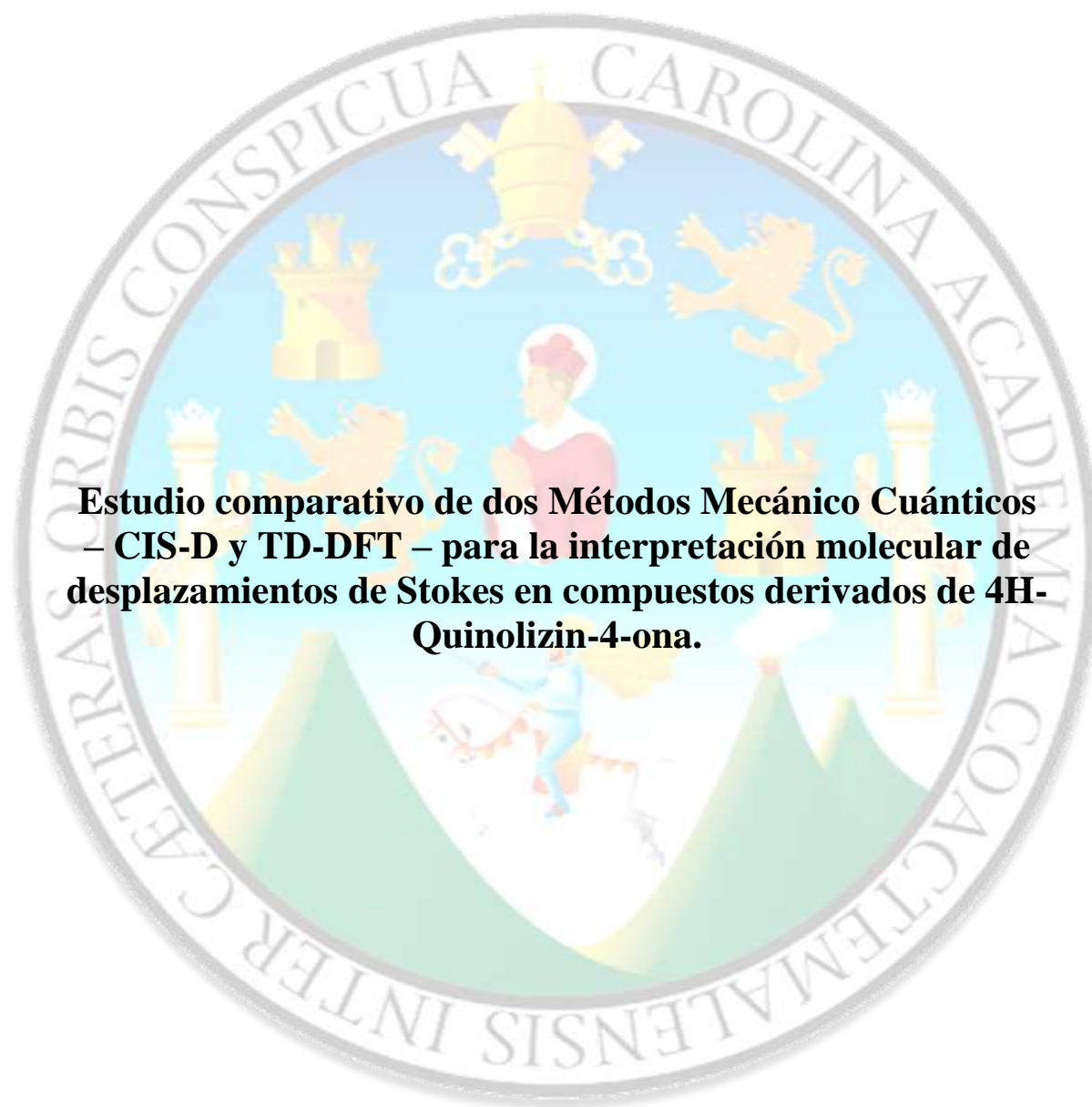


**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**




**Estudio comparativo de dos Métodos Mecánico Cuánticos  
– CIS-D y TD-DFT – para la interpretación molecular de  
desplazamientos de Stokes en compuestos derivados de 4H-  
Quinolizin-4-ona.**

**Jonatán José Racancoj López**

**Químico**

**Guatemala, Septiembre de 2017.**

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

The seal of the University of San Carlos of Guatemala is a circular emblem. It features a central figure of a woman in a red dress and white headscarf, holding a book. Above her is a golden crown. To the left and right are golden lions. The background is light blue with a white cross. The seal is surrounded by a grey border with Latin text: "LETTERAS ORBIS CONSPICUA CAROLINA ACCADEMIA COACTEMALENSIS INTER".

