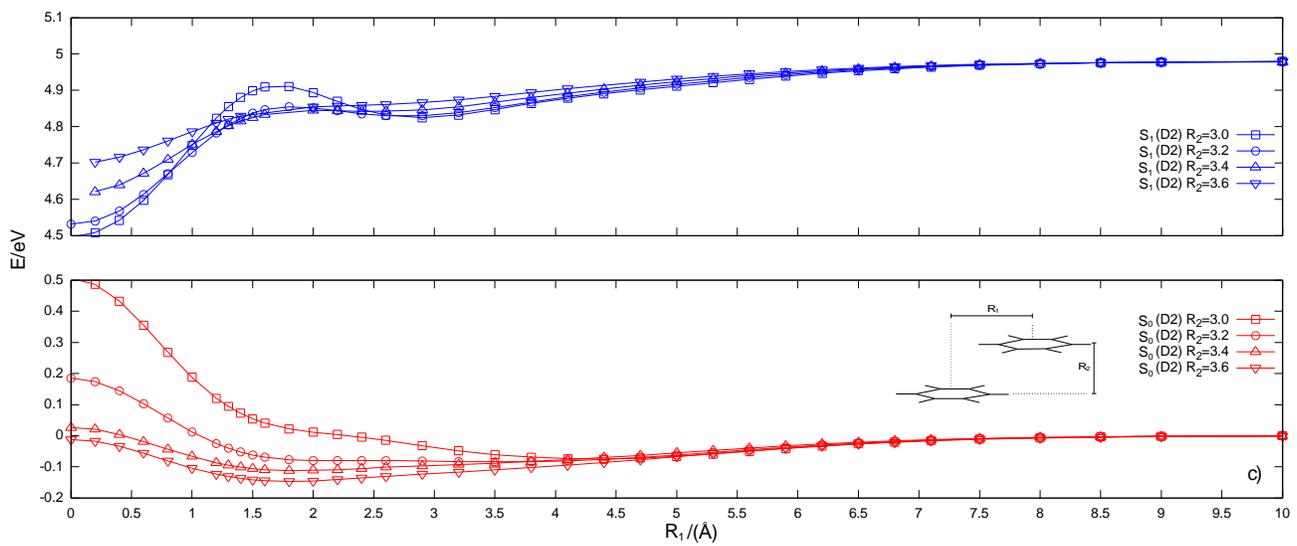
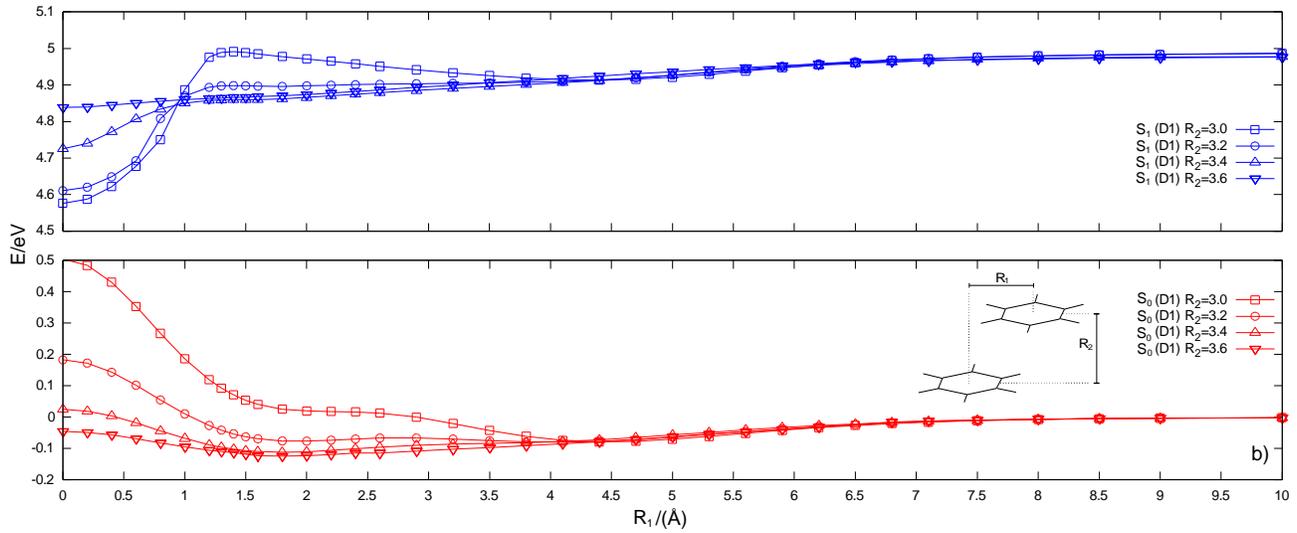


Figura 4.5.- Curvas de energía potencial al nivel CASSCF del dímero de benceno en la conformación eclipsada para el estado basal (S_0) y el primer estado excitado (S_1). CP significa que se toma en cuenta el ESB corregido por el método de contrapeso

En la Figura 4.6 se muestran las curvas de energía potencial (CEP) para el estado basal y el primer estado excitado del excímero de benceno en las conformaciones S, D1, D2, T1, T2 y SR al nivel de teoría CASPT2. Para la conformación S se calculó también el segundo estado excitado del DB. En las CEP correspondientes a la conformación T los monómeros no son equivalentes y por lo tanto el ESB puede obtenerse de dos formas; esas CEP corregidas por el ESB son muy similares tanto para el estado basal como para el primer estado excitado y es por eso que en la Figura 4.6-c aparece sólo una de ellas.





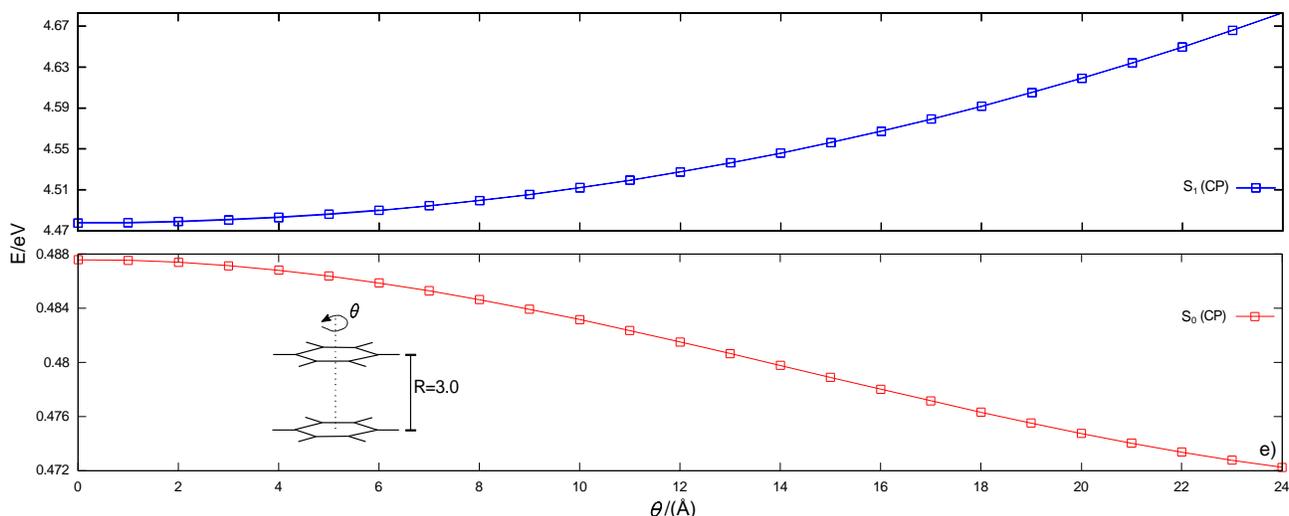


Figura 4.6.- Curvas de energía potencial para el dímico de benceno en estado basal y el primer estado excitado en los arreglos: a) S, b) D1, c) D2, d) T1 y T2, e) SR; para la conformación eclipsada, los estados se etiquetan con las representaciones irreducibles del grupo puntual D_{6h} ; por claridad en las CEP de los arreglos D1 y D2 solo aparecen los valores de la energía incluyendo el ESB. Las energías son referidas a la energía de los monómeros en estado basal a separación infinita.

A partir de las curvas de la Figura 4.6 puede observarse que existen puntos en D1, D2, y T1 que corresponden a mínimos en la superficie de energía potencial del dímico de benceno en estado basal. Aunque en las curvas de energía asociadas a T1 aparece un mínimo, posteriores cálculos hechos a partir de la rotación de uno de los bencenos del arreglo T1 alrededor del eje de simetría mostraron que se trata un punto de silla. Lo mismo sucede para el mínimo del arreglo S, ya que puede observarse de las correspondientes curvas asociadas a los arreglos D1 y D2 que dicho punto estacionario es inestable frente a desplazamientos laterales entre los monómeros y por lo tanto corresponde a un punto de silla. De la Figura 4.6-e se observa que la rotación de un ángulo de 30° de uno de los bencenos en torno al eje principal de simetría estabiliza al dímico de benceno; dicho punto estacionario también corresponde a un punto silla, ya que es inestable frente a desplazamientos laterales entre los bencenos [94]. En la Tabla 4.1 se muestran los valores de los parámetros intermoleculares en el mínimo, así como la energía de interacción para los mínimos encontrados¹². Los valores calculados para los arreglos T1 y D1 del dímico de benceno en el mínimo concuerdan con los de otros estudios teóricos y con resultados experimentales publicados. Los resultados de Shin Lee incluyen la corrección de punto cero a la energía, de los cuales se observa que el arreglo D1 del DB corresponde al arreglo más estable; los resultados del presente trabajo están en excelente acuerdo con dichos resultados, y también se apoya la idea de que la especie más estable del dímico de benceno corresponde al arreglo D1.

De igual forma, de la Figura 4.6 se observa que existen tres mínimos en la superficie de energía potencial del excímero de benceno. A diferencia del estado basal el arreglo eclipsado sí corresponde a un mínimo del excímero. En las curvas de energía potencial del arreglo S, el estado B_{1g} corresponde al primer estado excitado del DB. De la Figura 4.6-b, se observa que la rotación de un monómero en torno al eje de simetría desestabiliza al excímero, contrariamente a lo que ocurre en el DB. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de los parámetros intermoleculares en el mínimo, así como la energía de interacción para los mínimos encontrados. De esa tabla se observa que el arreglo eclipsado corresponde al mínimo más estable de todos los arreglos

¹² La energía de interacción (E_{int}) de un complejo molecular se define como la diferencia de energía del complejo en un mínimo de la SEP, con respecto a la energía de las especies aisladas que conforman al mismo

Arreglo		R ₁ (Å)	R ₂ (Å)	Energía de interacción (eV)
Este trabajo (CASPT2)	T1	---	5.08	0.103
	D1	1.80	3.60	0.124
	D2	1.80	3.60	0.144
Shin Lee (CCSD-T) [†] [95]	T1	---	5.00	0.102
	D1	1.80	3.50	0.123
Janowski (QCISD-T) [‡] [96]	T1	--	4.98	0.114
	D1	1.71	3.53	0.113
Experimental [97]	T1	---	---	0.104±0.017

Tabla 4.1.- Valores de R₁, R₂ y de la energía de interacción para los mínimos en la SEP del dímero de benceno. Las distancias en el arreglo T están referidas entre los centros de masa de los bencenos. [†] Base cc-pVDZ; incluyendo corrección de punto cero a la energía. [‡] Base aug-cc-pVQZ; Los valores de las distancias se obtuvieron por optimización

Arreglo		R ₁ (Å)	R ₂ (Å)	Energía de interacción (eV)
Este trabajo (CASPT2)	T	---	4.98	0.091
	D1	4.40	3.00	0.073
	D2	2.80	3.00	0.160
	S	---	3.00	0.520
Amicangelo (TDDFT) [†] [28]	T	---	5.2	0.019
	D	3.00	3.15	0.119
	S	---	3.05	0.459
Roos (CASPT2) [‡] [30]	T	---	3.00	0.429
Experimental [98, 99]	S	---	3.00-3.60	>0.360

Tabla 4.2.- Valores de R₁, R₂ y de la energía de interacción para los mínimos en la SEP del excímero de benceno. En el arreglo D, se muestra el mínimo diferente al del arreglo S. [†] Base 6-31G* utilizando el funcional B3LYP. [‡] Misma base que la usada en el presente trabajo.

intermoleculares medidos para el primer estado excitado del dímero de benceno; también se observa que los resultados obtenidos concuerdan muy bien con otros estudios teóricos y datos experimentales.

4.3.1 Clasificación de los estados del excímero

Como se comentó en la sección 4.2, el excímero de benceno se forma de la interacción de una molécula de benceno en estado excitado con una molécula en estado basal. Si se considera una dirección de acercamiento simétrica entre los monómeros durante la formación del excímero se pueden utilizar los argumentos de la teoría de grupos para analizar el proceso y clasificar los estados electrónicos con las representaciones irreducibles del grupo puntual del sistema. Primero supongamos que la dirección de acercamiento tiene simetría D_{6h} y consideremos la interacción entre dos moléculas en los estados A_{1g} y B_{2u}. En el límite de separación infinita donde las moléculas de benceno no interactúan entre sí, el Hamiltoniano del sistema total es sólo la suma de los Hamiltonianos de las moléculas aisladas y el vector de estados del sistema está dado por

$$|\Psi\rangle = |\Psi_1^{A_{1g}}\Psi_2^{B_{2u}}\rangle = |\Psi_1^{A_{1g}}\rangle \otimes |\Psi_2^{B_{2u}}\rangle \quad (4.2)$$

donde los subíndices y superíndices se refieren respectivamente a etiquetas utilizadas para distinguir entre las moléculas y los estados electrónicos en los cuales se encuentran. En la ecuación anterior no hay necesidad de antisimetrizar con respecto al intercambio de electrones en las diferentes moléculas debido a que ellas no interactúan, además de que son distinguibles ya que se encuentran en estados electrónicos distintos. Esto implica que aunque el grupo puntual del marco nuclear es D_{6h}, la función de onda dada en (4.2) no forma base

para ninguna representación irreducible de este grupo, pero sí de la representación B_2 asociada al grupo C_{6v} . Tan pronto como las moléculas interactúan, ellas se vuelven indistinguibles y la función de onda pertenece a una de las representaciones irreducibles del grupo puntual $D_{6h}=C_{6v} \otimes C_s$. Por ello, los estados posibles para el excímero de benceno están dados por el producto directo de la representación B_2 con las representaciones irreducibles del grupo puntual C_s , esto es B_{2u} y B_{1g} de D_{6h} con

$$\begin{aligned} |\Psi^{B_{1g}}\rangle &\approx |\Psi_1^{A_{1g}}\Psi_2^{B_{2u}}\rangle - |\Psi_2^{A_{1g}}\Psi_1^{B_{2u}}\rangle \\ |\Psi^{B_{2u}}\rangle &\approx |\Psi_1^{A_{1g}}\Psi_2^{B_{2u}}\rangle + |\Psi_2^{A_{1g}}\Psi_1^{B_{2u}}\rangle \end{aligned}$$

en donde el estado B_{1g} corresponde al primer estado excitado del dímero de benceno observado experimentalmente. Las ecuaciones anteriores son exactas a distancias intermonómero largas, pero a distancias cortas deben antisimetrizarse con respecto a las coordenadas de las dos moléculas. Consideraciones similares siguen de la interacción de una molécula en el estado E_{1u} y otra en el estado basal en la dirección de acercamiento D_{6h} , dando lugar a los estados E_{1g} y E_{1u} del dímero de benceno.

El mismo análisis puede ser aplicado considerando como dirección de acercamiento los arreglos D1 y T1, con simetrías respectivas C_{2h} y C_{2v} . Por ejemplo para el arreglo D1, a separación infinita entre los monómeros el grupo puntual del marco nuclear es C_{2h} , pero debido a que los monómeros son distinguibles la función de onda dada en (4.2) no forma base para ninguna representación irreducible de este grupo, pero sí de la representación A'' asociada al grupo C_s . Tan pronto como las moléculas interactúan, ellas se vuelven indistinguibles y la función de onda pertenece a una de las representaciones irreducibles del grupo puntual $C_{2h}=C_2 \otimes C_s$. Por ello, los estados posibles para el DB están dados por el producto directo de la representación A'' con las representaciones irreducibles del grupo puntual C_2 , esto es B_g y A_u de C_{2h} con

$$\begin{aligned} |\Psi^{B_g}\rangle &\approx |\Psi_1^{A''}\Psi_2^{B_{2u}}\rangle - |\Psi_2^{A''}\Psi_1^{B_{2u}}\rangle \\ |\Psi^{A_u}\rangle &\approx |\Psi_1^{A''}\Psi_2^{B_{2u}}\rangle + |\Psi_2^{A''}\Psi_1^{B_{2u}}\rangle \end{aligned}$$

en donde el estado B_g corresponde al primer estado excitado del EB. Para el arreglo T, a separación infinita entre los monómeros el grupo puntual del sistema es C_{2v} ; en este caso, los estados exciméricos se extienden hasta el infinito y pueden ser etiquetados por las representaciones irreducibles del grupo aunque los monómeros sean distinguibles

$$\begin{aligned} |\Psi^{B_1}\rangle &\approx |\Psi_1^{A''}\Psi_2^{B_{2u}}\rangle - |\Psi_2^{A''}\Psi_1^{B_{2u}}\rangle \\ |\Psi^{A_1}\rangle &\approx |\Psi_1^{A''}\Psi_2^{B_{2u}}\rangle + |\Psi_2^{A''}\Psi_1^{B_{2u}}\rangle \end{aligned}$$

donde el estado B_g corresponde al primer estado excitado del dímero de benceno.

4.3.2 Espectroscopia del excímero de benceno

Los procesos espectroscópicos relevantes del excímero pueden explicarse a partir de las curvas de energía potencial del estado basal y del primer (B_{1g}) y segundo estado excitado (E_{1u}) del DB. En la Figura 4.7 se muestra el significado de los parámetros espectroscópicos del EB; Los parámetros se calcularon a partir de las CEP asociadas al arreglo eclipsado, excepto las energías de activación de formación y disociación, las cuales se calcularon mediante las CEP asociadas a los arreglos D1 y D2; de hecho las energías de activación calculadas a partir de estos dos arreglos dan los mismos resultados. En la Tabla 4.3 se muestran los valores de los parámetros obtenidos en el presente trabajo y se comparan con los de otros estudios teóricos y datos experimentales consultados en la literatura. En general, los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los resultados experimentales, salvo para la energía de interacción; la asignación

experimental de E_{int} del EB debe incluir el análisis de la dependencia de las constantes de velocidad con respecto a la temperatura en el esquema cinético de formación de excímero (Figura 1.4). El uso de aproximaciones en dicho esquema cinético, o la no consideración de la dependencia de la temperatura en las constantes de velocidad puede conducir a subestimaciones de la energía de interacción [32].

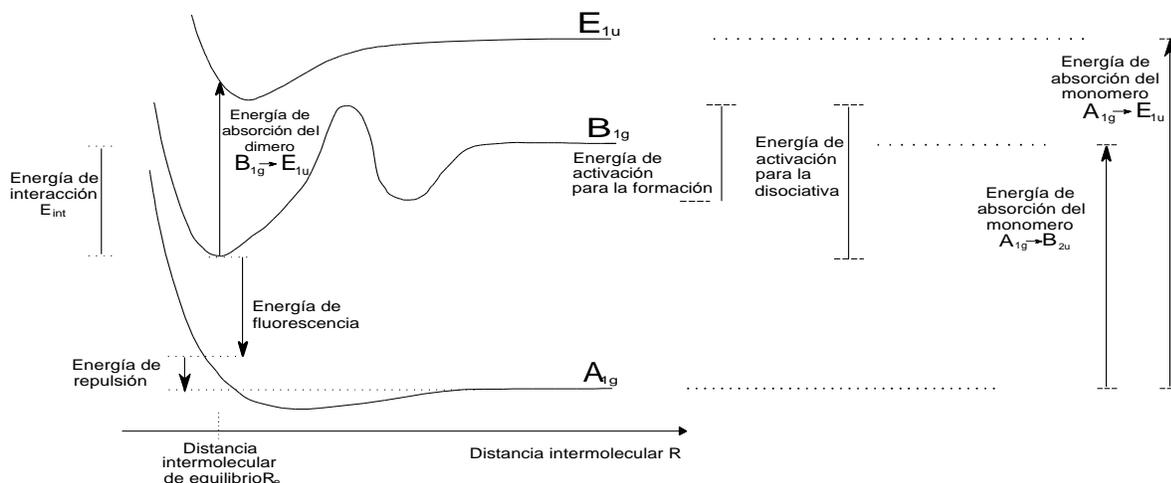


Figura 4.7.- Diagrama esquemático de las curvas de energía potencial en el cual se muestra el significado de los parámetros espectroscópicos calculados; las barreras energéticas han sido exageradas por claridad.

Parámetros espectroscópicos	Calculado en este trabajo	TDDFT [28]	CASPT2 [30]	Experimental
Energía de absorción del monómero ($A_{1g} \rightarrow B_{2u}$)	4.94	5.40	4.98	4.90, 4.79 [84, 100]
Energía de absorción del monómero ($A_{1g} \rightarrow E_{1u}$)	7.02	---	6.92	6.96, 7.00 [84, 92]
R_e (Å)	3.00	3.15	3.00	3.0-3.6 [99]
Energía de interacción	0.53	0.46	0.43	0.44, >0.36 [32, 98]
Energía de Fluorescencia	3.92	4.29	4.16	3.91, 3.92 [98, 101]
Energía de repulsión	0.49	0.63	0.39	0.42, 0.46 [98, 101]
Energía de absorción del dímico ($B_{1g} \rightarrow E_{1u}$)	2.87	---	2.70	2.39, 2.48 [102, 103]
Energía de activación para la disociación	0.42	0.50	---	0.37, 0.36 [98, 104]
Energía de activación para la formación	0.08	0.12	---	0.10, 0.11 [98, 104]

Tabla 4.3.- Valores de los parámetros espectroscópicos calculados para el primer y segundo estado excitado del EB. Las energías están dadas en eV. Las referencias de los métodos TDDFT y CASPT2 son las mismas que las de la Tabla 4.2; los valores calculados no incluyen la corrección de punto cero a la energía.

