



HAL
open science

Desarrollo e implementación de la función de localización electrónica en estados excitados

Andrea Echeverri Cárdenas

► **To cite this version:**

Andrea Echeverri Cárdenas. Desarrollo e implementación de la función de localización electrónica en estados excitados. Theoretical and/or physical chemistry. Sorbonne Université; Universidad de Chile, 2022. Español. NNT: 2022SORUS438 . tel-04002080

HAL Id: tel-04002080

<https://theses.hal.science/tel-04002080>

Submitted on 23 Feb 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Desarrollo e implementación de la función de localización electrónica en estados excitados.

**Tesis para obtener el grado académico de doctor en
Química**

Andrea Stephanie Echeverri Cárdenas

DIRECTORES

Dr. Carlos Alberto Cárdenas Valencia

Dra. Julia Contreras García

Dra. Tatiana María Gómez Cano

PRESIDENTE DEL JURADO

Dr. William Tiznado

SANTIAGO DE CHILE, 29 DE SEPTIEMBRE DE 2022

Esta página se dejó intencionalmente en blanco

*A mi abuela Dora, mi mamá Adriana y mi tía Cristina,
ellas mi motivación de cada día*

Agradecimientos

He tenido la fortuna de estar siempre en el momento, el lugar y con las personas correctas. Este proceso de formación no ha sido la excepción. Es cierto que tuve que dejar mi familia, amigos, experimentar nuevos sabores, cambios de clima, entorno y muchas cosas más. Sin embargo, desde mi llegada a Chile conté con el apoyo de mis asesores, Carlos y Tatiana, tanto en el ámbito académico como personal. No lo niego, fue difícil acoplarme a esta nueva vida, más aún, sobrepasar obstáculos no posibles de predecir como el estallido social y el COVID. No obstante, con la compañía adecuada siempre es posible salir adelante.

Gracias a mi familia, por estar, aunque sea a la distancia. Al saludo de mi abuela Dora cada mañana y al *“mami buenas noches, que Dios la bendiga y la virgen la proteja”* que escucho cada día antes de acostarme. A las horas que hablo con mi tía Cristina una vez a la semana para desatrasarme de todos los pormenores ocurridos en mi casa. A mi mamá que, aunque hablemos menos, se que siempre esta ahí y soporta mi ausencia con temple porque quiere verme alcanzar mis sueños. A mis primos Bryan, Daniel y Sebastian, los hermanos que me dio la vida, que siempre están ahí sintiendo conmigo la felicidad y la tristeza como si fuera propia. Gracias a todos, por alegrarme mis días cuando me envían saludes o mensajes y me animan a continuar mi camino.

No tengo palabras suficientes para expresar mi gratitud y admiración hacia mis asesores, los profesores Carlos, Tatiana y Julia. Cada uno, a su modo, dejo huella en mi camino para toda la vida. Gracias a los tres por sus enseñanzas, por la confianza, por el ánimo, por ser más que una figura académica, por los regaños oportunos, por el valioso tiempo que me brindaron, por ayudarme a crecer en este proceso como persona y profesional. Que fortuna haber contado con los tres. Gracias especiales a Carlos porque me ha ayudado a sacar el diamante dentro de mí, ¡con todo lo que ello implica! La paciencia, la determinación, la forma de hacer y decir las cosas, si que se aprende más con el ejemplo y él es admirable en todos los sentidos. Sin duda, se ha convertido en mi ejemplo a seguir.

Igualmente conocí personas que hicieron mis días más felices, José, Alejandra, Milena, Bryan, Emily y Aldemar. Y de las buenas amistades que me llevo de este doctorado están Trinidad y Nicolás. Trini, ¡estamos destinadas a coincidir por el mundo! y siempre será un placer compartir contigo en todos los ámbitos de mi vida. Nico, tu alegría, sencillez, la forma de acogerme, llevas un colombiano en tu interior y eso me dio sabor de hogar.

Finalmente, doy gracias a todo lo que hizo posible la realización de este doctorado. A las Universidades de Chile y la Sorbona. Al grupo de Física-Química Teórica (Santiago) y al Laboratorio de Química Teórica (París). A la comisión que siguió esta tesis he hicieron valiosos aportes en el camino, los profesores Renato Contreras, Fernando Mendizábal, Alejandro Toro y Pablo Jaque. A los proyectos de FONDECYT 1181121, REDES190102 (ANID), ECOS170045 (ANID), al DDFIP SEINE-SAINT-DENIS (FRANCIA), a la infraestructura de supercómputo del Laboratorio Nacional de Computación de Alto Rendimiento, NLHPC (ECM-02) que parcialmente apoyó esta investigación y a mi beca ANID de doctorado nacional 21180073 (2018).

Desarrollo e implementación de la función de localización electrónica en estados excitados

Resumen: En esta tesis se extiende el formalismo de la función de localización electrónica (ELF) para caracterizar el enlace químico en estados excitados y su aplicación en reacciones fotoquímicas de transferencia de protón. En 1916, Lewis plantea que el enlace químico consiste principalmente en pares electrónicos localizados entre los átomos y la disposición geométrica de estos fue aproximada por una serie de reglas propuestas por Gillespie & Nyholm en 1957. Aunque el concepto de enlace químico es fundamental para explicar, comprender y predecir como se unen los átomos en las moléculas, este no tiene una definición formal en mecánica cuántica. Desde la física, estos pares electrónicos localizados entre los átomos se relacionan con la probabilidad de encontrar pares electrónicos con espín paralelo. Los descriptores del enlace químico basados en la matriz de densidad de segundo orden (2-RDM) y su topología (*Quantum Chemical Topology, QCT*) se encuentran bien estudiados y aceptados en el caso del estado fundamental. No obstante, las reacciones y procesos fotoquímicos juegan un papel fundamental en el día a día y su interés se convierte en un área de estudio que ha ido en aumento. En consecuencia, nace la necesidad de desarrollar descriptores del enlace en estados excitados, tal como la función de localización electrónica. Para calcular la ELF se requiere la 2-RDM en el estado excitado. Es bien conocido, sin embargo, que el cálculo de esta en estados excitados es computacionalmente muy demandante ya que para su evaluación se requieren metodologías multiconfiguracionales, tales como CAS-SCF. Un balance entre el costo computacional y una precisión adecuada lo da la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT). Con esta metodología no se tiene acceso a la 2-RDM; sin embargo, es posible reconstruirla mediante los orbitales naturales y números de ocupación que resultan de diagonalizar la matriz de densidad de primer orden (1-

RDM) en el estado excitado. Con ella es posible obtener una expresión para la ELF en el estado excitado.

En esta tesis formulamos la ELF para el estado excitado con 7 reconstrucciones de la 2-RDM (HF, BB, GU, BBC2, CGA, ML y MLSIC). El proceso de validación refleja que la ELF y su topología, desde todas las aproximaciones a la 2-RDM, presentan las mismas tendencias en el número, tipo, población y covarianza de las cuencas, encontradas en cada sistema, respecto a la metodología de referencia CAS-SCF. Más aún, los resultados reflejan que las violaciones a la regla de la suma o a la antisimetría en la función de onda, para las diferentes reconstrucciones de la 2-RDM, no conllevan grandes cambios en la topología de la ELF. Adicionalmente, la ELF, con la reconstrucción HF en el estado excitado, fue útil para comprender los patrones de emisiones en moléculas candidatas a ser marcadores biológicos donde ocurre una transferencia de protón intramolecular en el estado excitado (ESIPT). Fue posible identificar en las posibles sondas fluorescentes que el aumento de la conjugación en el anillo enlazado a un grupo hidroxilo (participa en la transferencia de protón intramolecular, TPI) conlleva a un aumento en la longitud de onda de emisión debido a un incremento en la energía del estado basal. Siguiendo esta lógica fue posible diseñar, computacionalmente, una molécula candidata a ser marcador biológico, **3c**, con los rangos de longitud de onda de emisión y desplazamiento de Stokes requeridos.

Développement et mise en œuvre de la fonction de localisation électronique dans les états excités

Résumé: Dans cette thèse, le formalisme de la fonction de localisation électronique (ELF) est étendu pour caractériser la liaison chimique dans les états excités et son application dans les réactions photochimiques de transfert de protons. En 1916, Lewis a proposé que la liaison chimique consiste principalement en des paires d'électrons situées entre les atomes, et la disposition géométrique de celles-ci a été approximée par une série de règles proposées par Gillespie & Nyholm en 1957. Bien que le concept de liaison chimique soit fondamental pour expliquer, comprendre et prévoir comment les atomes des molécules sont liés entre eux, il n'a pas de définition formelle en mécanique quantique. D'un point de vue physique, ces paires d'électrons situées entre les atomes sont liées à la probabilité de trouver des paires d'électrons de spin parallèle. Les descripteurs de liaisons chimiques basés sur la matrice de densité du second ordre (2-RDM) et sa topologie (Quantum Chemical Topology, QCT) sont bien étudiés et acceptés dans le cas de l'état fondamental. Cependant, les réactions et processus photochimiques jouent un rôle fondamental dans la vie quotidienne et leur intérêt est devenu un domaine d'étude croissant. Par conséquent, la nécessité de développer des descripteurs de la liaison à l'état excité, tels que la fonction de localisation électronique, est apparue. Pour calculer l'ELF, le 2-RDM dans l'état excité est nécessaire. Il est toutefois bien connu que le calcul du 2-RDM dans l'état excité est très exigeant sur le plan informatique car des méthodologies multi-configurationnelles, telles que CAS-SCF, sont nécessaires pour son évaluation. La théorie de la fonction de la densité en fonction du temps (TD-DFT) permet de trouver un équilibre entre le coût de calcul et une précision adéquate. Avec cette méthodologie, la 2-RDM n'est pas accessible ; cependant, il est possible de la reconstruire en utilisant les orbitales naturelles et les nombres d'occupation qui résultent de la diagonalisation de la matrice de densité de premier ordre (1-RDM) dans l'état excité. Avec elle, il est possible d'obtenir une expression pour l'ELF dans l'état excité.

Dans cette thèse, nous formulons l'ELF pour l'état excité avec 7 reconstructions de la 2-RDM (HF, BB, GU, BBC2, CGA, ML et MLSIC). Le processus de validation reflète que l'ELF et sa topologie, à partir de toutes les approximations 2-RDM, présentent les mêmes tendances dans le nombre, le type, la population et la covariance des bassins, trouvés dans chaque système, par rapport à la méthodologie de référence CAS-SCF. De plus, les résultats montrent que les violations de la règle de la somme ou de l'antisymétrie dans la fonction d'onde pour les différentes reconstructions 2-RDM n'entraînent pas de grands changements dans la topologie de l'ELF. De plus, l'ELF, avec la reconstruction HF de l'état excité, a été utile pour comprendre les schémas d'émission dans les molécules biomarqueurs candidates où le transfert intramoléculaire de protons à l'état excité (ESIPT) se produit. Il a été possible d'identifier dans les sondes fluorescentes potentielles qu'une conjugaison accrue dans l'anneau lié à un groupe hydroxyle (impliqué dans le transfert intramoléculaire de protons, TIP) conduit à une augmentation de la longueur d'onde d'émission due à une augmentation de l'énergie de l'état basal. En suivant cette logique, il a été possible de concevoir par calcul une molécule biomarqueur candidate, 3c, avec les plages de longueur d'onde d'émission et de déplacement de Stokes requises.

Tabla de contenido

Desarrollo e implementación de la función de localización electrónica en estados excitados.....	1
ABREVIATURAS.....	7
1. Introducción.....	8
1.1. Hipótesis	13
1.2. Objetivos	13
1.2.1. General:.....	13
1.2.2. Específicos:.....	13
1.3. Metodología	14
1.3.1. Cálculos de estructura electrónica:	14
1.3.2. Implementación de la ELF para estados excitados:.....	15
1.3.3. Dinámica molecular en el estado excitado:	15
2. Función de localización electrónica en el estado fundamental.....	16
2.1. Análisis topológico del campo gradiente de la ELF	18
2.2. Efecto de la correlación electrónica en la ELF	19
2.3. Reconstrucción de la 2-RDM con orbitales naturales	21
2.3.1. Aproximación de HF	22
2.3.2. Aproximación de Buijse y Baerends (BB)	24
2.3.3. Funcional Goedecker Umrigar (GU).....	24
2.3.4. Funcional BBC2	25
2.3.5. Funcional Csanyi Goedecker Arias (CGA).....	25
2.3.6. Funcional Marques y Lathiotakis (ML).....	26
2.3.7. Funcional Marques, Lathiotakis con autointeracción corregida (MLSIC)	26
3. Función de localización electrónica en el estado excitado	27
3.1. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo	28
3.2. Reconstrucción e implementación de la 2-RDM para el cálculo de la ELF en estados excitados	33
4. Evaluación del efecto de la reconstrucción de la 2-RDM para el cálculo de la ELF en estados excitados usando la teoría TD-DFT.....	41
4.1. Molécula de H ₂ O	42
4.2. Molécula de H ₂ O ₂	47
4.3. Molécula de HCl	52
4.4. Molécula de HF	56
4.5. Molécula de alizarina	60
5. Uso de la ELF para entender los cambios del enlace en reacciones de transferencia de protón (ESIPT) y transferencia de carga (ICT) en el estado excitado.....	64

5.1. Transferencia de protón intramolecular en el estado excitado	65
5.1.1. Conjunto 1: Triazol sustituido con piridina	69
5.1.2. Conjunto 2: Triazol sustituido con quinolina.....	75
5.2. Transferencia de carga interna	88
5. Conclusiones	93
Anexos	96
Anexo 1: Método de Máximo Solapamiento (MOM)	96

ABREVIATURAS

ELF: Función de localización electrónica	1-RDM: Matriz de densidad de primer orden
QCT: Quantum chemical topology	MOM: Método del máximo solapamiento
TD-DFT: Funcional de la densidad dependiente del tiempo	PCM: Método del continuo polarizable
2-RDM: Matriz de densidad de segundo orden	DFT: Teoría del funcional de la densidad
HF: Hartree-Fock	IEFPCM: Formalismo de la ecuación integral en el PCM
BB: Buijse y Baerends	BO: Born-Oppenheimer
GU: Goedecker Umrigar	KS: Kohn-Sham
CGA: Csanyi Goedecker Arias	RL-TDDFT: Teoría del funcional dependiente del tiempo en el régimen de respuesta lineal
ML: Marques y Lathiotakis	NTO: Orbitales naturales de transición
MLSIC: Marques y Lathiotakis con autointeracción corregida	HOMO: Orbital molecular ocupado de más alta energía
TEV: Teoría de enlace de valencia	LUMO: Orbital molecular desocupado de más baja energía
ρ : Densidad	MR: Multireferencial
τ_k : Densidad de energía cinética	MC: Multiconfiguracional
LOL: Localized orbital locator	CI: Interacción de configuraciones
AIM: Átomos en Moléculas	CC: Clústeres acoplados
ESIPT: Transferencia de protón intramolecular en el estado excitado	CAS-SCF: Espacio activo completo de campo auto-consistente
TPI: Transferencia de protón intramolecular	
ICT: Transferencia de carga interna	

1. Introducción

Nuestro entorno está compuesto de átomos interactuando de diferentes maneras para formar cada sustancia que vemos o percibimos. El agua, por ejemplo, se constituye de 3 átomos, un átomo de oxígeno central y dos de hidrógeno adyacentes, formando un ángulo H-O-H de $104.52 \pm 0.05^\circ$ [1] en fase gas. Pero, ¿por qué dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno tienen una forma más probable de mantenerse unidos cuándo hay diferentes arreglos geométricos que pueden adoptar? Estas fuerzas atractivas y repulsivas que permiten que los átomos, según su ambiente, se favorezcan en una geometría es lo que los químicos denominamos enlace. El concepto enlace nace de la necesidad de nombrar esta “unión desconocida” entre los átomos, que se caracteriza por cierta distancia entre ellos y una energía necesaria para alejar o acercar estos átomos de su distancia de equilibrio. Para identificar los diferentes comportamientos entre los átomos surgieron adjetivos a la palabra enlace: sencillos, dobles o triples, metálicos, covalentes, iónicos, de hidrógeno, Van der Waals, entre otros. Siendo un concepto no completamente comprendido en su época, pero aún así muy necesario para entender la estructura de las moléculas y su reactividad.

En 1916, Lewis [2] postula que el enlace se forma con pares de electrones localizados entre átomos. Él expuso que el entendimiento de los fenómenos químicos debe hacerse comprendiendo la estructura y el arreglo de los átomos, y con base en esto formular una teoría que se adapte a la observación, aunque ello implique poner en duda las leyes conocidas de la física, como la del electromagnetismo en la escala atómica. Lewis propuso que los átomos se dividen en dos partes fundamentales. Un núcleo (*core*) inmodificable en las transformaciones químicas y con exceso de carga positiva, y una capa externa (valencia) con exceso de carga negativa (entre 0 y 8 electrones) que participa en la formación de moléculas. Los electrones en la valencia pueden hacer parte de los átomos sin pertenecer exclusivamente a uno de ellos. La estabilidad como entidad química se logra con la llamada regla del octeto. Esto es, obtener en la capa externa 8 electrones para átomos más pesados que el litio y 2 electrones para el hidrógeno y el helio. Este número de electrones se obtiene compartiendo los electrones entre los dos átomos (enlace covalente) o que un átomo pierda

electrones y se los da a su vecino (enlace iónico). Lewis asocia el enlace con pares de electrones localizados entre los átomos, ayudando a explicar la unión de estos para formar moléculas y diferenciar los tipos de enlace. Un éxito particular de la teoría de enlace de Lewis fue la explicación de las formas que tiene el carbono al enlazarse.

Ahora bien, con las ideas de Lewis fue posible tener una serie de reglas que permitieron explicar qué átomos interactuaban entre sí para formar una molécula, pero no se asociaba con una disposición espacial de estos. Por otro lado, Pauling en 1931 enuncia por primera vez la hibridación para explicar la estructura de simples compuestos orgánicos como el metano. Pauling propone que la formación de un enlace entre dos átomos puede ser tratada como una perturbación que provoca un átomo sobre el otro. En el estado no perturbado el átomo tiene inicialmente funciones de onda s, p, d, etc, mutuamente ortogonales entre sí. Pero una vez interactúa con un segundo átomo (perturbación), estas funciones propias serán perturbadas alcanzando sus valores óptimos en funciones que van en la dirección del enlace. Si la perturbación es pequeña, la función propia s no puede cambiar, y las únicas combinaciones que se pueden hacer son con las funciones p. Pero, si la interacción entre los dos átomos es grande, las funciones s y p deben combinarse formando estados degenerados. Es decir, para la formación de una molécula de metano, los hidrógenos perturban los orbitales s y p del carbono, estos se combinan formando 4 estados degenerados sp^3 que van en la dirección de un tetraedro y todos los enlaces son equivalentes [3].

En 1957 Gillespie y Nyholm [4] postulan que, según el número, todos los pares electrónicos, sin importar si pertenecen o no a un enlace, se disponen en la misma forma geométrica. Es decir, 2, 3, 4, 5 y 6 pares de electrones se distribuyen de forma lineal, trigonal planar, tetraedral, bipiramidal trigonal y octaedral, respectivamente. Estas geometrías son regulares si los electrones pertenecen a enlaces con sustituyentes del mismo tipo. Los ligandos diferentes o pares de electrones libres provocaran pequeñas distorsiones a la geometría regular. En este sentido, los pares electrónicos se repelen de mayor a menor medida cuando son de tipo par libre-par libre, par libre-par enlazante, par enlazante-par enlazante.

Note que desde el electromagnetismo hay una aparente contradicción entre las ideas de pares de electrones y la teoría de repulsión de pares electrónicos de valencia (TRPEV): ¿por qué partículas de carga igual se han de atraer para formar pares y a la vez estos pares se han de repeler? Hoy sabemos que no era el electromagnetismo la teoría incorrecta en la escala atómica, sino la mecánica clásica. La formación de pares electrónicos es un efecto cuántico, consecuencia de la antisimetría de la función de onda respecto al intercambio de electrones [4] [5] [6] (principio de exclusión de Pauli). Esto es, dos electrones con el mismo espín no pueden ocupar un mismo punto del espacio al mismo tiempo y tienden a alejarse entre sí, lo cual da pie a la formación de pares de electrones de espín opuesto. Hoy se entiende que el principio de exclusión de Pauli juega un rol central en la estabilidad de la materia y en la explicación física del enlace químico.

Las ideas empíricas (o “analíticas” [7]) de Lewis y Gillespie-Nyholm son quizás los pilares de la química moderna, ya que ofrecen una descripción consistente de la idea del enlace químico. Sin embargo, desde el punto de vista fisicoquímico es necesario contar con un formalismo que explique y prediga la formación y distribución de pares electrónicos. Debido a que el enlace químico, desde el punto de vista físico, es más un constructo mental que un observable, no tiene asociado un operador mecanocuántico y debemos hacer uso de otras herramientas para darle un sustento. Por años la química cuántica dio explicaciones al enlace químico mediante la localización (o metodologías análogas) de los orbitales moleculares de Hartree Fock (HF) y por medio de la teoría del enlace de valencia (TEV) [3] [8]. La localización de orbitales, sin embargo, es cuestionable ya que la función de onda HF no es la solución exacta y, además, todas las rotaciones unitarias de los orbitales de HF dejan invariables las propiedades observables [9] [10]. Críticas similares pueden ser hechas a la TEV. Por otro lado, el desarrollo reciente de la QCT [11] [12] [13] [14] [15], intenta dar explicación física al enlace químico a partir de las propiedades topológicas (en el sentido de sistemas dinámicos) de campos escalares y vectoriales bien definidos, independientemente del grado de aproximación con el que se solucione la ecuación de Schrödinger. Algunos de estos campos son observables físicos (como la densidad electrónica, ρ) [12] o pueden ser reconstruidos a partir de información experimental, como

el caso de la función de localización electrónica [14]. Como se mencionó anteriormente, el bloque de construcción del enlace son los pares electrónicos localizados y estos se relacionan con la probabilidad de encontrar pares electrónicos del mismo espín en una región del espacio. Dada una ρ , en aquellas regiones con baja probabilidad de encontrar pares electrónicos del mismo espín es, por exclusión, altamente probable encontrar pares electrónicos con espín opuesto. Bajo ciertas aproximaciones de localidad, la probabilidad condicional (P_{con}) de encontrar dos electrones con el mismo espín (en una región del espacio) se puede expresar en términos de la densidad de energía cinética (τ_k) de los electrones y de la densidad electrónica [11]. La formación de un enlace típico covalente trae consigo un decrecimiento de la τ_k electrónica de la molécula. En consecuencia, τ_k juega un rol central en la descripción fisicoquímica del enlace, y muchos de los campos escalares usados en QCT tienen esta densidad como parámetro principal; por ejemplo, la ELF [16], *Localized-orbital Locator*, *LOL* [17], entre otras [18] [19]. Estos descriptores se encuentran bien caracterizados en el estado fundamental, sin embargo, en el estado excitado no han sido explorados.

Es cierto que un gran número de reacciones ocurren en el estado fundamental [20], sin embargo, muchas otras solo ocurren en el estado excitado e incluso pueden disminuir la energía y tiempo de reacción de aquellas que suceden en el estado basal [21] [22] [23] [24]. Es posible el control del inicio de la reacción, tiempo, velocidad, entre muchas otras variables que permiten reacciones con menos residuos y fáciles de separar [24]. En el estado excitado suceden reacciones tales como: ciclaciones, isomerizaciones, transferencia de protón y disociación [22] [24]. Los procesos fotoquímicos han tomado fuerza en la actualidad dada su importancia en la fabricación de celdas solares, marcadores biológicos, cosméticos, superficies, elementos autolimpiables con actividad antimicrobial, y el diseño de nuevas rutas sintéticas [21] [22] [23] [24] [25]. Estos procesos, como mecanismo sintético, crean la necesidad de entender qué sucede con la estructura electrónica en el estado excitado, logrando un mayor dominio sobre las características espaciotemporales de las reacciones, al igual que, un mejor poder predictivo. Nosotros estamos interesados en la

caracterización del enlace en el estado excitado y de esta manera hacer un seguimiento a una reacción cuando toma lugar.

Técnicas como átomos en moléculas (AIM), que usan la densidad y su topología, se quedan cortas al representar la estructura de capas de átomos pesados en el estado fundamental, generando problemas en los estados excitados [16]. Adicionalmente, el laplaciano de la densidad varía desde valores infinitamente negativos en los núcleos atómicos hasta positivos en cualquier otro lugar, haciendo engorrosa su interpretación [16]. Entre algunas dificultades asociadas a estas técnicas en el estado fundamental están, i) imposibilidad de representar la estructura de capas de los átomos, ii) valores no acotados donde se hace difícil la interpretación y comparación entre sistemas. Estas dificultades son superadas con la función de localización electrónica, introducida inicialmente por Becke y Edgecombe en 1990 [16].

Esta tesis tiene dos enfoques, un desarrollo teórico de la ELF en el estado excitado, y su posterior aplicación para estudiar patrones de enlace en la absorción y emisión de moléculas que actúan como posibles marcadores biológicos. El capítulo 2 está dedicado a una recopilación teórica de la ELF en el estado basal y a una introducción a los métodos de matrices de densidad reducida. En el capítulo 3 se explica el desarrollo de la ELF en el estado excitado con una reconstrucción HF de la 2-RDM, desde orbitales naturales y números de ocupación. Se profundiza en la exploración de otras reconstrucciones validando su aplicabilidad en el capítulo 4 respecto a los resultados de la ELF construida desde CAS-SCF. Finalmente, en el capítulo 5 se hace uso de la ELF para entender los cambios de enlace en la absorción y emisión de sistemas químicos que se proponen para actuar como posibles marcadores biológicos.

1.1. Hipótesis

La evolución del enlace químico y deslocalización electrónica en procesos fotoquímicos puede estudiarse con descriptores del enlace químico basados en la densidad de energía cinética y la densidad electrónica de estados excitados. La información necesaria para desarrollar tal formalismo en TD-DFT está contenida en la 1-RDM, con la cual es factible reconstruir la 2-RDM.

1.2. Objetivos

1.2.1. General:

- Desarrollar la ELF en estados excitados para describir la evolución del enlace químico y la localización electrónica en procesos dinámicos del estado excitado, usando como sustento formal TD-DFT.

1.2.2. Específicos:

- Desarrollar el formalismo necesario para implementar la función de localización electrónica en estados excitados, reconstruyendo la 2-RDM en términos de los autovectores (orbitales naturales) y autovalores (n_i , números de ocupación) de la 1-RDM proveniente de TD-DFT.
- Validar la ELF reconstruida desde TD-DFT en el estado excitado mediante la comparación con métodos basados en la función de onda, CAS-SCF y MOM.
- Usar el desarrollo propuesto de la ELF en estados excitados para evaluar cómo cambian los enlaces y los patrones de emisión y absorción en reacciones fotoquímicas con migración ultrarrápida de átomos hidrógeno.

1.3. Metodología

1.3.1. Cálculos de estructura electrónica: Todos los cálculos de estructura electrónica se realizaron con Gaussian 09, revisión D01 [26] sin incluir correcciones relativistas. Las geometrías son identificadas como mínimos locales mediante el análisis de los valores propios de la matriz Hessiana, caracterizada por la ausencia de frecuencias vibracionales imaginarias. Todas las moléculas en este trabajo son consideradas neutras y en multiplicidad singlete. En el capítulo 4, las geometrías son minimizadas (en fase gas), en el estado fundamental, al nivel de teoría DFT usando el funcional híbrido ω B97XD [27] y la base def2-TZVP. La estructura electrónica en el estado Franck Condon (FC) se calculó con las metodologías CAS-SCF, MOM y TD-DFT. En CAS-SCF se realizan cálculos de estado-específico y de estado-promedio. El estado-específico hace referencia a un CAS-SCF que solo considera el estado excitado de interés; y en el estado-promedio, todos los n estados electrónicos con la simetría adecuada se promedian con un peso de $1/n$. El espacio activo de los CAS-SCF es construido desde todos los orbitales y electrones de valencia.

En el capítulo 5, todas las optimizaciones estructurales en los estados fundamental y excitado se realizaron con metodologías DFT y TD-DFT utilizando el funcional ω B97XD y la base 6-311 ++g(d,p). Los efectos del solvente se han considerado con el modelo continuo polarizable (PCM) utilizando la variante de formalismo de ecuación integral (IEFPCM) [28]. El modelo IEFPCM se conoce como modelo de solvatación en equilibrio, es decir, el solvente está en equilibrio con el soluto. Sin embargo, las moléculas de solvente pueden considerarse fijas en fenómenos que ocurren a una escala de tiempo más rápida que el equilibrio solvente-soluto, como las excitaciones electrónicas (solvatación fuera de equilibrio). Para modelar correctamente, tanto la solvatación en equilibrio como la de no equilibrio, la implementación del modelo de solvatación se separa en partes discretas [29] que interactúan con el soluto en las escalas de tiempo. En la solvatación de no equilibrio, solo se tienen en cuenta los cambios electrónicos rápidos del disolvente en respuesta al cambio en la densidad electrónica del soluto. Mientras que, en el equilibrio, también se

permiten cambios de orientación. Se usó una constante dieléctrica de 78.35 para simular el solvente acuoso.

1.3.2. Implementación de la ELF para estados excitados: La implementación y cálculos de la ELF en el estado excitado son desarrollados en TopMod [30] (libre, modificaciones propias). Para mayor detalle ver el apartado 3.2. de este texto.

1.3.3. Dinámica molecular en el estado excitado: Los cálculos en superficies adiabáticas bien separadas son descritos adecuadamente por una dinámica molecular Born-Oppenheimer (BO) [31] [32] [33] [34] [35].

2. Función de localización electrónica en el estado fundamental

La función de localización electrónica, introducida en 1990 por Becke y Edgecombe [16], permite identificar regiones del espacio con electrones localizados, haciendo uso de la correlación existente entre dos electrones con el mismo espín (2-RDM del mismo espín). La ELF separa el espacio molecular en regiones de core, electrones enlazantes y antienlazantes. Está basada en el comportamiento local del elemento diagonal de la 2-RDM del mismo espín en la teoría de HF y es independiente de transformaciones unitarias de los orbitales, $\{\psi_i\}$. En el método de HF, la probabilidad de encontrar dos partículas simultáneamente con el mismo espín σ a las posiciones \vec{r}_1 y \vec{r}_2 en un sistema multielectrónico está dado por:

Ecuación 1

$$\gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \gamma^{(1)\sigma}(\vec{r}_1)\gamma^{(1)\sigma}(\vec{r}_2) - |\gamma^{(1)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$$

Ecuación 2

$$\gamma^{(1)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_2)$$

Donde $\gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ es el elemento diagonal de la 2-RDM del mismo espín, $\gamma^{(1)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ es la matriz de densidad de un cuerpo con espín σ del determinante HF. Fijar un electrón de referencia en la posición \vec{r}_1 conlleva a la probabilidad condicional, P_{cond} , de encontrar otro electrón con el mismo espín que el de referencia en \vec{r}_2 :

Ecuación 3

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^\sigma(\vec{r}_2) - \frac{|\gamma^{(1)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)},$$

con $\rho^\sigma(\vec{r})$, la densidad electrónica con espín σ en la posición \vec{r} . A fin de extraer información local (en \mathbf{R}^3) de P_{cond} , se expande en series de Taylor su promedio esférico alrededor de un punto de referencia \vec{r} :

Ecuación 4

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(\vec{r}, s) = \frac{1}{3} \left[\sum_{i=1}^{N/2} |\nabla\psi_i|^2 - \frac{1}{4} \frac{(\nabla\rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \right] s^2 + O(s^4)$$

Donde s es la distancia entre electrones y \vec{r} es la posición del electrón de referencia. El término entre corchetes se denomina D_σ y da cuenta de la localización de pares electrónicos de espín opuesto (generalmente hablaremos de pares electrónicos cuando aquellos tienen espín opuesto). A mayor localización de pares electrónicos, el promedio esférico de la probabilidad de pares del mismo espín toma valores más pequeños. Dado que D_σ no está acotada, es conveniente normalizarla por la misma función en el gas homogéneo de electrones ($D_\sigma^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_\sigma^{\frac{5}{3}}$) y redefinirla en términos de una transformación Lorentziana. El resultado es justamente la ELF (η):

Ecuación 5

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_\sigma}{D_\sigma^0}\right)^2}$$

La ELF varía entre 0 y 1, siendo 1 indicativo de un par electrónico perfectamente localizado o regiones donde el exceso de energía cinética debida al principio de exclusión de Pauli es bajo. La ELF vale $\frac{1}{2}$ cuando la localización electrónica es igual a la del gas homogéneo.