**Estudio comparativo de dos métodos mecánico cuánticos  
– CIS-D y TD-DFT – para la interpretación molecular de  
desplazamientos de Stokes en compuestos derivados de 4H-  
Quinolizin-4-ona.**

**Informe de tesis**

**Presentado por:**

**Jonatán José Racancoj López**

**Para optar al título de  
Químico**

**Guatemala, Septiembre de 2017.**

### **Junta directiva**

|   |            |
|---|------------|
| Dr. Rubén Dariel Velásquez Miranda          | Decano     |
| M.A. Elsa Julieta Salazar Meléndez de Ariza | Secretaria |
| MSc. Miriam Carolina Guzmán Quilo           | Vocal I    |
| Dr. Juan Francisco Pérez Sabino             | Vocal II   |
| Lic. Carlos Manuel Maldonado Aguilera       | Vocal III  |
| Br. Andreina Delia Irene López Hernández    | Vocal IV   |
| Br. Carol Andrea Betancourt Herrera         | Vocal V    |

## **Agradecimientos**

A mi alma mater Universidad de San Carlos de Guatemala, a la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia y a la Escuela de Química por el privilegio de recibir educación superior.

A la Escuela de Química y los departamentos que la componen Química General, Análisis Inorgánico, Química Orgánica, Fisicoquímica, y Unidad de Análisis Instrumental por ser la guía en mi formación académica, pero en especial a las grandes personas que la conforman.

Al Laboratorio Soluciones Analíticas, Laboratorio de Química Teórica y Computacional, Departamento de Análisis Inorgánico, Laboratorio de Monitoreo del Aire (LMA), Laboratorio de Investigación Química Ambiental Aplicada LIQA y al Departamento de Fisicoquímica, pero principalmente a las personas que confiaron en mí en estas instituciones donde tuve la oportunidad de adquirir experiencia en diferentes ámbitos de la química: Lic. Barbará Cano, Msc. Shirley Torres, Msc. Bessie Oliva, Lic. Omar Velásquez y M.A. Irma Nohemí Orozco Godínez.

A las personas involucradas en el éxito de esta investigación Lic. Omar Velásquez, Dr. Cesar Estrada, MSc. Byron López y M.A. Nohemí Orozco.

## **Dedicatoria**

A Dios, por iluminar siempre mi camino.

A mis padres, José y Nora por ser mi equilibrio.

A mis hermanos Denis, Anderson y Pablo y sobrino Andrés, los quiero mucho.

A mis profesores, por ser guías de mi formación académica y personal.

A mis compañeros de carrera, por miles de alegrías y tristezas juntos.

A mis amigos de la facultad, por ser quienes me acompañaron en esta meta de ser mejores personas cada día.

A grandes amigos, por su calidez como personas, Julio Ramos y Mónica León, se les extraña.

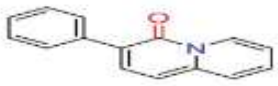

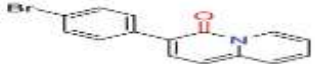



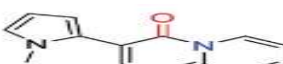
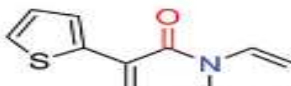
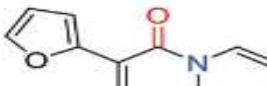
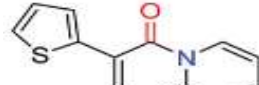
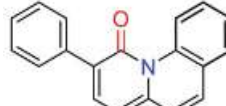
Principalmente a mi madre por ser la persona que nunca dejó de creer en mí y me dio su apoyo incondicional.