Un punto importante a considerar en el cálculo de las curvas de energía potencial presentadas en la figura 4.4 es que la aproximación CASPT2 no es consistente en tamaño [105]. Para analizar este efecto se obtuvieron las diferencias de energía entre el DB en el estado A_{1g} a $R=30 \text{ \AA}$ en la conformación eclipsada y la correspondiente a dos moléculas de benceno en estado basal

$$E[(C_6H_6)_2^{A_{1g}}] - 2E[(C_6H_6)^{A_{1g}}] = 0.008 \text{ eV}$$

También a la misma distancia, se calculó la diferencia de energía entre el dímico en el estado B_{1g} y dos moléculas bencenos en los estados A_{1g} y B_{2u}

$$E[(C_6H_6)_2^{B_{1g}}] - E[(C_6H_6)^{A_{1g}}] - E[(C_6H_6)^{B_{2u}}] = 0.023 \text{ eV}$$

Las cantidades anteriores son pequeñas respecto a los valores calculados de los parámetros espectroscópicos del excímero, y por lo tanto, en el presente estudio el hecho de que el método CASPT2 no sea consistente en tamaño no afecta considerablemente los resultados obtenidos.

4.4 Partición de la energía de interacción

En la Figura 4.8 se muestra la energía electrostática exacta, calculada mediante la ecuación (3.29), para los arreglos S, D y T del dímero y el excímero de benceno; de esa figura puede observarse que las líneas asociadas al estado basal se traslapan con las del estado excitado, por lo cual la energía de interacción electrostática (E_{ele}) es la misma para ambos estados. En el límite de disociación todas las curvas de energía electrostática para los distintos arreglos son asintóticas a cero y son casi indistinguibles entre sí a distancias mayores de 5 Å. Un hecho notable de la Figura 4.8 es que E_{ele} es atractiva a distancias cortas y, en el equilibrio para cada estado electrónico, E_{ele} es mayor en el excímero que en el dímero, lo cual es debido únicamente a que la separación entre los monómeros es más corta en el excímero. En las figuras 4.9 y 4.10 se muestra la energía electrostática calculada usando la expansión multipolar, a partir de los momentos distribuidos de Stone y QTAIM para el primer estado excitado en la conformación eclipsada. Las curvas asociadas a las otras conformaciones muestran características similares, y por ello no se incluyeron. De la Figura 4.10 se observa que no existe ninguna diferencia significativa entre la E_{ele} calculada utilizando momentos distribuidos de Stone o aquellos definidos por QTAIM.

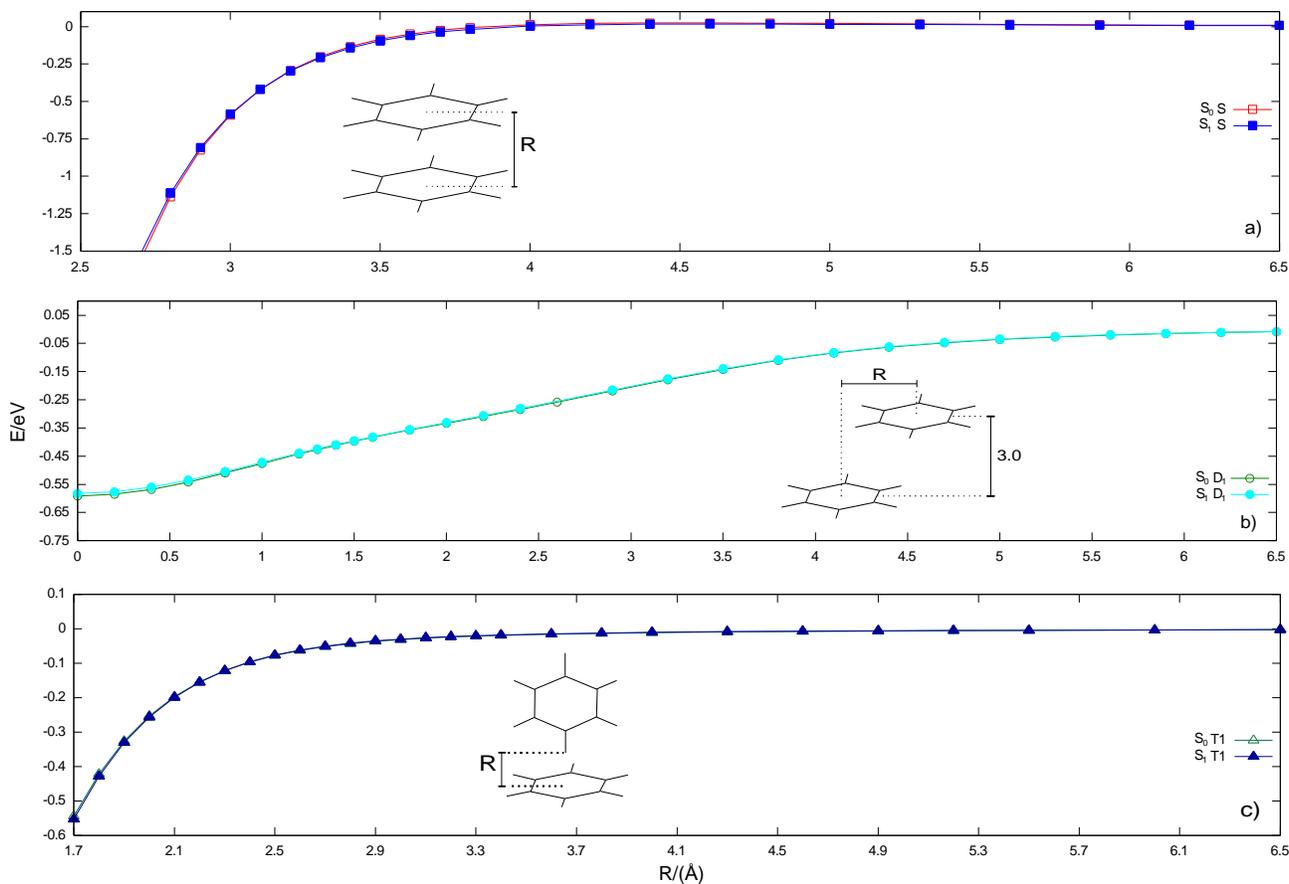


Figura 4.8.- Energía electrostática exacta para el estado basal y primer estado excitado del dímero de benceno en las conformaciones: a) eclipsada (S), b) desplazada (D1) y c) T1.

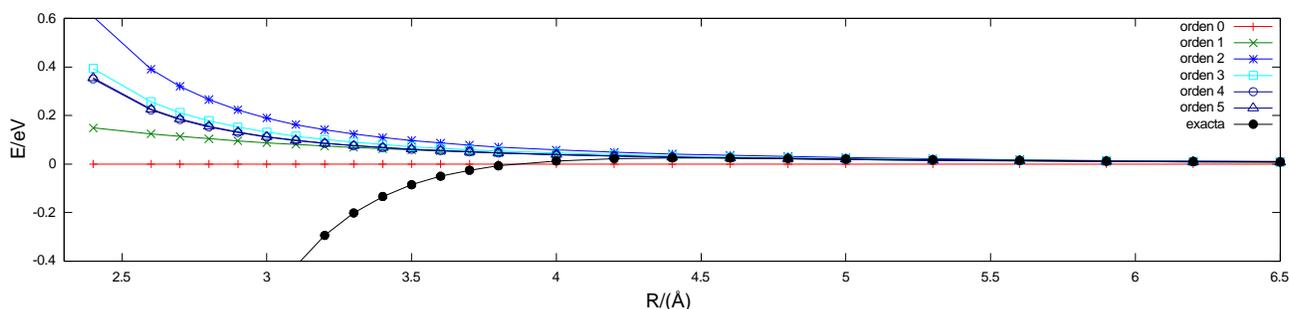


Figura 4.9.- Cálculo de la energía electrostática utilizando la expansión multipolar y empleando multipolos distribuidos de Stone para el arreglo eclipsado del dímero en el primer estado excitado. El orden se refiere a los momentos multipolares retenidos en la expresión (3.32) para cada uno de los monómeros (0 cargas, 1 dipolos, 2 cuadrupolos, etc.).

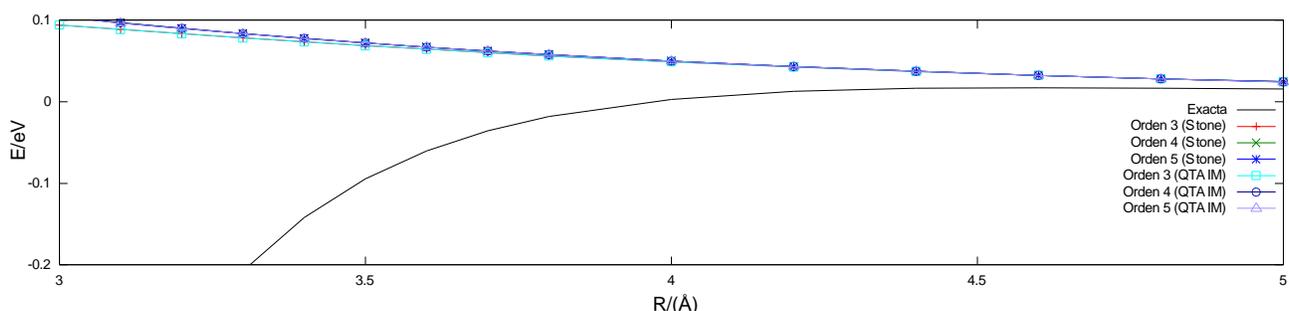


Figura 4.10.- Comparación de la E_{ele} calculada usando la expansión multipolar y empleando los momentos distribuidos de Stone y los definidos por QTAIM para el arreglo eclipsado del dímero en el primer estado excitado. Se observa que no existen diferencias notables entre los dos métodos.

Representar el potencial generado por una densidad electrónica molecular mediante una expansión multipolar es una aproximación clásica que es válida solo cuando las densidades electrónicas de las moléculas interactuantes no se traslapan, es decir a separaciones grandes. A medida que la separación disminuye y las densidades electrónicas comienzan a traslaparse, los núcleos de una molécula están menos protegidos por su densidad electrónica y experimentan una atracción fuerte por la densidad electrónica de la otra molécula. Considerando lo anterior, la energía de interacción electrostática calculada es menor que la obtenida empleando la expansión multipolar, efecto que se conoce como penetración de carga. Por ello, pese a que las diferencias entre las E_{ele} calculadas utilizando multipolos de Stone y los definidos por QTAIM ocurren sólo a distancias cortas, a esas distancias ambas expansiones son incorrectas debido a efectos de penetración de carga; ese error está ausente en el cálculo de E_{ele} mediante la expresión (3.29). Puesto que se dispone de los valores exactos de E_{ele} para el DB y EB, y de E_{res} para el EB, podemos particionar la energía de interacción en estos complejos moleculares como

$$E_{int} \approx E_{ele} + E_{ind} + E_{dis} + E_{res} + E_{ex} + \dots = E_{ele} + E_{res} + E_R \quad (4.3)$$

donde E_{ind} , E_{dis} , E_{ex} se refieren a la energía de inducción, dispersión e intercambio; los términos restantes se asocian a las correspondientes partes de inducción-intercambio, dispersión-intercambio y términos de mayor orden que aparecen en la teoría de perturbaciones adaptada por simetría [106]; debido a que las polarizabilidades del benceno en los estados A_{1g} y B_{2u} son para fines prácticos las mismas, se supondrá que los términos E_{ind} , E_{dis} son iguales tanto para el dímero en estado basal como para el excímero. En la Tabla 4.4 se muestran los valores de E_{int} y E_{ele} para los mínimos encontrados en las curvas de energía potencial de la Figura 4.6 De la información de dicha tabla y de acuerdo al esquema planteado en (4.3), puede observarse que la energía electrostática estabiliza a las distintas conformaciones del dímero en estado basal, ya que en los

arreglos D1, D2, y T, E_{ele} da en cuenta del 33, 28 y 66 % de E_{int} . En relación al excímero de benceno, los arreglos D2 y T tienen valores de E_{int} y E_{ele} muy semejantes a la de los correspondientes dímeros en estado basal, mientras que D1 tiene una E_{int} menor respecto a dicho estado. En las conformaciones D1, D2 y T, la energía electrostática da en cuenta de del 85, 66 y 40 % de la energía de interacción total. Aunque la contribución porcentual de E_{ele} a E_{int} en los arreglos D1, D2 y T del dímero y el excímero de benceno es considerable, los

		S	D1	D2	T1
Estado basal	E_{int}	---	-0.12	-0.14	-0.09
	E_{ele}	---	-0.04	-0.04	-0.06
Estado B _{1g}	E_{int}	-0.53	-0.07	-0.15	-0.09
	E_{ele}	-0.58	-0.06	-0.06	-0.06
	E_{res}	-0.02	-0.03	0.01	0.00

Tabla 4.4.- Energías de interacción y electrostática exacta para los mínimos analizados en las tablas 4.1 y 4.2; las energías están dadas en eV y referidas a los monómeros que conforman al dímero a separación infinita.

valores de E_{int} son pequeños en magnitud, y por lo tanto no hay una estabilización significativa asociada a este término. Un cambio drástico se observa para la conformación eclipsada del excímero de benceno, en donde la energía de interacción es de -0.53 eV y la contribución electrostática de -0.58 eV. En este caso E_{ele} es grande en magnitud y por sí sola da en cuenta del total de la energía de interacción. El valor de E_{ele} en el arreglo eclipsado del EB es al menos 9.5 veces mayor que el valor de E_{ele} en los arreglos D1, D2 y T, del DB. Por su parte, la interacción de resonancia para el arreglo eclipsado del EB es de solo -0.02 eV, y por ello la mayor estabilidad del excímero respecto al dímero no es debida a E_{res} . De la Figura 4.8, se observa que los valores de E_{ele} para el DB y el EB son iguales para todos los arreglos calculados. Dicho resultado se predijo de la sección 4.2, debido a que las geometrías de equilibrio y los momentos eléctricos del benceno no cambian significativamente entre los estados A_{1g} y B_{2u}; también las polarizabilidades entre ambos estados no cambian significativamente, y por ello se espera que las interacciones de inducción y dispersión sean las mismas para el DB y EB. Para fines de comparación, en la Tabla 4.5 se muestran los valores de la energía electrostática, inducción, dispersión e intercambio para varios arreglos del dímero de benceno en estado basal en el mínimo de la curva de energía potencial asociada, tomados de los datos de Sinnokrot et al., cuyos valores de E_{int} concuerdan satisfactoriamente con los valores calculados [107].

Arreglo del dímero	Electrostática	Intercambio	Inducción	Dispersión	Energía de interacción
S	-0.042	0.262	-0.014	-0.283	-0.077
T1	-0.097	0.211	-0.029	-0.189	-0.104
D1	-0.121	0.375	-0.039	-0.342	-0.127

Tabla 4.5.- Valores de la energía electrostática, inducción, dispersión e intercambio en el mínimo de la CEP de los arreglos S, T1 y D1 del dímero de benceno. SAPT2(DFT)/aug-cc-pVDZ. Tomado de la referencia [107]

De la tabla anterior se observa que en el estado basal la principal fuente de estabilización está dada por la energía de dispersión, mientras que la contribución de intercambio desestabiliza al sistema. Debido a que para una geometría dada las contribuciones de E_{ele} , E_{ind} , E_{dis} son iguales tanto en el DB como en el EB, la mayor estabilidad del excímero es debida a un decremento en la energía de intercambio y no a un incremento de las contribuciones de largo alcance.

4.5 Análisis de la densidad electrónica

En las figuras 4.11 y 4.12 se muestran las gráficas moleculares y algunos descriptores de QTAIM para algunos puntos de las curvas de energía potencial del arreglo eclipsado del dímero y el excímero de benceno; puede observarse de ambas figuras que conforme los bencenos se aproximan entre sí no existe un cambio significativo en los descriptores de la densidad de los monómeros; dicho comportamiento concuerda con la gran estabilidad asociada al carácter aromático del benceno, y por lo tanto indica que sólo los electrones deslocalizados entre los anillos estarán involucrados en el proceso de formación del dímero y el excímero. Por lo tanto, desde el punto de vista de QTAIM, no existe evidencia que indique que la formación del excímero de benceno pueda deberse a una transferencia de carga entre los monómeros que lo conforman. Una de las diferencias más notorias entre ambas figuras, es que la distribución de la densidad entre los anillos de los bencenos es diferente en los dos estados electrónicos. Para el dímero puede observarse que conforme los monómeros se acercan entre sí las trayectorias de enlace se curvan hacia dentro del complejo; en este caso el eje principal asociado a la curvatura λ_1 en el PCE intermolecular apunta hacia el PCA, y por lo tanto la carga se concentra localmente en esa dirección. A $R=3.0 \text{ \AA}$, el valor del laplaciano en el PCE entre carbonos de diferentes bencenos indica que las interacciones intermoleculares entre los monómeros del dímero y el excímero son del tipo van der Waals, y su signo positivo indica que la carga está preferentemente concentrada hacia los átomos de carbono respecto a la superficie interatómica entre los monómeros. Por lo tanto, a $R=3.0 \text{ \AA}$, las únicas diferencias significativas entre los descriptores de la densidad en el dímero y el excímero son: las curvaturas en el PCE intermolecular, la dirección principal de curvatura asociada a λ_1 y el número de electrones deslocalizados entre átomos de distintos monómeros (DEI). Es sabido que la deslocalización electrónica en una molécula estabiliza la misma, debido a una disminución de la energía asociada al intercambio electrónico [108, 109]. En la Figura 4.13 se muestran las estructuras correspondientes a los mínimos globales del dímero y el excímero, así como también el arreglo eclipsado del dímero en el estado basal a una distancia intermonómero de $R=3.0 \text{ \AA}$. A partir de esa figura se puede bosquejar lo que ocurre posteriormente a la emisión de fluorescencia por parte del EB. Después de la emisión de luz por parte del EB el sistema vuelve al estado basal, lo cual implica pasar de la fig. 4.13a a la 4.13b. Durante este proceso hay una disminución de la deslocalización electrónica intermolecular en el complejo, lo cual está asociado con un incremento en la energía de intercambio que hace que el arreglo S del DB sea inestable. Posteriormente ocurre un rearrreglo de los monómeros en la estructura S del dímero mediante un desplazamiento lateral hacia la estructura D1 o D2, lo cual implica pasar de la fig. 4.13b a la 4.13c. En este último paso hay una disminución en la DEI y un incremento en la energía de intercambio, pero simultáneamente también hay una mayor contribución por parte de las energía electrostáticas y de dispersión, con el efecto global de la estabilización del sistema. Por lo tanto desde el punto de vista de QTAIM, se tiene que la mayor estabilidad del EB respecto al DB es debida a una mayor deslocalización electrónica intermolecular en el estado excitado

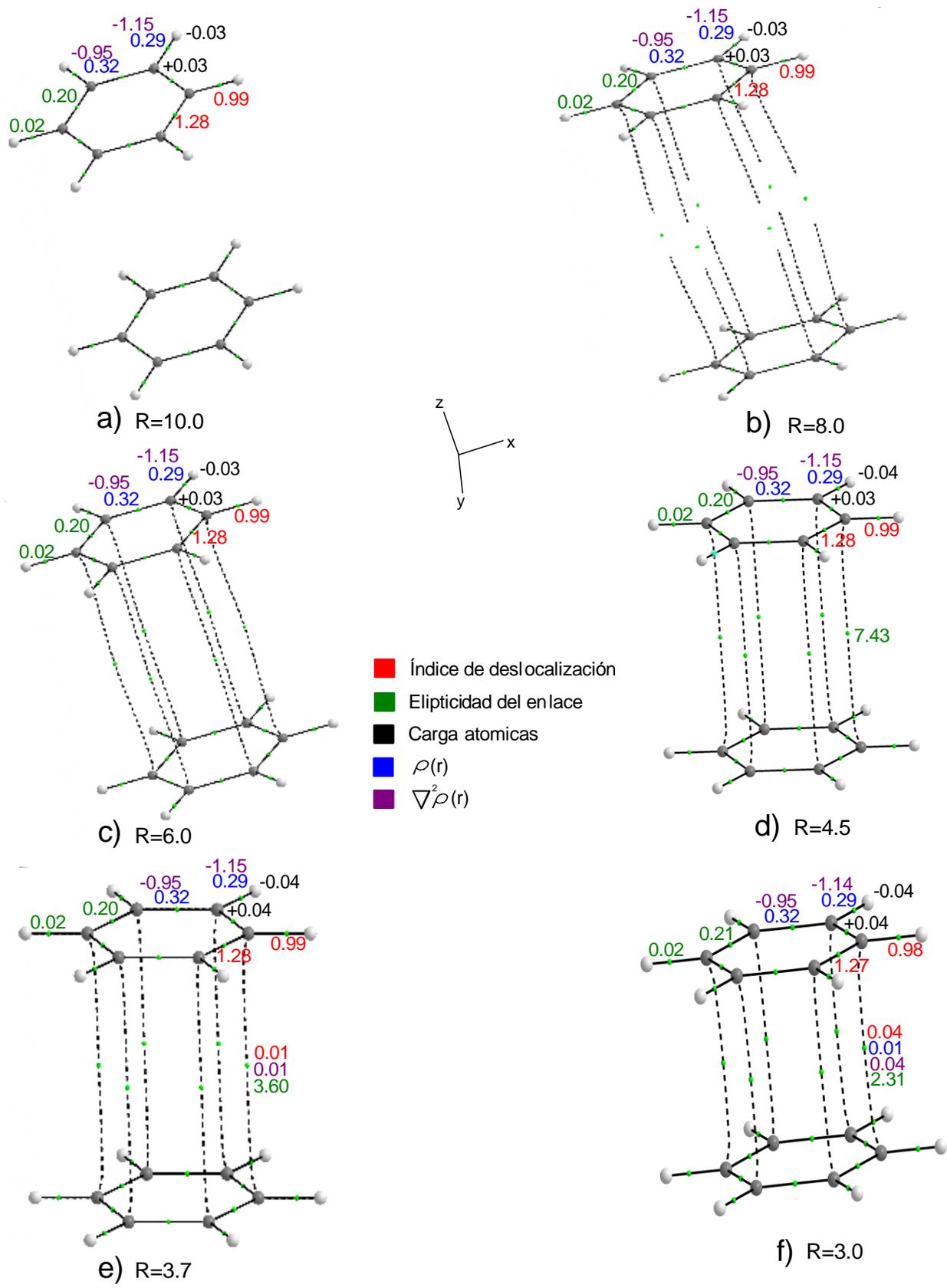


Figura 4.11.- Gráficas moleculares del dímero de benceno en estado basal para el arreglo eclipsado. Los índices de deslocalización que aparecen en los puntos críticos de enlace están asociados a los átomos enlazados por la trayectoria de enlace. Los valores están dados en unidades atómicas