D_σ también se puede interpretar como el exceso de energía cinética debido al principio de exclusión de Pauli. Ya que $\sum_{i=1}^{N/2} |\nabla\psi_i|^2$ es la mitad de la densidad de energía cinética definida positiva (τ_k) para un sistema fermiónico, mientras que $(\nabla\rho)^2/8\rho$ es la densidad de energía cinética de un sistema bosónico con la misma densidad. Esto le permitió a Savin y colaboradores en 1992 [36] hacer una extensión de la ELF en el marco DFT, obteniendo una expresión de la ELF análoga a la de Becke y Edgecombe usando la densidad de energía cinética y la densidad electrónica DFT.

2.1. Análisis topológico del campo gradiente de la ELF

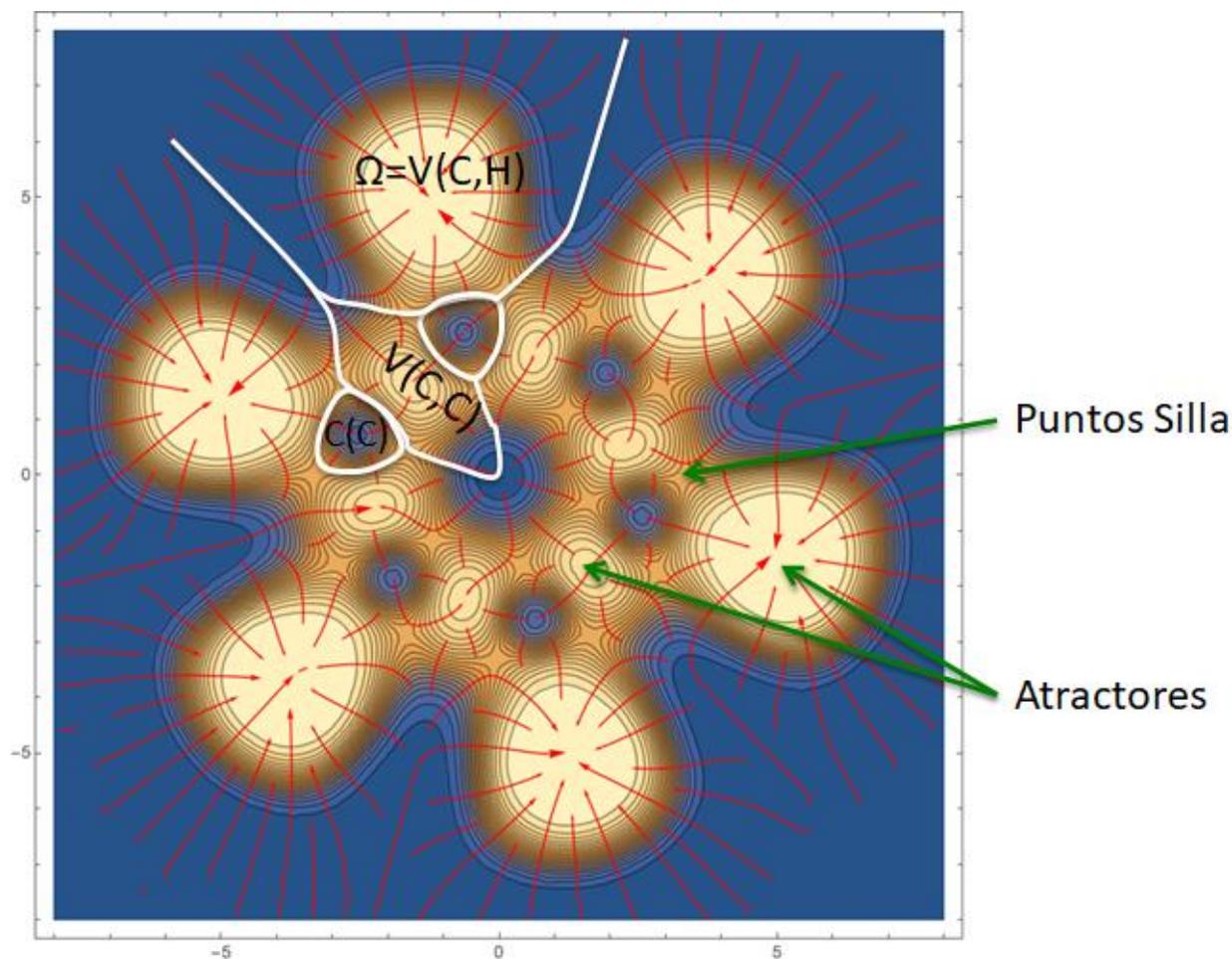


Figura 1: Campo gradiente de la ELF para la molécula benceno a 1\AA sobre el plano molecular. Las líneas rojas representan la dirección del gradiente y convergen en los atractores. Las líneas blancas demarcan las cuencas de valencia asociadas a los enlaces C-H y C-C y de core del carbono.

La ELF es una función escalar, por tanto, el análisis de su campo gradiente permite ubicar atractores (máximos locales) a cuyas cuencas se les asigna significado químico. En la Figura 1 se muestra el campo gradiente de la ELF para la molécula de benceno. Allí podemos identificar máximos locales u atractores, los cuales son de tres tipos, de enlace, $V(C,C)$, no enlazantes, $V(x)$, y de core, $C(C)$ [13] [14]. Los atractores de enlace están entre atractores de core, que coinciden con los núcleos atómicos y se asocian a enlaces químicos. En la Figura 1, el atractor $V(C,C)$ corresponde al enlace C-C y se encuentra entre dos atractores de core de carbono, $C(C)$. La cuenca de un atractor es el conjunto de puntos

cuyas líneas de campo gradiente convergen a dicho atractor, como se puede ver en la Figura 1. En teoría de sistemas dinámicos esto se define como el ω -límite. Así, cada atractor representa un núcleo atómico (*core*), un enlace (de enlace) o pares libres (no enlazantes), y cada cuenca, Ω , representa el espacio asociado a este atractor. La integración de ρ sobre estas cuencas es su población electrónica.

Ecuación 6

$$\langle N(\Omega_A) \rangle = \int_{\Omega_A} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Por su parte, las integraciones de $\gamma^{(2)}$ brindan información acerca de la conectividad (deslocalización) entre estas cuencas mediante medidas estadísticas. Por ejemplo, la covarianza indica la fluctuación de las poblaciones entre un par de cuencas determinadas. Los elementos de la diagonal de la matriz de covarianza (las varianzas, σ^2) representan la incertidumbre mecanocuántica sobre el producto de las poblaciones de dos cuencas.

Ecuación 7

$$\langle cov(\Omega_A, \Omega_B) \rangle = \langle N(\Omega_A) \rangle \langle N(\Omega_B) \rangle - \iint_{\Omega_A, \Omega_B} \gamma^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

2.2. Efecto de la correlación electrónica en la ELF

Como hemos visto, la definición original de la ELF usa la probabilidad condicional de pares asociada a la función de onda HF (monodeterminante). Es decir, la correlación electrónica es despreciada. Matito et al. en el 2006 [37] comparan diferentes procedimientos para el cálculo de la ELF correlacionada. Ellos concluyen que todas las expresiones son equivalentes y que la ELF de Becke es un caso particular de una expresión generalizada para la localización electrónica, donde no se requiere adoptar el gas homogéneo de electrones como referencia. El cálculo de la ELF correlacionada desde la 2-RDM requiere un esfuerzo computacional considerable y, por tanto, se prefiere la expresión

original de Becke y Edgecombe o en su defecto la análoga de Savin desde DFT para usos prácticos. Una expresión generalizada de la ELF está dada por la ecuación:

Ecuación 8

$$D(\vec{r}) = \frac{\nabla_s^2 \gamma^{(2)\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r} + s)|_{s=0} + \nabla_s^2 \gamma^{(2)\beta\beta}(\vec{r}, \vec{r} + s)|_{s=0}}{2c_F \rho^{8/3}},$$

con c_F la constante de Fermi y $\gamma^{(2)\sigma\sigma}$ el elemento diagonal de la 2-RDM del mismo espín. Para un sistema de capa cerrada esta expresión termina siendo equivalente a la ELF propuesta por Becke y Edgecombe.

$D(\vec{r})$ está relacionado a la curvatura de la 2-RDM del mismo espín que, a su vez, puede ser asociado con la curvatura del hueco de Fermi ($\Delta^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$) debido a la relación existente entre ambas cantidades:

Ecuación 9

$$\Delta^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \rho^\sigma(\vec{r}_1)\rho^\sigma(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)}$$

Siendo la curvatura

Ecuación 10

$$\nabla_s^2 \Delta^{\sigma\sigma}(\vec{r}, \vec{r} + s)|_{s=0} = \frac{\nabla_s^2 \gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}, \vec{r} + s)|_{s=0}}{\rho^\sigma(\vec{r})} - \nabla^2 \rho^\sigma(\vec{r})$$

Aunque la Ecuación 8 permite el cálculo de la ELF en funciones de onda multiconfiguracionales, sólo es viable para sistemas pequeños, puesto que es engorrosa computacionalmente. Afortunadamente, en el 2010 [38], Matito y colaboradores realizaron reconstrucciones de la 2-RDM mediante la teoría funcional de las matrices de densidad, mostrando que se necesita únicamente los orbitales naturales y números de ocupación del método usado para aproximar $\nabla_s^2 \gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}, \vec{r} + s)|_{s=0}$.

2.3. Reconstrucción de la 2-RDM con orbitales naturales

El elemento diagonal de la 2-RDM contiene toda la información necesaria para caracterizar las interacciones entre pares de electrones. En particular, la energía de un sistema de N electrones puede ser expresada exactamente en términos de la 2-RDM. Una correcta reconstrucción de la 2-RDM debe cumplir una serie de restricciones, como la N -representabilidad, la regla de la suma (Ecuación 11 y Ecuación 12), o la antisimetría asociada a la función de onda por corresponder a la densidad de un sistema fermiónico ($\gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = -\gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$). Para el cálculo de la ELF y su análisis topológico es importante considerar dos restricciones en la reconstrucción de la 2-RDM. La antisimetría de la función de onda es necesaria para la localización electrónica, puesto que, por la correlación asociada a los electrones con el mismo espín, estos se excluyen mutuamente de sus cercanías dejando como resultado el acercamiento de pares electrónicos con espines opuestos (localizados). Por otro lado, la regla de la suma es importante para el cálculo de propiedades que dependen de dos electrones y obtener una distribución significativa de los N electrones entre las cuencas de la ELF. Esto es, que la integración de la 2-RDM con el mismo espín sea igual a $N(N-1)$, donde N corresponde al número de electrones del sistema.

Ecuación 11

$$N^{\sigma\sigma} = \iint \gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N^{\sigma}(N^{\sigma} - 1)$$

Ecuación 12

$$N^{\sigma\sigma'} = \iint \gamma^{(2)\sigma\sigma'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N^{\sigma} N^{\sigma'}$$

Sin embargo, hasta donde tenemos conocimiento, ninguna aproximación propuesta de la 2-RDM cumple con ambos requerimientos. Matito et al. [38] muestra que en sistemas con gran correlación dinámica la reconstrucción tipo HF, en el estado fundamental, es suficiente para determinar las cuencas de la ELF, pero no para el análisis de poblaciones y covarianzas de estas. No obstante, se muestra también que estas propiedades se describen

bien con otras reconstrucciones, entre ellas, las propuestas por Goedecker & Umrigar [39], Buijse & Baerends [40], Holas [41], entre otras.

En esta sección se describen las reconstrucciones de la 2-RDM usadas en esta tesis. El elemento diagonal de la 2-RDM en términos de la 1-RDM se puede escribir de manera general como:

Ecuación 13

$$\gamma^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \gamma^{(1)}(\vec{r}_1)\gamma^{(1)}(\vec{r}_2) - \gamma^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\gamma^{(1)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) + \lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Donde, el primer término del lado derecho corresponde a las interacciones de Coulomb, el segundo a las de intercambio y el tercero a la correlación entre los electrones. Las expresiones para los términos de intercambio y Coulomb en orbitales naturales involucran únicamente la suma sobre dos índices (i, j) ; mientras que, la contribución de correlación es más complicada; sin embargo, se espera que esta cantidad sea pequeña y se han desarrollado diferentes aproximaciones en términos de orbitales naturales y números de ocupación.

2.3.1. Aproximación de HF

Asume que $\lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$, con n_i y n_j números de ocupación y ϕ_i, ϕ_j orbitales naturales

Ecuación 14

$$\gamma^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_i \sum_j n_i n_j \left(\phi_i^*(\vec{r}_1)\phi_j^*(\vec{r}_2)\phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) - \phi_i^*(\vec{r}_1)\phi_j^*(\vec{r}_2)\phi_j(\vec{r}_1)\phi_i(\vec{r}_2) \right)$$

Esta reconstrucción cumple con el principio de exclusión de Pauli, pero viola la regla de la suma.

$$\begin{aligned}
& \iint \gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
&= \sum_{i(\sigma)} \sum_{j(\sigma)} n_i n_j \iint \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
&\quad - \sum_{i(\sigma)} \sum_{j(\sigma)} n_i n_j \iint \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
&= \sum_{i(\sigma)} n_i \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \sum_{j(\sigma)} n_j \int \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \\
&\quad - \iint \sum_{i(\sigma)} n_i \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) \sum_{j(\sigma)} n_j \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2
\end{aligned}$$

La amplitud del hueco en términos de orbitales naturales es una combinación lineal de orbitales naturales con coeficientes que dependen de los orbitales naturales en la posición de referencia (\vec{r}_1). La densidad del hueco alrededor de la posición de referencia está definida como el cuadrado de la amplitud del hueco,

$$\varphi^{hole,\sigma}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \frac{\sum_{i(\sigma)} \sqrt{n_i} \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)^{1/2}}$$

$$\rho^{hole,\sigma}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \frac{\sum_{i(\sigma)} n_i |\phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i(\sigma)} n_i \sum_{j(\sigma)} n_j - \sum_{i(\sigma)} \sum_{j(\sigma)} \sqrt{n_i} \sqrt{n_j} \iint \rho^{hole,\sigma}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \rho^\sigma(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
&= N^\sigma * N^\sigma - \sum_{i(\sigma)} \sum_{j(\sigma)} \sqrt{n_i} \sqrt{n_j} \int \rho^\sigma(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N^{\sigma^2} - N^\sigma \sum_{i(\sigma)} \sum_{j(\sigma)} \sqrt{n_i} \sqrt{n_j} \\
&= N^\sigma (N^\sigma - \sum_{i(\sigma)} \sum_{j(\sigma)} \sqrt{n_i} \sqrt{n_j})
\end{aligned}$$

Donde el término $\sum_{i(\sigma)} \sum_{j(\sigma)} \sqrt{n_i} \sqrt{n_j}$ es igual a 1 si los $\{n_i\}$ toman valores de cero o uno (HF), pero no en general.

2.3.2. Aproximación de Buijse y Baerends (BB)

Derivado en primera instancia por Müller [40], preserva la regla de la suma más no la antisimetría de la función de onda y tiene error de auto-interacción. Es decir, cuando $i=j$, $\gamma^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \neq 0$, los términos de intercambio y Coulomb no se cancelan.

Ecuación 15

$$\lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_i \sum_{j,i} (n_i n_j - \sqrt{n_i n_j}) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)$$

Para $i=j$

$$\begin{aligned} \lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= (n_i n_i - \sqrt{n_i n_i}) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) \\ &= (n_i^2 - \sqrt{n_i^2}) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

$$\lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (n_i^2 - n_i) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)$$

Por tanto,

$$\gamma^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (n_i^2 - n_i) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)$$

Donde $n_i^2 - n_i = 0$ cuando los $\{n_i\}$ son cero o uno, pero no de manera general.

2.3.3. Funcional Goedecker Umrigar (GU)

No satisface ni el requerimiento de antisimetría ni la regla de la suma [39]. Desarrollado para corregir el error de autointeracción en el funcional BB

Ecuación 16

$$\lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_i \sum_{j \neq i} (n_i n_j - \sqrt{n_i n_j}) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)$$

2.3.4. Funcional BBC2

Preserva la regla de la suma, pero viola los requerimientos de antisimetría [42]. Se desarrolla para aplicar correcciones físicas repulsivas al fuerte sobre enlazamiento observado en el funcional BB. Debido a la contribución atractiva en el término de intercambio-correlación, las energías de enlazamiento son más negativas que las esperadas. Esta corrección reduce la interacción de intercambio-correlación del funcional BB entre electrones en orbitales naturales fuertemente ocupados a una interacción de tipo intercambio y para los orbitales débilmente ocupados cambia el signo de $\sqrt{n_i n_j}$ respecto al funcional BB. La formulación BBC2 requiere la definición del nivel de Fermi (E_F), correspondiente a los $N/2$ orbitales con mayor ocupación.

Ecuación 17

$$\lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{cases} \sum_i \sum_{j, i} (n_i n_j - n_i) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) & \text{si } i = j \\ \sum_i \sum_{j, i} (n_i n_j + \sqrt{n_i n_j}) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) & \text{si } i \neq j \text{ con } i, j > E_F \\ 0, & \text{si } i \neq j \text{ con } i, j \leq E_F \\ \sum_i \sum_{j, i} (n_i n_j - \sqrt{n_i n_j}) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) & \text{en otros casos} \end{cases}$$

2.3.5. Funcional Csanyi Goedecker Arias (CGA)

Similar al funcional Csanyi Arias (CA) [43],

Ecuación 18

$$\lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_i \sum_j \left(\sqrt{n_i(1-n_i)n_j(1-n_j)} + 2n_i n_j \right) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)$$

Considera una expansión mejorada del producto tensorial de la matriz de densidad de dos partículas [44]. El funcional resultante se desempeña bien en el régimen de alta densidad y significativamente mejor que los dos funcionales CA y Müller en la región de densidades metálicas. No cumple ni la antisimetría de la función de onda ni la regla de la suma,

Ecuación 19

$$\lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_i \sum_j \frac{n_i n_j - [n_i(2 - n_i)n_j(2 - n_j)]^{1/2}}{2} \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)$$

2.3.6. Funcional Marques y Lathiotakis (ML)

Ecuación 20

$$\lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_i \sum_j n_i n_j \left(1 - \frac{a_0 + a_1 n_i n_j}{1 + b_1 n_i n_j} \right) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)$$

Funcional empírico escrito como un aproximante de Padé [45], donde los 3 parámetros que aparecen en la ecuación, a_0 , a_1 y b_1 toman los valores de 126.3101, 2213.33 y 2338.64, respectivamente. No cumple ni la antisimetría de la función de onda ni la regla de la suma.

2.3.7. Funcional Marques, Lathiotakis con autointeracción corregida (MLSIC)

Versión ligeramente mejorada de ML, que corrige la autointeracción [45]

Ecuación 21

$$\lambda_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_i \sum_{j \neq i} n_i n_j \left(1 - \frac{a_0 + a_1 n_i n_j}{1 + b_1 n_i n_j} \right) \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)$$

Donde los 3 parámetros que aparecen en la ecuación, a_0 , a_1 y b_1 toman los valores de 1298.78, 35114.4 y 36412.2, respectivamente. No cumple ni la antisimetría de la función de onda ni la regla de la suma.

3. Función de localización electrónica en el estado excitado

Los descriptores del enlace químico basados en τ_k han sido ampliamente empleados en el estado fundamental [13] [46] [47] [48] [49], pero su extensión a estados excitados de igual simetría no había sido aún realizada, según nuestro mejor entendimiento. Como conocimiento general, calcular la función de onda de los estados excitados demanda métodos computacionalmente más costosos y complejos que aquellos usados rutinariamente para el estado fundamental. La razón de ello es que los estados excitados suelen presentar más correlación que el estado fundamental. Por tanto, una descripción precisa requiere métodos multiconfiguracionales (MC), multireferenciales (MR), y mezclas de ellos. Los primeros dan cuenta de la correlación dinámica y los segundos de la estática; esta última, presente cada que la energía entre dos estados es cercana, como es el caso de los canales no radiativos de estados excitados. La correlación total en estados excitados se suele tratar con métodos tales como MRCI [50] (interacción de configuraciones) y MRCC [51] (clústers acoplados), los cuales adicionan determinantes excitados a la función de onda de referencia CAS-SCF (espacio activo completo). También es común usar teoría de perturbaciones para agregar correlación dinámica a la función de onda CAS-SCF. Un ejemplo de métodos perturbativos es CASPT2 [52]. CASPT2 y MRCI escalan como $O(N^5)$ y $O(N^6)$, respectivamente. Ello limita estos métodos basados en la función de onda a estudios de sistemas de pocos átomos. Sin embargo, muchas reacciones fotoquímicas toman lugar en moléculas grandes. Por tanto, se requiere un tratamiento del enlace químico en el estado excitado en términos de herramientas teóricas y computacionales, adecuadas para sistemas de tamaños relevantes a la química y la ciencia de materiales. Una de las mejores herramientas disponibles para el estudio de los estados excitados, en términos del balance entre precisión y lo que se puede calcular, es TD-DFT.

3.1. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo

En TD-DFT los teoremas fundamentales son: i) el potencial de KS dependiente del tiempo es un funcional de la densidad dependiente del tiempo ($v_{KS}[\rho](\vec{r}, t)$) y ii) la acción dependiente del tiempo sigue un principio variacional [53] [54] [55] [56].

Ecuación 22

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \langle \psi(t') | i \frac{\partial}{\partial t'} - \hat{H}(t') | \psi(t') \rangle dt'$$

Las ecuaciones de KS dependientes del tiempo se obtienen cuando la acción es constante en el tiempo (estacionaria).

Ecuación 23

$$i \frac{\delta \psi_j(\vec{r}, t)}{\delta t} = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[\rho](\vec{r}, t) \right] \psi_j(\vec{r}, t)$$

Ecuación 24

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\vec{r}, t)|^2$$

Los orbitales Kohn-Sham (KS) ($\psi_j(\vec{r}, t)$) reconstruyen la densidad exacta del sistema real a través de la Ecuación 24. En el régimen de respuesta lineal (RL-TDDFT), el potencial externo puede ser dividido en dos partes; un potencial que no depende del tiempo ($V_o(\vec{r})$) y un potencial aplicado que se enciende en un tiempo $t=0$, ($V_{appl}(\vec{r}, t)$).

Ecuación 25

$$V_{ext}(\vec{r}, t) = V_o(\vec{r}) + V_{appl}(\vec{r}, t)$$

Por otro lado, la densidad puede escribirse como la densidad en el estado basal ($\rho_{GS}(\vec{r})$) más el cambio de la densidad dependiente del tiempo ($\delta\rho(\vec{r}, t)$).

Ecuación 26

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_{GS}(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}, t)$$

Este cambio de la densidad dependiente del tiempo es, en el régimen lineal,

Ecuación 27

$$\delta\rho(\vec{r}, t) = \int dt' \int \frac{\delta\rho(\vec{r}, t)}{\delta v_{appl}(\vec{r}', t')} \delta v_{appl}(\vec{r}', t')$$

Donde, la derivada funcional se define como la función de respuesta lineal exacta ($\chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$).

Ecuación 28

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \frac{\delta\rho(\vec{r}, t)}{\delta v_{appl}(\vec{r}', t')}$$

La transformada de Fourier del cambio de la densidad en el dominio de la frecuencia (ω) es

Ecuación 29

$$\delta\rho(\vec{r}, \omega) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t') e^{i\omega(t-t')} d(t - t') = \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta v_{appl}(\vec{r}', \omega)$$

La función de respuesta lineal exacta se expresa en términos de la función de onda del sistema en el estado basal (ψ_0), la función de onda del sistema en los estados excitados (ψ_I), la energía del estado basal (E_0) y la energía de los estados excitados (E_I).

Ecuación 30

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{I \neq 0} \left\{ \frac{\langle \psi_0 | \hat{\rho} | \psi_I \rangle \langle \psi_I | \hat{\rho} | \psi_0 \rangle}{\omega - (E_I - E_0) + i\eta} - CC \right\}$$

La representación gráfica de la función de respuesta lineal exacta es mostrada en la Figura 2. Una de las propiedades claves de χ es que cuando ω es igual a la energía de excitación la función de respuesta lineal tiene un polo.

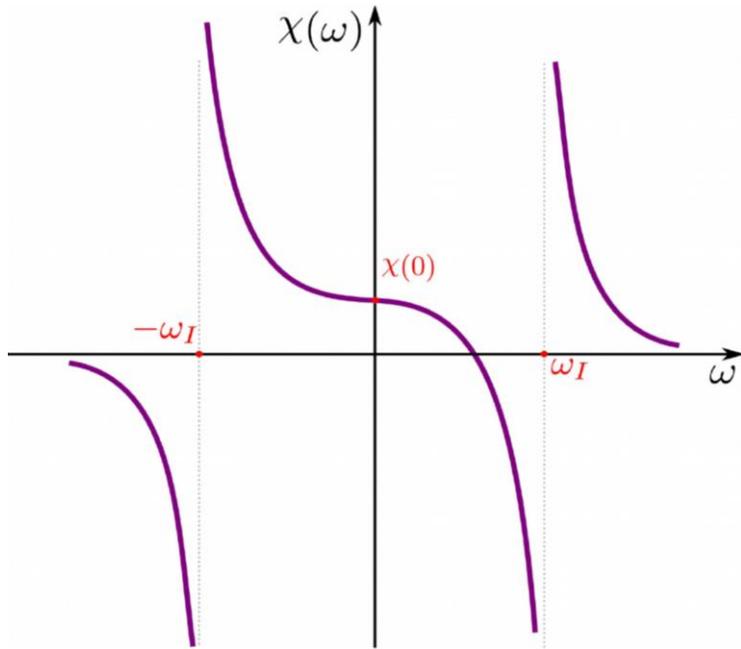


Figura 2: Representación gráfica de la función de respuesta lineal exacta

Note que si el cambio de la densidad es

Ecuación 31

$$\delta\rho(\vec{r}, \omega) = \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta v_{\text{appl}}(\vec{r}', \omega)$$

en el punto en que ω (la energía del fotón) coincide con la energía de excitación, el potencial aplicado en este punto es cero. Ese campo aplicado corresponde al fotón que excita el sistema. Físicamente significa que el sistema ha absorbido totalmente el fotón resonante y el campo aplicado desaparece.

Ecuación 32

$$\omega = (E_I - E_0) \Rightarrow \chi = \pm\infty \text{ y } \delta v_{\text{appl}} = 0$$

La función de respuesta lineal de Kohn-Sham ($\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$) está dada en términos de los orbitales Kohn-Sham del estado basal (con φ_i los orbitales ocupados y φ_a orbitales virtuales) y, por tanto, es más sencilla de obtener que la función de respuesta lineal exacta.

Ecuación 33

$$\chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{ia} \frac{\varphi_i^*(\vec{r}, \sigma) \varphi_a(\vec{r}, \sigma) \varphi_a^*(\vec{r}', \tau) \varphi_i(\vec{r}', \tau)}{\omega - (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + i\eta} - CC$$

La relación existente entre la función de respuesta lineal Kohn-Sham y la real se puede obtener como sigue. En KS la densidad se construye siendo la densidad exacta del sistema y el cambio en la densidad debe corresponder con la integral respecto al campo aplicado de la función de respuesta lineal exacta del sistema, que a su vez debe ser igual a la integral respecto al potencial KS de la función de respuesta lineal KS.

Ecuación 34

$$\delta\rho(\vec{r}, \omega) = \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta v_{appl}(\vec{r}', \omega) = \int d\vec{r}' \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta v_{KS}(\vec{r}', \omega)$$

El potencial KS (v_{KS}) es la suma del potencial aplicado (v_{appl}) y el potencial HXC (v_{Hxc}) que involucra el potencial de repulsión electrón-electrón y el potencial de intercambio y correlación.

Ecuación 35

$$v_{KS} = v_{appl} + \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho(\vec{r})] = v_{appl} + v_{Hxc}$$

Reemplazando el potencial KS tenemos

Ecuación 36

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta v_{appl}(\vec{r}', \omega) \\ &= \int d\vec{r}' \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \left(\delta v_{appl}(\vec{r}', \omega) + f_{Hxc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta\rho(\vec{r}, \omega) \right) \end{aligned}$$

donde $f_{Hxc}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta v_{Hxc}(\vec{r})}{\delta\rho(\vec{r}')}$, y multiplicando por $\delta v_{appl}^{-1}(\vec{r}', \omega)$ en ambos lados de la ecuación, se obtiene la relación entre la función de respuesta lineal exacta y la de KS.

Ecuación 37

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \int d^3r'' \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}'', \omega) f_{Hxc}(\vec{r}'', \vec{r}', \omega) \chi(\vec{r}'', \vec{r}', \omega)$$

Esta es una ecuación tipo Dyson para χ que debe ser solucionada de forma iterativa. Estas expresiones pueden ser manipuladas hasta finalmente llevarlas a la forma matricial, en la base de orbitales de KS, de las ecuaciones de Casida [54].

Ecuación 38

$$\begin{bmatrix} \mathcal{A} & \mathcal{B} \\ \mathcal{B}^* & \mathcal{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix}$$

Donde X y Y representan los momentos de transición. La fuerza del oscilador de la transición con energía ω_i , se puede calcular desde X_i y Y_i . A y B se relacionan con la excitación y desexcitación del sistema con i, j orbitales ocupados y a, b desocupados.

Ecuación 39

$$\mathcal{A}_{ia,jb} = \delta_{i,j} \delta_{a,b} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia|f_{Hxc}|jb)$$

Ecuación 40

$$\mathcal{B}_{ia,bj} = (ia|f_{Hxc}|bj)$$

En el caso que se tenga la excitación de i a a y la desexcitación de b a j y se ignore el intercambio y la correlación, la matriz en las ecuaciones de Casida sería diagonal. Esto es, $\mathcal{B}_{ia,bj}$ sería cero y $\mathcal{A}_{ia,jb} = \delta_{i,j} \delta_{a,b} (\varepsilon_a - \varepsilon_i)$, por tanto, las energías de excitación serían las del sistema KS.