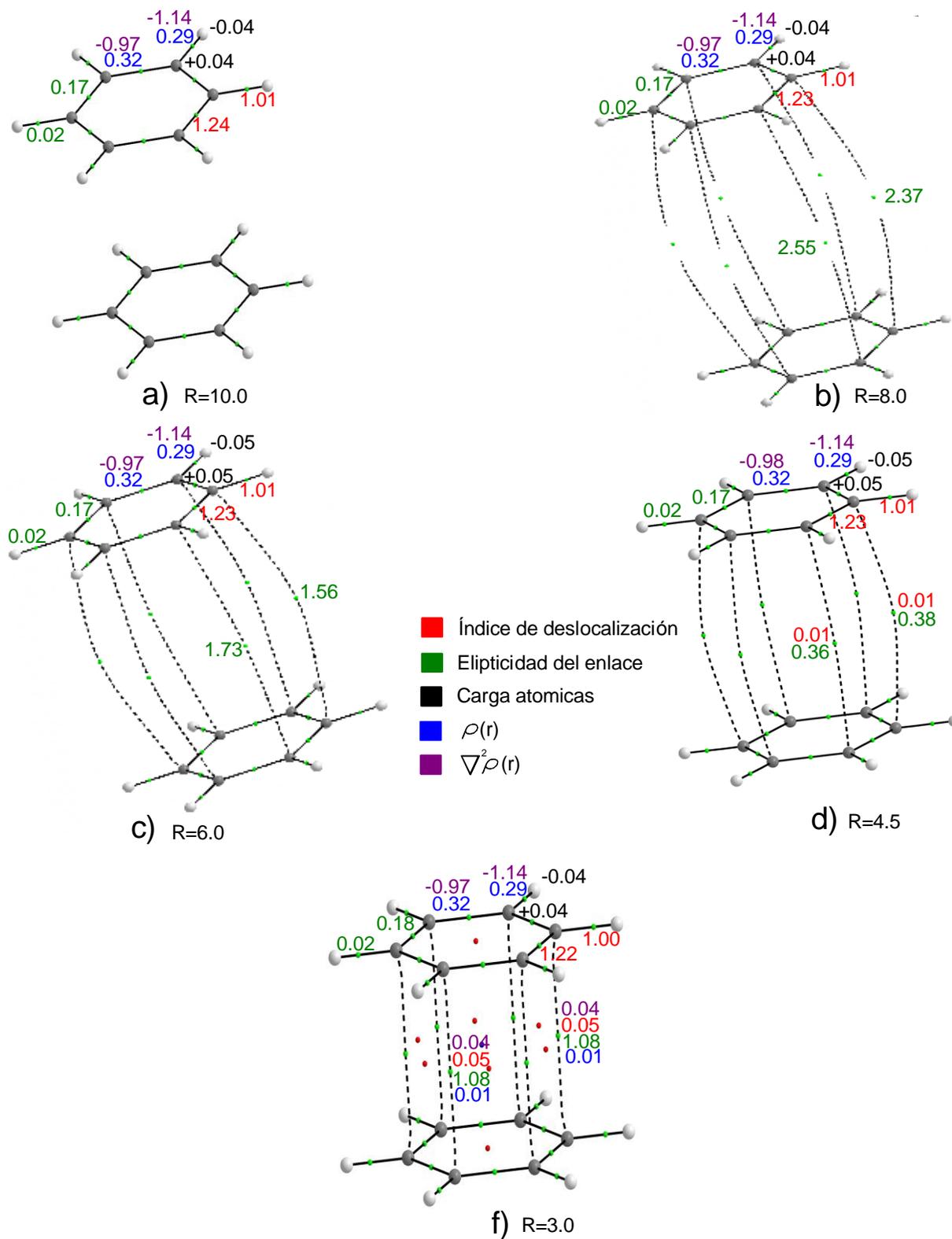


Figura 4.12.- Graficas moleculares del excímero de benceno para el arreglo eclipsado. Los índices de deslocalización que aparecen en los puntos críticos de enlace están asociados a los átomos enlazados por la trayectoria de enlace; Los valores están dados en unidades atómicas

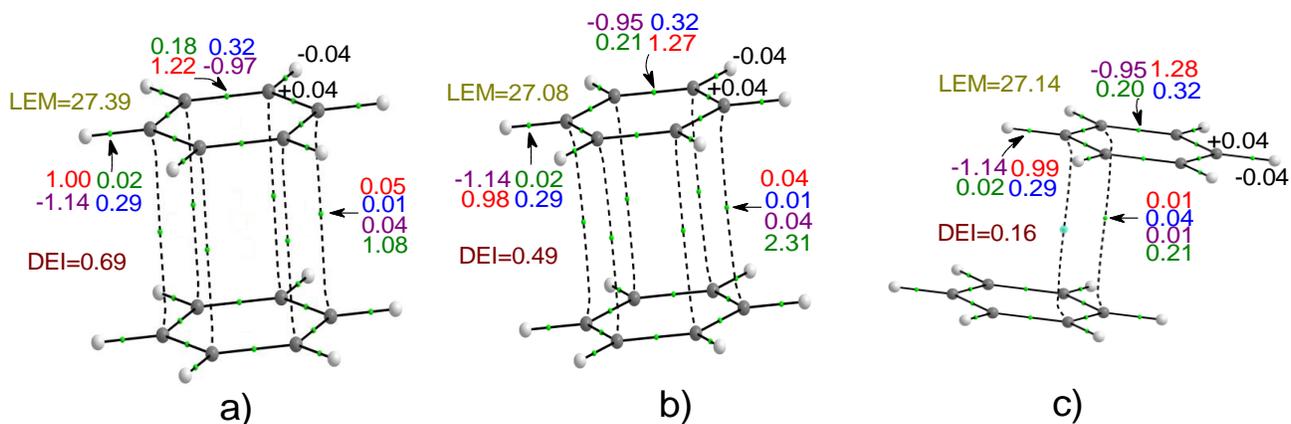


Figura 4.13.- Gráficas moleculares de: a) Estado B_{2u} del excímero a $R=3.0 \text{ \AA}$, b) dímero de benceno en el arreglo eclipsado a $R=3.0 \text{ \AA}$, d) mínimo energético asociado al arreglo D1 del dímero de benceno. DEI, se refiere a la deslocalización electrónica intermolecular, mientras que LEM, se refiere al número de electrones localizados en cada monómero. La notación de los colores se muestra en la Figura 4.11

Capítulo 5

Fotodisociación del ciclobutano

La fotodisociación del ciclobutano es el prototipo de las reacciones de cicloadición (2+2), y por lo tanto es la fuente más simple de información acerca de cómo proceden estos procesos. Existen en la literatura muchos estudios teóricos y experimentales para este sistema en el estado basal, donde dada la naturaleza del sistema, la mayoría de estos se han realizado empleando métodos multiconfiguracionales, y en los cuales se reportan las coordenadas intrínsecas de reacción en el estado basal [33-46, 49, 50]. A pesar del uso extendido de este sistema como modelo en la explicación de las reglas de Woodward-Hoffman en la mayoría de los libros de química orgánica, existen pocos estudios sobre la reacción de fotodisociación en el primer estado excitado, donde la mayoría corresponden a dinámicas semiclásicas sobre el proceso de fotodisociación del ciclobutano [38, 51-55].

Entre los resultados obtenidos en el presente trabajo se encuentran las coordenadas intrínsecas de reacción (CIR) en el estado basal singulete, primer estado excitado singulete (solo parcialmente) y en el estado basal triplete. En dichas CIR se encontró que la reacción procede vía un intermediario radicalario. En estado basal, la reacción tiene una energía de activación muy alta, mientras que esta barrera disminuye para el primer estado excitado singulete y el estado basal triplete. Para obtener un estimado de la posibilidad de cruce intersistema, se calculó parte de la superficie de energía potencial para el birradical tetrametileno en los tres estados electrónicos considerados, con la finalidad de saber si la reacción puede proceder en el estado triplete. Después, se hizo el análisis de QTAIM en puntos relevantes de la reacción y se hizo el análisis del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ para los monómeros de etileno en estado basal y primer estado excitado. Finalmente, se analiza un modelo en el que se propone utilizar las concentraciones locales de carga no enlazadas de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ como descriptores del carácter radicalario de los intermediarios de reacción, en la cual se asocia la aparición de uno o dos PC (3,+3) de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ con el carácter radical o birradical del sistema.

5.1 Metodología y detalles computacionales

Para el cálculo de las CIR se utilizó el método CASSCF empleando la base 6-311G. Para la construcción de la función de onda CASSCF, se eligió un espacio activo de 8 electrones en 8 orbitales activos. Se consideró que los OM importantes en el proceso son los constituidos principalmente por OA p_z y p_y centrados en los átomos de carbono. Estos corresponden a los OM de valencia del sistema, los cuales se forman a partir de combinaciones simétricas y antisimétricas de los OM π y π^* de los dos etilenos. En la Figura 5.1 se muestran los orbitales activos escogidos. En este caso, los OM de los reactivos se transforman en los OM de los productos durante el proceso de reacción.

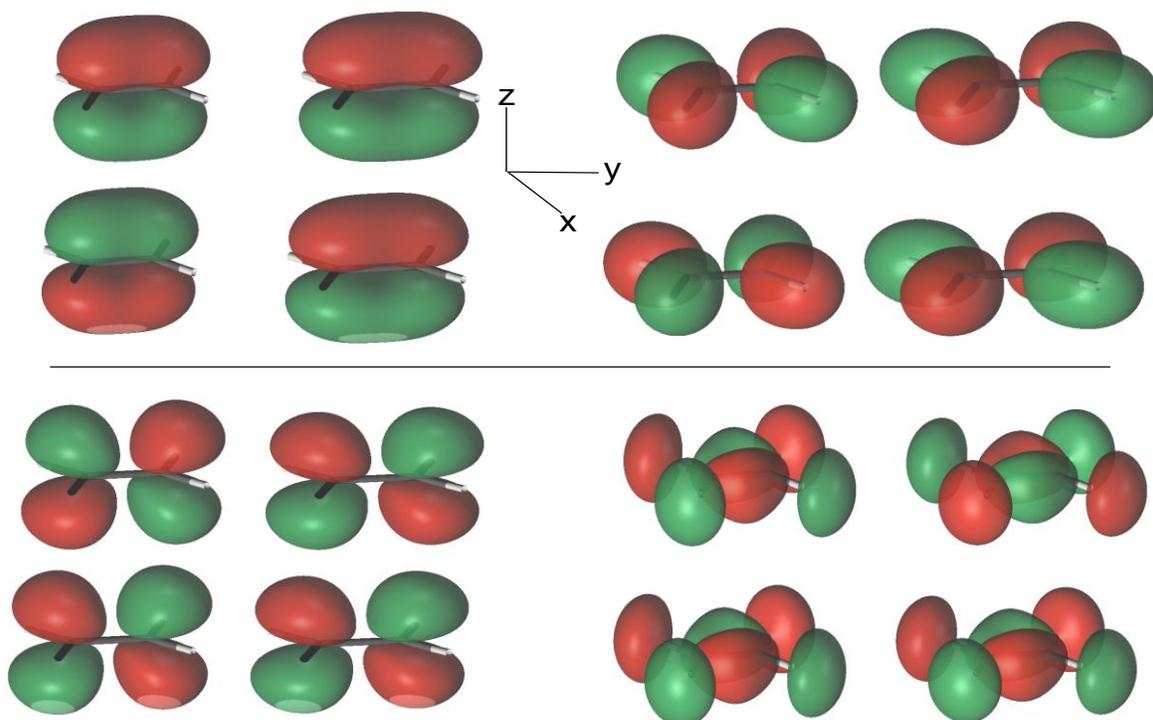


Figura 5.1.- Orbitales activos empleados durante los cálculos de las CIR. Los orbitales se obtuvieron mediante un cálculo HF a una distancia intermonómero de 4.2 Angstroms. Se utilizó un valor de isosuperficie igual a 0.05 para visualizarlos. La línea divide los OM de capa cerrada (parte superior) de los virtuales (parte inferior)

En la Figura 5.2 se muestran los grados de libertad utilizados en la obtención de parte de la superficie de energía potencial del tetrametileno. En dicho cálculo las distancias C-H se mantuvieron fijas a un valor de 1.08 Å, las distancias C_1-C_2 y C_3-C_4 a un valor de 1.49 Å y únicamente se optimizaron las coordenadas correspondientes a los ángulos que forman los enlaces C-H entre sí; la optimización se realizó en el estado basal y en esa geometría se calcularon puntos simples de energía para el primer estado excitado singulete y el estado basal triplete. Se escogieron estos rangos de valores para los grados de libertad, debido a que caen en el rango de los valores que tienen los intermediarios de reacción en los tres estados electrónicos. Todos estos cálculos se realizaron con el programa MOLPRO. Finalmente se utilizó el programa AIMALL para el estudio de la densidad electrónica, el cual se hizo únicamente en puntos relevantes de las CIR. En particular se obtuvieron las cargas atómicas, las elipticidades en el PCE, el valor del laplaciano en los PCE y en los PC de $\nabla^2\rho(r)$, los índices de localización y deslocalización, y se racionalizaron los procesos de reacción en el estado basal y el primer estado excitado singulete en términos de la isosuperficie cero del laplaciano.

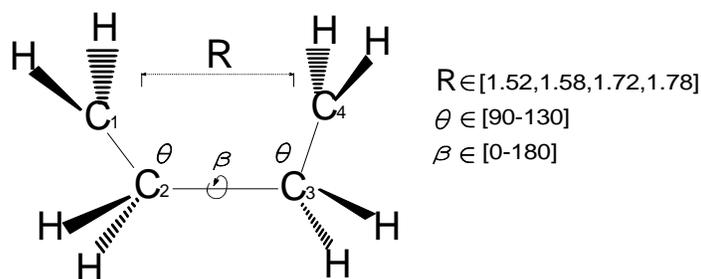


Figura 5.2.- Grados de libertad utilizados durante el cálculo de parte de la superficie de energía potencial del tetrametileno; R está dada en angstroms. Los enlaces carbono-hidrogeno se fijaron a un valor de 1.08 Å, y los enlaces C₁-C₂, C₃-C₄ a un valor de 1.49 Å; únicamente se optimizaron los ángulos correspondientes a los enlaces C-H

5.2 Coordenadas intrínsecas de reacción

5.2.1 Estado basal singulete

Los mecanismos de reacción se obtuvieron a partir del estudio de los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial de los distintos estados electrónicos del tetrametileno. Para el estado basal se encontraron 10 puntos estacionarios, correspondientes a 3 mínimos y 7 puntos de silla; los 3 mínimos corresponden a las conformaciones gauche y trans del tetrametileno, y el último a la conformación de bote del ciclobutano. En la Figura 5.3 se muestran las estructuras asociadas a estos puntos estacionarios, mientras que en la Tabla 5.1 se da el valor de la energía y se explica el significado de los mismos.

Los puntos estacionarios calculados concuerdan con los obtenidos en otros estudios teóricos consultados en la literatura [42, 44, 47, 48]. El punto estacionario TR es irrelevante en esta reacción, pero tiene consecuencias estereoquímicas en la reacción análoga del ciclobutano deuterado. Particularmente se encontraron que existen dos rutas de reacción principales: i) mediante un mecanismo concertado, ii) mediante la formación de un intermediario radicalario en un proceso de involucra dos estados de transición. La barrera asociada al mecanismo concertado referida a la energía de dos moléculas de etilenos en estado basal es de 114 Kcal/mol, la cual concuerda perfectamente con las predicciones hechas en la sección 1.3.1 en base a las reglas de Woodward-Hoffmann. El punto estacionario que conecta el ciclobutano y los etilenos en la reacción concertada es una silla de segundo orden, en donde una de las curvaturas es la asociada a la reacción concertada, mientras que la otra está asociada a la interconversión entre la estructura PSRC y la conformación gauche del tetrametileno. Muy cerca de este punto estacionario existe una intersección cónica entre la SEP del estado basal con la del primer estado excitado singulete, la cual se caracterizó de manera analítica utilizando algunas herramientas del programa MOLPRO. En el mecanismo radicalario existen dos vías de disociación del ciclobutano, las cuales involucran las conformaciones gauche y trans del tetrametileno. En la Figura 5.4 se muestra la energía relativa de estos puntos estacionarios y en base en ello se puede plantear un esquema de reacción para la cicloreversión del ciclobutano en estado basal singulete, el cual se muestra en la Figura 5.5. El tetrametileno es un intermediario muy inestable, ya que la barrera energética calculada asociada a su disociación es de solo 0.284 Kcal/mol y por ello para fines prácticos no puede aislarse experimentalmente; sin embargo, la aparición de productos de polimerización en reacciones donde se cree que está involucrado este intermediario da evidencia indirecta de su formación.

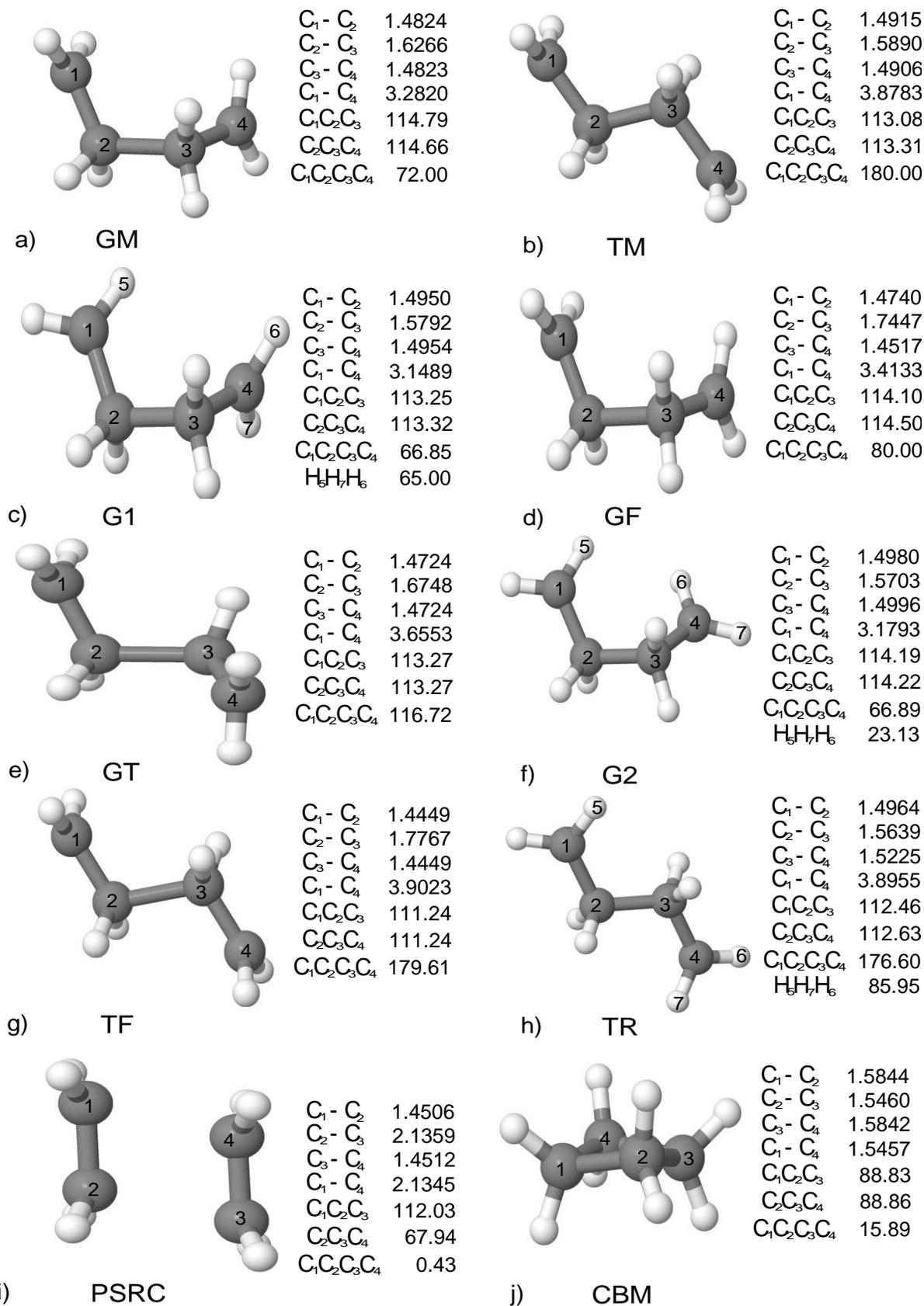


Figura 5.3.- Puntos estacionarios encontrados para la reacción de disociación del ciclobutano en estado basal; en la figura se muestran algunas coordenadas relevantes de estas estructuras. En promedio la distancia C-H en estas estructuras es de 1.08 Å

Punto estacionario	Descripción del punto estacionario	Energía (Kcal/mol)	Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)
GM	Conformación gauche del tetrametileno (mínimo)	56.860	-----
GF	Punto silla para fragmentación partiendo de GM	57.532	524.23
GT	Punto silla para interconversión GM-TM	57.901	108.98
G1	Punto silla para ciclación con un solo giro CH ₂	57.146	127.97
G2	Punto silla para ciclación con doble giro conrotatorio CH ₂	58.050	155.27
TM	Conformación trans del tetrametileno (mínimo)	55.104	-----
TF	Punto silla para fragmentación partiendo de TM	55.540	600.11
TR	Punto silla para rotación TM→TM con un giro CH ₂	54.827	85.08
PSRC	Punto de silla asociado al mecanismo concertado (punto estacionario) (en la intersección cónica)	120.895 114.166	2218.68, 98.94 3255.35
CBM	Conformación de bote para el ciclobutano (mínimo)	8.385	-----
ETILENOS	Dos moléculas de etileno en estado basal a separación infinita	0.000	-----

Tabla 5.1.- Significado de los puntos estacionarios presentes en la SEP del estado basal. Los valores energéticos están referidos al ciclobutano e incluyen la corrección de punto cero a la energía

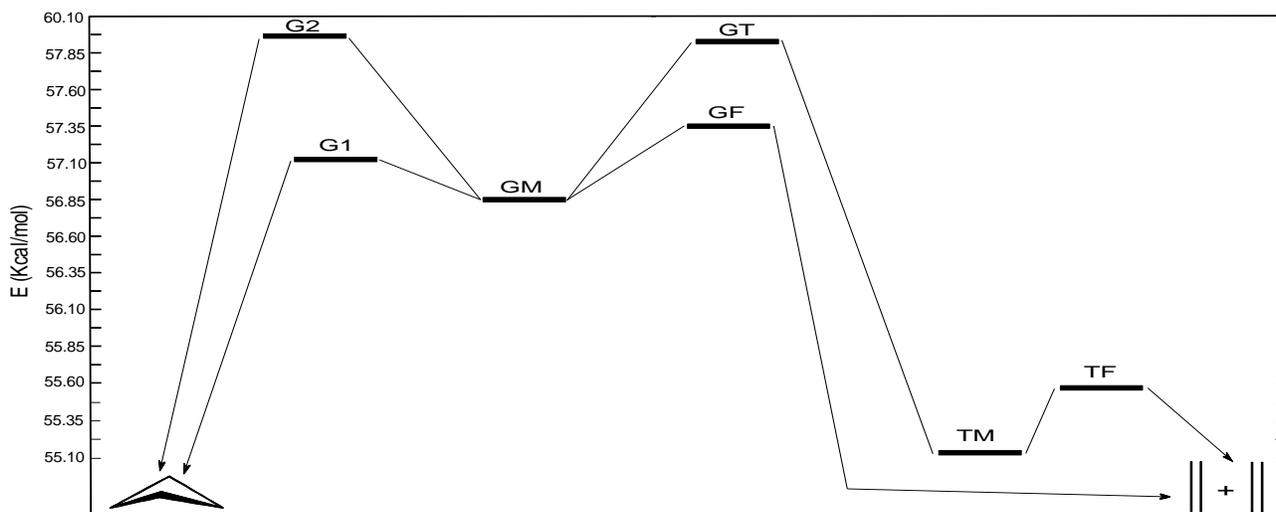


Figura 5.4.- Energía relativa de los puntos estacionarios relevantes en la disociación del ciclobutano en estado basal. La abscisa representa esquemáticamente la coordenada de reacción.

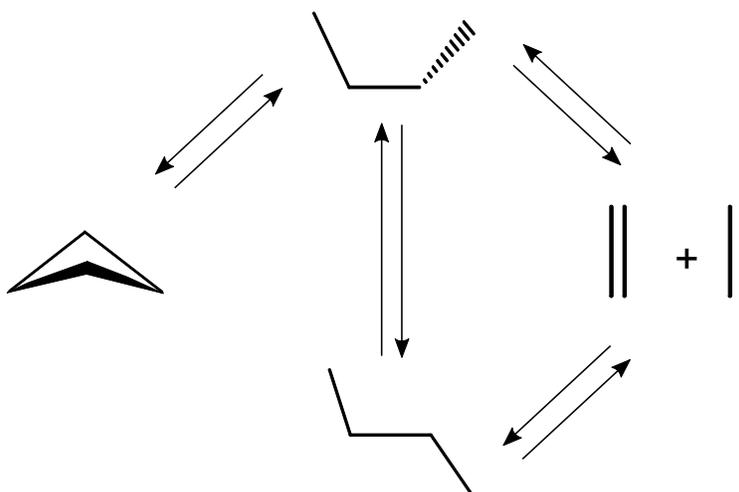


Figura 5.5.- Energía relativa de los puntos estacionarios relevantes en la disociación del ciclobutano en estado basal. La abscisa representa esquemáticamente la coordenada de reacción.

De la Figura 5.4 se observa que la trayectoria de mínima energía para la reacción en estado basal corresponde a la secuencia de puntos estacionarios ciclobutano-G1-GM-GF-etilenos. En las figuras 5.6 y 5.7 se muestran las CIR para la reacción concertada y vía el intermediario radicalario. La coordenada de reacción no concertada es casi plana en la región que involucra rotación del ángulo diedral de los carbonos en GM de entre aproximadamente 70° a 133° ; esta forma de la coordenada intrínseca de reacción es característica de sistemas que involucran radicales [42, 44]. La barrera energética total para la disociación no concertada del ciclobutano, referida a la de dos moléculas de etileno en estado basal, incluyendo la corrección de punto cero a la energía y calculada a partir de GF es de 57.53 Kcal/mol. Las energías de activación experimentales consultadas en la literatura se encuentran entre 54.73 y 65.48 Kcal/mol [34, 36, 39], por lo tanto la metodología y la base empleada son suficientes para describir adecuadamente el proceso reacción en estado basal.

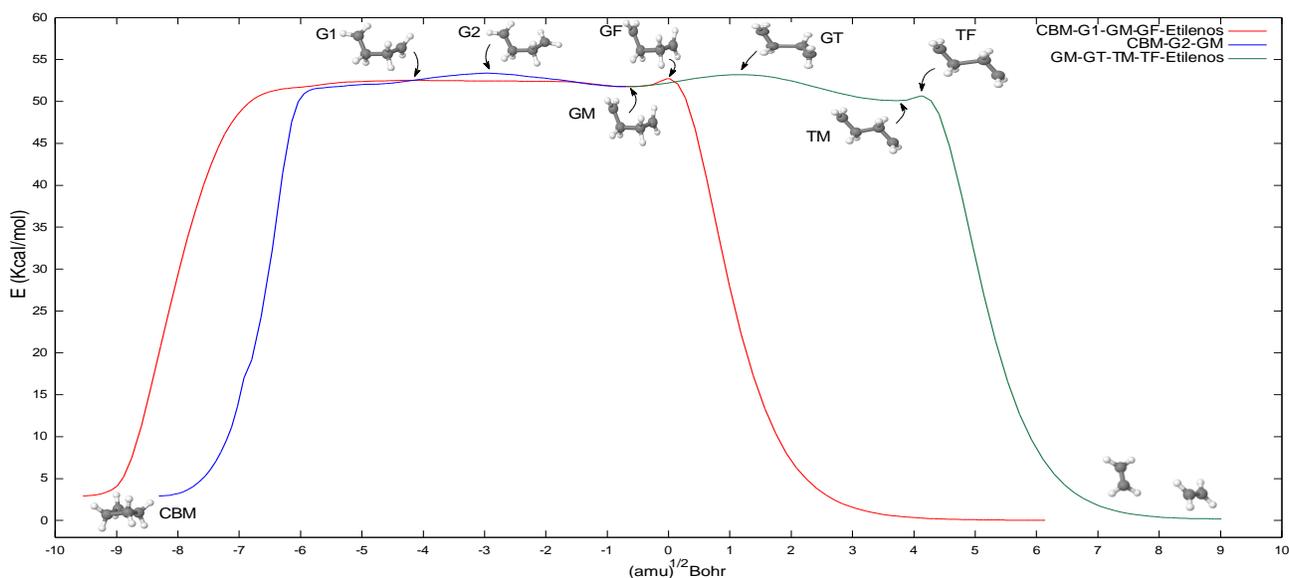


Figura 5.6.- Coordenadas intrínsecas de reacción para la disociación no concertada del ciclobutano en estado basal. Las energías de los puntos estacionarios están referidas a la de dos moléculas de etileno.

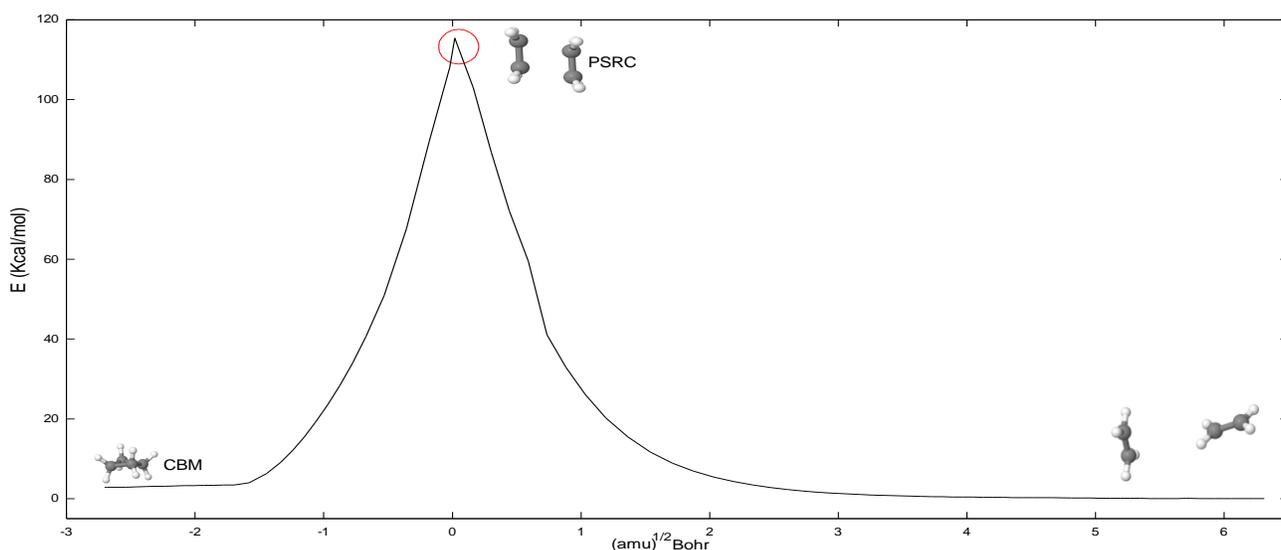


Figura 5.7.- Coordenada intrínseca de reacción para la disociación concertada del ciclobutano. Las energías de los puntos estacionarios están referidas a la de dos moléculas de etileno en estado basal. La forma puntiaguda del estado de transición se debe a la mala convergencia en la zona denotada con el círculo rojo debido a la presencia de intersecciones cónicas.

5.2.2 Primer estado excitado singulete

Para el primer estado excitado singulete se tiene un comportamiento totalmente distinto al observado en el estado basal. Primero, no existe un mínimo asociado al ciclobutano en este estado y la estructura estable más cercana corresponde a la del tetrametileno en la conformación cis, lo cual quiere decir que cuando una molécula de ciclobutano es excitada hay una ruptura del anillo. En la Tabla 5.2 se muestran las energías de los puntos estacionarios encontrados para la reacción en el primer estado excitado singulete y en la Figura 5.8 las estructuras de los mismos.

Punto estacionario	Descripción del punto estacionario	Energía (Kcal/mol)	Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)
CM	Mínimo asociado a la conformación cis del tetrametileno	83.420	-----
EM	Mínimo asociado a la formación del excímero de etileno	-----	-----
EF	Punto de silla asociado a la fragmentación de EM	8.740	218.59
CCM	Punto de silla asociado a la interconversión entre tetrametilenos cis	85.085	290.83
CECM	Punto de silla que conecta el excímero con la conformación cis del tetrametileno	82.810	456.38
CEM	Punto de silla asociado a la interconversión entre excímeros	11.176	863.78
ETILENOS	Punto asociado a una molécula de etileno en estado basal y otra en estado excitado a separación infinita	0.000	-----

Tabla 5.2.- Significado de los puntos estacionarios encontrados para el radical tetrametileno en el primer estado excitado. Los valores energéticos están referidos a EM, e incluyen la corrección de punto cero a la energía

Por el contrario al carácter plano de la superficie de energía potencial del estado basal del tetrametileno, la superficie en el primer estado excitado muestra cambios abruptos en la energía por pequeñas variaciones en las distancias entre los carbonos, los ángulos $C_1C_2C_3$ y $C_2C_3C_4$, y el ángulo diedral $C_1C_2C_3C_4$. En la Figura 5.9 se muestra parte de la SEP del tetrametileno para los estados basal y el primer estado excitado singulete, de la cual se observa que ambas SEP tienen valores semejantes de energía y por lo tanto es posible la presencia de intersecciones cónicas entre las mismas. Cerca del arreglo EM existe una intersección cónica, la cual se caracterizó de manera analítica utilizando las herramientas del programa MOLPRO; por lo tanto, cualquier intento de optimización de geometría de EM diverge y los valores asociados a EM en la CIR sólo son el mejor estimado obtenido de dicho cálculo. Es por ello que no se incluyen los valores energéticos de EM en la Tabla 5.2. En la Figura 5.10 se muestra la pseudo coordenada intrínseca de reacción para la disociación del ciclobutano en el primer estado excitado singulete, la cual fue contruida a partir de las CIR partiendo de EF y CECM; esa coordenada intrínseca de reacción es esquemática, pero proporciona información cualitativa importante. En la figura 5.11 se muestra la energía relativa de los puntos estacionarios encontrados incluyendo la corrección de punto cero a la energía. La inclusión de la energía de punto cero hace que el estado de transición CECM desaparezca, y por lo tanto, la reacción procede sin barrera directamente del ciclobutano excitado hacia el excímero de etileno; posteriormente a la formación de EM, la reacción puede terminar en el estado excitado con la disociación pasando por EF, o en el estado basal debido a una intersección cónica, dando lugar a la formación del ciclobutano o la separación del dímero. En la Figura 5.12 se muestra el esquema de reacción propuesto para la cicloversión del ciclobutano en el primer estado excitado singulete.

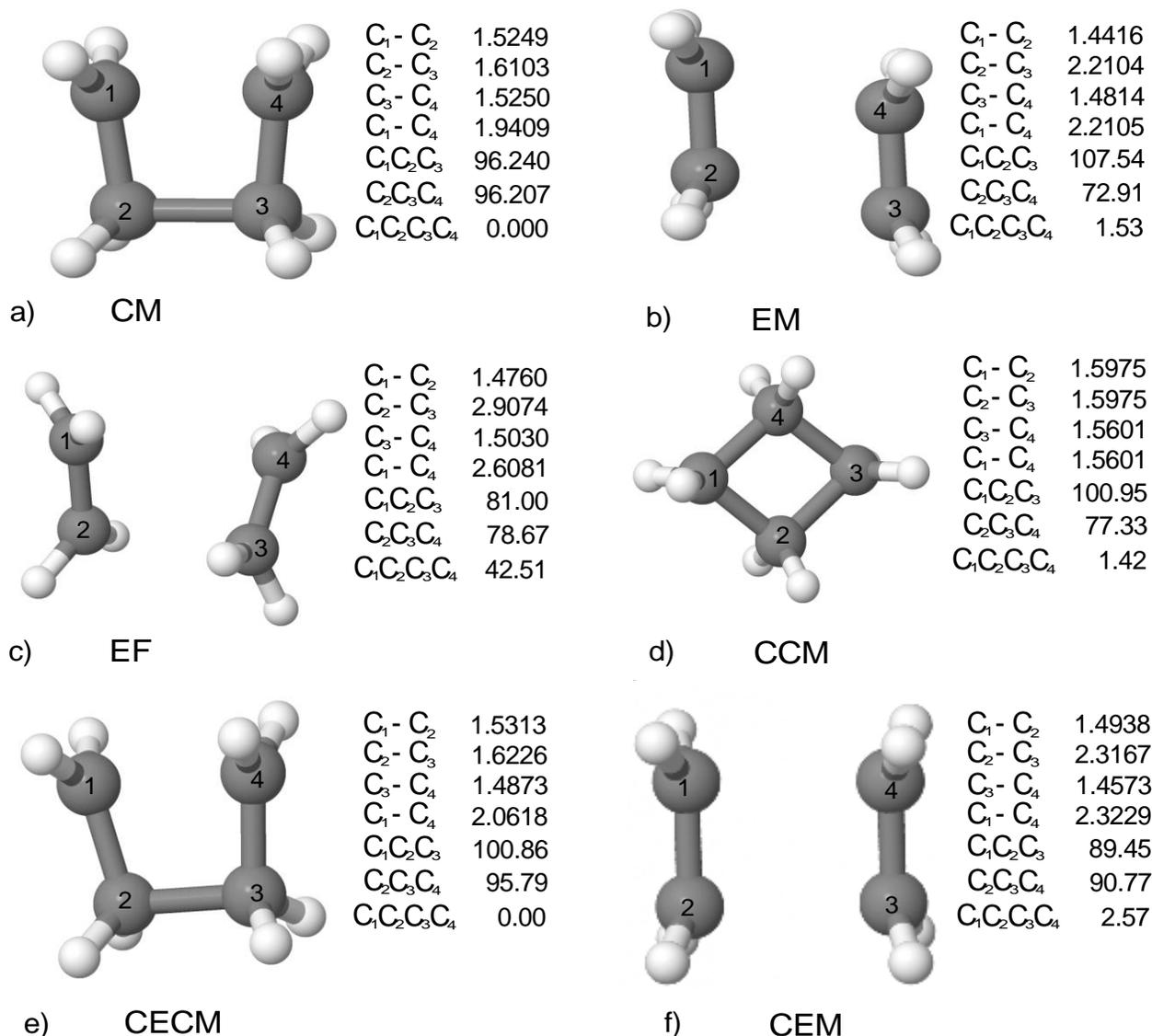


Figura 5.8.- Puntos estacionarios encontrados para la disociación del ciclobutano en el primer estado excitado singlete; en la figura se muestran algunas coordenadas relevantes de estas estructuras

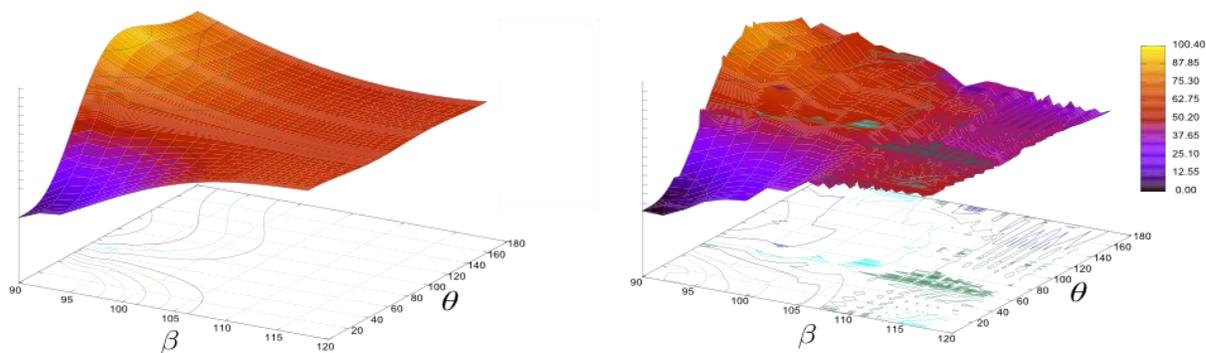


Figura 5.9.- Parte de las superficies de energía potencial del tetrametileno para el estado basal y primer estado excitado (ver Figura 5.2); la figura del lado izquierdo corresponde al estado basal. Las superficies de nivel se proyectan en la SEP para visualizar las diferencias. En ambas figuras se utiliza la misma escala. Las energías están dadas en Kcal/mol. La distancia C₁-C₃ es de 1.58 Å

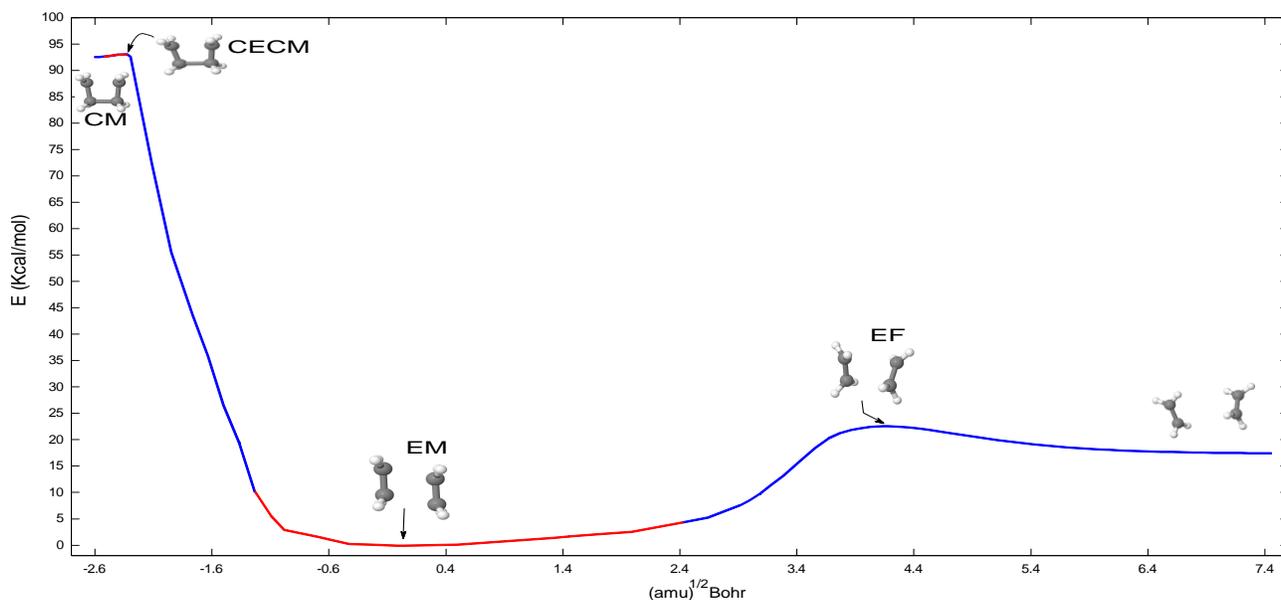


Figura 5.10.- Pseudo coordenada intrínseca de reacción para la disociación del ciclobutano en el primer estado excitado singlete. Las energías de los puntos estacionarios están referidas a la del excímero de etileno (EM). Las regiones marcadas en rojo presentan problemas de convergencia debido a que en esa región existen intersecciones cónicas con otros estados electrónicos. La energía de EM mostrada es solo el mejor estimado obtenido del cálculo de la CIR.