En el régimen de respuesta lineal sólo se tiene acceso a las energías de excitación y a la matriz de densidad de primer orden. Sin embargo, se puede reconstruir la 2-RDM en términos de los orbitales naturales como se describió en el capítulo anterior. Recuerde que el concepto clave para los descriptores basados en la densidad de energía cinética es la probabilidad de pares del mismo espín.

La 1-RDM de un estado excitado no es diagonal en la base de orbitales de KS, pero puede ser diagonalizada para encontrar los orbitales naturales y números de ocupación (n_i) necesarios para reconstruir la 2-RDM. Estos números de ocupación pueden tomar cualquier valor entre cero y uno, a diferencia de los orbitales KS que sólo pueden tomar el valor cero o uno (estado fundamental), como lo hace una expansión CI de 1-RDM. La suma va sobre todos los orbitales naturales y las densidades corresponden al k-ésimo estado excitado no al estado basal. Una vez diagonalizada la 1-RDM, la 2-RDM en un estado excitado será

Ecuación 41

$$\gamma_2^{(k)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_i^{\infty} \sum_j^{\infty} n_i n_j \left(\phi_i^{(k)*}(\vec{r}_1) \phi_j^{(k)*}(\vec{r}_2) \phi_i^{(k)}(\vec{r}_1) \phi_j^{(k)}(\vec{r}_2) - \phi_i^{(k)*}(\vec{r}_1) \phi_j^{(k)*}(\vec{r}_2) \phi_j^{(k)}(\vec{r}_1) \phi_i^{(k)}(\vec{r}_2) \right) + \lambda^{(k)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2),$$

donde la expresión entre paréntesis es la reconstrucción tipo HF, mientras que $\lambda^{(k)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ toma en cuenta los efectos adicionales de correlación y de N-representabilidad de la 2-RDM como se mostró en las reconstrucciones del capítulo 1.

3.2. Reconstrucción e implementación de la 2-RDM para el cálculo de la ELF en estados excitados

En el artículo “*Electron Localization Function in Excited States: The Case of the Ultrafast Proton Transfer of the Salicylidene Methylamine*”, publicado en el 2019 [57], hemos expuesto el formalismo para tratar la ELF en estados excitados usando la teoría TD-DFT. La 2-RDM es reconstruida tipo HF (Ecuación 14) en términos de los orbitales naturales y números de ocupación, resultantes al diagonalizar la 1-RDM, obtenida desde un cálculo TD-DFT en el estado excitado.

$$\gamma^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_i \sum_j n_i n_j \left(\phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) - \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) \right)$$

La probabilidad condicional (en términos de orbitales naturales, ϕ_i , y números de ocupación, n_i) de encontrar un electrón en la posición 2 dado que el electrón 1 está fijo y tienen el mismo espín se desarrolla como sigue:

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)}$$

$$\gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \gamma^{(2)\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \gamma^{(2)\beta\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\rho(\vec{r}_1) = \rho^\alpha(\vec{r}_1) + \rho^\beta(\vec{r}_1)$$

Para un sistema de capa cerrada

$$\gamma^{(2)\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \gamma^{(2)\beta\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\gamma^{(2)\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{2}$$

$$\rho^\sigma(\vec{r}_1) = \rho^\alpha(\vec{r}_1) = \rho^\beta(\vec{r}_1) = \frac{\rho(\vec{r}_1)}{2}$$

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{2}{2} \left(\frac{\sum_i n_i \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) \sum_j n_j \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2)}{\sum_i n_i \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)} - \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\sum_i n_i \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)} \right)$$

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_j n_j \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) - \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)}$$

La ELF resulta de expandir en series de Taylor el promedio esférico de la probabilidad condicional de pares

$$\langle P_{cond}^{\sigma\sigma}(\vec{r}, \vec{r} + s) \rangle = e^{s \cdot \nabla_2} P_{cond}^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\langle e^{s \cdot \nabla_2} \rangle = \frac{1}{4} \int e^{s \cdot \nabla_2} d\Omega = \frac{\sinh(s \nabla_2)}{s \nabla_2}$$

Expandiendo en series de Taylor

$$\langle e^{s \cdot \nabla_2} \rangle = 1 + \frac{1}{3!} s^2 \nabla_2^2 + \frac{1}{5!} s^4 \nabla_2^4 + \frac{1}{7!} s^6 \nabla_2^6 + \dots$$

Truncamos el operador a segundo orden y lo aplicamos a la probabilidad de pares

$$\begin{aligned} \langle P_{cond}^{\sigma\sigma}(\vec{r}, s) \rangle &= \left(1 + \frac{1}{3!} s^2 \nabla_2^2 + \dots \right) \left(\sum_j n_j \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \right) \\ &= \sum_j n_j \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) - \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\ &\quad + \frac{1}{3!} s^2 \nabla_2^2 \sum_j n_j \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) \\ &\quad - \frac{1}{3!} s^2 \nabla_2^2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\ &= \rho^\sigma(\vec{r}_2) - \frac{|\rho_1^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} + \frac{1}{3!} s^2 \nabla_2 \cdot \nabla_2 \sum_j n_j \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) \\ &\quad - \frac{1}{3!} s^2 \nabla_2 \cdot \nabla_2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que los orbitales pueden escogerse reales

$$\begin{aligned}
&= \rho^\sigma(\vec{r}_2) - \frac{|\rho_1^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} + \frac{1}{3!} s^2 \nabla_2 \cdot \nabla_2 \sum_j n_j |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \nabla_2 \cdot \nabla_2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&= \rho^\sigma(\vec{r}_2) - \frac{|\rho_1^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} + \frac{2}{3!} s^2 \nabla_2 \sum_j n_j \phi_j(\vec{r}_2) \nabla_2 \phi_j(\vec{r}_2) \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \nabla_2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \nabla_2 \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \nabla_2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_2 \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&= \rho^\sigma(\vec{r}_2) - \frac{|\rho_1^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} + \frac{2}{3!} s^2 \sum_j n_j \nabla_2 \phi_j(\vec{r}_2) \nabla_2 \phi_j(\vec{r}_2) + \frac{2}{3!} s^2 \sum_j n_j \phi_j(\vec{r}_2) \nabla_2^2 \phi_j(\vec{r}_2) \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \nabla_2 \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_2 \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \nabla_2^2 \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \nabla_2 \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_2 \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_2^2 \phi_i(\vec{r}_2)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)}
\end{aligned}$$

Con $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$

$$\begin{aligned}
&= \rho^\sigma(\vec{r}_1) - \frac{|\rho_1^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_1)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} + \frac{2}{3!} s^2 \sum_j n_j \nabla_1 \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_1 \phi_j(\vec{r}_1) + \frac{2}{3!} s^2 \sum_j n_j \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \phi_j(\vec{r}_1) \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \nabla_1 \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_1 \phi_i(\vec{r}_1)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \nabla_1 \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_1 \phi_i(\vec{r}_1)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \phi_i(\vec{r}_1)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&= \rho^\sigma(\vec{r}_1) - \frac{\rho^\sigma(\vec{r}_1)^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} + \frac{2}{3!} s^2 \sum_j n_j |\nabla_2 \phi_j(\vec{r}_1)|^2 + \frac{2}{3!} s^2 \sum_j n_j \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_2^2 \phi_j(\vec{r}_1) \\
&\quad - \frac{2}{3!} s^2 \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \phi_i(\vec{r}_1) \nabla_2 \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \nabla_2 \phi_i(\vec{r}_1)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \frac{\sum_i n_i \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) \sum_j n_j \nabla_2^2 \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \frac{\sum_i n_i \phi_i(\vec{r}_1) \nabla_2^2 \phi_i(\vec{r}_1) \sum_j n_j \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&= \frac{2}{3!} s^2 \sum_j n_j |\nabla \phi_j(\vec{r}_1)|^2 + \frac{2}{3!} s^2 \sum_j n_j \phi_j(\vec{r}_1) \nabla^2 \phi_j(\vec{r}_1) \\
&\quad - \frac{2}{3!} s^2 \frac{\sum_i n_i \phi_i(\vec{r}_1) \nabla \phi_i(\vec{r}_1) \sum_j n_j \nabla \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1)}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \sum_j n_j \nabla^2 \phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) - \frac{1}{3!} s^2 \sum_i n_i \phi_i(\vec{r}_1) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}_1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\nabla\rho(\vec{r}_1) &= \nabla \sum_i n_i |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 = 2 \sum_i n_i \phi_i(\vec{r}_1) \nabla\phi_i(\vec{r}_1) \\
&= \frac{2}{3!} s^2 \sum_j n_j |\nabla\phi_j(\vec{r}_1)|^2 + \frac{2}{3!} s^2 \sum_j n_j \phi_j(\vec{r}_1) \nabla^2\phi_j(\vec{r}_1) - \frac{1}{3!2} s^2 \frac{|\nabla\rho^\sigma(\vec{r}_1)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&\quad - \frac{1}{3!} s^2 \sum_j n_j \nabla^2\phi_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) - \frac{1}{3!} s^2 \sum_i n_i \phi_i(\vec{r}_1) \nabla^2\phi_i(\vec{r}_1)
\end{aligned}$$

$$\langle P_{cond}^{\sigma\sigma}(\vec{r}, s) \rangle = \frac{2}{3 * 2} s^2 \sum_j n_j |\nabla\phi_j(\vec{r}_1)|^2 - \frac{1}{3 * 2 * 2} s^2 \frac{|\nabla\rho^\sigma(\vec{r}_1)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)}$$

$$\begin{aligned}
\langle P_{cond}^{\sigma\sigma}(\vec{r}, s) \rangle &= \frac{1}{3} s^2 \sum_j n_j |\nabla\phi_j(\vec{r}_1)|^2 - \frac{1}{12} s^2 \frac{|\nabla\rho^\sigma(\vec{r}_1)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \\
&= \frac{s^2}{3} \left[\sum_j n_j |\nabla\phi_j(\vec{r}_1)|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho^\sigma(\vec{r}_1)|^2}{\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \right]
\end{aligned}$$

Donde el término entre corchetes da cuenta de la localización. El kernel de la ELF ($D(r)$) se obtiene al dividir esta expresión por la densidad de energía cinética del gas homogéneo de electrones

$$D(\vec{r}) = \frac{\sum_i^\sigma n_i |\nabla\phi_i(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho^\sigma(\vec{r})|^2}{\rho^\sigma(\vec{r})}}{\frac{3}{5} (6\pi^2) \rho^\sigma(\vec{r})^{5/3}}$$

Finalmente, para obtener la ELF en el estado excitado (con la 2-RDM reconstruida a lo HF) se realiza una transformación Lorentziana (Ecuación 44) a $D(r)$

Ecuación 42

$$\eta^{(k)}(\vec{r}) = \left(1 + \left(\frac{\sum_i^\sigma n_i |\nabla \phi_i^{(k)}(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho^{\sigma,(k)}(\vec{r})|^2}{\rho^{\sigma,(k)}(\vec{r})}}{\frac{3}{5} (6\pi^2) \rho^{\sigma,(k)}(\vec{r})^{5/3}} \right)^2 \right)^{-1}$$

Aunque tenga un aspecto similar a la ELF en el estado basal se encuentran tres diferencias fundamentales.

1. Los números de ocupación (n_i) pertenecen al dominio de 0 a 1 y la suma corre sobre todos los orbitales naturales, no solo sobre los orbitales ocupados de KS.
2. La densidad ($\rho^{\sigma,(k)}(\vec{r})$) corresponde a la del k-ésimo estado excitado, no a la densidad del estado fundamental.
3. Los orbitales ($\phi_i^{(k)}(\vec{r})$) son los que diagonalizan la matriz de densidad de primer orden del k-ésimo estado excitado.

La Ecuación 42 sólo es válida para la reconstrucción HF de $\gamma^{(2)}$. Para cualquier otra reconstrucción, se hace necesario calcular el término $D(\vec{r})$ a partir del promedio esférico de la 2-RDM reconstruida

Ecuación 43

$$D(\vec{r}) = \frac{\nabla_s^2 \gamma^{(2)\alpha\alpha}(r, r+s)|_{s=0} + \nabla_s^2 \gamma^{(2)\beta\beta}(r, r+s)|_{s=0}}{2c_F \rho^{8/3}}$$

Una vez obtenido, la ELF para cada caso será:

Ecuación 44

$$ELF = \frac{1}{1 + D(\vec{r})^2}$$

Las reconstrucciones de la 2-RDM usadas en esta tesis son: BB, BBC2, GU, CGA, ML, MLSIC y la tipo HF (definidas en el apartado 2.3). Con ellas se ha formulado la ELF en estados excitados y ha sido posible el cálculo de cuencas, población y covarianzas para los sistemas H₂O, H₂O₂, HF y HCl.

La validez de las reconstrucciones es testada calculado los sistemas H₂O, H₂O₂, HCl y HF con CAS-SCF, MOM y TD-DFT. El programa TopMod fue adaptado, para leer la reconstrucción de la 2-RDM deseada e incorporarla en el cálculo de la ELF. La modificación del código se desarrolló como sigue:

- La información de los orbitales naturales y los números de ocupación escritos en un archivo tipo wfn, es leída en una subrutina que escribe la reconstrucción deseada de la 2-RDM.
- Posteriormente, este archivo es leído y usado para realizar los cálculos de la ELF y sus propiedades topológicas.

4. Evaluación del efecto de la reconstrucción de la 2-RDM para el cálculo de la ELF en estados excitados usando la teoría TD-DFT

La función de localización electrónica en el estado excitado es formulada con las reconstrucciones de la 2-RDM expuestas en la sección 2.3. Las moléculas de agua (H_2O), cloruro de hidrógeno (HCl), fluoruro de hidrógeno (HF) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) han sido calculadas a diferentes niveles de teoría (CAS-SCF, TD-DFT y MOM) en el tercer estado excitado; excepto para el H_2O_2 calculado en el decimotercer estado excitado, a fin de evaluar el efecto de estas reconstrucciones en la ELF.

Tabla 1: Estado excitado, energía de excitación TD-DFT en eV, energía de ionización experimental en eV, simetría de la transición y tipo de transición dominante para las moléculas H_2O , H_2O_2 , HCl y HF . Los datos experimentales de las energías de ionización son tomados de <https://webbook.nist.gov/>

<i>Molécula</i>	<i>Estado excitado</i>	<i>Energía excitación</i>	<i>Energía ionización exp.</i>	<i>Simetría</i>	<i>Transición dominante</i>
H_2O	3	10.19	12.621±0.002	A1→A1	[(HOMO-1)→(LUMO)]
H_2O_2	13	14.63	10.58±0.04	A→A	[(HOMO-4)→(LUMO+1)]
HCl	3	12.62	12.744±0.009	$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$	[(HOMO-1)→(LUMO)]
HF	3	14.76	16.03±0.04	$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$	[(HOMO-1)→(LUMO)]

El método CAS-SCF es tomado como referencia. En él, la función de onda es conocida, se considera la correlación estática del sistema (y parte de la dinámica al establecer un espacio activo grande) y obtener la 2-RDM de forma rigurosa es factible. Por otro lado, la 2-RDM en MOM es construida de forma monodeterminantal. Finalmente, los efectos de correlación dinámica son considerados en la metodología TD-DFT. Este método carece de una función de onda, sin embargo, los orbitales naturales y números de ocupación obtenidos al diagonalizar la 1-RDM sirven para reconstruir la 2-RDM (ver Capítulo 2).

Los estados excitados de las moléculas evaluadas (H_2O , HCl , HF y H_2O_2) han sido ampliamente estudiadas en la literatura [58] [59] [60] [61] [62] [63] [64] y el número de electrones en cada una es adecuado para ser calculado con CAS-SCF con un espacio activo amplio. A fin de observar cambios electrónicos importantes respecto al estado basal, por ejemplo, estados de Rydberg, la energía de excitación de los estados simulados es cercana o

mayor a la energía de ionización para cada sistema (ver Tabla 1) considerando que i) las transiciones preservan la misma simetría (fuerza del oscilador no nula) y ii) son las de menor energía permitidas para cada molécula. Es decir, el electrón excitado tiene la energía para escapar del sistema, pero se encuentra confinado en él. Tendemos a esperar enlaces parcialmente rotos y cuencas de valencia alejadas del radio Van der Waals del núcleo con una población cercana a un electrón.

4.1. Molécula de H₂O

Las cuencas, poblaciones y volúmenes para la molécula de agua en el tercer estado excitado con CAS-SCF, MOM y TD-DFT son mostradas en la Tabla 2. Se tabulan los datos de las cuencas para la reconstrucción tipo HF y BB, puesto que, las otras reconstrucciones (BBC2, CGA, GU, ML, MLSIC) coinciden bien con el funcional BB en número, población, volumen y topología de las cuencas.

Tabla 2: Población y volúmenes de las cuencas para la molécula de H₂O en su tercer estado excitado (FC) usando CAS-SCF, MOM y TD-DFT. Para CAS-SCF se usan las aproximaciones de estado específico y promedio (involucrando los 2 primeros estados).

CUENCAS	CAS-SCF				MOM	TD-DFT				
	Promedio		Específico			HF		BB		
	Pob.	Vol.	Pob.	Vol.		Pob.	Vol.	Pob.	Vol.	
C(O)	2.1	0.3	2.1	0.3	2.1	0.3	2.1	0.3	2.1	0.3
V(H1,O)	0.3	5.2	0.4	6.5	1.2	14.8	1.5	22.2	1.5	23.1
V(H2,O)	0.5	7.5	0.6	8.6	1.2	14.9	1.5	22.2	1.5	23.1
V(O)	3.0	68.9	2.8	36.4	2.1	47.5	2.1	63.5	2.1	58.7
V(O)	2.9	68.0	2.7	34.6	2.1	48.7	2.1	63.7	2.1	58.8
V(H1)	0.6	247.6	0.7	282.2	0.6	132.6	0.4	162.1	0.4	165.7
V(H2)	0.6	217.1	0.6	263.7	0.6	132.6	0.4	162.0	0.4	165.7

En la Tabla 3 se muestran las matrices de covarianza para la molécula de agua (normalizadas por L2) con las diferentes metodologías y reconstrucciones ya descritas. La norma L2 es la raíz de la suma de todos los cuadrados de cada elemento de la matriz de covarianza

$$L2(M^{n \times p}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p |a_{ij}|^2}$$

Con n y p las dimensiones de la matriz y a_{ij} cada elemento de matriz.

Tabla 3: Covarianzas metrizada por L2 para la molécula de agua en el tercer estado excitado para los métodos CAS-SCF, MOM y las diferentes reconstrucciones de 2-RDM con TD-DFT.

Cuencas	CAS-SCF (Específico) L2=2.08							CAS-SCF (Promedio) L2=2.15					MOM L2=2.04							
C(O)	0.2							0.1						0.1						
V(O,H1)	0.0	0.2						0.0	0.1					0.0	0.4					
V(O,H2)	0.0	0.0	0.2					0.0	0.0	0.2				0.0	0.0	0.4				
V(O)	-0.1	-0.1	-0.1	0.6				-0.1	-0.1	0.0	0.6			0.0	-0.1	-0.1	0.5			
V(O)	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2	0.5			-0.1	-0.1	0.0	-0.3	0.6		-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.5		
V(H1)	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.2		0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	
V(H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.2
Cuencas	TD-DFT (HF) L2=2.01							TD-DFT (BB) L2=2.02					TD-DFT (BBC2) L2=2.02							
C(O)	0.2							0.2						0.2						
V(O,H1)	0.0	0.4						0.0	0.4					0.0	0.4					
V(O,H2)	0.0	0.0	0.4					0.0	0.0	0.4				0.0	0.0	0.4				
V(O)	0.0	-0.1	-0.1	0.5				-0.1	-0.1	-0.1	0.5			-0.1	-0.1	-0.1	0.5			
V(O)	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.5			-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.5		-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.5		
V(H1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	
V(H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Cuencas	TD-DFT (GU) L2=2.03							TD-DFT (CGA) L2=2.03					TD-DFT (ML) L2=2.09							
C(O)	0.2							0.2						0.2						
V(O,H1)	0.0	0.4						0.0	0.4					0.0	0.4					
V(O,H2)	0.0	0.0	0.4					0.0	0.0	0.4				0.0	0.0	0.4				
V(O)	0.0	-0.1	-0.1	0.5				-0.1	-0.1	-0.1	0.5			0.0	-0.1	-0.1	0.5			
V(O)	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	0.5			-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.5		0.0	-0.1	-0.1	-0.1	0.5		
V(H1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	
V(H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Cuencas	TD-DFT (MLSIC) L2=2.10																			
C(O)	0.2																			
V(O,H1)	0.0	0.4																		
V(O,H2)	0.0	0.0	0.4																	
V(O)	0.0	-0.1	-0.1	0.5																
V(O)	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	0.5															
V(H1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2														
V(H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2													

El estado excitado analizado corresponde a una transición desde el orbital ocupado HOMO-1 (simetría A1) al orbital desocupado LUMO (simetría A1), con una energía de transición en TD-DFT de 2eV por encima de la energía de ionización del sistema. En todos los casos se observan 7 cuencas de 4 tipos:

- El *core* del oxígeno, $C(O)$, en todos los métodos es invariante tanto en la población como en el volumen de la cuenca, con 2.1 electrones como es lo esperado; es decir, la excitación no proviene de los electrones del *core*. Desde las covarianzas (Tabla 3) se observa una fluctuación del core con la valencia del oxígeno en una forma similar para los métodos CAS-SCF y las reconstrucciones BB, BBC2 y CGA en TD-DFT. En la reconstrucción tipo HF y en la metodología MOM, el core del oxígeno sólo fluctúa con una cuenca de valencia de oxígeno, $V(O)$. Por su parte, los funcionales GU, ML y MLSIC no indican una fluctuación entre las cuencas $C(O)$ y $V(O)$.
- Cuencas de valencia asociadas a cada enlace H-O, $V(H1,O)$ y $V(H2,O)$. En CAS-SCF estos enlaces difieren entre sí, mientras que en MOM y TD-DFT son simétricos. Aunque las poblaciones varían considerablemente con la metodología hay tendencias comunes. Por ejemplo, los enlaces, cuando se comparan con el estado basal, están disminuyendo en población, pasando de 2 electrones (enlace simple) a 1.5 electrones en TD-DFT, 1.2 electrones en MOM y a prácticamente desaparecer en CAS-SCF con una población promedio de 0.5 electrones. Los resultados indican que la densidad electrónica involucrada en la excitación proviene, principalmente, de los enlaces H-O. Las covarianzas, por el contrario, se comportan de forma similar en todas las metodologías, sugiriendo que la densidad electrónica en las cuencas $V(O,H)$ están únicamente deslocalizadas con la valencia del oxígeno, $V(O)$ (ver Tabla 3).
- Otra tendencia similar en los 3 métodos es la aparición de cuencas de valencia asociadas a los átomos de hidrógeno, $V(H1)$ y $V(H2)$, con una población de 0.6 electrones por cada hidrógeno en CAS-SCF y MOM; y de 0.4 electrones para TD-DFT. Esto significa que la densidad de electrones (perdida en el enlace O-H tras la excitación) migra hacia las cuencas de valencia externas y difusas de los

hidrógenos, $V(H)$. Este estado ha sido bien caracterizado con la metodología CAS-SCF en 2008 [59]. Rubio y colaboradores muestran que el estado excitado en cuestión, en la geometría de equilibrio, es mixto con un carácter mayoritariamente de Rydberg, donde el carácter de valencia aumenta con alargamiento del enlace O-H [59]. De hecho, este carácter de Rydberg puede apreciarse a partir de nuestros resultados (ver Figura 3). Las isosuperficies muestran dos cuencas alejadas del sistema molecular y que solo tienen relación con el núcleo de hidrógeno (ver Figura 3). Adicionalmente, el volumen de la valencia del hidrógeno es más de 3 veces mayor que el volumen de las otras cuencas en la molécula de agua y la densidad contenida allí tiende a cero. Por otro lado, en todas las aproximaciones TD-DFT estas cuencas están aisladas, es decir, no fluctúan con ninguna otra cuenca. Contrario a esto en CAS-SCF hay una covarianza con las cuencas de valencia de oxígeno, $V(O)$, y entre los hidrógenos, $V(H)$. Finalmente, en MOM solo hay fluctuación entre las cuencas de valencia de hidrógeno (ver Tabla 3). Note que, si la energía de excitación es similar o mayor a la de ionización, estamos confinando el sistema a un espacio dado y el electrón excitado no puede escapar; pero, ya no está "unido" a la molécula y este comportamiento se ve reflejado en las cuencas de Rydberg. La fluctuación existente entre ambas cuencas de hidrógeno para CAS-SCF y MOM podrían también indicar que debido a la ausencia del core en el átomo de hidrógeno, las cuencas $V(H1)$ y $V(H2)$ correspondan a una cuenca disináptica de tipo $V(H1, H2)$.

- Finalmente, en CAS-SCF tenemos un aumento en la valencia de los átomos de oxígeno, $V(O)$, que no es observada en MOM ni en TD-DFT, producto del debilitamiento excesivo del enlace H-O que se observa en este método. Esta discrepancia en MOM y TD-DFT respecto a CAS-SCF puede deberse a que las metodologías podrían estar capturando el estado excitado de manera diferente, en MOM y TD-DFT se involucra una transición entre las cuencas $V(O, H)$, $V(H)$ y en CAS-SCF también parece considerarse una transición de la cuenca de valencia del enlace O-H a la cuenca de valencia de oxígeno.

En la Figura 3 se observan las isosuperficies, 0.69 (dominio reducible), de la ELF para la molécula de agua en el tercer estado excitado obtenidas con las diferentes metodologías. Las diferencias en el volumen, población y covarianzas para las cuencas $V(H1,O)$, $V(H2,O)$, $V(H1)$ y $V(H2)$ entre MOM y TD-DFT respecto a CAS-SCF pueden ser observadas desde la topología de la ELF. Las cuencas de valencia del hidrógeno son más difusas en CAS-SCF, lo cual puede indicar que es una cuenca disináptica tipo $V(H1,H2)$ y no dos cuencas monosinápticas de valencia de hidrógeno. Para TD-DFT tipo HF y MOM son cuencas un poco más localizadas que CAS-SCF pero más difusas que en TD-DFT tipo BB. MOM luce como un híbrido entre CAS-SCF y TD-DFT.

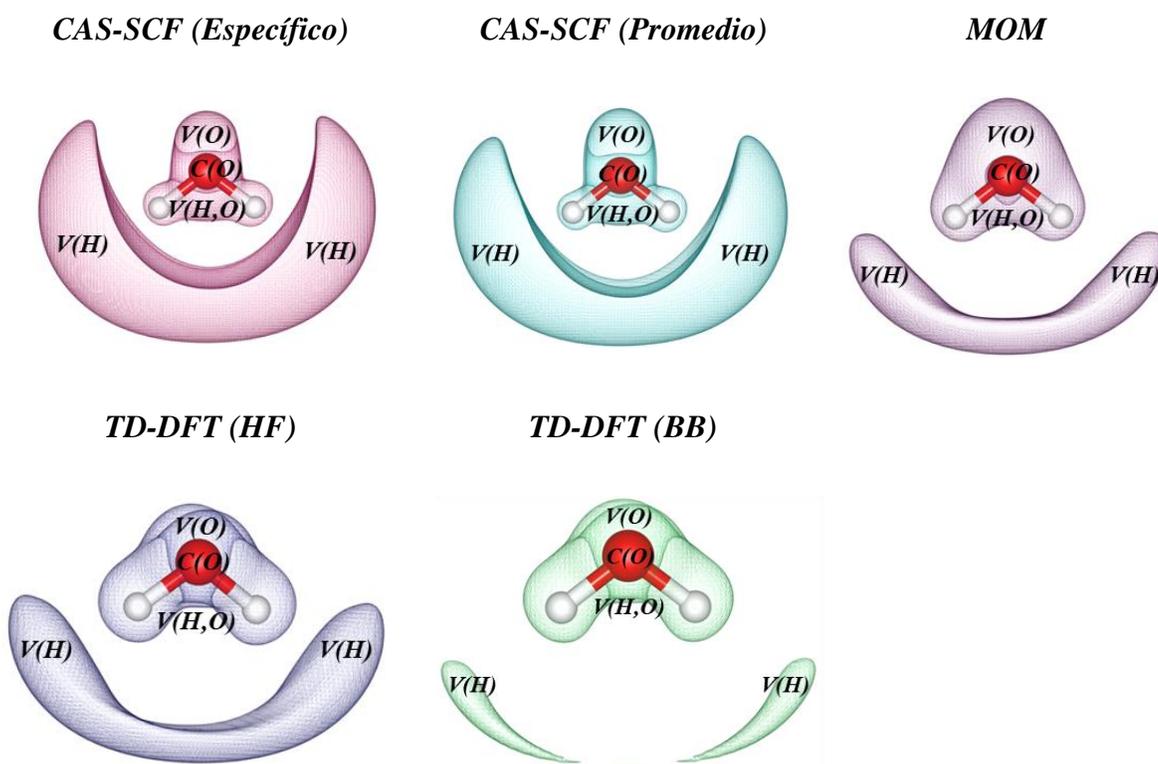


Figura 3: Isosuperficies de la ELF=0.69 (reducible) para la molécula de H_2O en su tercer estado excitado con CAS-SCF, MOM y TD-DFT.

4.2. Molécula de H₂O₂

Las cuencas, poblaciones y volúmenes para la molécula H₂O₂ en el decimotercero estado excitado con CAS-SCF, MOM y TD-DFT son mostradas en la Tabla 4. Al igual que en el agua, se tabulan los datos de las cuencas para la reconstrucción tipo HF y BB, puesto que, las otras reconstrucciones (BBC2, CGA, GU, ML, MLSIC) coinciden bien con el funcional BB en número, población, volumen y topología de las cuencas. En la Tabla 5 se muestran las matrices de covarianza para la molécula peróxido de hidrógeno normalizadas por L2 con las diferentes metodologías y reconstrucciones ya descritas.

Tabla 4: Población y volúmenes de las cuencas para la molécula de H₂O₂ en su decimotercero estado excitado (FC) usando CAS-SCF, MOM y TD-DFT. Para CAS-SCF se usan las aproximaciones de estado específico y promedio (involucrando los 5 primeros estados).

Cuencas	CAS-SCF				MOM		TD-DFT			
	Promedio		Específico		Pob.	Vol.	HF		BB	
	Pob.	Vol.	Pob.	Vol.			Pob.	Vol.	Pob.	Vol.
C(O1)	2.1	0.3	2.1	0.3	2.1	0.3	2.1	0.3	2.1	0.3
C(O2)	2.1	0.3	2.1	0.3	2.1	0.3	2.1	0.3	2.1	0.3
V(O1)	2.7	50.9	2.5	40.0	2.5	40.0	2.5	55.8	2.5	45.7
V(O1)	1.7	41.3	2.1	39.3	2.5	34.7	2.6	51.6	2.7	46.6
V(O2)	2.6	46.2	2.2	39.6	2.5	40.0	2.5	55.8	2.5	45.7
V(O2)	2.1	46.4	2.5	39.4	2.5	34.7	2.6	51.6	2.7	46.8
V(O1,H1)	1.9	18.9	1.9	20.2	1.2	14.7	1.3	18.2	1.3	18.7
V(O2,H2)	1.8	18.6	1.8	19.4	1.2	14.7	1.3	18.2	1.3	18.7
V(H1)	0.5	192.7	0.4	184.8	0.7	151.7	0.4	169.4	0.4	150.9
V(H2)	0.5	188.8	0.4	184.7	0.7	151.7	0.4	169.5	0.4	150.9
V(O,O)					0.2	1.1				

Tabla 5: Covarianzas metrizada por L2 para la molécula de H₂O₂ en el decimotercero estado excitado para los métodos CAS-SCF, MOM y las diferentes reconstrucciones de 2-RDM con TD-DFT.