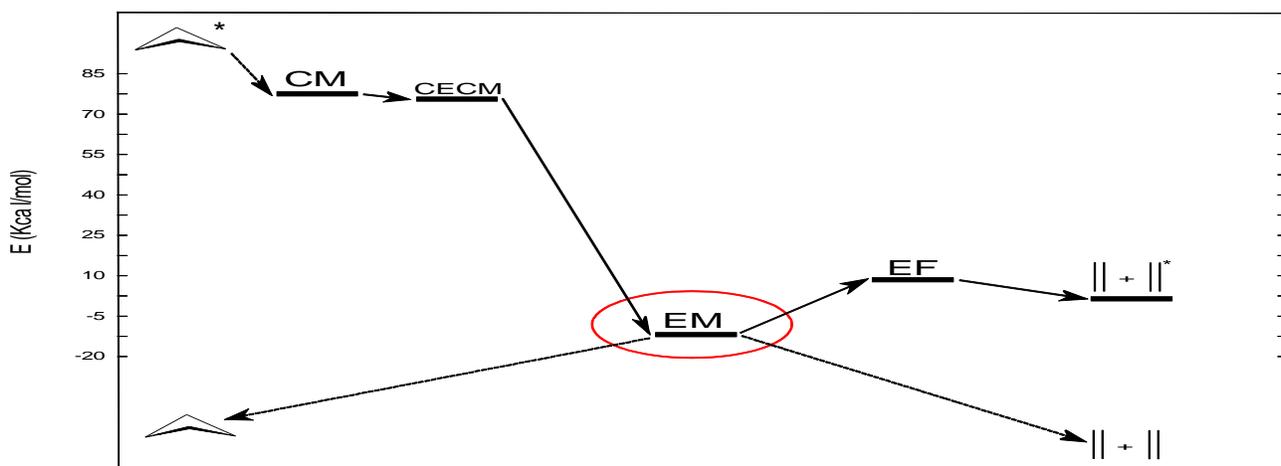


Figura 5.11.- Energía de los puntos estacionarios relevantes en la disociación del ciclobutano en el primer estado excitado singlete. Los asteriscos representan las especies excitadas. Los valores incluyen la corrección de punto cero a la energía.

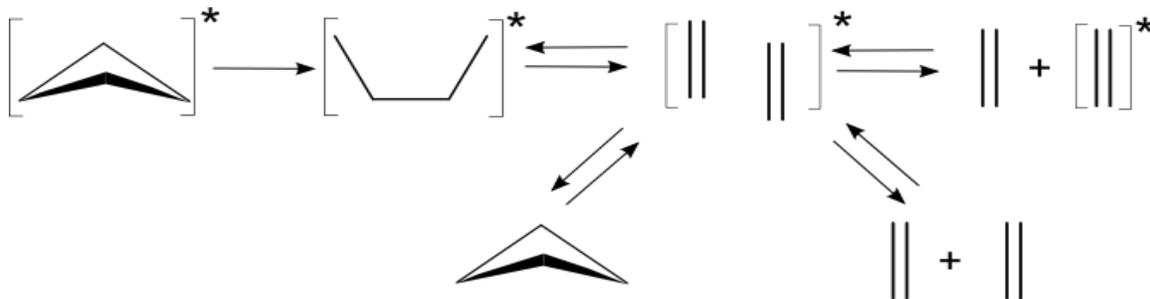


Figura 5.12.- Energía relativa de los puntos estacionarios relevantes en la fotodisociación del ciclobutano en el primer estado excitado singlete. La abscisa representa esquemáticamente la coordenada de reacción, mientras que los asteriscos denotan a las especies excitadas.

5.2.3 Estado basal triplete

Para el estado triplete se tiene una situación parecida a la del estado basal, cuya única diferencia estriba en que no existe un mínimo asociado al ciclobutano en este estado. En la Tabla 5.3 se muestran los puntos estacionarios relevantes para la reacción en el estado triplete, mientras que en la Figura 5.13 se muestran las estructuras asociadas a dichos puntos. En la Figura 5.14 se muestra la energía relativa de estos puntos estacionarios con respecto a la conformación gauche del tetrametileno triplete; de esta última figura se observa que la coordenada intrínseca de reacción en el estado triplete involucra una conversión a la conformación trans del tetrametileno con la posterior disociación, contrario al estado basal, en donde la trayectoria de mínima energía es aquella que procede a partir de la conformación gauche. En la Figura 5.15 se

Punto estacionario	Descripción del punto estacionario	Energía (Hartrees)	Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)
GTM	Mínimo asociado a la conformación gauche del tetrametileno en el estado triplete	0.000	-----
GTF	Punto de silla asociado a la fragmentación de GTM	22.061	670.52
GTT	Punto de silla asociado a la interconversión entre GTM y TTM	-0.306	133.11
TTM	Mínimo asociado a la conformación trans del tetrametileno en el estado triplete	-5.217	-----
TTF	Punto de silla asociado a la fragmentación de TTM	20.857	663.46
Etilenos	Punto asociado a una molécula de etileno en estado basal y otra en estado triplete basal a separación infinita	5.015	-----

Tabla 5.3.- Significado de los puntos estacionarios encontrados para el radical tetrametileno en el estado triplete; los valores incluyen la corrección de punto cero a la energía y están referidos a la conformación gauche del tetrametileno triplete.

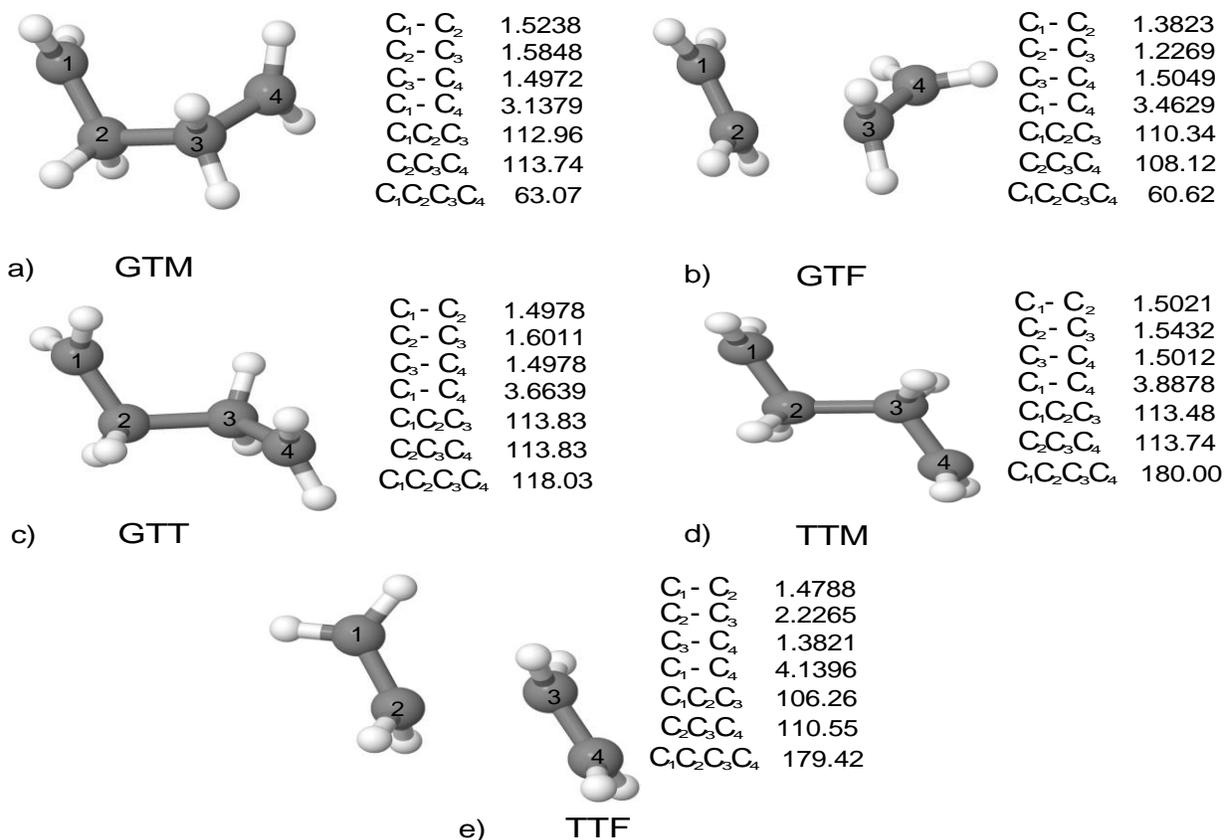


Figura 5.13.- Puntos estacionarios encontrados para la reacción de disociación del ciclobutano en el estado basal triplete; en la figura se muestran algunas coordenadas relevantes de estas estructuras

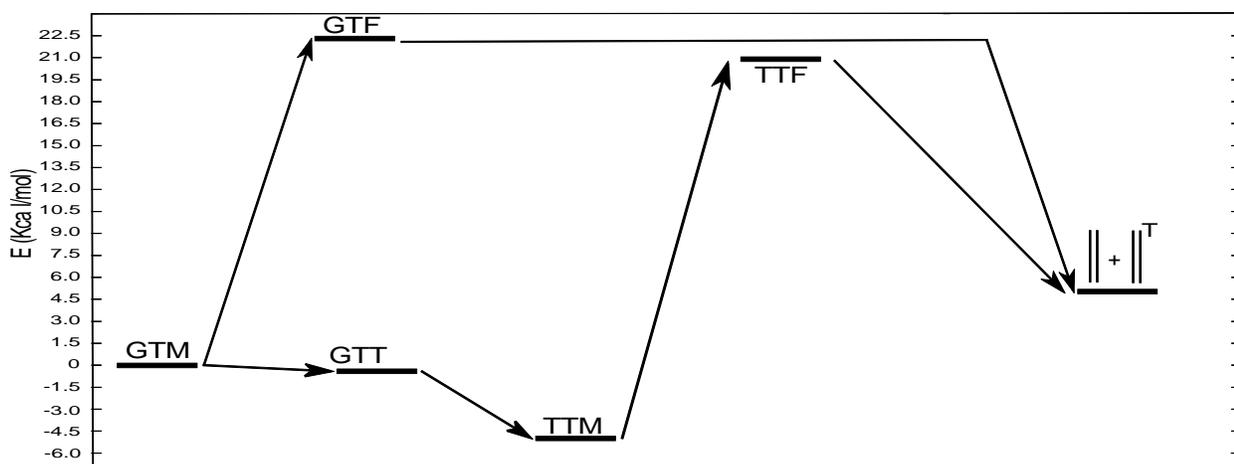


Figura 5.14.- Energía potencial relativa con respecto a GTM, de los puntos estacionarios relevantes en la fotodisociación del ciclobutano en el estado basal triplete. Las abscisas representan esquemáticamente las coordenadas de reacción. La T en el etileno, representa la especie en el estado triplete;

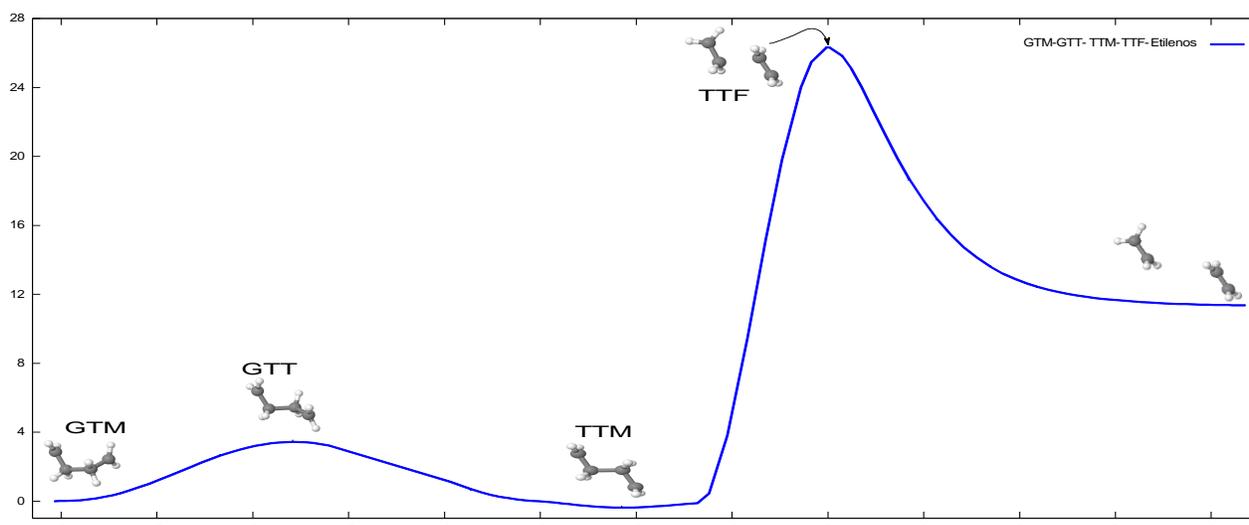


Figura 5.15.- Coordenada de reacción de mínima energía para la fotodisociación del ciclobutano en estado triplete basal. Las energía de los puntos estacionarios está en referida a la de GTM.

muestra la coordenada intrínseca de reacción para la disociación del tetrametileno triplete, en la cual se observa que desaparece el carácter plano asociado a la SEP del tetrametileno en el estado basal y que las barreras asociadas a la disociación se incrementan. En la Figura 5.16 se muestra el esquema de reacción propuesto para la disociación del tetrametileno en el estado basal triplete. Para que la reacción se lleve a cabo en el estado triplete debe darse un cruce intersistema entre el estado basal singulete (o el primer estado excitado singulete) y el estado basal triplete, lo cual es favorecido si existe un fuerte acoplamiento espín-orbita, o si existen intersecciones cónicas entre las SEP de dichos estados. El principal interés en la obtención de las superficies de energía potencial del tetrametileno (ver Figura 5.2) es el de encontrar intersecciones cónicas entre las mismas, por ello, resulta de mayor utilidad graficar las diferencias entre dos SEP. Llamaremos entonces superficie de energía potencial reducida (SEPR), a la diferencia entre dos SEP asociadas a dos estados electrónicos distintos. Esta representación es útil, ya que las curvas de nivel igual cero en una SEPR son los puntos asociados a intersecciones cónicas entre las superficies de energía potencial de dichos estados. En la

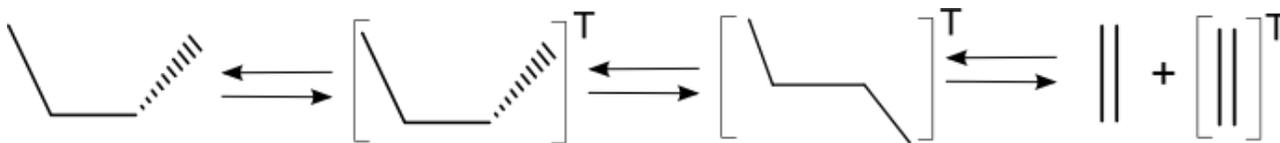


Figura 5.16.- Energía relativa de los puntos estacionarios relevantes en la disociación del tetrametileno en el estado basal triplete. La abscisa representa esquemáticamente la coordenada de reacción, mientras que T denota a las especies en el estado triplete.

Figura 5.17 se muestran las curvas de nivel a un valor de cero para las SEPR basal singulete-basal triplete y para el primer estado excitado singulete-basal triplete. Aunque las SEP calculadas sólo implicaron tres grados de libertad, las mismas se cruzan en muchos puntos y por lo tanto es posible que existan intersecciones cónicas entre los estados analizados al optimizar todas las coordenadas del tetrametileno, y por ello la opción de que la reacción pueda darse en el estado triplete mediante un cruce intersistema es posible. Sin embargo aunque dicha transición no radiativa pudiera darse, desde el punto de vista energético la reacción en estado triplete es desfavorecida respecto a la reacción en el primer estado excitado singulete. Por lo tanto desde el punto de vista cinético, la reacción en el estado triplete no representa una competencia al mecanismo en el primer estado excitado singulete.

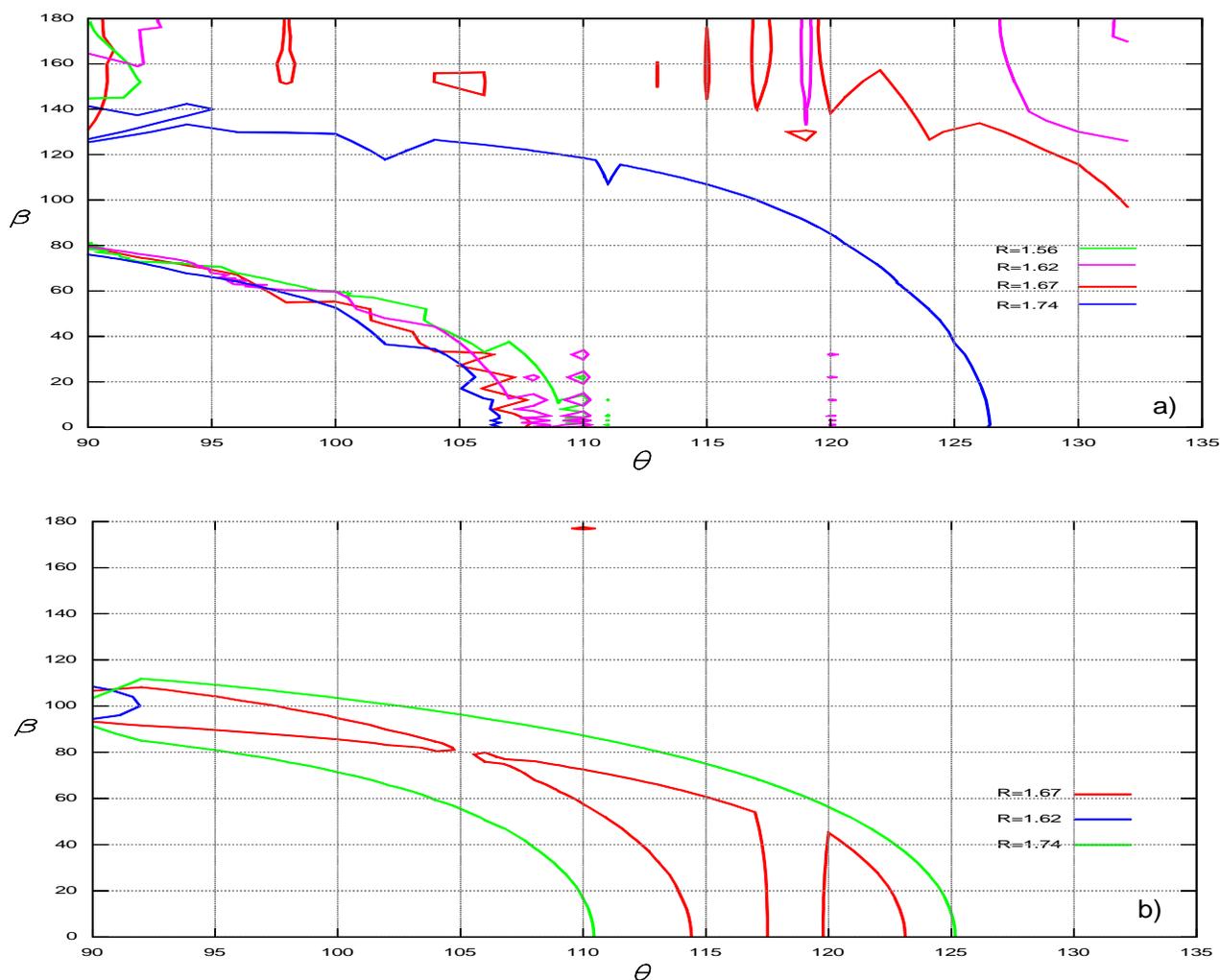


Figura 5.17.- Curvas de energía potencial reducida (SEPR) entre los estados a) basal singulete-basal triplete, b) primer estado excitado singulete-basal triplete; únicamente se muestra la curva de nivel igual a cero, la cual representa puntos en los cuales se dan intersecciones cónicas entre los estados electrónicos en cuestión. Los grados de libertad se muestran en la Figura 5.2

5.3 Análisis de la densidad electrónica

5.3.1 Estado basal singulete

En la Figura 5.18 se muestran las gráficas moleculares en puntos relevantes de la CIR para la disociación no concertada del ciclobutano en el estado basal singulete; en las gráficas se incluyen descriptores de QTAIM en algunos puntos críticos de enlace, mientras que en las posiciones atómicas se muestran los valores de las cargas y del índice de localización. Se parte del ciclobutano en estado basal singulete, en donde hay carga positiva localizada en los átomos en carbono y carga negativa en los hidrógenos. En la primera etapa de la reacción ocurre un elongamiento de la trayectoria de enlace C_1-C_4 , rotación del ángulo diedral entre los carbonos y rotación de los átomos de hidrógeno asociados a C_1 . Durante este proceso la densidad electrónica y el valor del laplaciano en el PCE C_1-C_4 disminuyen en magnitud respecto a los presentes en el ciclobutano, lo cual indica que este enlace está debilitando debido a que la densidad electrónica se está desplazando desde la región del enlace hacia C_1 y C_4 , como puede observarse en los valores de las cargas y las localizaciones atómicas en los respectivos átomos; en esta misma etapa el punto crítico de anillo se acerca hacia el PCE C_1-C_4 y en cierto momento coalescen, lo cual indica la cercanía de una catástrofe de bifurcación y por ello la existencia de una inestabilidad estructural que marca la ruptura del enlace C_1-C_4 . La geometría de la catástrofe estructural es muy parecida a la del estado de transición G1. Para el momento en que se alcanza dicho estado de transición, existe carga negativa localizada en los átomos C_1 y C_4 y carga positiva en los átomos C_2 y C_3 , además de que aparecen una gran cantidad de puntos críticos (3,-3) de $\nabla^2\rho(r)$ que indican que la densidad está disminuida localmente alrededor de los enlaces C_2-C_3 , y parte de los enlaces C_1-C_2 y C_3-C_4 ; la gran barrera energética para la ruptura del anillo puede deberse entonces a la disminución de carga que debe darse en la región que rodea al enlace C_2-C_3 con la consecuente concentración de carga en los átomos C_1 y C_4 . Siguiendo la disociación desde este punto, posteriormente hay una rotación de los hidrógenos asociados a C_1 , llegando de G1 a GM, etapa en la cual hay una disminución del valor del laplaciano en el PCE C_2-C_3 , lo cual indica que la densidad electrónica se está distribuyendo hacia los átomos C_2 y C_3 y por ello el enlace asociado comienza a perder fuerza. A partir de la topología de $\nabla^2\rho(r)$ y de acuerdo al modelo planteado de asociar el carácter radicalario de un sistema con la aparición de PC (3,+3) en $\nabla^2\rho(r)$, puede asociarse la Figura 5.18b con una especie bírradicalaria singulete, debido a la aparición de dos concentraciones locales de cargas no enlazadas en los átomos C_1 y C_4 , pero la misma no corresponde a una especie estable y sólo aparece en el curso de la reacción; la Figura 5.18e corresponde al intermediario tetrametileno, el cual es una especie estable y donde aparece sólo una concentración local de carga no enlazada en el átomo C_1 ; por ello, en base en el modelo propuesto de la aparición de PC (3,+3) del laplaciano para detectar el carácter radicalario de una especie, la estructura del tetrametileno corresponde a la de un radical debido a la aparición de solo un PC (3,+3) y no a la de un birradical singulete esperado de la ruptura homolítica del enlace. Debido a que la multiplicidad de espín es singulete durante el curso de la reacción, la predicción en base al modelo de los PC (3,+3) del laplaciano para detectar el carácter radicalario son incorrectas en este caso. Siguiendo ahora el curso de la reacción desde GM, se lleva a cabo una elongación de la trayectoria de enlace C_2-C_3 , y una variación ligera del ángulo diedral entre los átomos de carbonos; durante esta etapa, el enlace C_2-C_3 se debilita, lo cual puede observarse en la disminución del valor de la densidad y en el incremento del valor del laplaciano en el correspondiente PCE; en este paso la deslocalización electrónica entre los átomos C_2 y C_3 disminuye en magnitud, y la densidad electrónica asociada al PCE C_2-C_3 se desplaza entonces hacia los átomos de carbono 2 y 3, donde existe simultáneamente una redistribución de carga entre los carbonos y los hidrógenos de una misma molécula, lo cual se observa en un incremento en la carga y en el índice de localización en los átomos

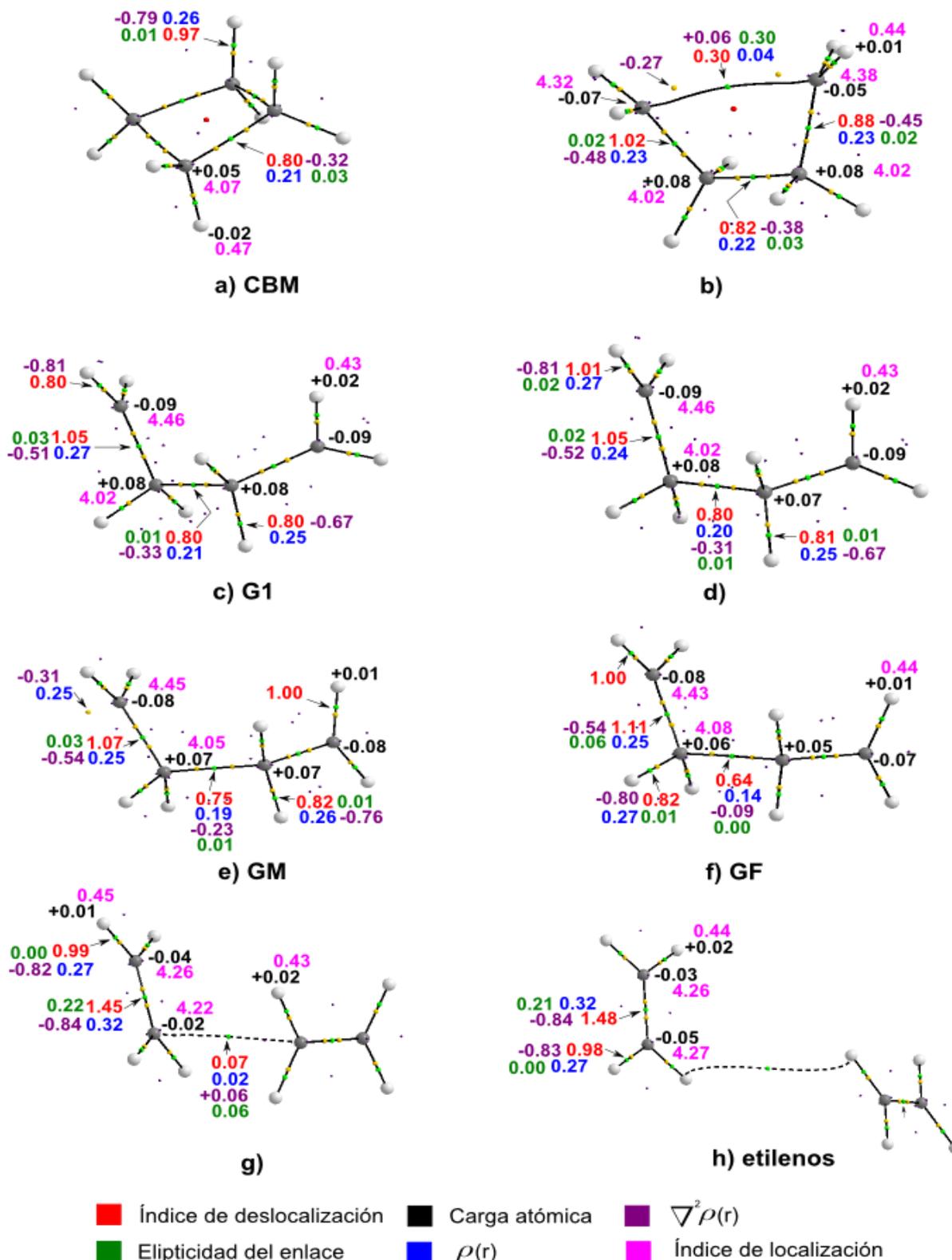


Figura 5.18.- Graficas moleculares en puntos relevantes de la CIR para la disociación no concertada del ciclobutano en el estado basal singlete. Los puntos amarillos denotan concentraciones locales de carga ($\nabla^2\rho < 0$) y los puntos negros representan regiones donde la concentración de carga esta disminuida ($\nabla^2\rho > 0$); los puntos verdes denotan los PCE, y las cargas y las localizaciones están referidas a los átomos más cercanos. Los índices de deslocalización en los PCE están referidos a los respectivos átomos enlazados por la trayectoria de enlace. La reacción procede en el siguiente orden: a), b), c), d), e), f), g), h).

C₂ y C₃, y en el decremento del valor del laplaciano en los PCE C₁-C₂ y C₃-C₄. La desaparición del PCE C₂-C₃ durante este proceso es un indicativo que el tetrametileno se ha disociado, con la correspondiente formación de dos moléculas de etileno en estado basal singulete. En la Figura 5.19 se muestra la CIR para la cicloreversión concertada del ciclobutano en el estado basal singulete. El proceso comienza con la elongación de las trayectorias de enlace C₁-C₄ y C₂-C₃ del ciclobutano, así como variación de los ángulos C₁C₂C₃, C₂C₃C₄ y diedral de tal manera que en la reacción los cuatro átomos de carbono están dentro de un mismo plano. En ésta etapa que va desde el ciclobutano a PSRC, hay una gran redistribución de la densidad electrónica en la región asociada a los PCE C₁-C₄ y C₂-C₃, como puede observar de valor de las elipticidades, la disminución de ρ(r) y el incremento del valor del laplaciano en los mismos; simultáneamente a esto la carga se concentra en los átomos C₂ y C₄, como puede observarse de los valores correspondientes a las localizaciones electrónicas y de las cargas atómicas. En la estructura de PSRC aparecen dos concentraciones locales de carga, una en el átomo C₄ y la otra en el átomo C₂, lo cual indica que la misma corresponde a un birradical de capa cerrada; la gran concentración local de carga en los átomos C₂ y C₄ hace que el estado de transición birradicalario PSRC sea muy inestable, y explica en parte la gran altura de la barrera energética para este mecanismo concertado. Continuando con el mecanismo después de PSRC, hay un incremento de la trayectoria de enlace C₁-C₄ con una posterior redistribución de la densidad hacia los átomos de

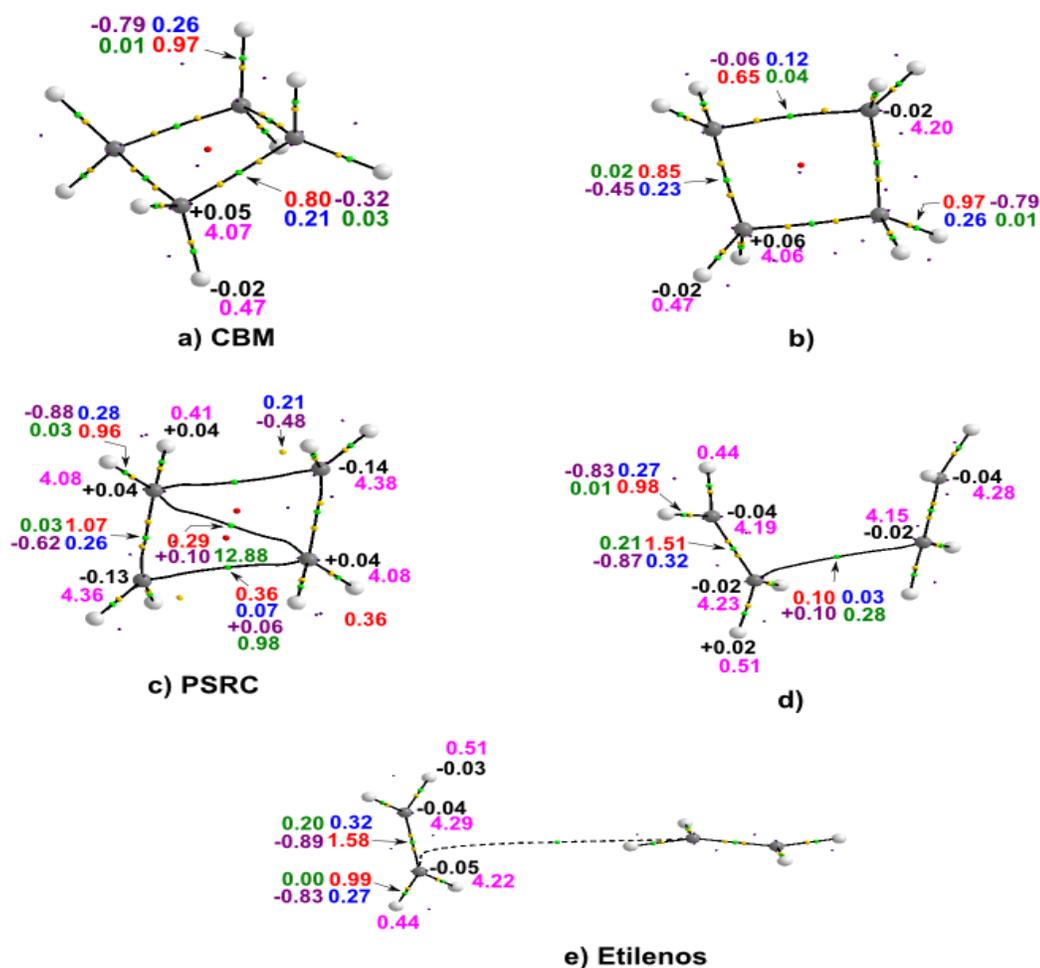


Figura 5.19.- Graficas moleculares en puntos relevantes de la CIR para la disociación concertada del ciclobutano en el estado basal singulete. El código de colores y la notación de los PC se muestra en la Figura 5.18. La reacción procede en el orden: a), b), c), d), e)

carbono, dando como resultado la desaparición de esa trayectoria. Por último, una variación del ángulo $C_2C_3C_4$ y el elongamiento de la trayectoria de enlace C_2-C_3 dan como resultado la disociación del tetrametileno dando lugar a la formación de dos moléculas de etileno en estado basal.

5.3.2 Primer estado excitado singulete

En la Figura 5.20 se muestran las gráficas moleculares para la CIR de la disociación del ciclobutano en el primer estado excitado singulete. El primer paso de la reacción corresponde a la excitación de la molécula de ciclobutano del estado basal al primer estado excitado, donde después ocurre una redistribución de carga principalmente en la región de los enlaces C-C. Puesto que el ciclobutano en el primer estado excitado es una especie inestable, se da la apertura del anillo mediante un incremento de las distancias de las trayectorias de enlace C_1-C_4 y C_2-C_3 y de los ángulos $C_1C_2C_4$ y $C_2C_3C_4$, proceso que es acompañado por una redistribución de la densidad asociada al PCE C_1-C_4 hacia los átomos C_1 y C_4 , y del PCE C_2-C_3 hacia los átomos C_2 y C_3 . Esta etapa comprende del ciclobutano excitado hasta la formación del excímero de etileno. Conforme se lleva a cabo este paso, la carga se concentra en los átomos de carbono y la densidad disminuye en los PCE C_1-C_4 y C_2-C_3 , como puede verse de los correspondientes valores de las cargas y los índices de localización y deslocalización electrónica. Hacia la formación de EM la reacción puede terminar de dos maneras, ya sea mediante el mecanismo concertado en el estado basal debido a la intersección cónica, o pasando por EM y después por el estado de transición EF. Suponiendo esta última trayectoria, el excímero se disocia en dos etilenos por un incremento simultáneo de las distancias C_1-C_4 y C_2-C_3 , con la rotación de los hidrógenos asociados a los átomos C_2 y C_3 , proceso en el que la densidad electrónica asociada a los PCE se distribuye en los átomos de carbono. En la estructura asociada a EM aparecen dos concentraciones locales de carga no enlazadas, por lo cual se puede asociar al mismo como un birradical; la especie birradicalaria es un “mínimo estable” en el estado excitado singulete, al contrario del estado basal, donde aparece solo un birradical durante el curso de la reacción o en el estado de transición PSRC. Si se analizan las figuras 5.16c y 5.17c se observa que aunque las geometrías de EM y PSRC son muy similares su estructura electrónica es muy distinta; por ejemplo, puede verse que en la estructura asociada a PSRC aparece una trayectoria de enlace entre los átomos C_1 y C_3 con la consecuente formación de dos PCA, lo cual está ausente en el primer estado excitado. La formación del biciclo en la estructura PSRC es lo que la hace inestable, lo cual explica la mayor estabilidad de EM frente a PSRC.

5.3.3 Estado basal triplete

En la Figura 5.21 se muestran las gráficas moleculares de la CIR para la disociación del tetrametileno en el estado basal triplete. Dados los resultados obtenidos en la sección 5.2, la reacción puede comenzar con el cruce intersistema del tetrametileno cerca de la conformación cis, desde el primer estado excitado hacia el estado basal triplete. Partiendo de la conformación cis, el tetrametileno se estabiliza hacia la conformación trans; en dicho paso, los átomos C_1 y C_4 tienen cargas negativas mientras que en los átomos C_2 y C_3 son positivas. El índice de localización electrónica también es mayor en los átomos C_1 y C_4 respecto a C_2 y C_3 . La conformación gauche (estructura TTM) corresponde a un mínimo estable y tiene dos concentraciones locales de carga en los átomos C_1 y C_4 , lo cual permiten identificarlo como un birradical. Al pasar de la estructura a) a c) en la Figura 5.21, se observa que no existe una redistribución apreciable de la densidad en la región asociada al enlace C_2-C_3 . Cuando el tetrametileno llega a la conformación trans ocurre una estabilización del sistema por una rotación de 90° por parte de los hidrógenos de uno de los carbonos terminales, reflejando el carácter triplete del sistema; en este paso el enlace C_2-C_3 se refuerza mediante una redistribución de carga desde los átomos C_2 y C_3 hacia la región del enlace. La reacción continúa desde TTM con un elongamiento de la

trayectoria de enlace C₂-C₃, proceso en el cual hay una redistribución de densidad desde la región del enlace C₂-C₃ hacia los átomos C₂ y C₃; durante esta etapa, el enlace C₂-C₃ se debilita dando lugar a la ruptura del mismo y a la consecuente formación de dos moléculas de etileno.

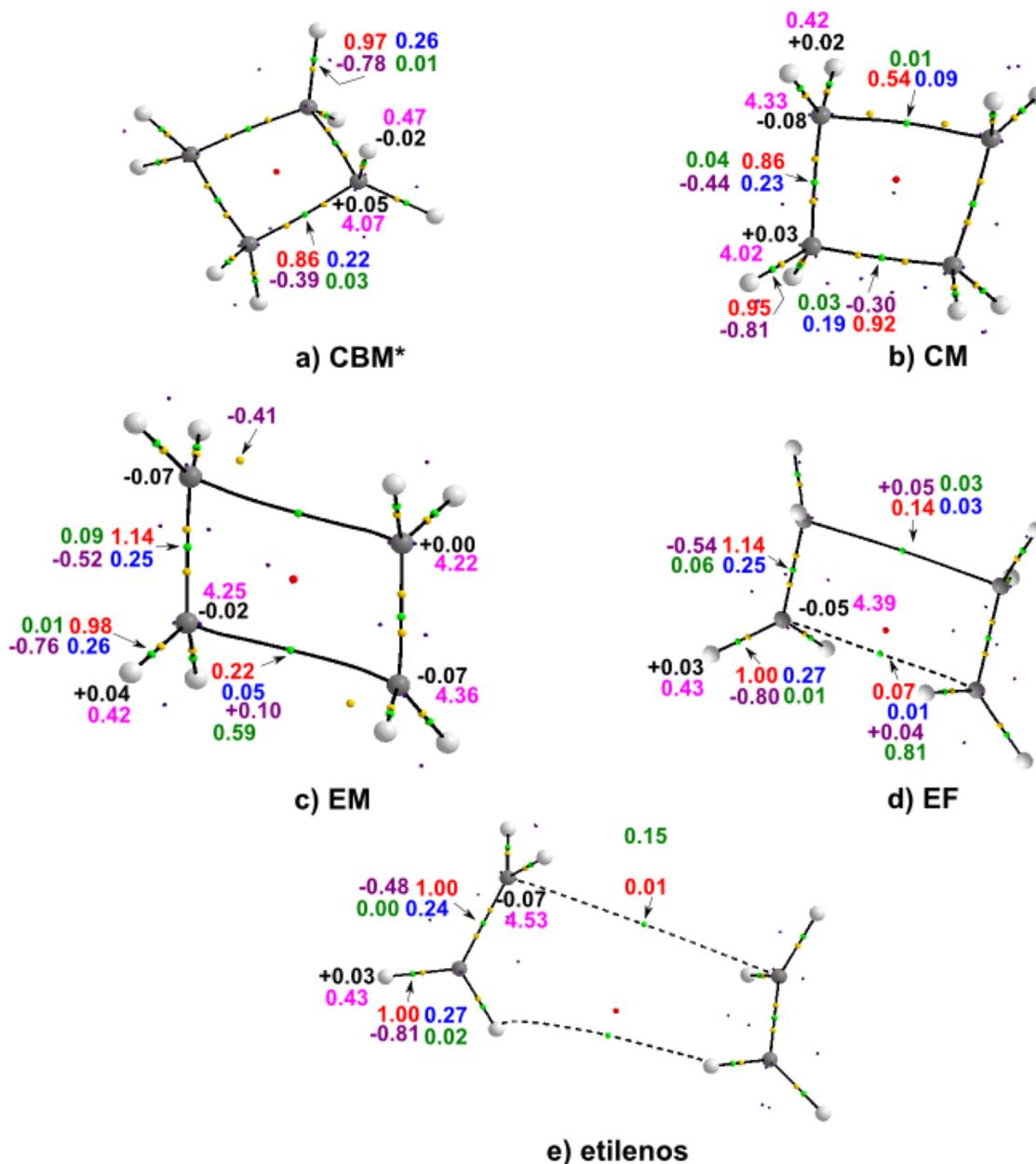


Figura 5.20.- Graficas moleculares en puntos relevantes de la CIR para la disociación del ciclobutano en el primer estado excitado singulete. El código de colores se muestra en la Figura 5.18. La reacción procede en el orden: a), b), c), d), e)