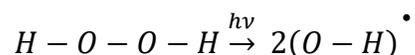
Cuencas		CAS-SCF (Específico) L2=2.73								CAS-SCF (Promedio) L2=2.90									
C(O1)	0.1									0.1									
C(O2)	0.0	0.1								0.0	0.1								
V(O1)	-0.1	0.0	0.4							-0.1	0.0	0.4							
V(O1)	-0.1	0.0	-0.2	0.3						-0.1	0.0	-0.2	0.3						
V(O2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4					0.0	0.0	0.0	0.0	0.4					
V(O2)	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.4				0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.4				
V(O1,H1)	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3			0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3			
V(O2,H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3		0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3		
V(H1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	
V(H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Cuencas		TD-DFT (HF) L2=2.69								TD-DFT (BB) L2=2.77									
C(O1)	0.1									0.1									
C(O2)	0.0	0.1								0.0	0.1								
V(O1)	0.0	0.0	0.4							0.0	0.0	0.4							
V(O1)	0.0	0.0	-0.2	0.4						0.0	0.0	-0.2	0.4						
V(O2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4					0.0	0.0	0.0	0.0	0.4					
V(O2)	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2	0.4				0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.2	0.4				
V(O1,H1)	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3			0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3			
V(O2,H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3		0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3		
V(H1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	
V(H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Cuencas		TD-DFT (GU) L2=2.78								TD-DFT (BBC2) L2=2.78									
C(O1)	0.1									0.1									
C(O2)	0.0	0.1								0.0	0.1								
V(O1)	0.0	0.0	0.4							0.0	0.0	0.4							
V(O1)	0.0	0.0	-0.2	0.4						0.0	0.0	-0.2	0.4						
V(O2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4					0.0	0.0	0.0	0.0	0.4					
V(O2)	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2	0.4				0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.2	0.4				
V(O1,H1)	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3			0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3			
V(O2,H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3		0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3		
V(H1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	
V(H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Cuencas		TD-DFT (CGA) L2=2.79								TD-DFT (ML) L2=2.82									
C(O1)	0.1									0.1									
C(O2)	0.0	0.1								0.0	0.1								
V(O1)	0.0	0.0	0.4							0.0	0.0	0.4							
V(O1)	0.0	0.0	-0.2	0.4						0.0	0.0	-0.1	0.4						
V(O2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4					0.0	0.0	0.0	0.0	0.4					
V(O2)	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.2	0.4				0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.4				
V(O1,H1)	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3			0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3			
V(O2,H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3		0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3		
V(H1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	
V(H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Cuencas		TD-DFT (MLSIC) L2=2.82								MOM L2=2.71									
C(O1)	0.1									0.1									
C(O2)	0.0	0.1								0.0	0.1								
V(O1)	0.0	0.0	0.4							0.0	0.0	0.4							
V(O1)	0.0	0.0	-0.1	0.4						0.0	0.0	-0.1	0.4						
V(O2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4					0.0	0.0	0.0	0.0	0.4					
V(O2)	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.4				0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.4				
V(O1,H1)	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3			0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3			
V(O2,H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3		0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3		
V(H1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	
V(H2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.2
V(O1,O2)										0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1

El estado excitado analizado corresponde a una transición desde el orbital ocupado 5 (HOMO-4) con simetría *A* al orbital desocupado 11 (simetría *A*, LUMO+1) con una energía de transición en TD-DFT 4 eV por encima de la energía de ionización. Hay un total de 10 cuencas de 4 tipos en cada caso, con excepción de MOM donde aparece una cuenca adicional: una cuenca disináptica que indica el enlace O-O. La matriz de covarianza para esta cuenca (ver MOM, Tabla 5) muestra que no se correlaciona con ninguna otra. Además, la población es de 0.2 electrones en un volumen de 1.1 \AA^3 , es decir, esta cuenca disináptica puede corresponder a un error al dividir el espacio molecular y los electrones hacer parte de la separatriz entre los dos monómeros (O-H) formados después de la excitación. Las cuencas corresponden a:

- Cuenca de core para cada oxígeno, $C(O)$, con una población de 2.1 electrones en todos los casos. Estos electrones no fluctúan con ninguna cuenca, excepto cuando la ELF es calculada desde CAS-SCF donde existe covarianza con los electrones de la valencia del oxígeno, $V(O)$ (ver Tabla 5).
- Las cuencas disinápticas atribuidas a los enlaces O-H, $V(O,H)$, tienen poblaciones electrónicas de 1.3, 1.2 y 1.8-1.9 electrones para TD-DFT, MOM y CAS-SCF, respectivamente. Todos los métodos fluctúan de la misma manera con la valencia de oxígeno, $V(O)$. Es decir, se aprecia un compartimiento de electrones entre el enlace O-H y la valencia de los átomos de O (ver Tabla 5). Finalmente, cabe mencionar que, a diferencia del caso de la molécula de agua, en CAS-SCF los enlaces O-H son simétricos.
- Por otro lado, el análisis de la ELF muestra dos cuencas de valencia para cada heteroátomo, $V(O)$, con una población electrónica total por átomo de O de 5.2 electrones para TD-DFT, 5.0 en MOM y 4.5 electrones en CAS-SCF. Este resultado es acorde con lo esperado en el estado fundamental, entre 2 y 3 pares libres.
- Finalmente, y siguiendo una tendencia similar a la encontrada en el caso de la molécula de agua, la ELF determina un par de cuencas de valencia difusas

atribuidas a los átomos de hidrógeno, $V(H)$, con poblaciones de 0.4 electrones en TD-DFT y CAS-SCF y 0.7 electrones para MOM. Nuevamente, estas cuencas de valencia de hidrógeno corresponden a un estado de Rydberg. Para el estado estudiado no hay información en la literatura para efectos de comparación, pero la ELF y su topología nos indican que: i) estas cuencas no tienen covarianza con ninguna otra cuenca (ver Tabla 5) ii) el volumen de la cuenca esta alrededor de 170\AA^3 con una población de la mitad de un electrón y iii) las isosuperficies muestran estas cuencas, $V(H)$, aisladas del sistema molecular (ver Figura 4).

Los resultados antes mencionados sugieren que, tras la excitación, el electrón excitado migra desde el enlace O-O a la valencia de los átomos constituyentes del sistema, $V(O)$ y $V(H)$, lo que conduce a una ruptura de tipo homolítica del enlace (no se observa cuenca disináptica O-O). Al igual que con la molécula de agua, se observa una diferencia en la población de las cuencas del enlace O-H y la valencia del oxígeno en MOM y TD-DFT respecto a CAS-SCF. Sin embargo, la tendencia entre los métodos se mantiene. Químicamente podemos caracterizar el proceso como sigue



Las isosuperficies de la ELF=0.59 (dominio reductible) para la molécula de H_2O_2 en el 13^{er} estado excitado son en general similares (ver Figura 4) para las diferentes metodologías. Estas difieren en las cuencas de valencia de los hidrógenos, que para la reconstrucción TD-DFT tipo BB se aprecian menos difusas que en el resto de las metodologías. En MOM el enlace O-O se percibe más difuso que en el resto de isosuperficies.

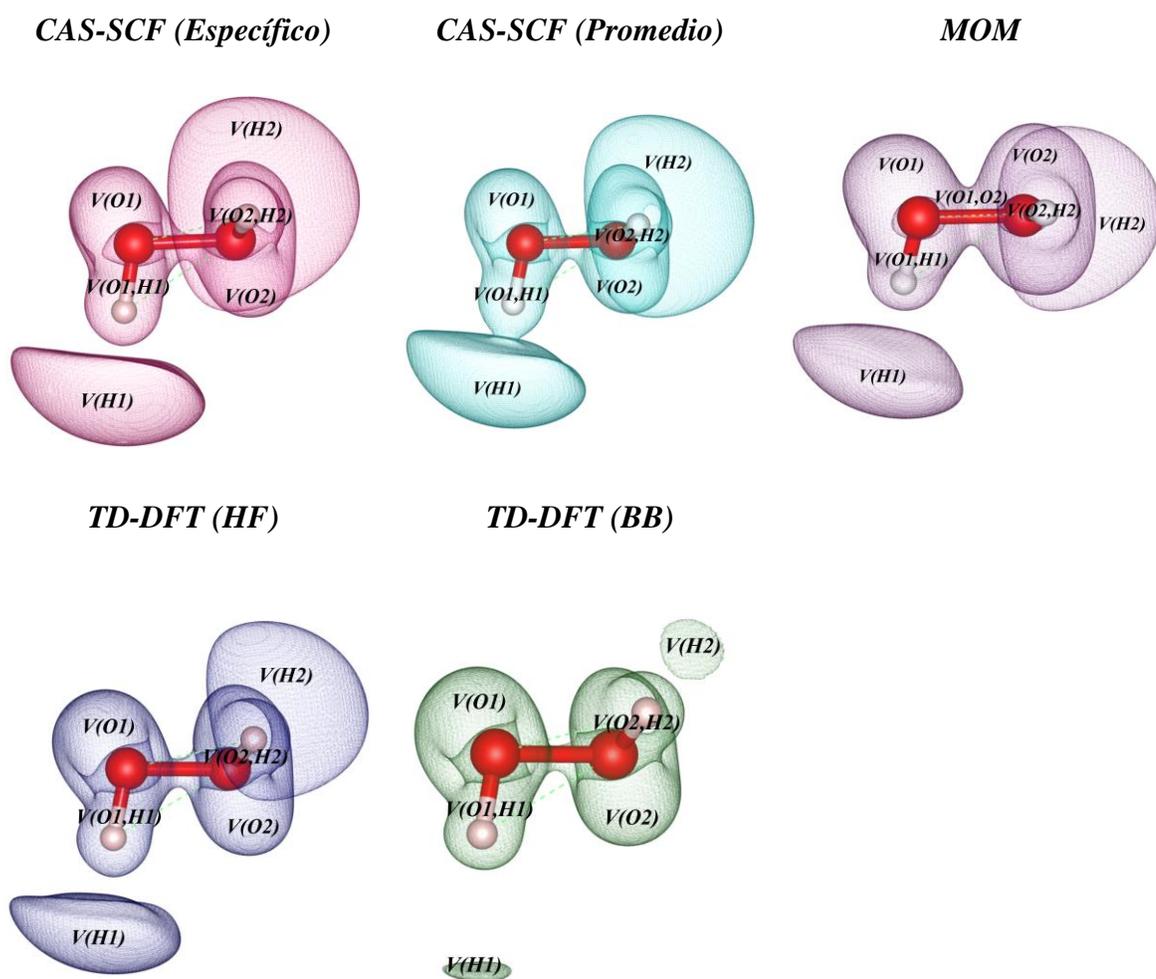


Figura 4: Isosuperficies de la ELF=0.59 (reductible) para la molécula H_2O_2 en el decimotercero estado excitado con CAS-SCF, MOM y TD-DFT.

4.3 Molécula de HCl

Las cuencas, poblaciones y volúmenes para la molécula HCl en el tercer estado excitado con CAS-SCF, MOM y TD-DFT son mostradas en la Tabla 6. Se tabulan los datos de las cuencas para la reconstrucción tipo HF y BB, puesto que, las otras reconstrucciones (BBC2, CGA, GU, ML, MLSIC) coinciden bien con el funcional BB en número, población, volumen y topología de las cuencas. En la Tabla 7 se muestran las matrices de covarianza para la molécula de HCl normalizadas por L2 con las diferentes metodologías y reconstrucciones ya descritas.

Tabla 6: Población y volúmenes de las cuencas para la molécula de HCl en su tercer estado excitado (FC) usando CAS-SCF, MOM y TD-DFT. Para CAS-SCF se usan las aproximaciones de estado específico y promedio (involucrando los 2 primeros estados).

Cuencas	CAS-SCF				MOM		TD-DFT			
	Promedio		Específico		Pob.	Vol.	HF		BB	
	Pob.	Vol.	Pob.	Vol.			Pob.	Vol.	Pob.	Vol.
C(Cl)	10.1	2.3	10.1	2.3	10.0	2.2	10.1	2.3	10.1	2.3
V(Cl)	6.5	261.5	5.4	245.2	6.6	253.2	6.5	314.5	6.6	286.2
V(H,Cl)	0.3	6.0	1.4	17.8	0.4	8.6	0.8	15.1	0.7	13.3
V(H)	0.9	282.0	0.9	287.2	0.9	139.6	0.6	204.8	0.6	187.7

Tabla 7: Covarianzas metrizada por L2 para la molécula de HCl en el tercer estado excitado para los métodos CAS-SCF, MOM y las diferentes reconstrucciones de la 2-RDM con TD-DFT.

Cuencas	CAS-SCF (Específico) L2=2.09				CAS-SCF (Promedio) L2=1.64				MOM L2=1.72				
	C(Cl)	0.3				0.3				0.3			
V(Cl)	-0.2	0.7			-0.3	0.7			-0.3	0.7			
V(H,Cl)	0.0	-0.3	0.4		0.0	-0.1	0.2		0.0	-0.1	0.2		
V(H)	0.0	-0.1	-0.1	0.2	0.0	-0.2	-0.1	0.3	0.0	-0.2	-0.1	0.3	
Cuencas	TD-DFT (HF) L2=1.55				TD-DFT (BB) L2=1.50				TD-DFT (GU) L2=1.72				
	C(Cl)	0.3				0.4				0.3			
V(Cl)	-0.3	0.6			-0.3	0.6			-0.3	0.8			
V(H,Cl)	0.0	-0.2	0.3		0.0	-0.2	0.3		0.0	-0.1	0.3		
V(H)	0.0	-0.1	-0.1	0.2	0.0	-0.1	-0.1	0.2	0.0	0.0	-0.1	0.3	
Cuencas	TD-DFT (BBC2) L2=1.50				TD-DFT (CGA) L2=1.52				TD-DFT (ML) L2=1.77				
	C(Cl)	0.4				0.4				0.3			
V(Cl)	-0.3	0.6			-0.3	0.6			-0.3	0.7			
V(H,Cl)	0.0	-0.2	0.3		0.0	-0.2	0.3		0.0	-0.1	0.3		
V(H)	0.0	-0.1	-0.1	0.2	0.0	-0.1	-0.1	0.2	0.0	-0.1	0.0	0.2	
Cuencas	TD-DFT (MLSIC) L2=1.81												
	C(Cl)	0.3											
V(Cl)	-0.3	0.8											
V(H,Cl)	0.0	-0.1	0.3										
V(H)	0.0	0.0	0.0	0.2									

El estado excitado analizado corresponde al primer estado de simetría Σ^+ del sistema. Es una transición desde el orbital ocupado HOMO-1 (simetría Σ^+) al orbital LUMO (simetría Σ^+). La energía de excitación de este sistema está muy cerca del valor informado experimentalmente para la energía de ionización de la molécula de HCl. En todos los niveles de teoría empleados, se pueden identificar 4 cuencas de diferentes tipos (ver Tabla 6).

- Como en las moléculas previas aparece una cuenca de valencia asociada al hidrógeno, $V(H)$, que no se observa en el estado fundamental. Las aproximaciones HF, BB, BBC2 y CGA de TD-DFT y MOM resultan en covarianzas para esta cuenca (interacción con las cuencas $V(Cl)$ y $V(H,Cl)$) similares a CAS-SCF. En los funcionales GU y ML, $V(H)$ fluctúa con $V(H,Cl)$ y $V(Cl)$, respectivamente, mientras que en el funcional MLSIC, $V(H)$ no presenta covarianza (o interacción) con ninguna cuenca (ver Tabla 7). Nuevamente, esta cuenca está relacionada con un estado de Rydberg como se indica en estudios anteriores [60] [61] [62].
- La cuenca de core del cloro, $C(Cl)$, se observa homogénea en cada método con 10 electrones en promedio ($1s^2 2s^2 2p^6$) y un volumen de 2.3 \AA^3 . Esta cuenca únicamente fluctúa con la $V(Cl)$.
- La cuenca de valencia del cloro, $V(Cl)$, luce muy similar en cada caso con alrededor de 6.6 electrones, un poco más de 3 pares de electrones no enlazantes. En CAS-SCF específico, la población es menor en aproximadamente un electrón con respecto a los otros métodos. Esto lo atribuimos hacia el sesgo que un cálculo de estado específico tiene hacia la función de onda del estado fundamental. En todos los casos, esta cuenca interactúa con el enlace H-Cl de diferentes formas, pero existe una conjugación entre ellas.
- En las cuencas de valencia enlazante, $V(H,Cl)$, y de hidrógeno, $V(H)$, las poblaciones, volúmenes y covarianzas son diferentes a la referencia (CAS-SCF-promedio). En términos generales, parece que la excitación electrónica conduce a un debilitamiento sustancial del enlace H-Cl, lo que resulta en un enriquecimiento electrónico de las cuencas de valencia de los átomos H y Cl, $V(H)$ y $V(Cl)$. Aunque

parte de la densidad electrónica migra a la valencia del H, esta cuenca es un estado de Rydberg, lo que significa que el electrón no está propiamente localizado en las cercanías del átomo de hidrógeno. Por otro lado, la densidad electrónica que migra a la valencia de cloro si pertenece exclusivamente a este átomo. Es decir, en el proceso de excitación, el electrón es “ionizado”, sin embargo, debido al carácter localizado de la base empleada este no puede escapar del sistema. El proceso conlleva a un enlace químico parcialmente roto y la densidad electrónica del enlace tiende a migrar hacia el átomo de cloro. Esto corresponde con una ruptura tipo heterolítica del enlace H-Cl ($\text{Cl}^- + \text{H}^+ + 1e$). Al igual que las poblaciones, los volúmenes para la cuenca $V(\mathbf{H}, \mathbf{Cl})$ también son diversos; sin embargo, la densidad sobre ella permanece homogénea en cada caso, aproximadamente de $0.05 e/\text{\AA}^3$, excepto para CAS-SCF específico donde la densidad es $0.08 e/\text{\AA}^3$. Esto es, la población y forma de la cuenca cambian, mientras que la densidad se mantiene homogénea en la mayoría de los métodos.

En la Figura 5 se grafican las isosuperficies de la ELF del HCl en su tercer estado excitado para las diferentes metodologías estudiadas. Estas se observan muy diferentes en cada método. Por ejemplo, la simetría de la cuenca de valencia del heteroátomo se rompe; es decir, deja de ser cilíndrica. Por otro lado, en CAS-SCF se divide en más de una cuenca la valencia del cloro. Otra diferencia significativa se da en la separación de las cuencas de valencia de hidrógeno y de enlace, en CAS-SCF y las reconstrucciones TD-DFT al isovalor $\eta=0.89$ se encuentran bien separadas; sin embargo, en MOM siguen unidas.

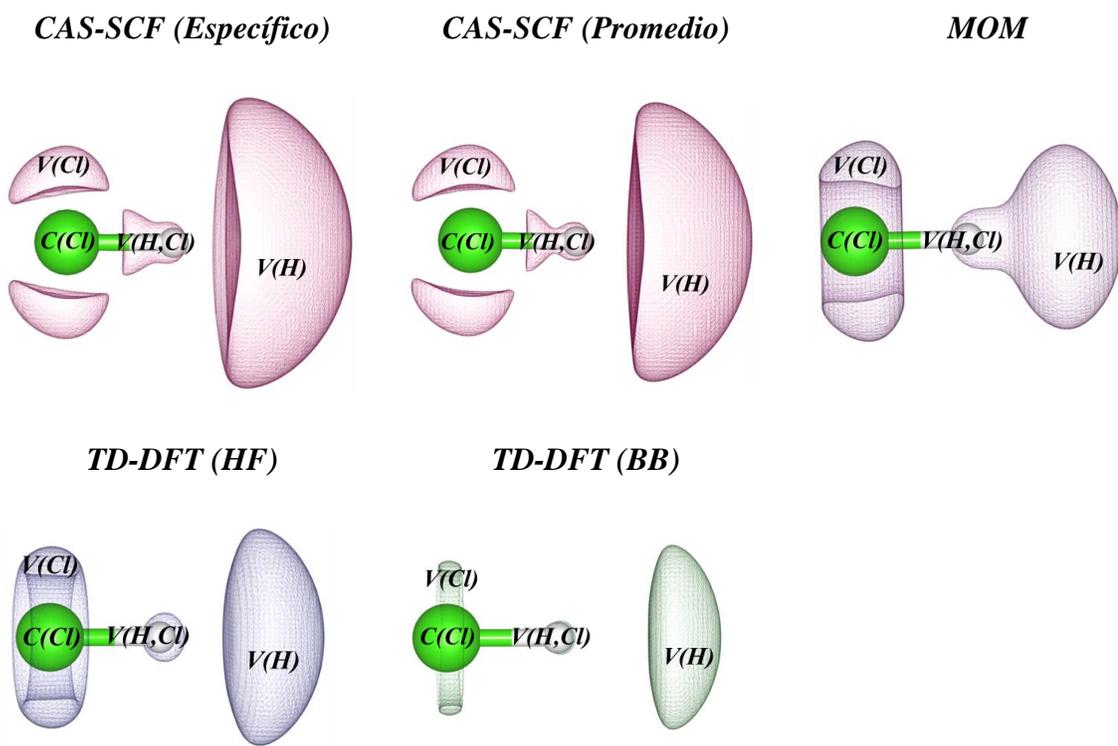


Figura 5: Isosuperficies de la ELF=0.89 (reductible) para el HCl en el tercer estado excitado con CAS-SCF, MOM y TD-DFT.

4.4. Molécula de HF

Las cuencas, poblaciones y volúmenes para la molécula HF en el tercer estado excitado con CAS-SCF, MOM y TD-DFT son mostradas en la Tabla 8. Se tabulan los datos de las cuencas para la reconstrucción tipo HF y BB, puesto que, las otras reconstrucciones (BBC2, CGA, GU, ML, MLSIC) coinciden bien con el funcional BB en número, población, volumen y topología de las cuencas. En la Tabla 9 se muestran las matrices de covarianza para la molécula de HF normalizadas por L2 con las diferentes metodologías y reconstrucciones ya descritas.

Tabla 8: Población y volúmenes de las cuencas para la molécula de HF en su tercer estado excitado (FC) usando CAS-SCF, MOM y TD-DFT. Para CAS-SCF se usan las aproximaciones de estado específico y promedio (involucrando los 6 primeros estados).

Cuencas	CAS-SCF				MOM		TD-DFT			
	Promedio		Específico		Pob.	Vol.	HF		BB	
	Pob.	Vol.	Pob.	Vol.			Pob.	Vol.	Pob.	Vol.
<i>C(F)</i>	2.1	0.2	2.1	0.2	2.1	0.2	2.2	0.2	2.2	0.2
<i>V(F)</i>	6.7	121.5	6.6	133.2	6.2	79.0	6.6	140.2	6.7	117.9
<i>V(H,F)</i>	0.2	2.2	0.1	1.3	0.2	3.0	0.4	9.0	0.3	4.8
<i>V(H)</i>	1.0	299.7	1.2	378.4	1.5	223.9	0.9	275.3	0.9	263.5

Tabla 9: Covarianzas metrizada por L2 para la molécula de HF en el tercer estado excitado para los métodos CAS-SCF, MOM y las diferentes reconstrucciones de la 2-RDM con TD-DFT.

Cuencas	CAS-SCF (Específico) L2=1.22				CAS-SCF (Promedio) L2=1.20				MOM L2=1.22				
	<i>C(F)</i>	0.3				0.3				0.3			
<i>V(F)</i>	-0.3	0.6			-0.3	0.6			-0.3	0.6			
<i>V(H,F)</i>	0.0	-0.1	0.1		0.0	-0.1	0.1		0.0	-0.1	0.1		
<i>V(H)</i>	0.0	-0.3	0.0	0.4	0.0	-0.3	-0.1	0.4	0.0	-0.3	-0.1	0.4	
Cuencas	TD-DFT (HF) L2=1.14				TD-DFT (BB) L2=1.08				TD-DFT (GU) L2=1.38				
	<i>C(F)</i>	0.3				0.3				0.3			
<i>V(F)</i>	-0.3	0.7			-0.3	0.7			-0.2	0.8			
<i>V(H,F)</i>	0.0	-0.2	0.3		0.0	-0.2	0.2		0.0	-0.1	0.2		
<i>V(H)</i>	0.0	-0.2	-0.1	0.2	0.0	-0.2	-0.1	0.2	0.0	-0.1	0.0	0.4	
Cuencas	TD-DFT (BBC2) L2=1.08				TD-DFT (CGA) L2=1.09				TD-DFT (ML) L2=1.37				
	<i>C(F)</i>	0.3				0.3				0.3			
<i>V(F)</i>	-0.3	0.7			-0.3	0.7			-0.2	0.8			
<i>V(H,F)</i>	0.0	-0.2	0.2		0.0	-0.2	0.2		0.0	-0.1	0.2		
<i>V(H)</i>	0.0	-0.2	-0.1	0.2	0.0	-0.2	-0.1	0.2	0.0	-0.1	0.0	0.4	
Cuencas	TD-DFT (MLSIC) L2=1.43												
	<i>C(F)</i>	0.3											
<i>V(F)</i>	-0.2	0.8											
<i>V(H,F)</i>	0.0	-0.1	0.2										
<i>V(H)</i>	0.0	-0.1	0.0	0.4									

El estado excitado analizado corresponde a la transición HOMO-1 (simetría Σ^+) \rightarrow LUMO (simetría Σ^+) con una energía de transición en TD-DFT menor en 1.5eV que la energía de ionización. Se identifican cuatro tipos de cuencas:

- Core para flúor, $C(F)$, con 2.1 electrones. Como tiende a esperarse la excitación no proviene del *core*. Al igual que la población, el volumen (0.2\AA^3) también es invariante en todos los métodos. Esta cuenca fluctúa con la valencia del flúor, $V(F)$, en todos los métodos de forma similar.
- En general, CAS-SCF, MOM y TD-DFT en sus distintas reconstrucciones tienen una buena concordancia entre sí y se aprecian ligeras diferencias. Por ejemplo, respecto a CAS-SCF i) TD-DFT sobreestima la población de la cuenca que representa el enlace, $V(H,F)$, en aproximadamente 0.2 electrones; ii) y MOM sobreestima en 0.5 electrones la población de la cuenca de valencia de hidrógeno, $V(H)$. La cuenca de enlace, $V(H,F)$, tiene una población de 0.1-0.2 electrones para CAS-SCF y MOM y 0.3-0.4 electrones en TD-DFT. Independientemente de los valores, este enlace está prácticamente roto y se observa que la excitación afecta la densidad electrónica del enlace. Las covarianzas muestran que la $V(H,F)$ fluctúa con la cuenca de valencia del flúor, $V(F)$, y el hidrógeno, $V(H)$, y estos a su vez entre sí. Este comportamiento cambia para TD-DFT con las reconstrucciones GU, ML y MLSIC, donde la valencia del hidrógeno, $V(H)$, no fluctúa con la cuenca de valencia de enlace, $V(H,F)$.
- La cuenca de valencia del flúor, $V(F)$, tiene aproximadamente 6.6-6.7 electrones para CAS-SCF y TD-DFT y 6.2 para MOM. Los electrones de esta cuenca fluctúan con la valencia del hidrógeno, $V(H)$, de forma similar en todos los métodos y como se mencionó anteriormente con las cuencas $V(H,F)$ y $C(F)$.
- Finalmente, se tiene una cuenca de valencia de hidrógeno, que no existe en el estado fundamental con 1.0 electrón de valencia en promedio para CAS-SCF y TD-DFT y 1.5 electrones en MOM. Nuevamente, y según investigaciones previas [63] [64], esta cuenca corresponde a un estado de Rydberg. Note que el análisis de la ELF permite observar este estado; el volumen de la cuenca es grande y la

isosuperficie (ver Figura 6) muestra esta cuenca difusa y alejada del sistema molecular.

La excitación electrónica conlleva a una migración de la densidad electrónica del enlace HF hacia la valencia de los átomos constituyentes, $V(H)$ y $V(F)$, produciendo un átomo de flúor radicalario. Por otro lado, la densidad restante del enlace (1.5 electrones en MOM y 1.0 electrón en el resto de las metodologías) está deslocalizada en el espacio molecular, pero asociada al átomo de hidrógeno. La excitación produce la ionización de un electrón y con ello que la migración de la densidad electrónica restante del enlace hacia el átomo de flúor, es decir un rompimiento heterolítico del enlace ($H - F \xrightarrow{h\nu} F\cdot + H^+ + 1e$).

En la Figura 6 se grafican las isosuperficies del HF en su tercer estado excitado para las diferentes metodologías estudiadas. La forma de las isosuperficies difieren para la cuenca de valencia del flúor; CAS-SCF y MOM presentan una simetría esferoidal alrededor de esta cuenca, mientras que en TD-DFT es cilíndrica. Por otro lado, las poblaciones e isosuperficies en los métodos evaluados se asemejan a CAS-SCF promedio. Gráficamente, al igual que para la molécula de HCl, MOM luce como un híbrido entre CAS-SCF y TD-DFT.