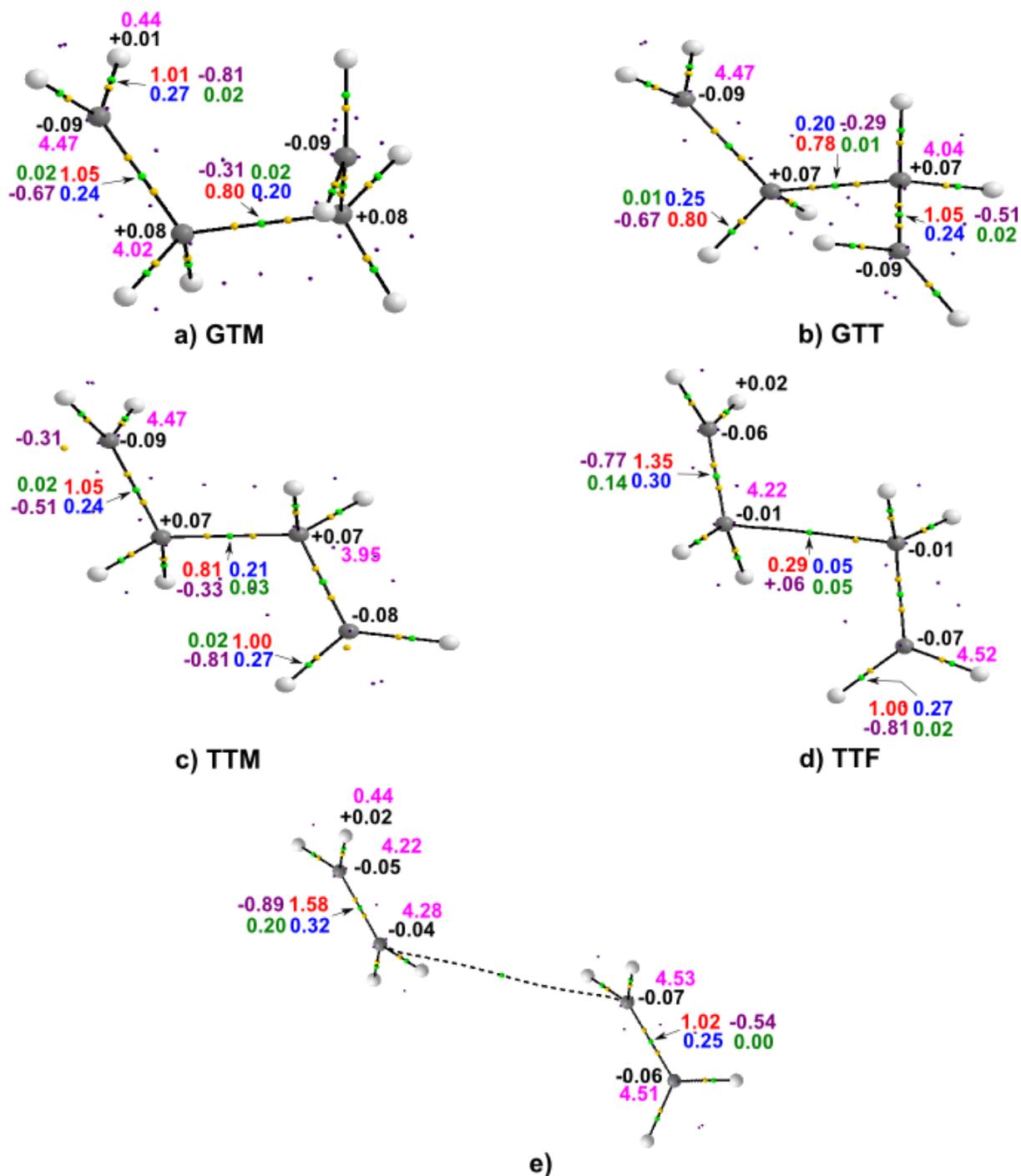


Figura 5.21.- Graficas moleculares en puntos relevantes de la CIR para la disociación del ciclobutano en el estado basal triplete. El código de colores se muestra en la Figura 5.18. La reacción procede en el orden: a), b), c), d), e)

5.3.4 Consideraciones generales de los mecanismos de reacción

Al comparar las figuras 5.16 a 5.19, puede verse que una de las características más importante y distintivas del mecanismo en el estado excitado es que transcurre mediante una estructura cíclica. Además, la barrera energética es más pequeña para la reacción en el estado excitado singulete respecto al estado basal triplete o al estado basal singulete. De las figuras 5.5 y 5.16, y de las CIR de las figuras 5.6 y 5.7, se observa que la gran barrera energética asociada a la disociación del anillo del ciclobutano en estado basal se debe principalmente a la considerable redistribución de carga que debe darse desde la región asociada a los PCE C_1-C_4 o C_2-C_3 hacia

los átomos C_1 y C_4 para poder formar el radical o el birradical según sea el caso, lo cual no ocurre en el estado excitado ya que la energía necesaria para esta redistribución de carga se obtiene mediante la absorción de luz. Si se observa detalladamente las deslocalizaciones electrónicas entre los átomos C_2 , C_3 y C_1 , C_4 en las estructuras GM, 5.16b, EM y TTM, se tiene que entre menor es el valor de δ , menor es la altura de la barrera energética asociada para la disociación en dos moléculas de etileno. Esa correlación es razonable, ya que en la fragmentación es necesario que los electrones se localicen en las respectivas moléculas de etileno y por lo tanto se espera que entre mayor sea la deslocalización de electrones entre fragmentos (C_1-C_2 y C_3-C_4), mayor será la energía necesaria para la localización de los mismos. Pero, entre mayor es la deslocalización electrónica en una molécula más estable es la misma, y por lo tanto la menor barrera energética en el estado excitado está asociada a una menor estabilidad del tetrametileno debido a una mayor contribución de la energía de intercambio respecto al estado basal o al estado triplete.

5.3.5 Laplaciano de la densidad de carga

En la Figura 5.22 se muestran las concentraciones locales de carga para la molécula de etileno en el estado basal y en el primer estado excitado así como las respectivas isosuperficies cero del laplaciano de la densidad de carga. Como puede observarse de la figura, en el primer estado excitado aparecen concentraciones locales de carga laterales en el etileno, mientras que las posiciones donde la carga esta localmente disminuida permanecen igual en ambos estados electrónicos. Puesto que la isosuperficie cero de $\nabla^2\rho(2)$ cambia significativamente entre la molécula de etileno en el estado basal y en el primer estado excitado, se puede utilizar esta como una herramienta cualitativa para predecir una posible dirección de acercamiento entre los monómeros en la reacción. Las principales diferencias entre las isosuperficies en el estado basal y en el primer estado excitado singulete, son que en el estado excitado desaparecen los huecos laterales en la molécula de etileno y los huecos en la parte superior e inferior de los átomos de carbono se hacen más grandes, también en el estado excitado aparece una superficie lateral la cual rodea a la molécula de etileno. La dirección de acercamiento óptima será aquella en la cual las estructuras sean complementarias, es decir, donde los huecos

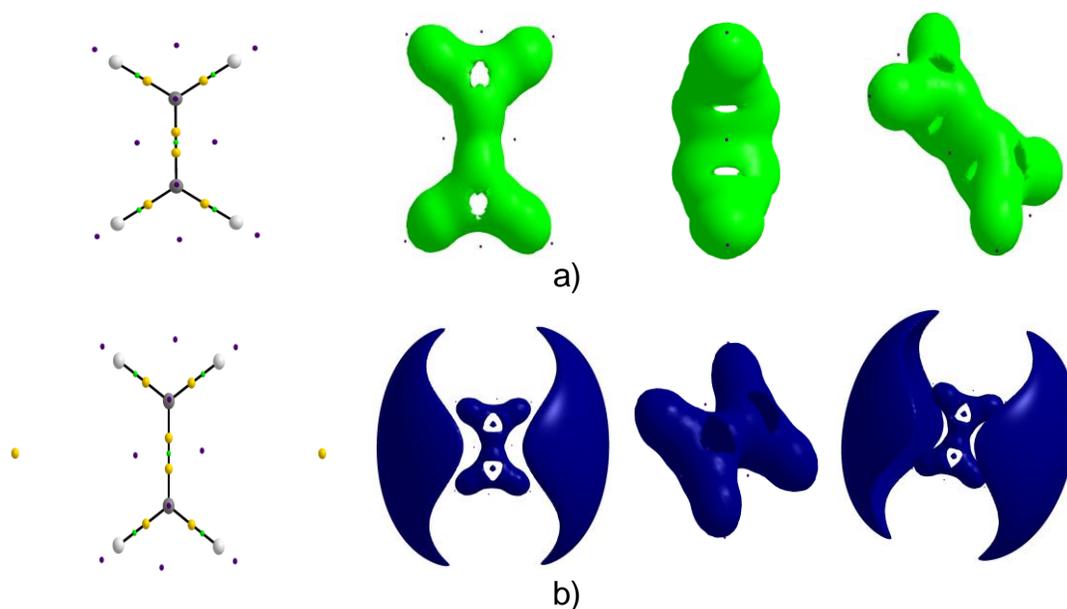


Figura 5.22.- Isosuperficie $\nabla^2\rho=0$ para la molécula de etileno en el estado: a) basal, b) primer estado excitado singulete; en la primera estructura se muestran los puntos críticos de $\nabla^2\rho$, en los cuales los puntos amarillos corresponden a concentraciones locales de carga. El color azul y verde se utiliza únicamente para distinguir los estados electrónicos de los monómeros.

de una correspondan con la superficie de la otra como, análogo al modelo de llave-cerradura en las reacciones enzima-sustrato. También, las direcciones de acercamiento favorables son aquellas en las cuales los puntos críticos del laplaciano del mismo tipo están los más alejados posibles entre ellos, además de que debe tomarse en consideración que durante el acercamiento los hidrógenos de distintas moléculas de etileno se estorben lo menos posible entre sí. En la Figura 5.23 se muestran varias direcciones de acercamiento entre los monómeros para la reacción en estado basal y en el primer estado excitado singulete.

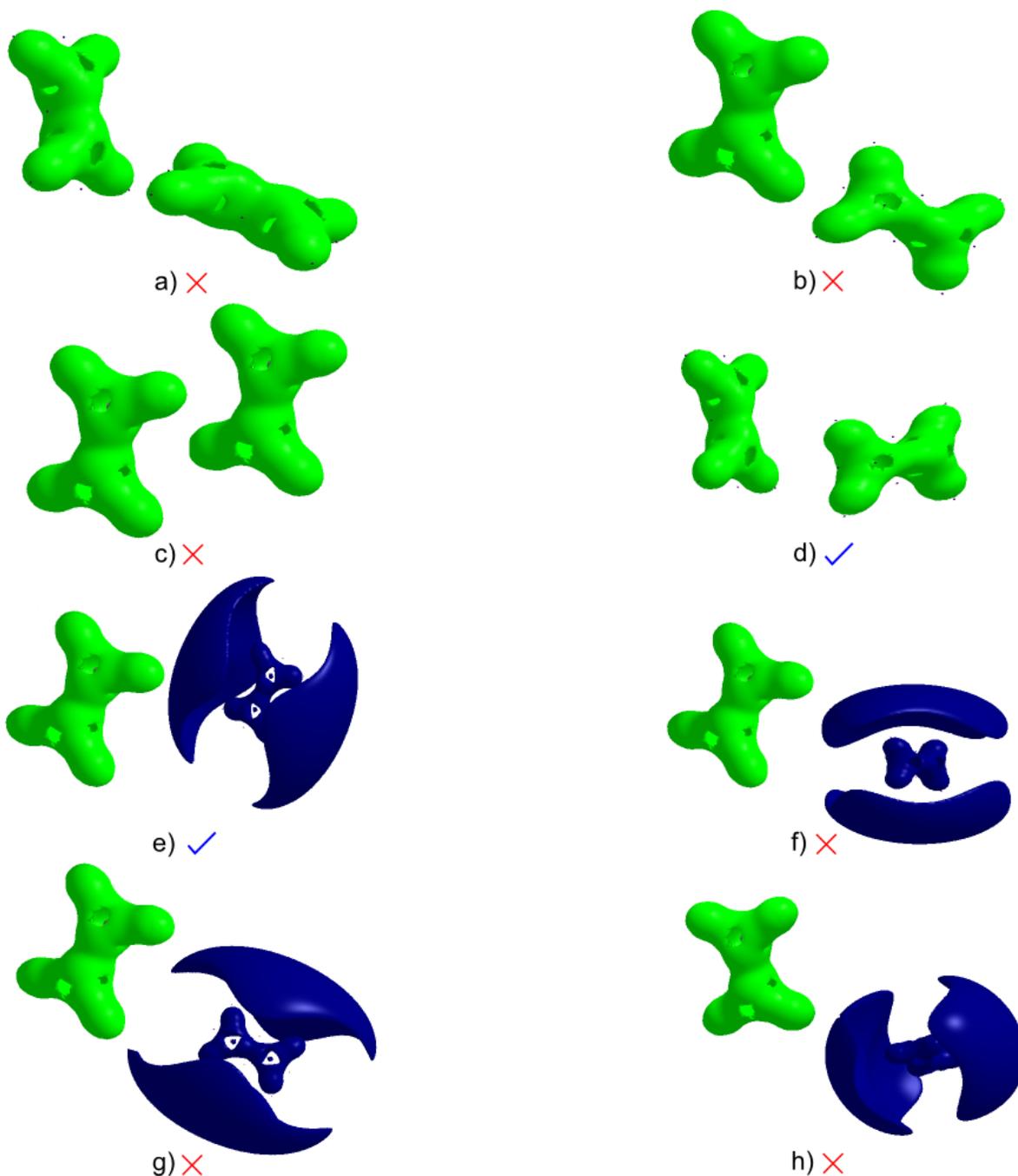


Figura 5.23.- Posibles direcciones de acercamiento entre los monómeros para la reacción en estado basal [a), b), c) d)] y en estado excitado [e), f), g), h)]. Las direcciones de acercamiento permitidas desde el punto de vista del laplaciano corresponden a los acercamientos de mínima energía en las CIR.

De esa figura se observa que las direcciones de acercamiento permitidas desde el punto de vista del laplaciano de la densidad de carga corresponden a los acercamientos de mínima energía en las CIR del estado basal y del primer estado excitado singulete.

Las reglas de Woodward-Hoffmann nos permiten saber la altura relativa de la barrera energética de la reacción dado el diagrama de correlación de orbitales moleculares entre los reactivos y los productos. Pese a que esas reglas nos permiten saber si una reacción será permitida o prohibida en un estado electrónico dado, la dirección de acercamiento planteada en el análisis para los etilenos no concuerda con el acercamiento de mínima energía encontrado en el estado basal en la coordenada intrínseca de reacción. Además, estas reglas no permiten predecir nada sobre el carácter radical de la reacción el cual tiende a ser más importante para determinar la CIR en estado basal y el cual está presente en la CIR del primer estado excitado singulete. Por su parte el análisis del laplaciano de los fragmentos nos permite encontrar la dirección de acercamiento adecuada para las CIR en los estados basal y excitado, las cuales concuerdan con las encontradas en las CIR, además de que los puntos críticos de $\nabla^2\rho(r)$ dan en cuenta del carácter radicalario de la reacción. La desventaja del análisis realizado del laplaciano es que se requiere del conocimiento explícito de Ψ y por ello se requiere previamente de un cálculo de estructura electrónica del sistema. Sin embargo, el conocimiento actual que nos permite bosquejar los OM de sistemas π se obtuvo en base del conocimiento adquirido y el análisis de muchos cálculos teóricos de este tipo de sistemas. La forma exacta de los OM se obtiene únicamente realizando un cálculo de estructura electrónica, además cualquier transformación unitaria de los OM entre sí mismos dejan invariante $|\Psi|^2$ y la energía del sistema, y por lo tanto los OM obtenidos en un cálculo nos son únicos. Por ello siendo rigurosos, la desventaja presente en el análisis del laplaciano también está presente en el análisis del diagrama de correlación de orbitales moleculares. El análisis del laplaciano no permite obtener la magnitud relativa de las barreras energéticas estudiada, pero puede ser utilizado para proporcionar una dirección de acercamiento adecuada entre los monómeros en la reacción y por lo tanto se considera que puede ser una herramienta complementaria junto con el análisis de las reglas de Woodward-Hoffmann para estudiar este tipo de reacciones.

Capítulo 6

Conclusiones

- Se encontraron varios arreglos estables del excímero de benceno. El mínimo más estable del excímero de benceno en base a las curvas de energía potencial medidas corresponde al arreglo eclipsado, la cual es la conformación relevante implicada en el proceso espectroscópico de emisión de fluorescencia.
- Con base en el análisis de los momentos multipolares y las polarizabilidades de los monómeros del excímero de benceno, así como del cálculo de la energía de interacción electrostática del mismo, se encontró que las interacciones de largo alcance no son las responsables de la mayor estabilidad del excímero de benceno respecto al dímero en estado basal
- Se encontró que la energía de resonancia no describe adecuadamente la energía de interacción del excímero de benceno, y por ello el proceso de formación del excímero no puede ser explicado en términos de este modelo
- Con base al análisis de QTAIM en las estructuras de equilibrio para el dímero y el excímero de benceno, se encontró que la mayor estabilidad del excímero de benceno puede ser debida a la mayor deslocalización electrónica intermolecular presente en el estado excitado, lo cual es un indicativo de que el proceso de formación del excímero está dominado por la energía de intercambio
- Se encontraron las coordenadas intrínsecas de reacción para la disociación del ciclobutano en el estado basal singulete, el primer estado excitado singulete y el estado basal triplete. Con base a ello se obtuvo evidencia que apoya a los estudios experimentales publicados en la literatura, los cuales indican que la reacción fotoquímica procede en el primer estado excitado singulete y no en el estado basal triplete
- Con base en el análisis de QTAIM para la disociación del ciclobutano en los tres estado estudiados, se encontró que la barrera energética de un estado electrónico particular está correlacionado con la deslocalización electrónica entre las moléculas de etileno enlazadas.
- Se encontró que el modelo planteado de utilizar las concentraciones locales de carga de $\rho(r)$ para describir el carácter radical de una molécula no permite describir adecuadamente a un birradical singulete.
- Se encontró que el análisis del laplaciano de los monómeros puede ser una herramienta útil junto con las RWH para la predicción de la dirección de acercamiento de los fragmentos durante la reacción.

Capítulo 7

Trabajo futuro

- Realizar cálculos de estructura electrónica del excímero de naftaleno y analizar los mismos mediante QTAIM
- Realizar los cálculos de la disociación del ciclobutano con una base mayor. Se pretende realizar los mismos empleando la base 6-311G++(2d,2p) al nivel de teoría CASSCF 12o,12e o el nivel CASPT2 8o,8e.
- Estudiar un mayor número de reacciones de cicloadición (2+2) y (4+2) con el análisis de QTAIM, con el propósito de explicar las mismas en base en esta teoría.

Apéndice A

Las ecuaciones (3.29) y (3.45) se implementaron utilizando las herramientas del paquete MOLPRO. A continuación se muestra un ejemplo de un archivo de entrada para el cálculo de E_{ele} y E_{res} para el dímero y el excímero de benceno. En estos archivos, los átomos de carbono e hidrogeno 1 a 6 denotan al monómero A, y los 7 a 12 de los mismos al monómero B. Los símbolos de admiración (!) no son leídos por el programa y se utilizan para comentar cada parte del archivo de entrada. El espacio activo se especifica definiendo el número de orbitales activos por representación irreducible. Las etiquetas que utiliza MOLPRO para las representaciones irreducibles del grupo C_{2v} son: 1 (A_1), 2 (B_1), 3 (B_2) y 4 (A_2). En la banderilla *occ* se especifican el número total de orbitales activos por representación irreducible. El número de electrones activos se especifica como

$$\text{num. electrones activos} = \frac{\text{numero de electrones del sistema}}{2} - \sum_i x_i$$

Donde $\sum x_i$ se refiere a la suma de cada uno de los números que aparecen delante de la banderilla *closed*, dentro del comando CASSCF.

En la obtención de la matriz de transición y por ello en el cálculo de E_{res} , se empleó el método MRCI, ya que no es posible obtener esta información mediante el método CASPT2. Para obtener un estimado de la diferencia entre estos métodos en la obtención de E_{res} , se calculó también E_{ele} al nivel MRCI en la geometría de equilibrio del excímero; a continuación se muestran esas cantidades en Kcal/mol

E_{ele} MRCI: -13.4766
 E_{ele} CASPT2: -13.4828

ya que ambas cantidades difieren por menos de 0.05 %, y puesto que el método MRCI describe adecuadamente los estados excitados del benceno [110], puede entonces suponerse la diferencia entre E_{res} calculado con MRCI y CASPT2 es despreciable.