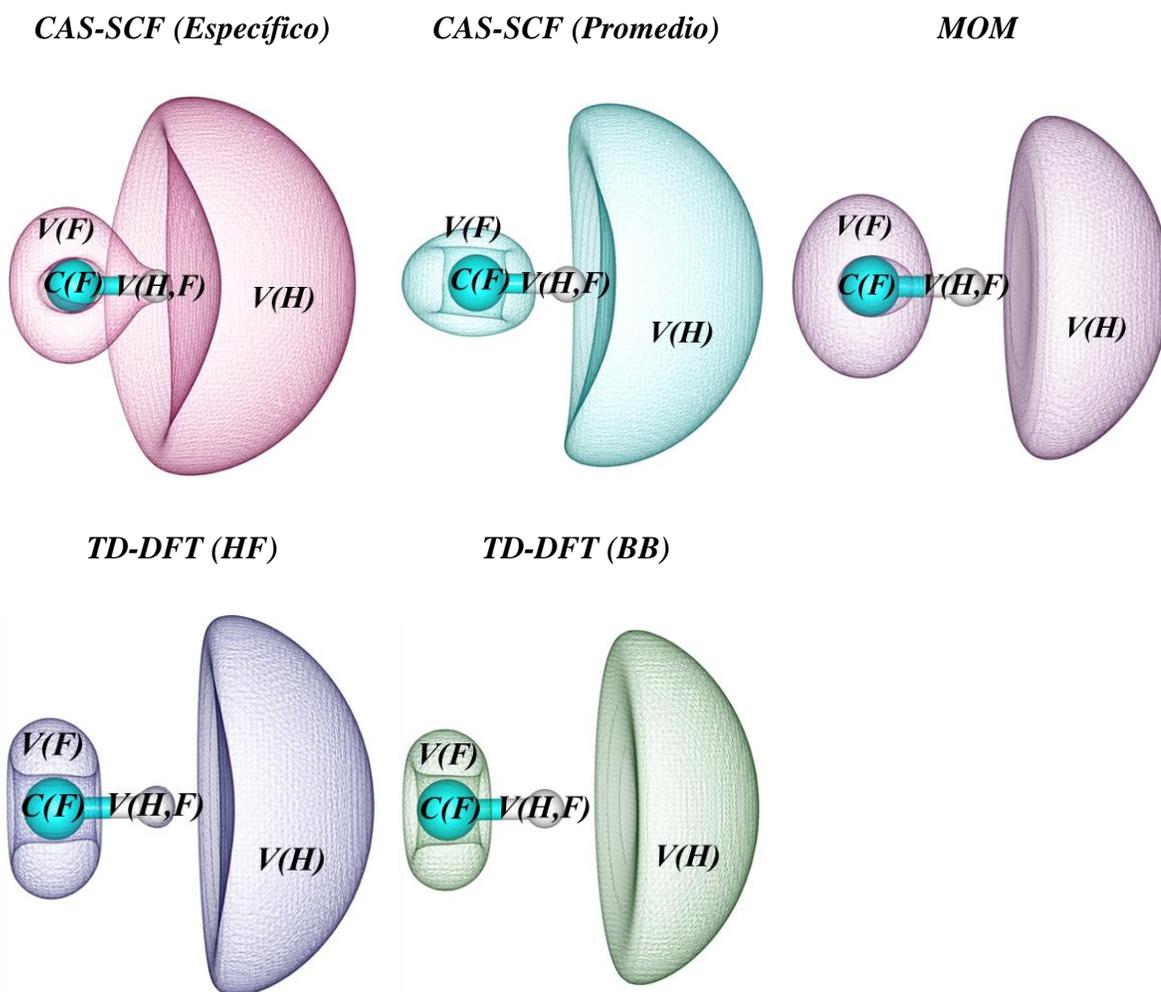


Figura 6: Isosuperficies de la $ELF=0.79$ para el HF con CAS-SCF, MOM y TD-DFT.

Los sistemas estudiados (H_2O , H_2O_2 , HF y HCl) muestran que, respecto a CAS-SCF, la asignación de las cuencas, población y fluctuaciones tienen buena concordancia con TD-DFT en las diferentes reconstrucciones evaluadas y MOM. Si bien pueden encontrarse algunas discrepancias en los valores, las tendencias permanecen en todos los casos y ayudan a caracterizar la estructura electrónica en los estados excitados a un bajo costo computacional. Todas las reconstrucciones de la 2-RDM reflejan resultados similares de la ELF y su topología sin importar si la regla de la suma o la antisimetría de la función de onda son consideradas en la 2-RDM.

En la siguiente sección de este capítulo haremos uso de la ELF proveniente de TD-DFT para evaluar los cambios electrónicos (en el estado excitado) en un escenario más realista y complejo. Para tal fin, se empleó como sistema de prueba la molécula alizarina, un colorante orgánico muy conocido [65].

4.5. Molécula de alizarina

Con el fin de apreciar las consecuencias en el cálculo de la ELF y su topología al utilizar reconstrucciones de la 2-RMD que no cumplen algún requisito (HF, regla de la suma y BB, antisimetría) o ninguno (GU), la ELF en el estado excitado se ha calculado con las reconstrucciones HF, BB y GU. Las ocupaciones en los estados excitados pueden, en ocasiones, involucrar números negativos. En este caso seguimos dos aproximaciones en las reconstrucciones BB y GU; $\mathbf{0}$ y $\mathbf{1}$, haciendo referencia a ignorar o tomar el valor absoluto de las ocupaciones negativas en la función de onda, respectivamente. En la Figura 7 se observa la ELF para la alizarina en el estado basal y en los estados excitados para las reconstrucciones HF, BB0, BB1, GU0 y GU1.

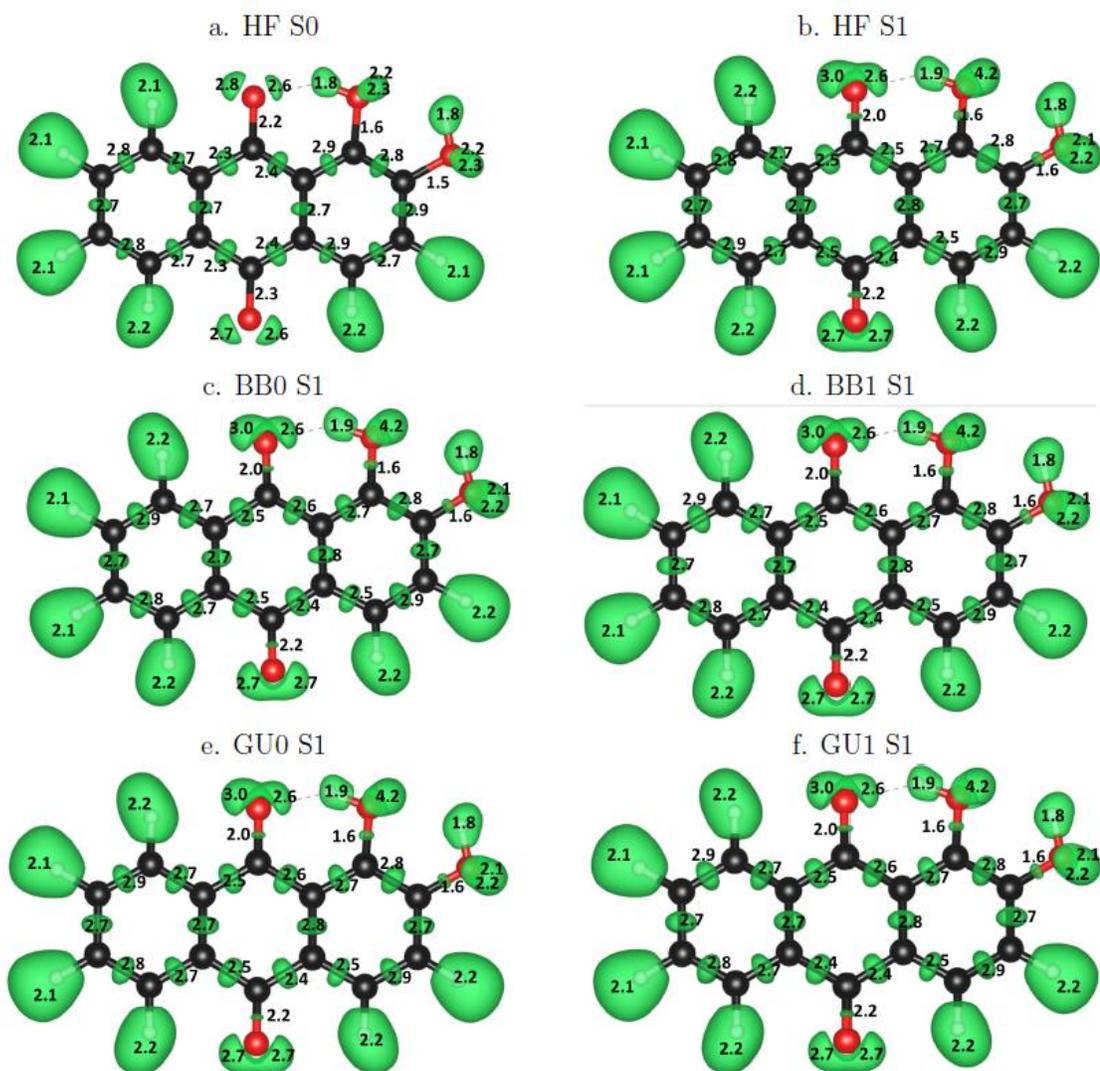


Figura 7: isosuperficies para molécula de alizarina en el estado fundamental (0.88, a) y en el primer estado excitado para las reconstrucciones tipo HF (0.84, b), BB (0,c y 1,d; 0.84) y GU (0,e y 1,f ; 0,84). Los valores de la población se encuentran dentro de cada cuenca enlazante o de valencia, la población de las cuencas de core no se reportan.

Las poblaciones, cuencas, volúmenes, isosuperficies y covarianzas son razonablemente similares para cualquiera de las reconstrucciones utilizadas y permiten evidenciar los cambios asociados a los enlaces con la excitación de la molécula.

Los cambios electrónicos más significativos al excitar la molécula involucran los anillos con sustituyentes ceto y enol, y estos grupos. Por ejemplo,

- En el puente de hidrógeno formado entre los grupos enol y ceto (núcleo O-C-C-C-O-H) la densidad electrónica sobre el oxígeno ($V(O)$) aumenta en la cuenca contraria al enlace de hidrógeno en 0.2e para el ceto y disminuye en 0.3e para el enol. El enlace C-O del ceto disminuye en 0.2e y el enlace O-H aumenta en 0.1e.
- Las poblaciones de valencia del oxígeno y del enlace C-O no cambian con la excitación en el grupo ceto contrario al que forma el enlace de H.
- El otro grupo enol aumenta la población en el enlace C-O en 0.1e, disminuye la valencia de oxígeno en 0.2e y el enlace O-H permanece inalterado.
- La población en las cuencas de enlace C-C dentro de los anillos cambian en 0.2e.

Estos resultados para la molécula de alizarina confirman que la reconstrucción HF es suficiente para comprender sistemas en estados excitados donde la correlación electrónica no juega un papel importante.

Las cuatro moléculas discutidas desde las secciones 4.1. a 4.4. evidencian una correspondencia en las fluctuaciones y poblaciones de las cuencas entre CAS-SCF, TD-DFT en las diferentes reconstrucciones y MOM. Si bien pueden encontrarse algunas discrepancias en los valores, las tendencias permanecen en todos los casos y ayudan a caracterizar la estructura electrónica de los estados excitados. Adicionalmente, la reconstrucción de la 2-RDM tipo HF concuerda bien con aproximaciones como BB, BBC2 y CGA, y con metodologías más rigurosas como CAS-SCF. Más aún, todas las reconstrucciones de la 2-RDM reflejan resultados similares de la ELF y su topología sin importar si la regla de la suma o la antisimetría de la función de onda son consideradas en la 2-RDM.

Finalmente, en la sección 4.5. se evaluó un sistema de mayor tamaño estudiado con TD-DFT y con diferentes características para la 2-RDM. En la reconstrucción HF, por ejemplo, la antisimetría de la función de onda es tenida en cuenta, en BB se considera la regla de la suma y GU no cumple ninguna de las anteriores condiciones. Las tres reconstrucciones reflejan los mismos resultados en cuanto a topología y covarianza de la ELF, lo cual nos permite concluir que TD-DFT es válido para entender la estructura electrónica de los

sistemas en el estado excitado de tamaño considerable que no involucren efectos importantes de correlación. Más aún, una reconstrucción monodeterminantal de la 2-RDM (HF) es suficiente en la mayoría de los casos para entender los patrones enlazantes y su deslocalización en los estados excitados.

En el siguiente capítulo se hará uso de la ELF adaptada a estados excitados con TD-DFT en la reconstrucción HF para estudiar moléculas candidatas a ser marcadores biológicos. Se desea entender cómo cambian los patrones de emisión y el desplazamiento de Stokes al hacer modificaciones estructurales en el núcleo de triazol sustituido.

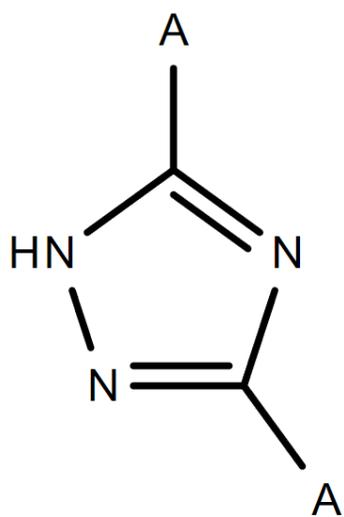
5. Uso de la ELF para entender los cambios del enlace en reacciones de transferencia de protón (ESIPT) y transferencia de carga (ICT) en el estado excitado

Este capítulo centra su atención en la aplicación de la función de localización electrónica en estados excitados, con el objetivo de entender los patrones de enlace en sistemas de interés químico, como las sondas fluorescentes. Los marcadores fluorescentes capaces de detectar el medio biológico son de suma importancia en el diagnóstico médico. Sin embargo, las características de los tejidos de los organismos vivos imponen importantes restricciones al espectro óptico de tales sondas. Los espectros de absorción y emisión juegan un papel crucial para medir tejido vivo [66], se debe evitar que la luz sea fuertemente absorbida por pigmentos como la hemoglobina, la autofluorescencia y la dispersión por el tejido debe ser lo más pequeña posible. Esto impone una ventana óptica en la longitud de onda de fluorescencia entre 650 y 950 nm, que también tiene las ventajas de un fotodaño mínimo y una penetración profunda en los tejidos [67] [68] [69] [70]. Para longitudes de onda mayores, la absorción de la radiación por el agua se puede convertir en un problema. Adicionalmente, un cambio de Stokes considerable disminuye la autoabsorción y los efectos de dispersión de la luz [71] [72]. Más aún, desde la experimentación, un marcador con desplazamientos de Stokes >140 nm permite una fluorescencia de alta resolución, límites sensibles de detección y una buena relación señal-ruido.

Los desplazamientos de Stokes >140 nm son característicos en los sistemas con diferencias geométricas significativas entre su estado excitado emisor y el fundamental. Este trabajo se divide en 2 secciones principales donde se diseñan moléculas que logran estos cambios conformacionales mediante

- La formación de un enlace intramolecular que exhiba fototautomerización a través de una transferencia de protón intramolecular en el estado excitado (grupo 1, ESIPT).

- Moléculas que al ser excitadas presenten una transferencia de carga interna (grupo 2, ICT)



En particular, desarrollamos modificaciones estructurales de moléculas derivadas del núcleo 1,2,4-triazol (Figura 8) con sustituciones en las posiciones 3 y 5. Este núcleo tiene un alto potencial para ser aplicado en química medicinal y ciencia de los materiales y cuenta con propiedades bioactivas anticancerígenas, como antibiótico, antifúngica, analgésico, entre otros. Se sabe que el 1,2,4-triazol con sustituyentes en las posiciones 1,3 y 5 ha sido empleado como sensor selectivo para cationes metálicos [73] [74] [75] [76].

Figura 8: Núcleo de 1,2,4-triazol sustituido en las posiciones 3 y 5

5.1. Transferencia de protón intramolecular en el estado excitado

La ESIPT surge de una transferencia de protones generada por la fotoexcitación de una molécula con un enlace de hidrógeno intramolecular. Las moléculas que se someten a ESIPT suelen tener un grupo donador de protones, como el grupo hidroxilo de un fenol y un aceptor de protones básico vecino, normalmente un átomo de nitrógeno heterocíclico u oxígeno en el carbonilo. Los fluoróforos ESIPT presentan emisión dual: la fluorescencia normal del enol y la del isómero ceto (que resulta de una transferencia interna de protones en el estado excitado). Esta emisión muestra un cambio de Stokes apreciable y una luminiscencia brillante. La fluorescencia del ceto se ve favorecida por una dinámica de transferencia de protones ultrarrápida y pequeñas barreras de tautomerización [57] [77] [78] [79]. La presencia de enlaces de hidrógeno hace a este tipo de fluoróforos sensibles al microambiente, es decir, el pH, la polaridad del solvente y la presencia de iones.

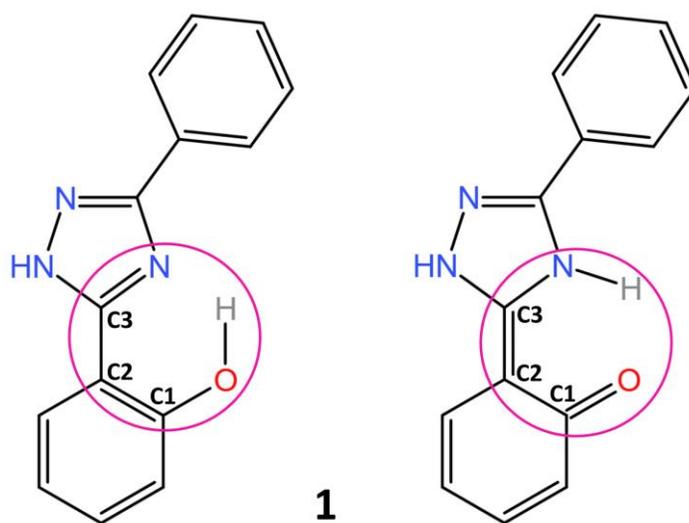


Figura 9: Molécula de referencia para el grupo tipo ES IPT, 2-hidroxipiridiltriazol (**I**), en su forma enólica (izquierda) y su ceto-tautómero (derecha). Los átomos interesantes a lo largo de la discusión se han numerado y resaltado con un círculo rosa.

La molécula de referencia, **I** (ver Figura 9), muestra un enlace de hidrógeno intramolecular entre el grupo hidroxilo del anillo de benceno y la posición 4-N en el triazol. Tras la excitación, como fluoróforo ES IPT, la molécula **I** sufre una tautomerización enol-ceto a través de un proceso ES IPT que conduce a una emisión a 363 nm para la forma ceto (favorecida) y un desplazamiento de Stokes de 97 nm. Sin embargo, estos valores están alejados de los rangos deseados para los marcadores biológicos. En adelante, se analiza como los cambios estructurales realizados a la molécula **I** pueden acercar la longitud de onda y el desplazamiento de Stokes a los valores requeridos. La ELF adaptada a estados excitados y los orbitales naturales de transición (NTO) ayudan a entender las variaciones en los patrones de emisión con las modificaciones estructurales.

Los orbitales HOMO y LUMO de la molécula **I** (isómero enol, ver Figura 10) se encuentran localizados principalmente en el anillo fenólico. La evaluación de efectos electrónicos y de conjugación es evaluada en miras a obtener una sonda fluorescente con las características anteriormente mencionadas. Observaremos como la posición del nitrógeno y el aumento de la conjugación respecto a la molécula **I** modulan las propiedades fotoquímicas de las moléculas candidatas a ser sondas fluorescentes.

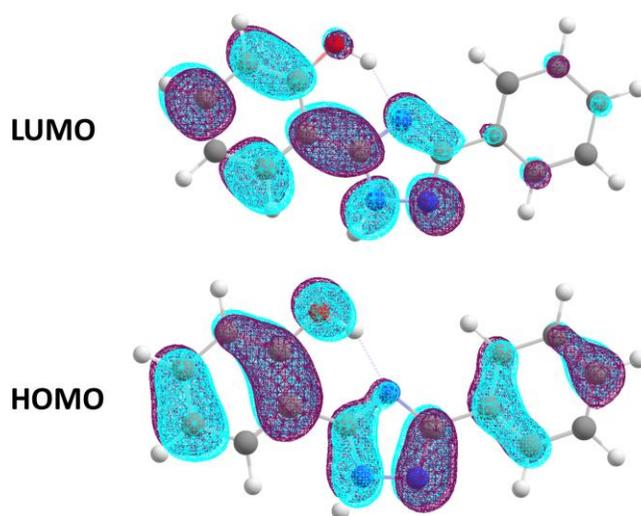


Figura 10: Orbitales HOMO y LUMO de la molécula 1.

La población de los diferentes tautómeros en el estado fundamental es indagada con el cálculo de las energías ceto-enol. Siguiendo algunas observaciones previas en piridonas [80], también se calcularon ceto-tautómeros sobre otros heteroátomos, especialmente para sustituciones orto, donde el heteroátomo podría competir (ver Tabla 10 y Figura 11: Formas ceto₂ para todas las moléculas estudiadas. Figura 11).

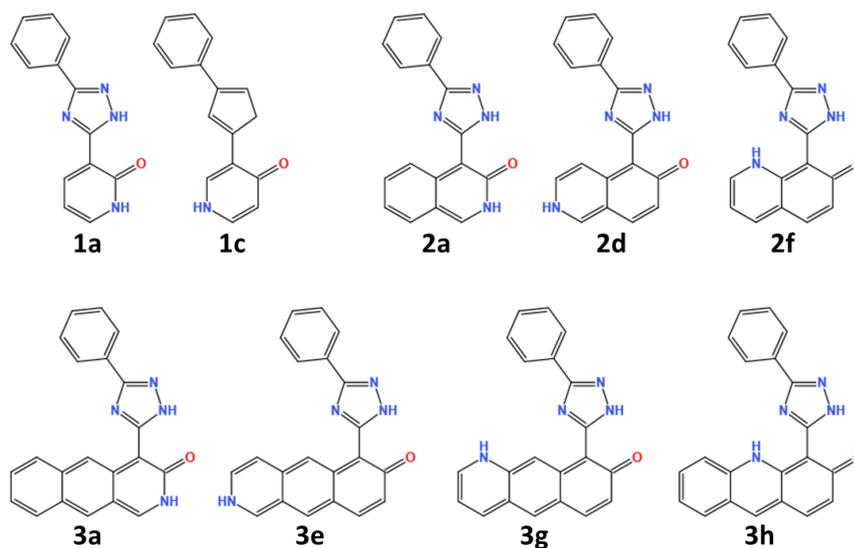


Figura 11: Formas ceto₂ para todas las moléculas estudiadas. En el ceto₂ el hidrógeno está unido al nitrógeno que pertenece al anillo de piridina o anillos conjugados

Tabla 10: Energías relativas (en eV) a la forma enol (corregidas por el punto cero) en S_0 y S_1 para todas las moléculas estudiadas. Se reporta el porcentaje, según una distribución MB, del isómero enol en el estado basal. Ceto se refiere al isómero que resulta después de que ocurre el TPI; y en el ceto₂ el hidrógeno está unido al nitrógeno que pertenece al anillo de piridina o anillos conjugados. N/A se usa cuando la geometría ceto₂ no existe.

<i>Molécula</i>	S_0			S_1
	E (ceto-enol)	E (ceto ₂ -enol)	%enol	E (ceto-enol)
1	0.43	N/A	100	-0.25
1a	0.36	-0.04	18	-0.26
1b	0.42	N/A	100	-0.30
1c	0.32	0.08	94	-0.18
1d	0.42	N/A	100	-0.26
2	0.32	N/A	100	-0.03
2a	0.26	-0.17	0.2	-0.13
2b	0.30	N/A	100	-0.11
2c	0.31	N/A	100	-0.06
2d	0.27	-0.04	18	-0.02
2e	0.30	N/A	100	-0.07
2f	0.25	0.07	91	-0.01
3	0.20	N/A	100	0.03
3a	0.26	-0.10	2	0.13
3b	0.24	N/A	100	0.26
3c	0.25	N/A	100	-0.07
3d	0.25	N/A	100	0.02
3e	0.24	0.12	98	0.06
3f	0.24	N/A	100	0.01
3g	0.25	0.16	99.8	0.06
3h	0.45	-0.09	6	-0.02

5.1.1. Conjunto 1: Triazol sustituido con piridina

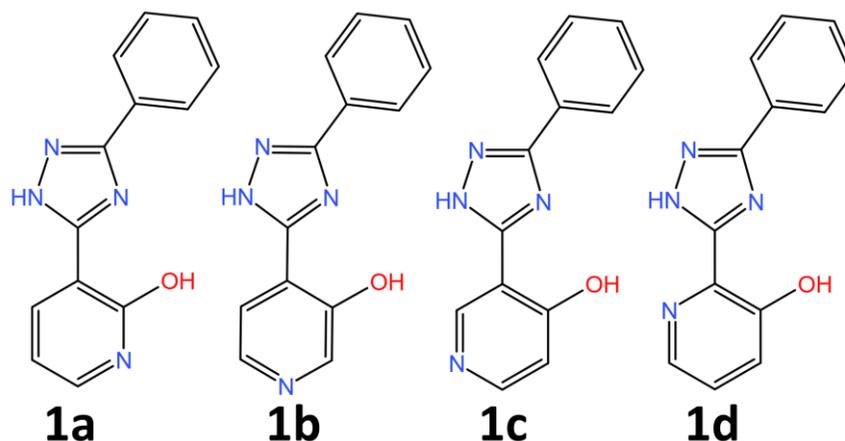
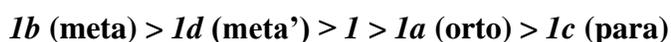


Figura 12: Moléculas candidatas a ser marcadores biológicos por proceso ESIPT del conjunto 1.

En el primer conjunto de derivados se evalúa el efecto sobre las propiedades ópticas de la posición de un átomo de nitrógeno dentro del anillo piridol (**1a-1d**, Figura 12). En la Tabla 11, se encuentran los datos de las longitudes de onda de absorción y emisión desde los isómeros enol y ceto, los desplazamientos de Stokes y la fuerza del oscilador de la absorción y la emisión desde el isómero ceto de las moléculas del conjunto 1. Ordenando las moléculas evaluadas de acuerdo con su potencial como fotosensores del medio biológico, se obtiene el siguiente arreglo:



Se observa un ordenamiento general que sigue tendencias electrofílicas (ver Figura 13). El N en posición meta con respecto al grupo -OH (compuesto **1b**) da como resultado el mayor desplazamiento de Stokes (108nm) y la mayor longitud de onda de emisión (381nm) del fotoproducto ESIPT. Por el contrario, el desplazamiento de Stokes más pequeño del tautómero ceto se encuentra para la molécula **1c**. Es importante notar que en la molécula **1a** el isómero mayoritario en S_0 corresponde a la forma ceto₂ (82%) y el isómero enol solo representa el 18% de la población (ver Tabla 10).

Tabla 11: Longitudes de onda calculadas, λ , para la absorción y emisión (forma ceto y enol) en nm, desplazamientos de Stokes desde la emisión del isómero enol y ceto (nm), y fuerza del oscilador para la emisión desde el tautómero ceto y el proceso de absorción para las moléculas del conjunto 1 (grupo 1, ESIPT).

Molécula	λ_{abs}	λ_{emi}^{enol}	λ_{emi}^{ceto}	$Stokes^{enol}$	$Stokes^{ceto}$	f_{emi}^{ceto}	f_{abs}
1	267	305	363	39	97	0.28	0.25
1a	264	306	351	43	87	0.38	0.40
1b	273	315	381	42	108	0.26	0.21
1c	248	303	328	55	80	0.31	0.33
1d	273	316	374	43	101	0.37	0.40

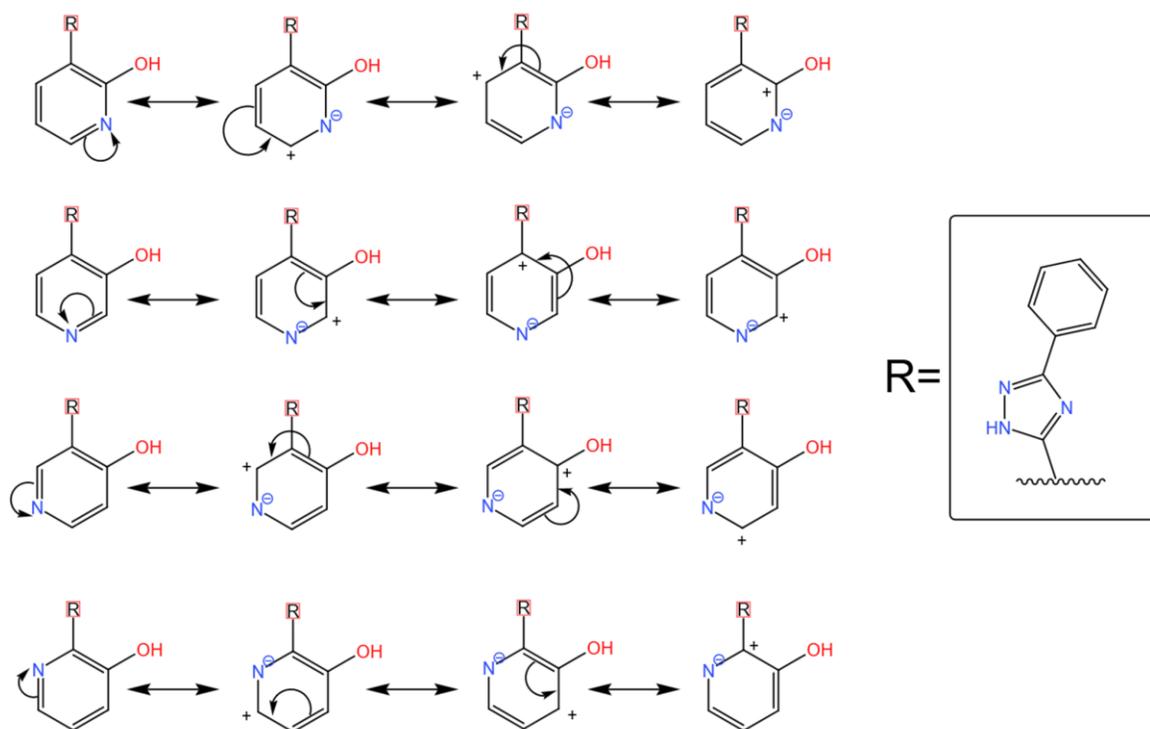


Figura 13: Estructuras resonantes para el anillo de piridina en las moléculas del conjunto 1.

Los desplazamientos de Stokes de la relajación del isómero enol desde el Frank-Condon (FC) no son despreciables y representan, en promedio, casi el 50% del desplazamiento total de los fotoproductos (ver Tabla 11), siendo importante analizar los cambios electrónicos involucrados en el FC. La excitación electrónica del enol al FC revela una reestructuración de la densidad electrónica que predispone a la molécula a una evolución hacia el tautómero ceto. Para visualizar el reordenamiento, se analizan las diferencias en los patrones de enlace entre los estados fundamental y FC de la forma enólica en las moléculas **1b** y **1c** que

muestran el cambio de Stokes y longitud de onda de emisión más grandes y pequeños, respectivamente.

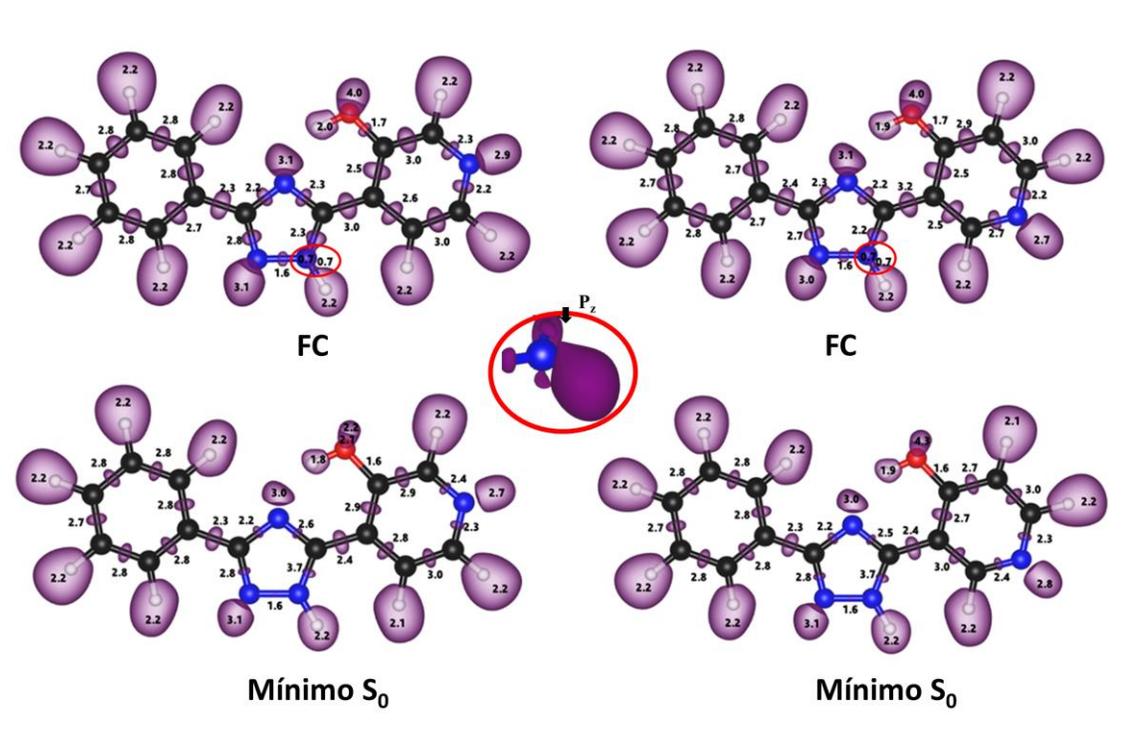


Figura 14: Isosuperficies para la ELF en estado fundamental del isómero enol (0.88) y el FC (0.83) en *1b* (izquierda) y *1c* (derecha). Los valores de la población se encuentran dentro de cada cuenca enlazante o de valencia, la población de las cuencas de core no se reportan. El círculo en rojo es un zoom de las cuencas radicalarias tipo p_z en los átomos de N para el FC.

Las isosuperficies de la ELF para el estado basal (ELF=0.88) y para el FC (ELF=0.83) se muestran en la Figura 14. Estas isosuperficies corresponden a dominios de localización irreductibles; es decir, cada lóbulo se encuentra dentro de una cuenca del campo de gradiente de ELF [14]. El número de electrones en las cuencas de enlace y valencia de los átomos se muestran junto a cada lóbulo y los cambios electrónicos y estructurales en todo el proceso ES IPT para los átomos de interés se recopilan en las Tabla 12 y 13.

Tabla 12: Cambios estructurales y electrónicos en el proceso de absorción desde el isómero enol y emisión desde isómero ceto para la molécula **1b**. Cambio en la distancia de enlace (Å) y población de las cuencas (*e*): $\Delta(\text{Enol}^{S_0} - \text{Enol}^{S_1})$ desde la estructura enólica en S_0 y el mínimo en el isómero enol en S_1 y $\Delta(\text{Enol}^{S_1} - \text{Ceto}^{S_1})$ entre el mínimo en el isómero enol en S_1 y el mínimo en el isómero ceto en S_1 .

<i>Enlace</i>	$\Delta(\text{Enol}^{S_0} - \text{Enol}^{S_1})$		$\Delta(\text{Enol}^{S_1} - \text{Ceto}^{S_1})$	
	<i>Distancia</i>	<i>Poblaciones</i>	<i>Distancia</i>	<i>Poblaciones</i>
O-H	-0.04	-0.2	-1.02	--
N-H	0.16	--	0.61	2.3
C₁-O	0.03	-0.1	0.05	-0.2
C₂-C₃	0.06	-0.6	0.05	0.1
C₁-C₂	-0.06	0.4	-0.01	0.0
C₃-N	-0.03	0.3	-0.01	0.1

Tabla 13: Cambios estructurales y electrónicos en el proceso de absorción desde el isómero enol y emisión desde isómero ceto para la molécula **1c**. Cambio en la distancia de enlace (Å) y población de las cuencas (*e*): $\Delta(\text{Enol}^{S_0} - \text{Enol}^{S_1})$ desde la estructura enólica en S_0 y el mínimo en el isómero enol en S_1 y $\Delta(\text{Enol}^{S_1} - \text{Ceto}^{S_1})$ entre el mínimo en el isómero enol en S_1 y el mínimo en el isómero ceto en S_1 .

<i>Enlace</i>	$\Delta(\text{Enol}^{S_0} - \text{Enol}^{S_1})$		$\Delta(\text{Enol}^{S_1} - \text{Ceto}^{S_1})$	
	<i>Distancia</i>	<i>Poblaciones</i>	<i>Distancia</i>	<i>Poblaciones</i>
O-H	0.00	0.0	-1.08	--
N-H	0.01	--	0.74	2.1
C₁-O	0.01	-0.1	0.07	-0.3
C₂-C₃	0.08	-0.8	-0.02	0.3
C₁-C₂	-0.06	0.2	-0.01	0.0
C₃-N	-0.05	0.3	0.00	0.1

Los cambios electrónicos de interés son aquellos relacionados a la transferencia de protón; por ello, se centra la discusión en los enlaces del pseudo-anillo involucrado en la transferencia de protones: **H-O-C₁-C₂-C₃-N** (resaltado en rosa en la Figura 9). El cambio más significativo causado por la excitación es el aumento en el número de electrones para el enlace **C₂-C₃**, con +0.6e para **1b** y +0.8e para **1c**. Esto sugiere una predisposición a aumentar el orden de enlace **C-C**, lo cual es esperado una vez que el protón es transferido. Los cambios evidenciados en la población de los enlaces que forman el anillo de transferencia de protón intramolecular al excitar el isómero enol conllevan a una estructura tipo Lewis que se va pareciendo al tautómero ceto. Es decir, el enlace **C₁-O** aumenta su población en 0.1e para ambas moléculas, la población del enlace **C₁-C₂** disminuye en 0.4e y 0.2e en **1b** y **1c**, respectivamente, y una disminución de 0.3e en la población del enlace **C₃-N** para ambas moléculas. Es interesante notar que existe densidad electrónica tipo

radicalaria en la dirección p_z para el estado FC con 0.7 electrones en cada lóbulo (ver el zoom en la Figura 14).

Teniendo en cuenta que el arreglo electrónico en el estado fundamental es muy similar para ambas moléculas, es viable pensar que el cambio de Stokes en el enol proviene principalmente del reordenamiento en el estado FC.

Las formas resonantes para el anillo de piridina en las moléculas del conjunto 1 se reportan en la Figura 13. Allí es posible evidenciar una carga positiva sobre el C_1 para las moléculas **Ia** (orto) y **Ic** (para), pero no para **Ib** (meta) y **Id** (meta'). El efecto inductivo producido por el grupo electron-atrayente (-OH) sobre el C_1 conlleva a que estas estructuras sean desestabilizantes. Adicionalmente, la aparición de una carga positiva en C_2 para **Ib** también explica porque el enlace C_2-C_3 tiene menor población respecto a la estructura **Ic**.

En la relajación estructural desde el FC hacia el enol en S_1 , los patrones de enlace sufren pequeños cambios, todos consistentes con una predisposición hacia la transferencia de protón. Desde las Tablas 12 y 13 se pueden evidenciar los siguientes cambios:

- La población en las cuencas del nitrógeno y el oxígeno permanecen inalteradas en ambas moléculas.
- El enlace **O-H** se alarga 0.04 Å en **Ib**, mientras que en **Ic** no sufre cambios.
- El enlace C_1-O se acorta en 0.03 Å y 0.01 Å en **Ib** y la **Ic**, respectivamente.
- El enlace **N-H** se acorta 0.16 Å y 0.01 Å en **Ib** y la **Ic**, respectivamente.
- El enlace C_2-C_3 aumenta su población en 0.2 electrones y acorta el enlace en 0.06 Å y 0.08 Å para la **Ib** y **Ic**, respectivamente.
- Los enlaces C_3-N (alargamiento del enlace en 0.03 Å y 0.05 Å para la **Ib** y la **Ic**, respectivamente) y C_1-C_2 (alargamiento del enlace en 0.06 Å para ambas moléculas) disminuyen en 0.1 electrones su población.

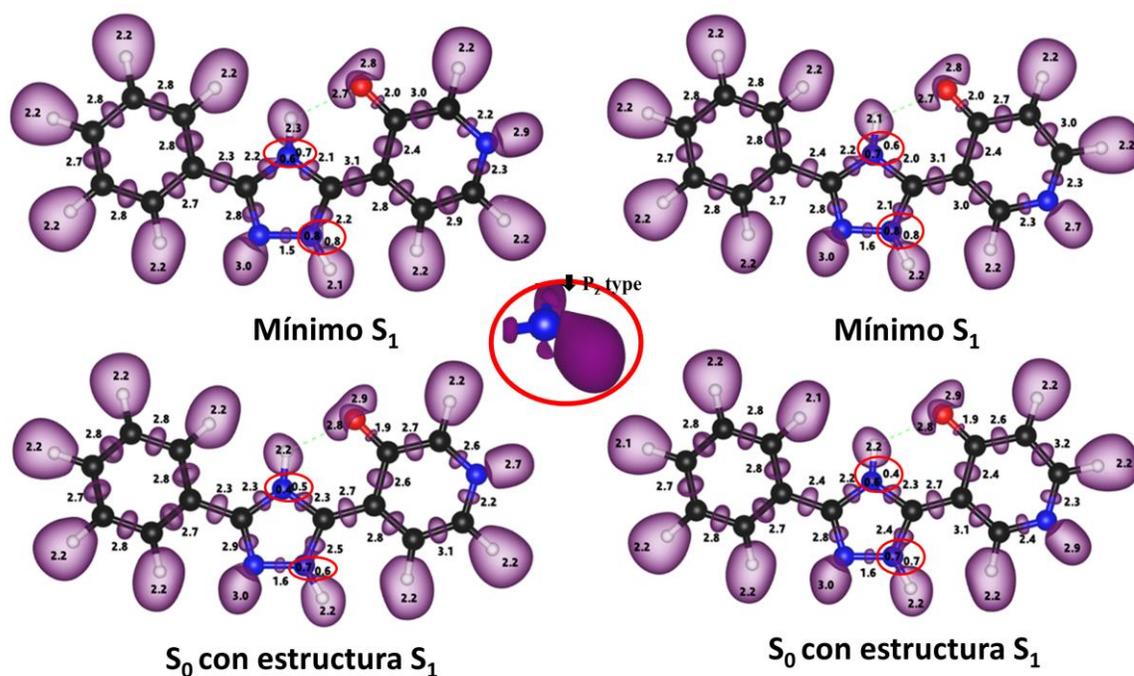


Figura 15: Isosuperficies de la ELF en el isómero ceto para la geometría de mínima energía en S_1 (0.80) y el estado fundamental con la misma geometría de S_1 (0.83) en **Ib** (izquierda) y **Ic** (derecha). Los valores de la población se encuentran dentro de cada cuenca enlazante o de valencia, la población de las cuencas de core no se reportan. El círculo en rojo es un zoom de las cuencas radicalarias tipo p_z en los átomos de N.

La emisión desde el isómero ceto es también analizada para este conjunto de moléculas. La Figura 15 muestra las isosuperficies de la ELF para la **Ib** (izquierda) y **Ic** (derecha) en el isómero ceto en S_1 (arriba, ELF=0.80) y su correspondiente en el estado basal (abajo, ELF=0.83). En el proceso de desexcitación se evidencian dos cambios importantes: i) La población del enlace C_2-C_3 se reduce notoriamente en ambas moléculas (-0.4e), lo cual indica una reorganización en el estado basal hacia el tautómero enol. ii) La aparición de cuencas radicalarias sobre dos átomos de nitrógeno en el anillo de triazol. Estas cuencas no se esperan en una estructura de equilibrio en el estado fundamental, puesto que estos electrones deberían estar formando enlaces π . Esta topología de alta energía conlleva a un corrimiento significativo de Stokes en este conjunto de moléculas y ha sido anteriormente observada en el proceso ES IPT de la Salicylidene Methylamine [57].

5.1.2. Conjunto 2: Triazol sustituido con quinolina

Dado que la conjugación tiene un efecto directo en la longitud de onda de emisión, en esta sección se evalúa el efecto de aumentar la conjugación en las moléculas del conjunto 2 (Figura 16). El benceno (**1**, ver Figura 9) es reemplazado por un naftaleno (**2**, ver Figura 16), y se indaga el efecto de la posición del nitrógeno dentro del anillo en el proceso fotoquímico dando lugar a las estructuras **2a-2f** (ver Figura 16). El tautómero ceto₂ es predominante en el estado basal para las moléculas **2a** (99.8%) y **2d** (82%, ver Tabla 10 y Figura 11).

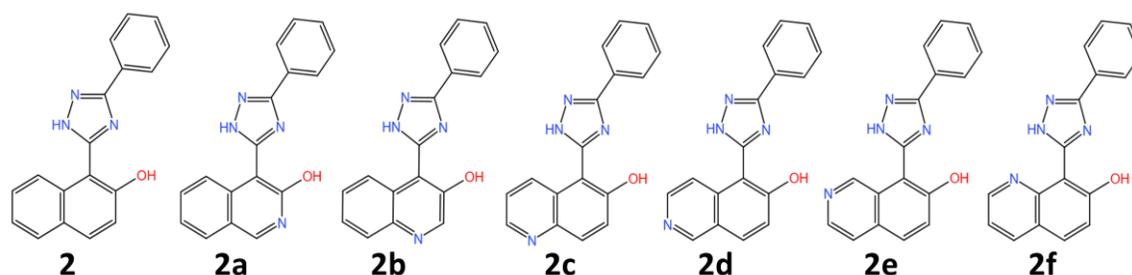


Figura 16: Moléculas candidatas a ser marcadores biológicos por proceso ESIPT del conjunto 2.

Los orbitales involucrados en la transición (HOMO-LUMO) hacen parte de los anillos conjugados (ver Figura 17) y la conjugación reduce la brecha HOMO-LUMO [81]; por tanto, se espera una reducción en la energía de emisión con respecto al conjunto 1. Los datos para los procesos de emisión y absorción se reportan en la Tabla 14.

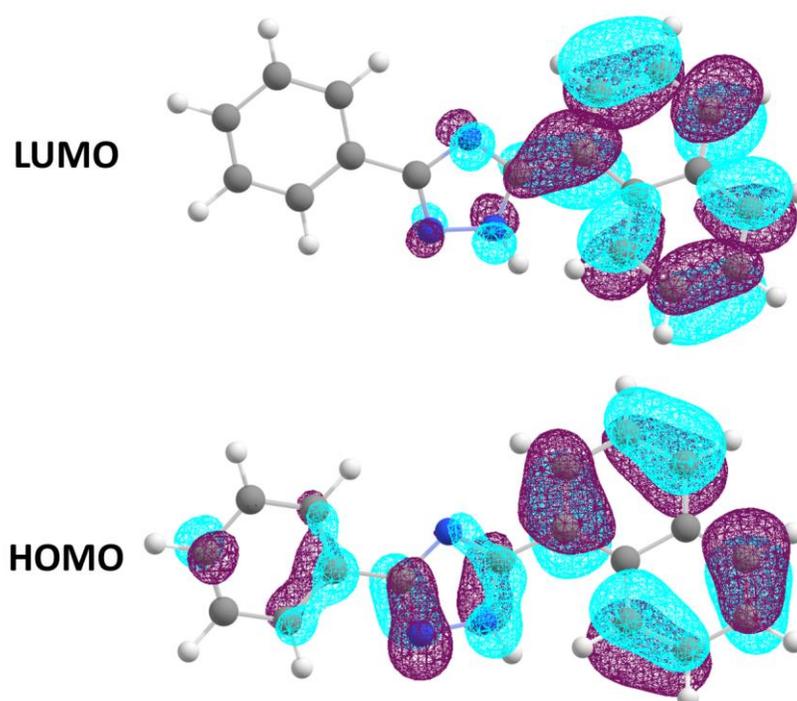


Figura 17: Orbitales HOMO y LUMO para la molécula 2 del conjunto 2.

Tabla 14: Longitudes de onda calculadas, λ , para la absorción y emisión (forma ceto y enol) en nm, desplazamientos de Stoke desde la emisión del isómero enol y ceto (nm), y fuerza del oscilador para la emisión desde el tautómero ceto y el proceso de absorción para las moléculas del conjunto 2 (grupo 1, ESIPT).

<i>Molécula</i>	λ_{abs}	λ_{emi}^{enol}	λ_{emi}^{ceto}	<i>Stokes</i> ^{enol}	<i>Stokes</i> ^{ceto}	f_{emi}^{ceto}	f_{abs}
2	299	362	393	63	94	0.24	0.22
2a	314	382	429	68	115	0.23	0.25
2b	308	371	415	63	107	0.22	0.19
2c	298	375	407	77	109	0.20	0.19
2d	286	301	372	75	86	0.26	0.24
2e	310	376	417	66	107	0.24	0.24
2f	292	363	375	71	82	0.21	0.21

El aumento en la conjugación resulta en un aumento en la longitud de onda de emisión y prácticamente el mismo desplazamiento de Stoke enol-ceto. Debido a que el desplazamiento de Stoke puede ser tomado como una medida de la estabilización del estado excitado ceto con respecto a la forma enol, es posible concluir que el incremento de la conjugación conlleva a una desestabilización de la superficie de energía potencial (SEP) en el estado basal, fenómeno bien conocido [82]. El aumento en la longitud de onda de emisión es considerable. En efecto, la mayor longitud de onda de emisión en el conjunto 1

(**1b**, 381nm) es cercana a las longitudes de onda de emisión más pequeñas en el conjunto 2 (**2d**, 372nm y **2f**, 375nm). Adicionalmente, la posición del nitrógeno también juega un rol importante en las propiedades de emisión, pues se puede obtener una variación de hasta de 57 nm con solo cambiar su posición. De acuerdo con las longitudes de onda y el desplazamiento de Stokes (para el proceso ESIPT), la molécula con mejores propiedades para ser utilizada en medios biológicos es **2a**, sin embargo, su población es nula en el estado basal, siguiendo entre los buenos candidatos las moléculas **2b** y **2e**. A medida que el nitrógeno se aleja del grupo ceto, la longitud de onda de emisión disminuye según: **2a** > **2b** (\geq **2e**) > **2c** > **2** > **2d** (\geq **2f**).

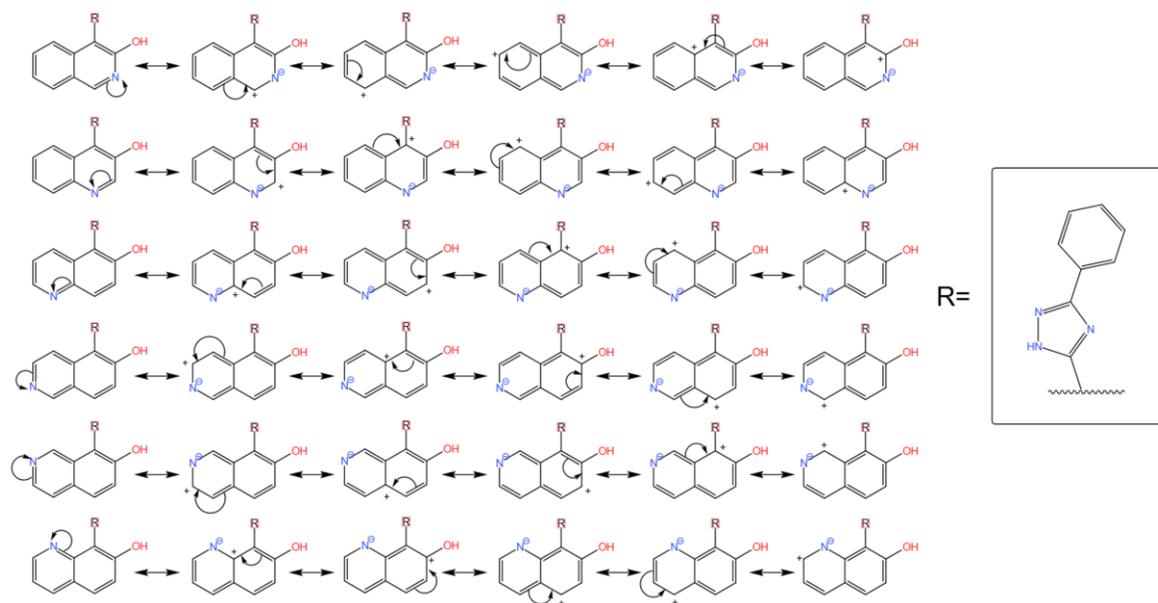


Figura 18: Estructuras resonantes para el anillo de quinolina en las moléculas del conjunto 2.

Las formas resonantes para el anillo de quinolina (ver Figura 18) muestran que se recupera nuevamente las posiciones pares con respecto al hidroxilo (por ejemplo, la secuencia después de meta como en el conjunto 1: **2b**, **2c**, **2e**), con una notable excepción en **2a**. Esto se puede justificar teniendo en cuenta la conjugación del derivado de naftaleno. De hecho, **2a** y **2b** tienen formas más resonantes con el anillo de benceno completamente conjugado, lo que normalmente gobierna la sustitución electrofílica en el naftaleno.

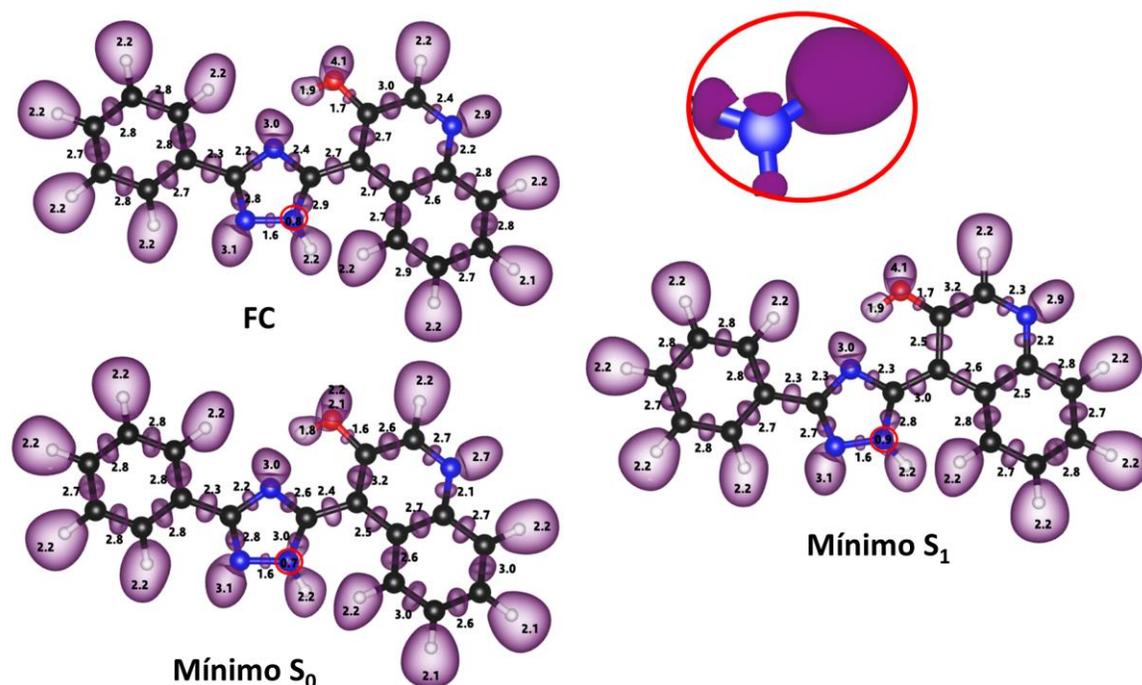


Figura 19: Isosuperficies de la ELF (0.83) en la molécula **2b** para el isómero enol en el estado fundamental, FC y la geometría de mínima energía en S_1 . Los valores de la población se encuentran dentro de cada cuenca enlazante o de valencia. La población de las cuencas de core no se reportan. El círculo en rojo es un zoom de las cuencas radicalarias en los átomos de N.

Tabla 15: Cambios estructurales y electrónicos en el proceso de absorción desde el isómero enol y emisión desde isómero ceto para la molécula **2b**. Cambio en la distancia de enlace (Å) y población de las cuencas (e): $\Delta(\text{Enol}^{S_0} - \text{Enol}^{S_1})$ desde la estructura enólica en S_0 y el mínimo en el isómero enol en S_1 y $\Delta(\text{Enol}^{S_1} - \text{Ceto}^{S_1})$ entre el mínimo en el isómero enol en S_1 y el mínimo en el isómero ceto en S_1 .

Enlace	$\Delta(\text{Enol}^{S_0} - \text{Enol}^{S_1})$		$\Delta(\text{Enol}^{S_1} - \text{Ceto}^{S_1})$	
	Distancia	Poblaciones	Distancia	Poblaciones
O-H	0.02	-0.1	0.94	-1.9
N-H	-0.12	--	-0.65	2.2
C₁-O	-0.02	-0.1	-0.06	0.3
C₂-C₃	-0.05	-0.6	0.00	0.0
C₁-C₂	0.08	0.7	0.02	-0.3
C₃-N	0.02	+0.3	0.02	0.1

En la Figura 19 se muestra la ELF para los estados involucrados en el proceso de absorción del fotón desde el enol al FC y la subsecuente relajación a la estructura de mínima energía del estado excitado para la **2b**, con la mayor longitud de onda de emisión del conjunto 2 que existe en el estado basal en su forma enol. Como en el caso de las moléculas del conjunto 1, con sólo la excitación vertical, la molécula **2b** muestra un reordenamiento electrónico que

favorece la transferencia del protón. Para este grupo de moléculas, nuevamente nos enfocamos en los cambios de enlace en el anillo relevante ($H-O-C_1-C_2-C_3-N$) en la TPI:

- El enlace C_2-C_3 aumenta su población en 0.3 electrones.
- El enlace C_1-C_2 disminuye su población en 0.5 electrones.
- El enlace C_1-O aumenta su población en 0.1 electrones.
- El enlace C_3-N disminuye su población en 0.2 electrones.

Los patrones de enlace y las características estructurales del enol en S_1 son consistente con una molécula predispuesta a la transferencia de protón (ver Tabla 15 y Figura 19). Por ejemplo:

- El enlace C_2-C_3 aumenta su población en 0.3 electrones y la distancia de enlace se acorta en 0.05 Å.
- El enlace C_1-C_2 disminuye su población en 0.2 electrones y el enlace se alarga en 0.08 Å.
- El enlace C_3-N disminuye su población en 0.1 electrones y el enlace aumenta en 0.02 Å.
- Los enlaces N-H y O-H acortan y alargan la distancia de enlace en 0.12 y 0.02Å, respectivamente.

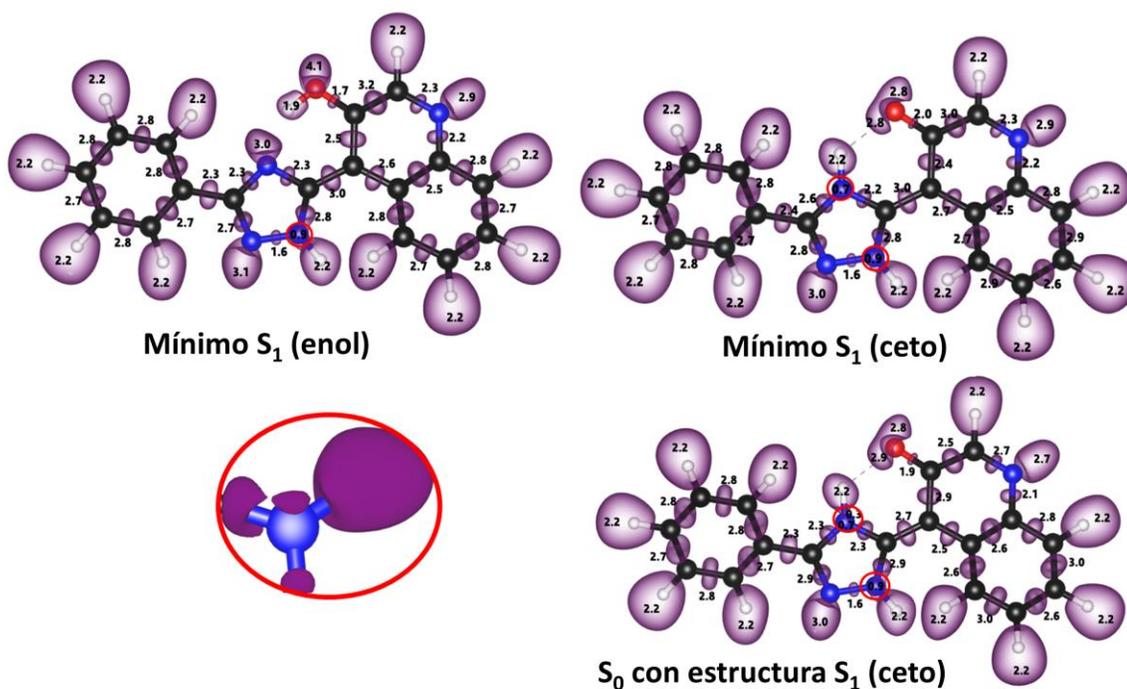


Figura 20: Isosuperficies de la ELF (0.83) en la molécula **2b** para el isómero enol en el FC, el isómero ceto en la geometría de mínima energía para S_1 y el ceto en S_0 con la misma geometría de S_1 . Los valores de la población se encuentran dentro de cada cuenca enlazante o de valencia, la población de las cuencas de core no se reportan. El círculo en rojo es un zoom de las cuencas radicalarias en los átomos de N.

La transferencia de protón desde el isómero enol al ceto en S_1 viene con considerables cambios en la población de los átomos directamente involucrados (O-H-N) en la TPI (ver la ELF en la Figura 20):

- La cuenca O-H desaparece y la población en la valencia de oxígeno aumentan en 1.5 electrones.
- La cuenca N-H aparece y se acorta el enlace en 0.65 Å.
- La población en la valencia del nitrógeno disminuye de 3 a 0.7 electrones.

La ELF (0.83) para las estructuras involucradas en el proceso de desexcitación, ceto en S_1 y ceto en S_0 en la estructura S_1 , muestra un reordenamiento al isómero enol cuando se emite el fotón (ver Figura 20). La población en el enlace C_2-C_3 disminuyen su población en 0.3e. En general, todos los cambios de poblaciones en las cuencas del núcleo donde ocurre la TPI

(*H-O-C₁-C₂-C₃-N*) indican que, tras la emisión, la molécula en S_0 tiene un patrón de enlazamiento que conlleva a la tautomerización hacia el isómero enol.

Las moléculas del conjunto 2 presentan un desplazamiento hacia el rojo respecto a las moléculas del conjunto 1, aproximándose a las propiedades necesarias en las moléculas que pueden ser usadas como fotosensores de medios biológicos. Por otro lado, el desplazamiento de Stokes cambia de manera insignificante. Evidentemente, para todos los compuestos discutidos hasta ahora, la propiedad que está lejos de los valores óptimos es la longitud de onda de emisión.

Dado que el aumento en la conjugación mostró buenas tendencias, hemos aumentado aún más la conjugación, evaluando moléculas con tres anillos de benceno conjugados (conjunto 3, ver Figura 21). Las moléculas **3a-3h** resultan de mover el átomo de nitrógeno en diferentes posiciones de los tres anillos conjugados. Los datos fotoquímicos (ver Tabla 16) revelan un aumento en la longitud de onda de emisión de ambos isómeros y en el desplazamiento de Stokes respecto a los conjuntos 1 y 2.