A.1.- Cálculo de la energía electrostática

```
***, Calculo de la energía electrostática del dímero benceno  
memory,900,m
```

```
! Se especifica la simetría y la geometría del sistema
```

```
symmetry,x,y  
geometry={  
C1        1.399534        0.000000        1.000000  
C2        0.699767       -1.212032        1.000000  
C3       -0.699767       -1.212032        1.000000  
C4       -1.399534        0.000000        1.000000  
C5       -0.699767        1.212032        1.000000  
C6        0.699767        1.212032        1.000000  
H1       -1.240080        2.147882        1.000000  
H2       -2.480160        0.000000        1.000000  
H3       -1.240080       -2.147882        1.000000  
H4        1.240080       -2.147882        1.000000  
H5        2.480160       -0.000000        1.000000
```

Apéndice A

```

H6      1.240080      2.147882      1.000000
C7      1.399534      0.000000      3.000000
C8      0.699767     -1.212032      3.000000
C9     -0.699767     -1.212032      3.000000
C10    -1.399534      0.000000      3.000000
C11    -0.699767      1.212032      3.000000
C12     0.699767      1.212032      3.000000
H7     -1.240080      2.147882      3.000000
H8     -2.480160      0.000000      3.000000
H9     -1.240080     -2.147882      3.000000
H10     1.240080     -2.147882      3.000000
H11     2.480160     -0.000000      3.000000
H12     1.240080      2.147882      3.000000
}

```

```

! Se especifica la base a utilizar
basis=bdzr

```

```

! Calculo de la energía de repulsión nuclear total
int
ETN=ENUC

```

```

! Quita las cargas de B para calcular el potencial
! monoelectrónico producido por A

```

```

dummy,C7,C8,C9,C10,C11,C12,H7,H8,H9,H10,H11,H12

```

```

hf

```

```

{CASSCF

```

```

rotate,6.1,7.1,angle=0      ! intercambia los orbitales 6 y 7 de la etiqueta de simetría 1

```

```

rotate,13.1,8.1,angle=0

```

```

rotate,16.3,7.3,angle=0

```

```

rotate,6.4,4.4,angle=0

```

```

closed,6,5,4,3

```

```

! Especificación de los orbitales y

```

```

occ,8,7,5,4

```

```

! electrones activos

```

```

wf,42,1,0}

```

```

{RS2,ipea=.25;wf,42,1,0

```

```

! Calcula la matriz de densidad para el monómero A al nivel

```

```

dm, 2150.2}

```

```

! de teoría CASPT2, y la almacena en el archivo 2150.2

```

```

EAAN=ENUC

```

```

! Calculo de la repulsión intranuclear para la molecula A

```

```

{matrop

```

```

load , DEN , DEN , 2150.2

```

```

! Carga la matriz de densidad de A del archivo 2150.2

```

```

coul , J , DEN ,

```

```

!Calcula el operador coulombico para la densidad de A

```

```

load , EPOT

```

```

! Carga el potencial generado por los núcleos de A

```

```

add , TOTV , 1 , EPOT , 2 , J

```

```

! suma el potencial nuclear más dos veces el operador

```

```

save , TOTV , 2410.2 , triang}

```

```

! coulombico de A, y guarda el resultado en 2140.2

```

```

! Quita las cargas de A para calcular el potencial

```

```

! monoelectrónico producido por B

```

```

dummy,C1,C2,C3,C4,C5,C6,H1,H2,H3,H4,H5,H6

```

```

hf

```

```

{CASSCF

```

```

ROTATE,6.1,7.1,angle=0

```

```

ROTATE,13.1,8.1,angle=0

```

```

ROTATE,16.3,7.3,angle=0

```

```

ROTATE,6.4,4.4,angle=0

```

```

closed,6,5,4,3

```

```

occ,8,7,5,4

```

```

wf,42,1,0}

```

```

{RS2,maxit=250,maxiti=250,ipea=.23,NOCHECK;wf,42,1,0;

```

```

dm, 2160.2}

```

```

EBBN=ENUC

```

```

! Calculo de la repulsión intranuclear para la molecula B

```

```

{matrop

```

```

load , TVA , triang , 2410.2 ! Carga el potencial total producido por A del archivo 2410.2
load , DENA , DEN , 2150.2 ! Carga la matriz de densidad de A del archivo 2150.2
load , DENB , DEN , 2160.2 ! Carga la matriz de densidad de A del archivo 2160.2
load , EPOT ! Carga el potencial generado por los núcleos de A
trace , ElectB , DENA , EPOT ! Calcula la traza del producto de DENA y EPOT
trace , ElectA , DENB , TVA} ! Calcula la traza del producto de DENB y TVA

EABN=ETN-EAAN-EBBN ! Calcula la repulsión internuclear total
Elect=EABN+ElectA+ElectB ! Calcula la energía electrostatica
show,Elect !Muestra Eele en la sección de resultados

```

A.2.- Calculo de la energía de resonancia

***, Calculo de la energia electrostatica del dimero benceno

memory,900,m

nosym

```

geometry={
C1      1.399534      0.000000      1.000000
C2      0.699767     -1.212032      1.000000
C3     -0.699767     -1.212032      1.000000
C4     -1.399534      0.000000      1.000000
C5     -0.699767      1.212032      1.000000
C6      0.699767      1.212032      1.000000
H1     -1.240080      2.147882      1.000000
H2     -2.480160      0.000000      1.000000
H3     -1.240080     -2.147882      1.000000
H4      1.240080     -2.147882      1.000000
H5      2.480160     -0.000000      1.000000
H6      1.240080      2.147882      1.000000
C7      1.399534      0.000000      3.000000
C8      0.699767     -1.212032      3.000000
C9     -0.699767     -1.212032      3.000000
C10     -1.399534      0.000000      3.000000
C11     -0.699767      1.212032      3.000000
C12      0.699767      1.212032      3.000000
H7     -1.240080      2.147882      3.000000
H8     -2.480160      0.000000      3.000000
H9     -1.240080     -2.147882      3.000000
H10      1.240080     -2.147882      3.000000
H11      2.480160     -0.000000      3.000000
H12      1.240080      2.147882      3.000000
}

```

basis=bdzr

! Quita las cargas de B para calcular el potencial
! monoeléctrico producido por A

```

int
dummy,C7,C8,C9,C10,C11,C12,H7,H8,H9,H10,H11,H12
{hf
save,2100.2}
{CASSCF;maxit,40;
ROTATE,17.1,19.1,angle=0

```

```

ROTATE,34.1,22.1,angle=0
ROTATE,35.1,23.1,angle=0
ROTATE,48.1,24.1,angle=0
closed,18
occ,24
wf,42,1,0;state,3}
{ci;wf,42,1,0;state,3           ! Calcula la matriz de densidad para A para el primer
SAVE,7100.2}                   ! estado excitado y la almacena en el archivo 7100.2
{ci;wf,42,1,0;                 ! Calcula la matriz de densidad para A para el
SAVE,7200.2}                   ! estado basal y la almacena en el archivo 7200.2
{ci;TRANS,7100.2,7200.2,BIORTH; ! Calcula la matriz de transición de A
dm,7300.2;}                   ! y la almacena en el archivo 7300.2

! Quita las cargas de A para calcular el potencial
! monoeléctrico producido por B
dummy,C1,C2,C3,C4,C5,C6,H1,H2,H3,H4,H5,H6
{hf
save,2200.2}
{CASSCF;maxit,40;
ROTATE,17.1,19.1,angle=0
ROTATE,34.1,22.1,angle=0
ROTATE,35.1,23.1,angle=0
ROTATE,48.1,24.1,angle=0
closed,18
occ,24
wf,42,1,0;state,3}
{ci;wf,42,1,0;state,3
SAVE,7400}
{ci;wf,42,1,0;
SAVE,7500}
{ci;TRANS,7400.2,7500.2,BIORTH;
dm,7600.2;}

{matrop
load,DENAT,DEN,7300.2,transition ! Carga la matriz de transición de A
load,DENBT,DEN,7600.2,transition ! Carga la matriz de transición de B
coul,J,DENBT                   ! Calcula el operador coulombico para la densidad de A
trace,EMres,DENAT,J}

Eres=2*EMres                   ! Calcula la energía de resonancia
show,Eres

```

Glosario de términos:

CASSCF: Método de espacio activo completo de campo auto consistente
CASPT2: Teoría de perturbaciones de espacio activo completo a segundo orden
CEP: Curva de energía potencial
CIR: Coordenada intrínseca de reacción
DB: Dímero de benceno en estado basal
 E_{nuc} : Energía nuclear
 E_{corr} : Energía de correlación
 E_{exacta} : Energía exacta no relativista del sistema
 E_{ele} : Energía de interacción electrostática
 E_{res} : Energía de resonancia
 E_{ind} : Energía de inducción
 E_{dis} : Energía de dispersión
 E_{ex} : Energía de intercambio
EA: Excímero aromáticos
EB: Excímero de benceno en el primer estado excitado
ESB: Error de superposición de base
FCE: Función de configuración de estado
HF: Hartree-Fock
IC: Interacciones covalentes
ICO: Intersecciones cónicas
INC: Interacciones no covalentes
MCSCF: Métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente
MM: Momentos multipolares
MPPT: Teoría de perturbaciones de Mollet-Plesset
OA: Orbitales Atómicos
OM: Orbitales moleculares
PC: punto crítico de $\rho(\mathbf{r})$
PCA: punto crítico de anillo
PCE: punto crítico de enlace
QTAIM: Teoría cuántica de átomos en moléculas
RWF: Reglas de Woodward-Hoffmann
 S_0 : Estado basal singulete
 S_1 : Primer estado excitado singulete
 S_2 : Segundo estado excitado singulete
 T_0 : Estado basal triplete
SEP: Superficie de energía potencial
SEPR: Superficie de energía potencial reducida
TE: Trayectoria de enlace
WH: Woodward-Hoffmann

Bibliografía

1. Müller-Dethlefs, K. and P. Hobza, *Chemical Reviews*, 1999. **100**(1): p. 143.
2. Fukui, K., *Accounts of Chemical Research*, 1981. **14**(12): p. 363.
3. Sandler, S.I., *An introduction to applied Statistical Thermodynamics*. 2010: John Wiley & Sons.
4. Grimme, S., *Journal of computational chemistry*, 2004. **25**(12): p. 1463.
5. Fleming, I., *Pericyclic Reactions*. 1998: Oxford Science Publications.
6. Crespo-Hernandez, C.E., B. Cohen, P.M. Hare, and B. Kohler, *Chem Rev*, 2004. **104**(4): p. 1977.
7. Birks, J.B., *Nature*, 1967. **214**.
8. McCullough, J.J., *Chemical Reviews*, 1987. **87**(4): p. 811.
9. Förster, T., *Pure and Applied Chemistry*, 1963. **7**(1).
10. Birks, J.B., *Reports on Progress in Physics*, 1975. **38**(8): p. 903.
11. Azumi, T. and S.P. McGlynn, *The Journal of chemical physics*, 1964. **41**(10): p. 3131.
12. Woodward, R.B. and R. Hoffmann, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1969. **8**(11): p. 781.
13. Pérez-Casas, S., J. Hernández-Trujillo, and M. Costas, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(17): p. 4167.
14. Dunne, L.J., *International Journal of Quantum Chemistry*, 1978. **14**(3).
15. Pullman, B., *Molecular associations in biology*. 1968: Academic Press.
16. S. Sankararaman, R.H., *Pericyclic Reactions - A Textbook: Reactions, Applications and Theory*. 2005: Wiley-VCH.
17. Okamura, W.H., *Accounts of Chemical Research*, 1983. **16**(3): p. 81.
18. Kujawa, P., B.B. Raju, and F.M. Winnik, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2005. **21**(22): p. 10046.
19. Paczkowski, J. and D.C. Neckers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993. **31**(3): p. 841.
20. Marks, H.S. and C.R. Anderson, *Journal of Chromatography A*, 2005. **1094**(1–2): p. 60.
21. Focsaneanu, K.-S. and J.C. Scaiano, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2005. **4**(10): p. 817.
22. Srinivasan, B.N., J.V. Russell, and S.P. McGlynn, *The Journal of chemical physics*, 1968. **48**(5): p. 1931.
23. Vala, M.T., I.H. Hillier, S.A. Rice, and J. Jortner, *The Journal of chemical physics*, 1966. **44**(1): p. 23.
24. Chesnut, D.B., C.J. Fritchie, and H.E. Simmons, *The Journal of chemical physics*, 1965. **42**(3): p. 1127.
25. Azumi, T. and S.P. McGlynn, *The Journal of chemical physics*, 1965. **42**(5): p. 1675.
26. Kołaski, M., C.R. Arunkumar, and K.S. Kim, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2012. **9**(1): p. 847.
27. Huenerbein, R. and S. Grimme, *Chemical Physics*, 2008. **343**(2–3): p. 362.
28. Amicangelo, J.C., *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005. **109**(40): p. 9174.
29. Shirai, S., S. Iwata, T. Tani, and S. Inagaki, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011. **115**(26): p. 7687.
30. Rocha-Rinza, T., L. De Vico, V. Veryazov, and B.O. Roos, *Chemical Physics Letters*, 2006. **426**(4–6): p. 268.
31. Diri, K. and A.I. Krylov, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011. **116**(1): p. 653.
32. Rocha-Rinza, T. and O. Christiansen, *Chemical Physics Letters*, 2009. **482**(1–3): p. 44.
33. S. Pedersen, J.L.H., A. H. Zewail and *Science*, 1994. **266**: p. 1359.
34. Lewis, D.K., J. Bergmann, R. Manjoney, R. Paddock, and B.L. Kalra, *The Journal of Physical Chemistry*, 1984. **88**(18): p. 4112.
35. Dervan, P.B. and D.S. Santilli, *Journal of the American Chemical Society*, 1980. **102**(11): p. 3863.
36. Barnard, J.A., A.T. Cocks, and R.K.Y. Lee, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1974. **70**(0): p. 1782.

37. C.H. Bamford, R.G.C., C.F.H. Tipper, *Decomposition and Isomerization of Organic Compounds*. Comprehensive chemical kinetics, ed. R.G.C. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper. Vol. 5. 1972: EL SEVIER publishing company.
38. Doepker, R.D. and P. Ausloos, *The Journal of chemical physics*, 1965. **43**(11): p. 3814.
39. Vreeland, R.W. and D.F. Swinehart, *Journal of the American Chemical Society*, 1963. **85**(21): p. 3349.
40. Gerberich, H.R. and W.D. Walters, *Journal of the American Chemical Society*, 1961. **83**(24): p. 4884.
41. Ventura, E., M. Dallos, and H. Lischka, *The Journal of chemical physics*, 2003. **118**(24): p. 10963.
42. Moriarty, N.W., R. Lindh, and G. Karlström, *Chemical Physics Letters*, 1998. **289**(5–6): p. 442.
43. Doubleday, C., K. Bolton, G.H. Peslherbe, and W.L. Hase, *Journal of the American Chemical Society*, 1996. **118**(41): p. 9922.
44. Doubleday, C., *The Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(37): p. 15083.
45. Doubleday Jr, C., *Chemical Physics Letters*, 1995. **233**(5–6): p. 509.
46. Doubleday, C., *Journal of the American Chemical Society*, 1993. **115**(25): p. 11968.
47. Bernardi, F., M. Olivucci, M.A. Robb, and G. Tonachini, *Journal of the American Chemical Society*, 1986. **108**(7): p. 1408.
48. Bernardi, F., A. Bottoni, M.A. Robb, H.B. Schlegel, and G. Tonachini, *Journal of the American Chemical Society*, 1985. **107**(8): p. 2260.
49. Doubleday, C., J.W. Mclver, and M. Page, *Journal of the American Chemical Society*, 1982. **104**(13): p. 3768.
50. Segal, G.A., *Journal of the American Chemical Society*, 1974. **96**(26): p. 7892.
51. Lei, Y., B. Suo, A. Li, Y. Dou, Y. Wang, and Z. Wen, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2008. **108**(4): p. 788.
52. Dou, Y., Y. Lei, Z. Wen, Y. Wang, G.V. Lo, and R.E. Allen, *Applied Surface Science*, 2007. **253**(15): p. 6400.
53. Dou, Y., Y. Lei, A. Li, Z. Wen, B.R. Torralva, G.V. Lo, and R.E. Allen, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007. **111**(6): p. 1133.
54. Bernardi, F., M. Olivucci, and M.A. Robb, *Accounts of Chemical Research*, 1990. **23**(12): p. 405.
55. Bernardi, F., S. De, M. Olivucci, and M.A. Robb, *Journal of the American Chemical Society*, 1990. **112**(5): p. 1737.
56. Szalay, P.G., T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, and R. Shepard, *Chemical Reviews*, 2011. **112**(1): p. 108.
57. Andersson, K., P.Å. Malmqvist, and B.O. Roos, *The Journal of chemical physics*, 1992. **96**(2): p. 1218.
58. Kaplan, I.G., *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. 2006: John Wiley & Sons.
59. Stone, A., *The Theory of Intermolecular Forces*. 2013: Oxford University press.
60. Guevara-Vela, J.M., R. Chavez-Calvillo, M. Garcia-Revilla, J. Hernandez-Trujillo, O. Christiansen, E. Francisco, A. Martin Pendas, and T. Rocha-Rinza, *Chemistry*, 2013. **19**(42): p. 14304.
61. McWeeny, R., *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Theoretical chemistry. 1969: Academic Press.
62. H.-J. Werner, P.J.K., G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklaß, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, *MOLPRO (versión 2010.26): un paquete de programas ab initio*. 2010.
63. Ahlrichs, R., *Theoret. Chim. Acta*, 1976. **41**(1): p. 7.
64. Stone, A.J., *Chemical Physics Letters*, 1981. **83**(2): p. 233.
65. Pople, J.A., J.W. Mclver, and N.S. Ostlund, *The Journal of chemical physics*, 1968. **49**(7): p. 2960.

66. Casillas, R.L., *Introducción a la teoría de representaciones de grupos con aplicaciones a sistemas moleculares y cristalinos*. 2005: Universidad Nacional Autónoma de México.
67. Bader, R.F.W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* International Series of Monographs on Chemistry. 1994: Oxford University Press.
68. Bader, R.F.W., P.L.A. Popelier, and C. Chang, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1992. **255**(0): p. 145.
69. Poater, J., M. Duran, M. Solà, and B. Silvi, *Chemical Reviews*, 2005. **105**(10): p. 3911.
70. Wang, Y.-G. and N.H. Werstiuk, *Journal of computational chemistry*, 2003. **24**(3): p. 379.
71. Müller, A.M.K., *Physics Letters A*, 1984. **105**(9): p. 446.
72. Celani, P. and H.-J. Werner, *The Journal of chemical physics*, 2000. **112**(13): p. 5546.
73. Widmark, P.-O., P.-Å. Malmqvist, and B. Roos, *Theoret. Chim. Acta*, 1990. **77**(5): p. 291.
74. Fülischer, M.P., L. Serrano-Andrés, and B.O. Roos, *Journal of the American Chemical Society*, 1997. **119**(26): p. 6168.
75. Merchán, M., E. Ortí, and B.O. Roos, *Chemical Physics Letters*, 1994. **226**(1–2): p. 27.
76. Serrano-Andrés, L., M. Merchán, M. Fülischer, and B.O. Roos, *Chemical Physics Letters*, 1993. **211**(1): p. 125.
77. Markovich, G., O. Cheshnovsky, and U. Kaldor, *The Journal of chemical physics*, 1993. **99**(8): p. 6201.
78. Veryazov, V., P.Å. Malmqvist, and B.O. Roos, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2011. **111**(13): p. 3329.
79. van Duijneveldt, F.B., J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, and J.H. van Lenthe, *Chemical Reviews*, 1994. **94**(7): p. 1873.
80. Ghigo, G., B.O. Roos, and P.-Å. Malmqvist, *Chemical Physics Letters*, 2004. **396**(1–3): p. 142.
81. Keith, T.A., *AIMALL (versión 13.05.06)*. 2013.
82. Stone, A., *ORIENT (versión 3.8): Un programa para el cálculo de las interacciones electrostáticas entre moléculas*. 2005, University of Cambridge
83. F. Aquilante, L.D.V., N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, T.B. Pedersen, M. Pitonak, M. Reiher, B.O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *Journal of Computational Chemistry*, 31, 224, 2010., *MOLCAS 7.8: un paquete de programas ab initio*. 2012.
84. Lassette, E.N., A. Skerbele, M.A. Dillon, and K.J. Ross, *The Journal of chemical physics*, 1968. **48**(11): p. 5066.
85. Gauss, J. and J.F. Stanton, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000. **104**(13): p. 2865.
86. Battaglia, M.R., A.D. Buckingham, and J.H. Williams, *Chemical Physics Letters*, 1981. **78**(3): p. 421.
87. Vrbancich, J. and G.L.D. Ritchie, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1980. **76**(0): p. 648.
88. Christiansen, O., C. Hättig, and P. Jørgensen, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1999. **55**(3): p. 509.
89. Alms, G.R., A.K. Burnham, and W.H. Flygare, *The Journal of chemical physics*, 1975. **63**(8): p. 3321.
90. Langridge-Smith, P.R.R., D.V. Brumbaugh, C.A. Haynam, and D.H. Levy, *The Journal of Physical Chemistry*, 1981. **85**(25): p. 3742.
91. Nakashima, N., M. Sumitani, I. Ohmine, and K. Yoshihara, *The Journal of chemical physics*, 1980. **72**(4): p. 2226.
92. Nakashima, N., H. Inoue, M. Sumitani, and K. Yoshihara, *The Journal of chemical physics*, 1980. **73**(12): p. 5976.
93. Inagaki, T., *The Journal of chemical physics*, 1972. **57**(6): p. 2526.
94. Tsuzuki, S., K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, and K. Tanabe, *Journal of the American Chemical Society*, 2001. **124**(1): p. 104.
95. Park, Y.C. and J.S. Lee, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006. **110**(15): p. 5091.
96. Janowski, T. and P. Pulay, *Chemical Physics Letters*, 2007. **447**(1–3): p. 27.
97. Grover, J.R., E.A. Walters, and E.T. Hui, *The Journal of Physical Chemistry*, 1987. **91**(12): p. 3233.

98. Hirayama, F. and S. Lipsky, *The Journal of chemical physics*, 1969. **51**(5): p. 1939.
99. Förster, T., *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1969. **8**(5): p. 333.
100. Hiraya, A. and K. Shobatake, *The Journal of chemical physics*, 1991. **94**(12): p. 7700.
101. Cundall, R.B. and D.A. Robinson, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1972. **68**(0): p. 1133.
102. Hirata, T., H. Ikeda, and H. Saigusa, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999. **103**(8): p. 1014.
103. Birks, J.B., *Chemical Physics Letters*, 1968. **1**(13): p. 625.
104. Gregory, T.A. and W.P. Helman, *The Journal of chemical physics*, 1972. **56**(1): p. 377.
105. Rintelman, J.M., I. Adamovic, S. Varganov, and M.S. Gordon, *The Journal of chemical physics*, 2005. **122**(4).
106. Jeziorski, B., R. Moszynski, and K. Szalewicz, *Chemical Reviews*, 1994. **94**(7): p. 1887.
107. Sinnokrot, M.O. and C.D. Sherrill, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004. **108**(46): p. 10200.
108. Najafpour, J., C. Foroutan-Nejad, G.H. Shafiee, and M.K. Peykani, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011. **974**(1–3): p. 86.
109. Glendening, E.D., R. Faust, A. Streitwieser, K.P.C. Vollhardt, and F. Weinhold, *Journal of the American Chemical Society*, 1993. **115**(23): p. 10952.
110. Roos, B.O., K. Andersson, and M.P. Fülscher, *Chemical Physics Letters*, 1992. **192**(1): p. 5.