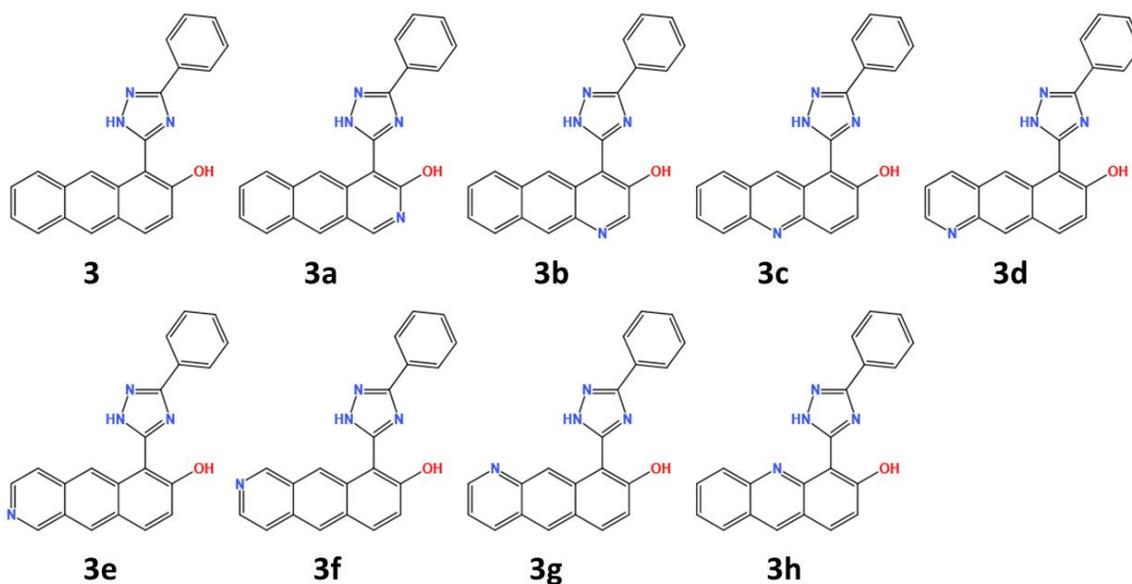


Figura 21: Moléculas candidatas a ser marcadores biológicos por proceso ESIPT del conjunto 3.

Tabla 16: Longitudes de onda calculadas, λ , para la absorción y emisión (forma ceto y enol) en nm, desplazamientos de Stoke desde la emisión del isómero enol y ceto (nm), y fuerza del oscilador para la emisión desde el tautómero ceto y el proceso de absorción para las moléculas del conjunto 3 (grupo 1, ESIPT).

Molécula	λ_{abs}	λ_{emi}^{enol}	λ_{emi}^{ceto}	$Stokes^{enol}$	$Stokes^{ceto}$	f_{emi}^{ceto}	f_{abs}
3	354	434	459	80	105	0.28	0.21
3a	377	478	523	101	146	0.24	0.20
3b	369	503	493	134	125	0.29	0.19
3c	353	440	505	87	151	0.26	0.18
3d	353	445	492	92	139	0.24	0.19
3e	349	435	469	86	120	0.23	0.20
3f	363	445	493	83	130	0.25	0.20
3g	349	437	472	88	123	0.25	0.18
3h	339	416	441	77	102	0.30	0.18

En todas las situaciones, el reordenamiento electrónico en el isómero enol constituye entre 60% y 80% del cambio de Stokes en el isómero ceto (ver Tabla 16). Si clasificamos las moléculas con respecto a la longitud de onda de emisión desde isómero ceto, obtenemos de mayor a menor:

$$3a > 3c > 3b(3f) \approx 3d > 3g > 3e > 3 > 3h$$

Las moléculas **3a** y **3c** son, de este conjunto, las que presentan propiedades fotoquímicas en el rango de acción objetivo; con unas longitudes de onda de emisión-desplazamientos de Stokes de 523 nm-146 nm y 505 nm-151 nm para **3a** y **3c**, respectivamente. Sin embargo, la molécula **3a** en el estado basal existe mayoritariamente en el isómero ceto₂ (98%) al igual que la molécula **3h** (94%, ver Tabla 10). Las moléculas **3e**, **3g** y **3h** presentan las menores longitudes de onda de emisión y los rangos más bajos en los desplazamientos de Stokes para el proceso de foto-tautomerización, donde no se sobrepasan los 123 nm y la reorganización electrónica en el enol contribuye al desplazamiento de Stokes en más de un 70%. Para estas moléculas las estructuras resonantes (ver Figura 22) generan una carga positiva en el carbono enlazado al grupo hidroxilo que como hemos discutido anteriormente es una situación desestabilizante. Por otro lado, las moléculas **3b**, **3d** y **3f** recuperan una vez más las posiciones pares con respecto al hidroxilo y presentan longitudes de onda de emisión similares alrededor de 493 nm y sus desplazamientos de Stokes oscilan entre 125 y

139 nm. Este conjunto de moléculas se mueve satisfactoriamente en un rango cercano a las propiedades objetivo de las sondas fluorescentes.

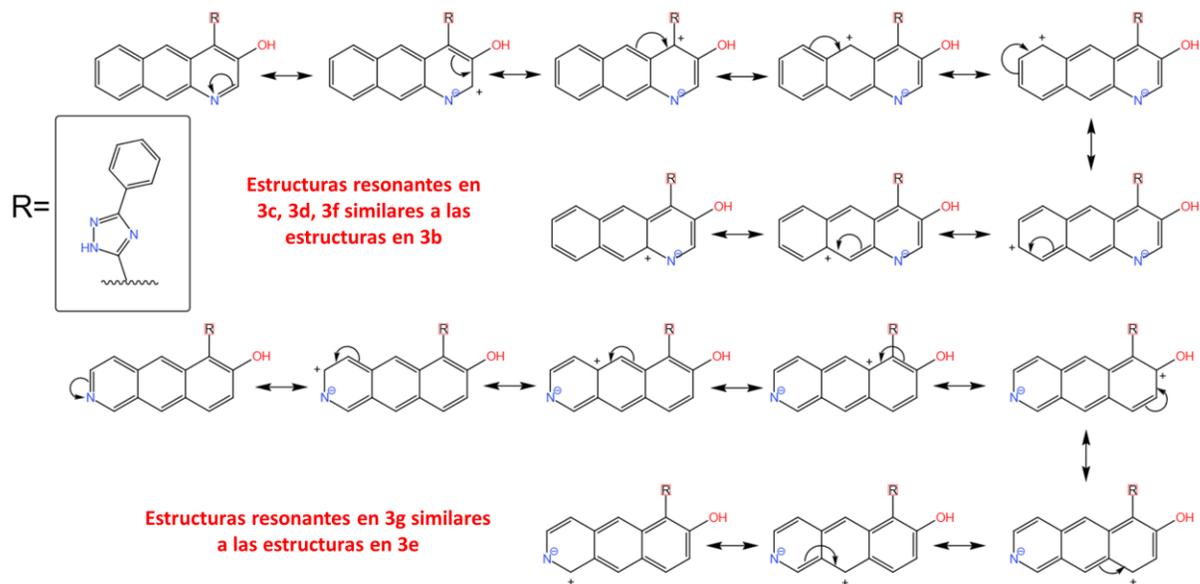


Figura 22: Estructuras resonantes para las moléculas del conjunto 3

La molécula **3b** presenta peculiaridades interesantes. De hecho, la molécula **3b** (ver Tabla 16) tiene una longitud de onda de emisión desde el isómero enol de 503 nm y un desplazamiento de Stokes de 134 nm. Estos valores son mayores que las propiedades fotoquímicas en el isómero ceto, 493 nm en longitud de onda de emisión y 125 nm para el desplazamiento de Stokes. Esto es el resultado de la mayor estabilización de la forma enol en el estado excitado, aproximadamente en 4.2 kcal/mol con respecto a las moléculas **3c**, **3d** y **3f** (en el tautómero enol), y 8.2 kcal/mol respecto a su forma cetogénica.

Evaluamos la ELF para las moléculas **3b** y **3c** para comprender la diferencia en los patrones de emisión entre estas dos moléculas. La Figura 23 muestra las isosuperficies ELF=0.83 a lo largo del proceso de emisión de la forma enol para las moléculas **3b** y **3c**. Podemos ver para la molécula **3b** en el estado excitado que el enlace C_1-C tiene 0.3 electrones más que para la molécula **3c**. Tenga en cuenta que C_1 tiene una carga parcial positiva porque está unido a un átomo de O ; por ello, un exceso de la población en los enlaces vecinos a C_1 conduce a una situación estabilizante en el estado excitado. Esto permiten explicar el

peculiar aumento en la longitud de onda de emisión del isómero enol. En la emisión los principales cambios electrónicos provienen del anillo de antraceno y no se evidencian diferencias significativas en la ELF con respecto a la posición de nitrógeno.

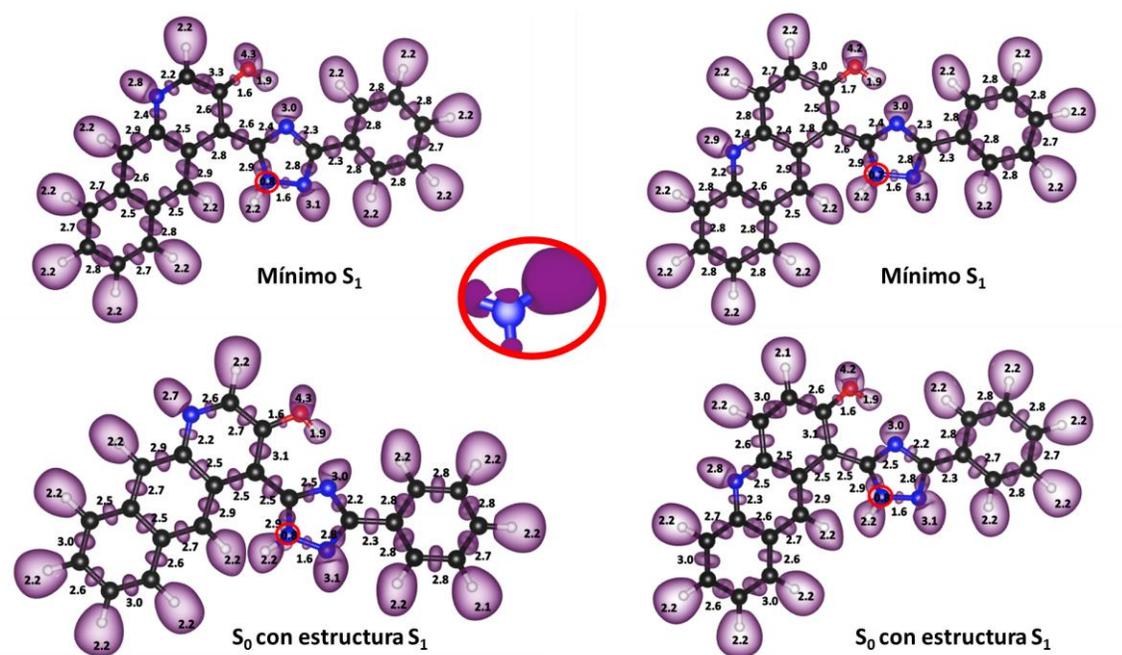


Figura 23: Isosuperficies de la ELF (0.83) para las moléculas **3b** (izquierda) y **3c** (derecha) para el isómero enol en el mínimo de S_1 (arriba) y en S_0 con la geometría del mínimo en S_1 (abajo). Los valores de población se muestran para cada cuenca de enlace y valencia. No se reportan las poblaciones de las cuencas de core. El zoom muestra las cuencas de tipo radicalario en el átomo de nitrógeno.

En la forma ceto, la cuenca del enlace C_1-C permanece con una población mayor en **3b** que en **3c** causando una desestabilización en el estado excitado porque los dos enlaces vecinos al enlace $C-O$ deberían disminuir su población en el tautómero ceto (ver Figura 24). Como en los conjuntos 1 y 2, la emisión de la forma ceto deja una cuenca de valencia de tipo π para el átomo de nitrógeno (que ha recibido el protón) que contiene un electrón.

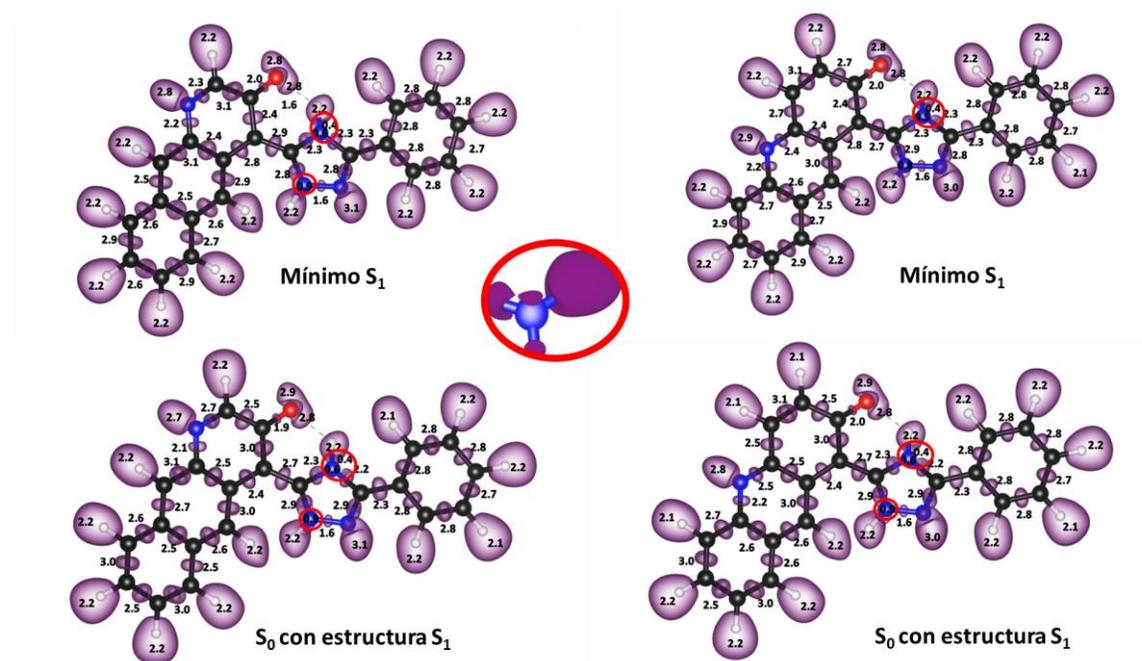


Figura 24: Isosuperficies de la ELF (0.83) para las moléculas **3b** (izquierda) y **3c** (derecha) para el isómero ceto en el mínimo de S_1 (arriba) y en S_0 con la geometría del mínimo en S_1 (abajo). Los valores de población se muestran para cada cuenca de enlace y valencia. No se reportan las poblaciones de las cuencas de core. El zoom muestra las cuencas de tipo radicalario en el átomo de nitrógeno.

Dado que **3c** está cerca de nuestro objetivo de diseño inverso, se debe hacer una prueba cinética: necesitamos verificar que la transferencia de protones en el estado excitado se lleva a cabo a una tasa de tiempo similar a las observaciones experimentales. Por lo tanto, hemos explorado las barreras relacionadas con la TPI. El estado de transición (TS) en el estado fundamental fue obtenido mediante optimización y tiene una frecuencia imaginaria de $698i \text{ cm}^{-1}$, moviéndose en dirección a la TPI. Por otro lado, para el estado excitado, la estructura del TS fue aproximada mediante un barrido relajado a lo largo del enlace **O-H**. Encontramos una barrera para el TPI en el estado fundamental de 15.32 kcal/mol. El proceso general es endotérmico, con la forma ceto 9.61 kcal/mol por encima del tautómero enol (ver Figura 25).

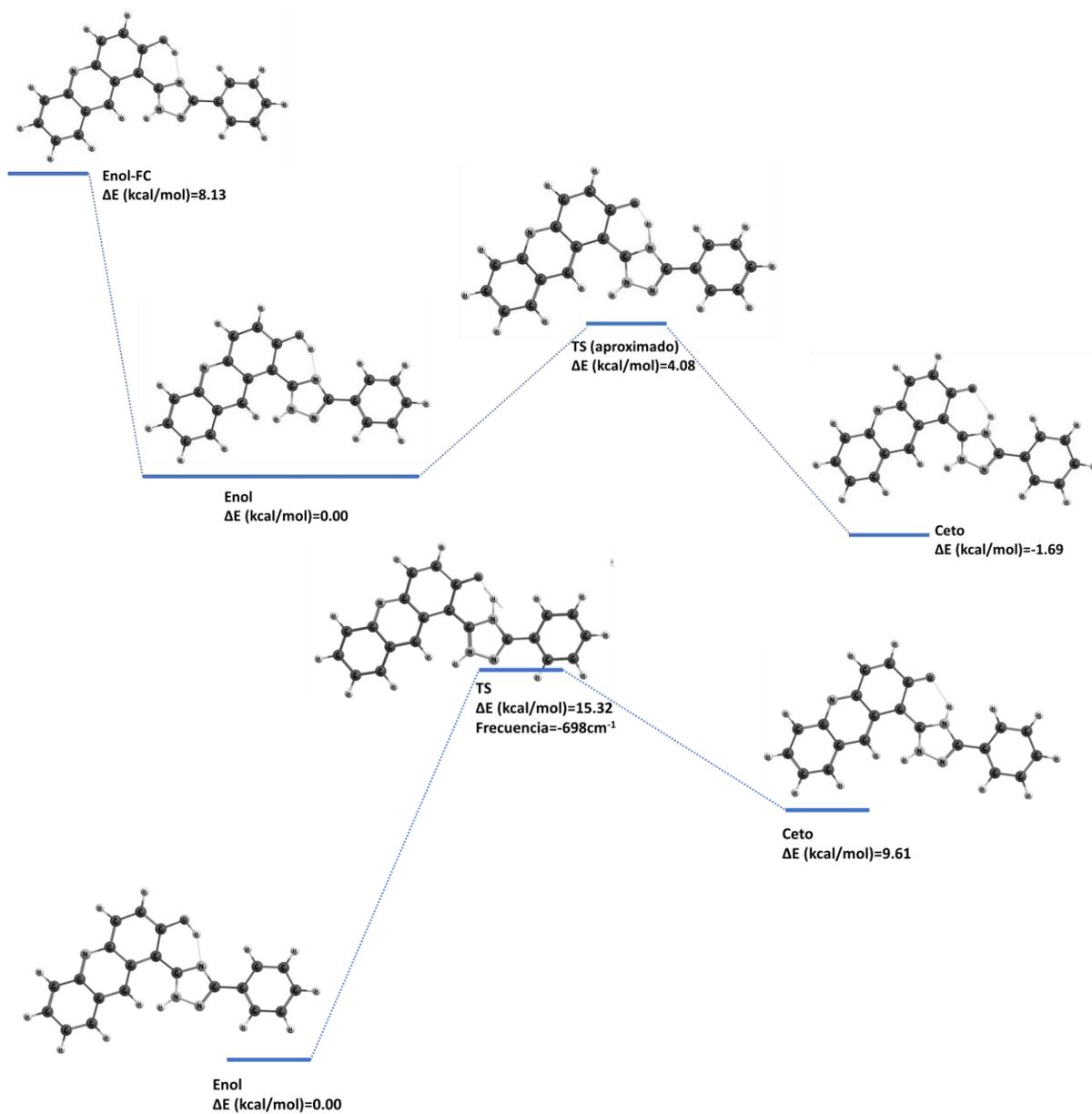


Figura 25: Energías para el TPI en estado fundamental (abajo) y en estado excitado (arriba).

Por otro lado, en estado excitado, el proceso de relajación de la estructura FC libera 8.13 kcal/mol. Esta es energía suficiente para atravesar la barrera de TPI estimada (4.08 kcal/mol). A diferencia del estado basal, este proceso es ligeramente exotérmico, con la forma ceto 1.69 kcal/mol más estable que la forma enólica. La barrera de TPI debe conducir a una desexcitación del orden de 0.5ns [83], que está en concordancia con los

resultados experimentales para esta familia de compuestos, que se encuentran en el orden los ns.

Finalmente, seguimos 20 trayectorias de dinámica molecular BO en estado excitado a partir de FC durante 500 fs. Las velocidades se muestrearon aleatoriamente a partir de una distribución de Boltzmann de 300 K. La ecuación de movimiento se integró a través del algoritmo de velocidad de Verlet con un paso de tiempo de 0.5 fs. Las fuerzas sobre los átomos se calcularon con el funcional ω b97xd y tres bases: i) 6-311++G(d,p) para los átomos directamente involucrados en la TPI, ii) 6-31G(d,p) para todos los demás átomos en el anillo triazol y cualquier otro heteroátomo; y iii) 3-21G para el resto. La evaluación preliminar de la dinámica del sistema en el estado excitado muestra una oscilación en el ángulo diedro $C_1-C_2-C_3-N$ de 10 grados y una separación energética entre el estado excitado y fundamental oscilando entre 2 y 4eV por lo que se descarta una posible desexcitación a través de una intersección cónica. La TPI no es vista en la dinámica preliminar, sin embargo, es necesario cuestionarse sobre parámetros tales como ¿cuál es la energía cinética inicial apropiada?, o ¿es el FC el mejor punto de partida de la dinámica para simular el proceso correctamente?

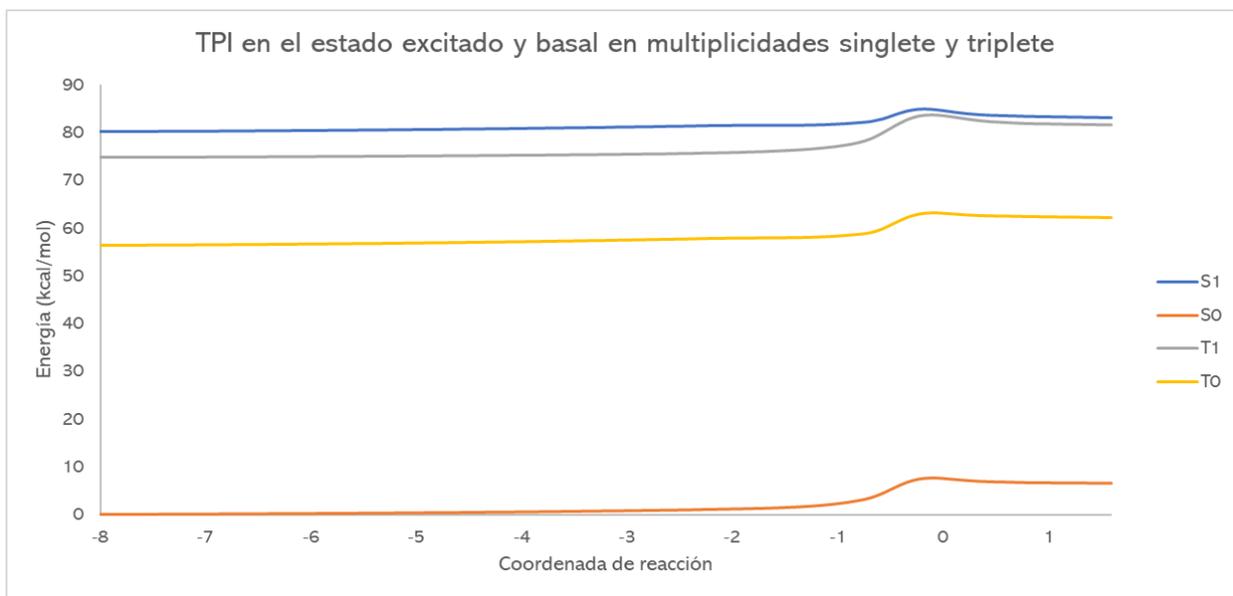
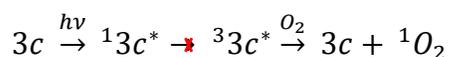


Figura 26: Perfil de energía (en kcal/mol) para la TPI en el estado basal y excitado para las multiplicidades singlete y triplete respecto a la coordenada interna de reacción.

Adicionalmente, la Figura 26 muestra las SEP para la TPI en la molécula **3c** en los estados excitado y basal para las multiplicidades singlete y triplete. Desde la figura se muestra que una desexcitación a través de un cruce entre sistemas es también descartada. Las superficies más cercanas en energía son S₁ y T₁, donde la separación energética más baja entre ambos procesos está alrededor de 1.37 kcal/mol, aproximadamente 12 veces mayor al acoplamiento espín-orbita en moléculas orgánicas conjugadas (<0.11kcal/mol) [84] [85]. La generación de oxígeno singlete usando como fotosensibilizador la molécula **3c** es igualmente descartada. El proceso requiere que una vez el fotosensibilizador (molécula **3c**) se encuentre en el estado excitado singlete sea rápidamente transformado al estado excitado triplete (como se argumentó anteriormente no tiene lugar). Por medio de una colisión con el oxígeno molecular en su estado basal (triplete) se da la formación del oxígeno singlete.



Con todo, nuestros resultados indican que la molécula más cercana a los requisitos para ser un marcador del entorno biológico es la molécula **3c** y que la TPI desde el estado excitado es un proceso viable para obtener una desexcitación de la molécula desde el tautómero ceto.

5.2. Transferencia de carga interna

Las moléculas asociadas con un proceso de transferencia de carga debido a la emisión o excitación también pueden llevar a desplazamientos de Stokes de más de 100 nm. Por ello, se han estudiado los patrones de emisión en moléculas con este tipo de estructuras; siendo la 2-piridona “el donador”, el anillo de triazol, “el puente” y cambiando el aceptor como sigue: F, CN, CF₃, ph-F₅ y NO₂ (ver Figura 27).

Grupo 2: Transferencia de Carga Interna

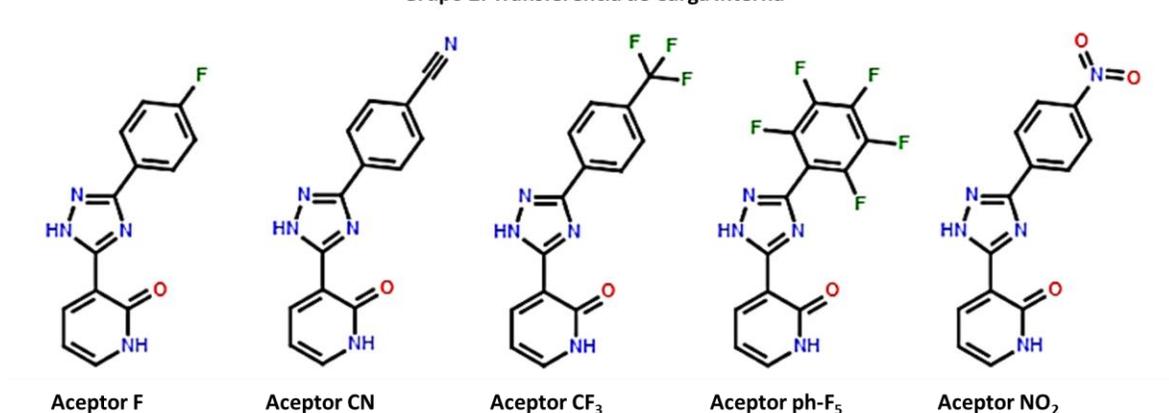


Figura 27: Moléculas evaluadas en el proceso de transferencia de carga

Tabla 17: Longitudes de onda (nm), desplazamientos de Stokes (nm) y fuerza del oscilador para los procesos de emisión de las moléculas del grupo 2.

<i>Molécula</i>	λ_{emi}	f_{emi}	$Stokes_{shift}$
<i>Aceptor F</i>	341	0.58	66
<i>Aceptor CN</i>	341	0.63	65
<i>Aceptor CF₃</i>	340	0.59	64
<i>Aceptor ph-F₅</i>	371	0.55	96
<i>Aceptor NO₂</i>	527	0.00	224

En la ver Tabla 17 se resumen los datos para el proceso de emisión (longitud de onda de emisión, desplazamiento de Stokes y fuerza del oscilador) en las moléculas donde puede ocurrir una transferencia de carga. Ambas propiedades, longitud de onda de emisión y desplazamiento de Stokes, están lejos de los rangos objetivos para una sonda fluorescente (340-370 nm), excepto para la molécula con el aceptor NO₂ (527 nm, ver Tabla 17). Sin embargo, para esta molécula, la fuerza del oscilador es cero, pues la transición asociada a la emisión corresponde a una transición $n \rightarrow \pi$, prohibida por simetría (ver Figura 28) y, por tanto, la emisión es un proceso no-radiativo.

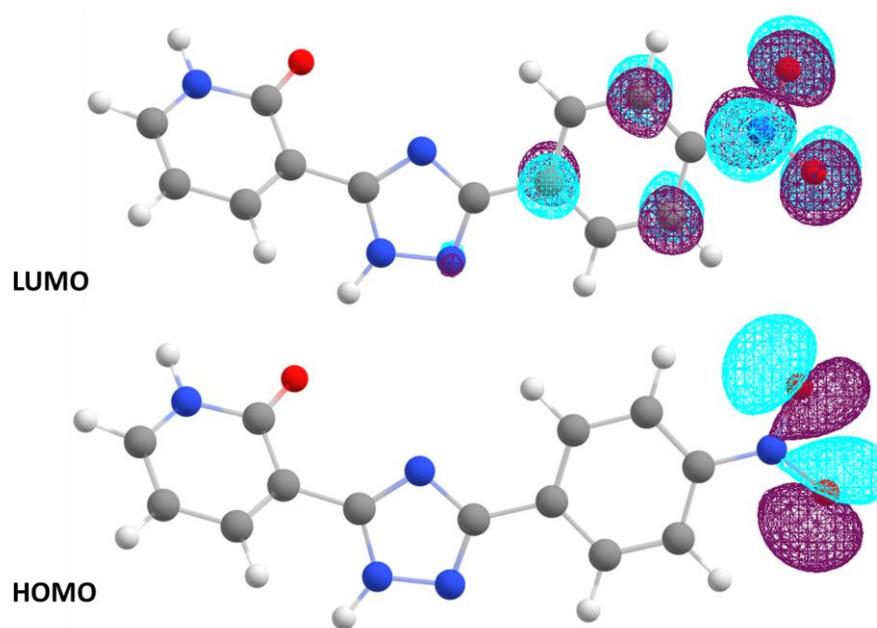


Figura 28: Orbitales Naturales de Transición para el proceso de emisión de la molécula Aceptor NO_2 .

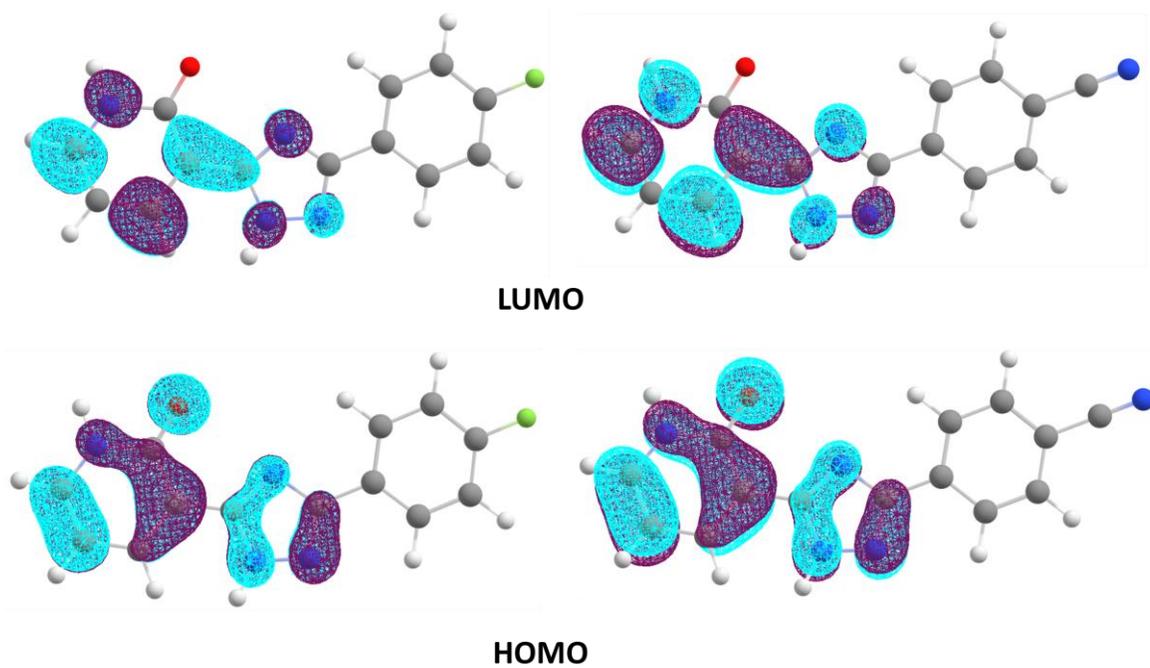


Figura 29: Orbitales Naturales de Transición para el proceso de emisión de las moléculas Aceptor F (izquierda) y Aceptor CN (derecha).

Como se puede ver en la Figura 29 para las moléculas Aceptor F y Aceptor CN, en la emisión se observa una desexcitación local. Es decir, aunque las moléculas, en teoría, tiene grupos donde puede darse una transferencia de carga, esta no ocurre y las moléculas en este grupo son descartadas para ser usadas como marcadores biológicos.

Las longitudes de onda de emisión en este tipo de moléculas, con posibilidad de transferencia de carga, fueron comparados con los datos experimentalmente en solventes como diclorometano (DCM), etanol (EtOH) y cianonitrilo (MeCN) para validar la metodología de cálculo usada en esta tesis (Ver Figura 30 y Tabla 18).

La figura 30 muestra la diferencia entre la longitud de onda calculada y experimental para cada molécula en los diferentes solventes. En todos los casos la longitud de onda calculada es subestimada alrededor de 47 ± 4 nm, error computacional aceptado para este tipo de cálculos.

Tabla 18: Longitudes de onda (nm) experimental (proporcionados por el grupo Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Universidad de Sorbona, París) y calculada en los solventes etanol, diclorometano y cianonitrilo para los procesos de emisión de las moléculas con posibilidad de transferencia de carga.

Molécula	λ_{emi} EtOH		λ_{emi} DCM		λ_{emi} MeCN	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
<i>Aceptor F</i>	393	343	393	346	393	342
<i>Aceptor CN</i>	390	342	390	345	390	342
<i>Aceptor CF₃</i>	388	342	388	345	388	341
<i>Aceptor Cl</i>	390	343	390	346	390	342
<i>Aceptor OMe</i>	394	345	395	349	395	344

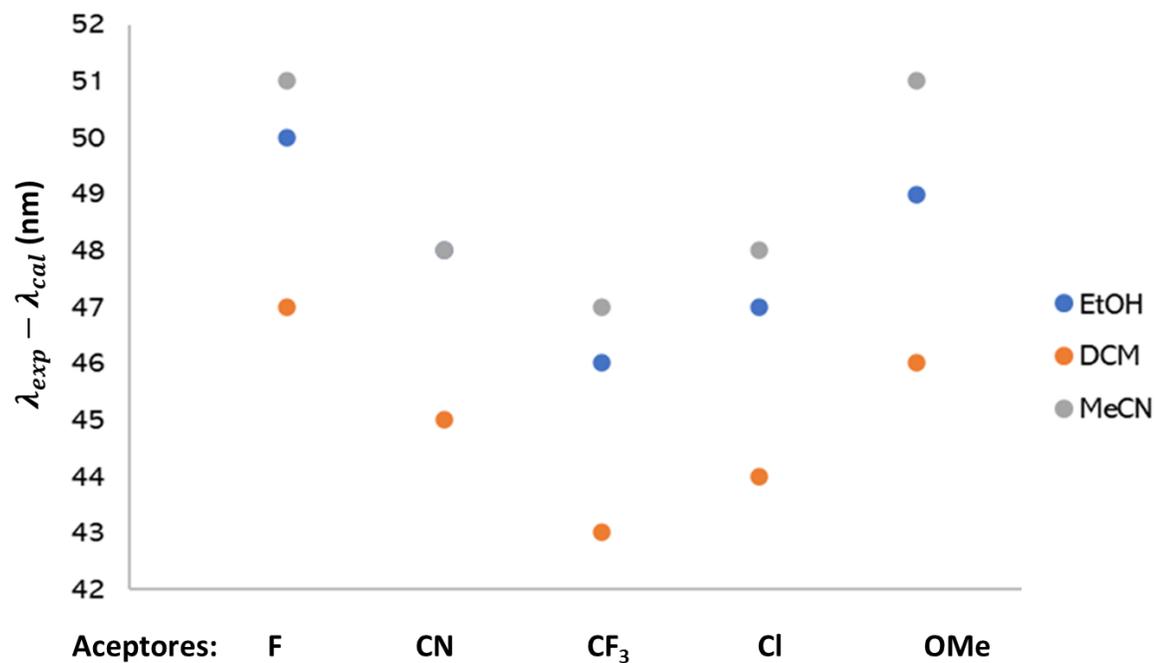


Figura 30: Diferencia entre las longitudes de onda experimental y calculada en los solventes etanol, diclorometano y cianonitrilo para los procesos de emisión de las moléculas con posibilidad de transferencia de carga.

Cambiar los grupos aceptor o donador puede llevar a modificar las propiedades electrónicas y lograr un proceso de transferencia de carga alcanzando las características deseadas. Esta exploración será llevada a cabo después del doctorado y no es objetivo de la presente tesis.

Conclusiones

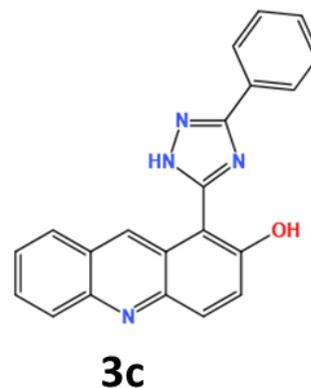
El primer objetivo de esta tesis es el desarrollo de la función de localización electrónica en estados excitados con la misma simetría de espín que el estado fundamental, mediante TD-DFT. La ecuación 43 indica como obtener el kernel de la ELF desde cualquier representación del elemento diagonal de la 2-RDM. Posteriormente se realiza una transformación Lorentziana para obtener la función de localización electrónica en el estado excitado (ver ecuación 44). Las moléculas de interés cotidiano en los estudios fotoquímicos involucran una cantidad considerable de electrones y metodologías como MRCI y MRPT son inasequibles computacionalmente. Por ello, es necesario el desarrollo de la función de localización electrónica en el marco TD-DFT. En esta metodología el elemento de la diagonal de la 2-RDM puede ser construido desde los orbitales naturales y números de ocupación que diagonalizan la 1-RDM del correspondiente estado excitado. La sección 2.3 expone las diferentes reconstrucciones de la 2-RDM empleadas para desarrollar la ELF en estados excitados usando los orbitales naturales y números de ocupación de la 1-RDM del estado excitado. La validez de la ELF calculada mediante esta metodología es estudiada en el segundo objetivo del presente trabajo.

Con el fin evaluar el efecto de las diferentes reconstrucciones de la 2-RDM en el desarrollo de la ELF para estados excitados, se analizaron las moléculas H_2O , H_2O_2 , HCl y HF en el tercer estado excitado, excepto para el H_2O_2 que fue estudiado en el decimotercero estado excitado. Los resultados de la ELF y su análisis topológico se compararon con los obtenidos por la ELF construida desde CAS-SCF (sin aproximación de la 2-RDM) y MOM (reconstrucción de la 2-RDM tipo HF desde la función de onda). Se determinó que en las moléculas donde la correlación electrónica no es muy significativa, todas las reconstrucciones estudiadas son adecuadas tanto para el cálculo de la ELF y sus propiedades topológicas, puesto que se evidencian tendencias similares en el número, tipo, población y covarianza de las cuencas respecto a CAS-SCF. Fue posible a través de la ELF y sus propiedades topológicas evidenciar los estados tipo Rydberg producidos en la excitación, debido a que en todos los casos la energía de excitación es cercana a la energía

de ionización del sistema. Adicionalmente, observamos que la reconstrucción tipo HF se asemeja en buena medida con las reconstrucciones tipo BB, BBC2 y CGA.

Finalmente, se hizo uso de la ELF en estados excitados y su análisis topológico para obtener información química y física importante en los procesos de absorción y emisión en moléculas candidatas a ser marcadores biológicos. Las moléculas analizadas tenían en común el núcleo 1,2,4 triazol sustituido en las posiciones 3 y 5. Aprovechamos la capacidad de transferir un protón en estado excitado (ESIPT) para obtener desplazamientos de Stokes en torno a los 140 nm. Las modificaciones estructurales a la molécula de referencia **1** se centraron en aumentar la conjugación (conjuntos 2 y 3) y la influencia electrónica del átomo de nitrógeno en el anillo que está enlazado al grupo OH que participa en la reacción TPI (conjuntos 1, 2 y 3). Observamos que un aumento en la conjugación conduce a un aumento en la longitud de onda de emisión debido a un aumento en la energía del estado fundamental. La variación de la posición del átomo de nitrógeno en todos los anillos conjugados permite que la longitud de onda de emisión y el desplazamiento de Stokes aumenten hasta en 57 nm. En varios casos, la forma enol es menos importante en el estado fundamental (**1a**, **2a**, **2d**, **3a** y **3h**), ganando importancia el isómero ceto₂, inhabilitando el proceso de TPI. Dado que los cambios inducidos por los heteroátomos no son suficientes para alcanzar el espectro visible buscado, también se examinó una modificación en la conjugación. Encontramos que el aumento en la conjugación en el anillo unido directamente al grupo OH mejora las propiedades fotosensibles (longitud de onda de emisión y desplazamiento de Stokes) de las moléculas candidatas para ser sondas fluorescentes. En particular, la molécula **3b** tiene una longitud de onda de emisión del isómero enol (503 nm) mayor que la de su respectivo isómero ceto (493 nm). Una acumulación particular de carga en los enlaces vecinos al carbono unido al OH estabiliza el isómero enol en el estado excitado y, en consecuencia, disminuye la energía de emisión, convirtiéndose en una molécula prometedora para el proceso. Por otro lado, la molécula **3c** presenta una emisión a 505 nm y un desplazamiento de Stokes de 151 nm del cetotautómero. La energía de activación de la TPI en el estado excitado nos permite estimar un tiempo de TPI de alrededor de 0.5 ns, lo que permite observar ambas desexcitaciones

(desde la forma enol y ceto). Adicionalmente, una revisión de la dinámica molecular del sistema descarta la posible desexcitación debida a procesos como intersecciones cónicas, ya que no se observan rotaciones de enlace. De manera similar, la exploración de las superficies singlete y triplete en el estado excitado y basal para el proceso de TPI descarta un posible entrecruzamiento de sistemas. Por lo tanto, proponemos el compuesto **3c** como una buena estructura candidata a ser marcador biológico y, en general, el aumento de la conjugación como el mejor enfoque de diseño inverso en la familia de los triazoles. Finalmente, no fue posible obtener resultados satisfactorios con las moléculas estudiadas bajo la aproximación de una transferencia de carga interna, la exploración a profundidad de este conjunto de moléculas será realizada en el futuro y no es objetivo de esta tesis.



Anexos

Anexo 1: Método de Máximo Solapamiento (MOM)

El método de máximo solapamiento (MOM) fue propuesto originalmente por P. Gill y colaboradores [86] como una alternativa a otras estrategias más exigentes computacionalmente, como las aproximaciones de espacio activo específico (CAS) o clúster acoplado (CC), para el cálculo de estados excitados. En MOM se emplea un procedimiento modificado de campo auto-consistente (SCF) para encontrar soluciones en un sistema que se encuentra en un estado excitado. Aquí, el solapamiento entre los orbitales ocupados de las iteraciones consecutivas es maximizada y, por lo tanto, se evita la convergencia del estado fundamental. Sin embargo, debe notarse que en este procedimiento se puede perder la ortogonalidad. Sin embargo, aunque las funciones de onda exactas deben ser ortogonales, no es estrictamente necesario la retención de la ortogonalidad para las funciones de onda de SCF. De hecho, se ha sugerido que mantener la ortogonalidad en función de onda aproximada reproduce sus errores en las otras soluciones SCF.

En el proceso SCF el siguiente problema de valores propios es solucionado en cada iteración

$$FC^{new} = SC^{new}\epsilon$$

Donde F , C^α y S representan las matrices de Fock, coeficientes y solapamiento, respectivamente y ϵ la energía del orbital correspondiente en el ciclo SCF.

La matriz de solapamiento (O) entre dos ciclos SCF (*old* y *new*) con matrices de coeficientes C^{old} y C^{new} , respectivamente, está dada por

$$O = (C^{old})^\dagger SC^{new}$$

Y la proyección de un orbital nuevo j (P_j) en el espacio de la iteración pasada será

$$P_j = \sum_i^n O_{ij} = \sum_v^N \left[\sum_\mu^N \left(\sum_i^n C_{i\mu}^{old} \right) S_{\mu v} \right] C_{vj}^{new}$$

De esta manera los orbitales ocupados serán los n orbitales con mayor proyección en el espacio orbital viejo (máximo solapamiento) y no aquellos de menor energía.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. R. Milovanović, J. M. Živković, . D. B. Ninković, . I. M. Stanković y S. D. Zarić, «How flexible is the water molecule structure? Analysis of crystal structures and the potential energy surface,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 4138-4143, 2020.
- [2] G. N. Lewis, «The atom and the molecule,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, pp. 762-785, 1916.
- [3] L. Pauling, «The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, n° 4, p. 1367–1400, 1931.
- [4] R. Gillespie y R. S. Nyholm, «Inorganic stereochemistry,» *Quarterly Reviews, Chemical Society*, vol. 11, pp. 339-380, 1957.
- [5] L. Allen, «The Shape of Molecules,» *Theoret. chim. Acta* , vol. 24, pp. 117-131, 1972.
- [6] R. Bader, R. Gillespie y P. MacDougall, «Physical Basis for the VSEPR Model of Molecular Geometry,» *J. Am. Chem. Soc. A* , vol. 110, pp. 7329-7336, 1988.
- [7] G. Lewis, «The Chemical Bond,» *J. Chem. Phys.*, vol. 1, pp. 17-28, 1933.
- [8] L. Pauling, «The modern theory of valency,» *J. Chem. Soc.* , vol. 0, pp. 1461-1467, 1948.
- [9] R. Boto, J. Contreras, J. Tierny y J. Piquemal, «Interpretation of the reduced density gradient,» *Mol. Phys.*, vol. 114, n° 7-8, pp. 1406-1-1406-9, 2016.
- [10] P. Löwdin, «On the Nonorthogonality Problem,» *Adv. Quantum Chem.*, vol. 5, pp. 185-199, 170.
- [11] K. Finzel, «ELF and Its Relatives-A Detailed Study About the Robustness of the Atomic Shell Structure in Real Space,» *Int. J. Quantum Chem.* , vol. 114, n° 22, p. 1546–1558, 2014.
- [12] R. Bader, «Atoms in Molecules,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 18, n° 1, pp. 9-15, 1985.
- [13] A. Savin, B. Silvi y F. Colonna, «Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds,» *Can. J. Chem.*, vol. 6, n° 74, pp. 1088-1096, 1996.
- [14] B. Silvi y A. Savin, «Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions,» *Nature.* , vol. 371, pp. 683-686, 1994.
- [15] E. Johnson, S. Keinan, P. Mori, J. Contreras, A. Cohen y W. Yang, «Revealing noncovalent interactions,» *J. Am. Chem. Soc.* , vol. 132, n° 18, p. 6498–6506 , 2010.

- [16] A. Becke y K. Edgecombe, «A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems,» *J. Chem. Phys.*, vol. 92, pp. 5397-5403, 1990.
- [17] H. Jacobsen, «Localized-orbital locator (LOL) profiles of chemical bonding,» *Can. J. Chem.*, vol. 86, n° 7, pp. 695-702, 2008.
- [18] H. Jacobsen, «Chemical bonding in view of electron charge density and kinetic energy density descriptors,» *J. Comput. Chem.*, vol. 30, n° 7, pp. 1093-1102, 2009.
- [19] H. Schmider y A. Becke, «Chemical content of the kinetic energy density,» *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*, vol. 527, n° 1-3, pp. 51-61, 2000.
- [20] J. Clayden, N. Greeves y S. Warren, *Organic Chemistry*, New York: Oxford University Press, 2012.
- [21] L. Salem, «Theory of photochemical reactions,» *Science*, vol. 191, n° 4229, pp. 822-830, 1976.
- [22] T. L. Thompson y J. T. Yates, «Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ New Photochemical Processes,» *Chem. Rev.* 2006, vol. 106, n° 10, p. 4428–4453, 2006.
- [23] O. Legrini, E. Oliveros y M. Braun, «Photochemical processes for water treatment,» *Chem. Rev.*, vol. 93, n° 2, p. 671–698, 1993.
- [24] S. Chatani, C. Kloxin y C. Bowman, «The power of light in polymer science: photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties,» *Polym. Chem.*, vol. 5, pp. 2187-2201, 2014.
- [25] C. Brenninger, J. Jolliffe y T. Bach, «Chromophore Activation of α,β -Unsaturated Carbonyl,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, p. 14338 – 14349, 2018.
- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, F. Izmaylov, J. Bloino y G. Zheng, *Gaussian, Inc. revision D01*, Wallingford CT, 2013.
- [27] J.-D. Chai y M. Head-Gordon, «Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 44, pp. 6615-6620, 2008.
- [28] J. Tomasi y M. Persico, «Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent,» *Chem. Rev.*, vol. 94, p. 2027–2094, 1994.

- [29] M. Cossi y V. Barone, «Solvent effect on vertical electronic transitions by the polarizable continuum model,» *J. Chem. Phys.*, vol. 112, pp. 2427--2435, 2000.
- [30] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster y B. Silvi, «Computational tools for the electron localization function topological analysis,» *Computers & chemistry.*, vol. 23, n° 6, pp. 597-604, 1999.
- [31] C. Leforestier, «Classical trajectories using the full ab initio potential energy surface $H^-+CH_4 \rightarrow CH_4+H^-$,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 68, n° 10, pp. 4406-4410, 1978.
- [32] T. Helgaker, E. Uggerud y H. Jensen, «Integration of the classical equations of motion on ab initio molecular potential energy surfaces using gradients and Hessians: application to translational energy release upon fragmentation,» *Chemical Physics Letters*, vol. 173, n° 2-3, pp. 145-150, 1990.
- [33] R. Barnett, U. Landman, A. Nitzan y G. Rajagopal, «Born–Oppenheimer dynamics using density-functional theory: Equilibrium and fragmentation of small sodium clusters,» *J. Chem. Phys.*, vol. 94, n° 1, pp. 608-616, 1991.
- [34] R. Wentzcovitch y J. Martins, «First principles molecular dynamics of Li: Test of a new algorithm,» *Solid State Communications*, vol. 78, n° 9, pp. 831-834, 1991.
- [35] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias y J. Joannopoulos, «Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,» *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, n° 4, pp. 1045-1097, 1992.
- [36] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. Andersen, H. Preuss y H. von Schnering, «Electron Localization in Solid-State Structures of the Elements: the Diamond Structure,» *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 31, n° 2, pp. 187-188, 1992.
- [37] E. Matito, B. Silvi, M. Duran y M. Sola, «Electron localization function at the correlated level,» *J. Chem. Phys.*, vol. 125, pp. 024301-1-024301-9, 2006.
- [38] F. Feixas, E. Matito, M. Duran, M. Sola y B. Silvi, «Electron Localization Function at the Correlated Level: A Natural Orbital Formulation,» *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 6, n° 9, p. 2736–2742, 2010.
- [39] S. Goedecker y C. Umrigar, «Natural orbital functional for the many-electron problema,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, n° 4, pp. 866-869, 1998.
- [40] M. Buijse y E. Baerends, «An approximate exchange-correlation hole density as a functional

- of the natural orbitals,» *Mol. Phys.*, vol. 100, n° 4, pp. 401-421, 2002.
- [41] A. Holas, «Properties of the Goedecker-Umrigar functional for the many-electron problem and its generalization,» *Phys. Rev. A.*, vol. 59, n° 5, pp. 3454-3461, 1999.
- [42] O. Gritsenko, K. Pernal y E. Baerends, «An improved density matrix functional by physically motivated repulsive corrections,» *J. Chem. Phys.*, vol. 122, n° 20, pp. 204102-1-204102-13, 2005.
- [43] G. Csanyi y T. Arias, «Tensor product expansions for correlation in quantum many-body systems,» *Phys. Rev. B.*, vol. 61, n° 11, pp. 7348-7352, 2000.
- [44] G. Csányi, S. Goedecker y T. Arias, «Improved tensor-product expansions for the two-particle density matrix,» *Phys. Rev. A*, vol. 65, pp. 032510-1-032510-5, 2002.
- [45] M. Marques y N. Lathiotakis, «Empirical functionals for reduced-density-matrix-functional theory,» *Physical Review A*, vol. 77, pp. 032509-1-032509-4, 2008.
- [46] B. Silvi, «The synaptic order: a key concept to understand multicenter,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 614, pp. 3-10, 2002.
- [47] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert y T. Fassler, «ELF: The Electron Localization Function,» *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 36, pp. 1808-1832, 1997.
- [48] J. Poater, M. Duran, M. Solá y B. Silvi, «Theoretical Evaluation of Electron Delocalization in Aromatic Molecules by Means of Atoms in Molecules (AIM) and Electron Localization Function (ELF) Topological Approaches,» *Chem. Rev.*, vol. 105, n° 10, pp. 3911-3947, 2005.
- [49] C. Lepetit, P. Fau, K. Fajerweg, M. Kahn y B. Silvi, «Topological analysis of the metal-metal bond: A tutorial review,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 345, pp. 150-181, 2017.
- [50] K. Shamasundar, G. Knizia y H. Werner, «A new internally contracted multi-reference configuration interaction method,» *J. Chem. Phys.*, vol. 135, pp. 054101-1-054101-17, 2011.
- [51] D. Coughtrie, R. Giereth, D. Kats, H. Werner y A. Köhn, «Embedded Multireference Coupled Cluster Theory,» *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 14, n° 2, pp. 693-709, 2018.
- [52] F. Menezes, D. Kats y H. Werner, «Local complete active space second-order perturbation theory using pair natural orbitals (PNO-CASPT2),» *J. Chem. Phys.*, vol. 145, pp. 124115-1-124115-20, 2016.
- [53] M. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I.*, Singapore: World

Scientific, 1995.

- [54] M. Casida, «Time-dependent density functional response theory of molecular systems: theory, computational methods, and functionals,» de *Seminario J (ed) Recent developments*, Elsevier, Amsterdam, p 391, 1996.
- [55] N. Ferré, M. Filatov y M. Huix-Rotllant, *Density-Functional Methods*, New York: Springer, 2016.
- [56] M. Marques, C. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke y E. Gross, *Time-Dependent Density Functional Theory*, 2006.
- [57] B. Maulen, A. Echeverri, T. Gómez, P. Fuentealba y C. Cárdenas, «Electron Localization Function in Excited States: The Case of the Ultrafast Proton Transfer of the Salicylidene Methylamine,» *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 15, pp. 5532--5542, 2019.
- [58] E.-A. Reinsch, «A theoretical investigation of the excited states of the H₂O₂ molecule,» *Chemical Physics Letters*, vol. 141, n° 5, pp. 369-371, 1987.
- [59] M. Rubio, L. Serrano-Andrés y M. Merchán, «Excited states of the water molecule: Analysis of the valence and Rydberg character,» *The journal of Chemical Physics*, vol. 128, pp. 104305-1--104305-12, 2008.
- [60] H. Nasrallaht y P. Marmets, «Excited states of HCl and DCl and their negative ions between 12.5 and 28eV,» *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, vol. 18, pp. 2075-2086, 1985.
- [61] S. Engin, N. Sisourat y S. Carniato, «Ab initio study of low-lying excited states of HCl: Accurate calculations of optical valence-shell excitation,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, pp. 154304-1--154304-7, 2012.
- [62] D. Hirst y M. Guest, «Excited states of HCl. An ab initio configuration interaction investigation,» *Molecular Physics*, vol. 41, n° 6, pp. 1483-1491, 1980.
- [63] D. Feller y K. Peterson, «Hydrogen fluoride: a critical comparison of theoretical and experimental results,» *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, vol. 400, pp. 69-92, 1997.
- [64] A. Engels-Putzka y M. Hanrath, «Multi-reference coupled-cluster study of the potential energy surface of the hydrogen fluoride dissociation including excited states,» *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 902, pp. 59-65, 2009.
- [65] H.-S. Bien, J. Stawitz y K. Wunderlich, *Anthraquinone Dyes and Intermediates*, Wiley-VCH, 2002.

- [66] C. Staudinger y S. M. Borisov, «Long-wavelength analyte-sensitive luminescent probes and optical (bio)sensors,» *Methods Appl. Fluoresc.*, vol. 3, n° 4, p. 042005, 2015.
- [67] J. Frangioni, «In vivo near-infrared fluorescence imaging,» *Current Opinion Chem. Biology*, vol. 7, n° 5, pp. 626-634, 2003.
- [68] J. M. Baumes, J. J. Gassensmith, J. Giblin, J. Lee, A. C. W. White, W. M. Leevy, M. Kuno y B. D. Smith, «Storable, thermally activated, near-infrared chemiluminescent dyes and dye-stained microparticles for optical imaging,» *Nat. Chem.*, vol. 2, n° 12, pp. 1025-1030, 2010.
- [69] A. Matsui, K. Umezawa, Y. Shindo, T. Fujii, D. Citterio, K. Oka y K. Suzuki, «A near-infrared fluorescent calcium probe: a new tool for intracellular multicolour Ca²⁺ imaging,» *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 37, pp. 10407-10409, 2011.
- [70] T. Myochin, K. Kiyose, K. Hanaoka, H. Kojima, T. Terai y T. Nagano, «Rational Design of Ratiometric Near-Infrared Fluorescent pH Probes with Various pK_a Values, Based on Aminocyanine,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 10, pp. 3401-3409, 2011.
- [71] L. Yuan, W. Lin, S. Zhao, W. Gao, B. Chen, L. He y S. Zhu, «A Unique Approach to Development of Near-Infrared Fluorescent Sensors for in Vivo Imaging,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 32, pp. 13510-13523, 2012.
- [72] P. Xu, T. Gao, M. Liu, H. Zhang y W. Zeng, «A novel excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) dye with unique near-IR keto emission and its application in detection of hydrogen sulfide,» *Analyst*, vol. 140, n° 6, pp. 1814-1816, 2015.
- [73] L. Le Falher, O. Ben Ayad, O. Ziyaret, C. Botuha, S. Thorimbert y F. Slowinski, «Preparation of Halogen-Containing 4H-Pyrido[e][1,3]oxazin-4-ones and Their Transformation into 2-Hydroxypyridinyl-Substituted 1,2,4-Oxadiazoles and 1,2,4-Triazoles,» *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 17, pp. 3830-3840, 2015.
- [74] L. Le Falher, A. Mumtaz, A. Nina Diogo, S. Thorimbert y C. Botuha, «Chemoselective Access to π -Conjugated Heterocycles by Stille and Sonogashira Reactions on 2-Substituted 4H-pyrido [e][1, 3] oxazin-4-ones,» *Eur. J. Org. Chem.*, p. 827-832, 2017.
- [75] P. L. Wu, X. J. Feng, H. L. Tam, M. S. Wong y K. W. Cheah, «Efficient three-photon excited deep blue photoluminescence and lasing of diphenylamino and 1, 2, 4-triazole endcapped oligofluorenes,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p. 886-887, 2009.
- [76] Z. H. Li, M. S. Wong, H. Fukutani y Y. Tao, «Synthesis and light-emitting properties of bipolar oligofluorenes containing triarylamine and 1, 2, 4-triazole moieties,» *Org. Lett.*, vol.

- 19, pp. 4271-4274, 2006.
- [77] M. Ziolk, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskrecki y A. Grabowska, «An ultrafast excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) and photochromism of salicylideneaniline (SA) and its "double" analogue salicylaldehyde azine (SAA). A controversial case,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, n° 19, pp. 4682-4689, 2004.
- [78] W. Muriel, J. Botero-Cadavid, C. Cárdenas y W. Rodríguez-Córdoba, «A theoretical study of the photodynamics of salicylidene-2-anthrylamine in acetonitrile solution,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 46, pp. 29399-29411, 2018.
- [79] C. Okabe, T. Nakabayashi, Y. Inokuchi, N. Nishi y H. Sekiya, «Ultrafast excited-state dynamics in photochromic N-salicylideneaniline studied by femtosecond time-resolved REMPI spectroscopy,» *J. Chem. Phys.*, vol. 121, n° 19, pp. 9436-9442, 2004.
- [80] H. van Mullekom, J. Vekemans, E. Havinga y E. Meijer, «Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers,» *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 32, n° 1, pp. 1-40, 2001.
- [81] H. Van Mullekom, J. Vekemans, E. Havinga y E. Meijer, «Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers,» *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 32, n° 1, pp. 1-40, 2001.
- [82] C. Coulson, «Excited Electronic Levels in Conjugated Molecules: I. Long Wavelength Ultra-Violet Absorption of Naphthalene, Anthracene and Homologs,» *Proc. Phys. Soc.*, vol. 60, pp. 257-269, 1948.
- [83] Z. Liu, J. Hu, T. Huang, K. Chen y P. Chou, «Excited-state intramolecular proton transfer in the kinetic-control regime,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 22271-22278, 2020.
- [84] D. Beljonne, Z. Shuai, G. Pourtois y J. L. Bredas, «Spin–Orbit Coupling and Intersystem Crossing in Conjugated Polymers: A Configuration Interaction Description,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, n° 15, p. 3899–3907, 2001.
- [85] S. K. Lower y M. A. El-Sayed, «The triplet state and molecular electronic processes,» *Chem. Rev.*, vol. 66, pp. 199-241, 1966.
- [86] A. Gilbert, N. Besley y P. Gill, «Self-Consistent Field Calculations of Excited States Using the Maximum Overlap Method (MOM),» *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, p. 13164–13171, 2008.