## Índice

|  | Págs. |
|--|-------|
| I. Resumen.....  | 7     |
| II. Introducción.....  | 8-9   |
| III. Antecedentes.....   | 10    |
| A. Estudios computacionales realizados en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia -<br>Universidad de San Carlos de Guatemala..... | 10    |
| B. Absorción electrónica de compuestos orgánicos.....  | 11    |
| C. Generalidades del fenómeno de fluorescencia.....  | 12    |
| C.1. Principios físicos de la fluorescencia.....   | 12    |
| C.2. Guías generales del fenómeno de fluorescencia.....  | 13    |
| C.2.1. Kasha-Vavilov.....  | 13    |
| C.2.2. Imagen de espejo.....   | 13    |
| C.2.3. Desplazamiento de Stokes.....   | 13    |
| D. Fundamentos teóricos para la descripción de estados<br>electrónicos.....  | 14    |
| D.1 Orbital (orbital atómico).....   | 14    |
| D.2 Ecuación de onda de una dimensión.....   | 15    |
| D.3 Ecuación de onda de tres dimensiones.....  | 15    |
| D.4 Operador laplaciano.....   | 15    |
| D.5 Interpretación de la probabilidad de la función de onda.....   | 15    |
| D.6 Ecuación de Schrödinger.....   | 16    |
| D.7 Eigenfunción.....  | 16    |
| D.8 Valor propio.....  | 16    |
| D.9 Método Hartree-Fock (HF).....  | 16-19 |
| D.10 Algoritmo Hartree-Fock.....   | 19    |
| D.11 Aproximaciones método Hartree-Fock.....   | 19-20 |
| D.12 Correlación electrónica.....  | 20-21 |
| D.13 Determinantes de Slater excitados.....  | 21-22 |
| D.14 Configuración de interacción (CI).....  | 22-23 |
| D.15 Métodos perturbativos o perturbacionales.....   | 24-25 |
| D.16 Clúster acoplado (CC).....  | 25-26 |
| D.17 Teoría de funcional de densidad (DFT).....  | 26-28 |
| D.18 Teoría funcional de la densidad tiempo-dependiente (TD-DFT).....  | 28-29 |
| E. Métodos mecánico cuánticos basados en funciones de onda.....  | 30-32 |
| F. Métodos mecánico cuánticos basados en funciones de densidad.....  | 32-33 |
| G. Análisis de las transiciones electrónicas.....  | 34-36 |
| H. Cálculos de espectros de absorción y fluorescencia.....   | 37-39 |
| I. Estados oscuros.....  | 39-40 |
| I.1. Estados excitados con carácter de dobles excitaciones.....  | 40-41 |
| I.2. Estados excitados de transferencia de carga.....  | 41-42 |
| J. Resumen de métodos mecánico cuánticos.....  | 43    |
| K. Estudios mecánico cuánticos.....  | 44    |
| IV. Justificaciones.....   | 45    |
| V. Objetivos.....  | 46    |
| A. General.....  | 46    |
| B. Específicos.....  | 46    |
| VI. Hipótesis descriptiva.....   | 47    |

|  | Págs. |
|--|-------|
| VII. Materiales y métodos.....                 | 48    |
| A. Universo.....                               | 48    |
| B. Población de muestra.....                   | 48    |
| C. Materiales y Equipo.....                    | 48    |
| D. Métodos.....                                | 48    |
| D.1. Procedimiento.....                        | 48-49 |
| D.2. Diseño de Investigación.....              | 49    |
| VIII. Cronograma.....                          | 50    |
| IX. Recursos Económicos e Institucionales..... | 51    |
| A. Presupuesto.....                            | 51    |
| B. Fuentes de Financiamiento.....              | 51    |
| C. Recursos Institucionales.....               | 51    |
| D. Recursos Humanos.....                       | 51    |
| X. Resultados.....                             | 52-58 |
| XI. Discusión de resultados.....               | 59-62 |
| XII. Conclusiones y recomendación.....         | 63    |
| XIII. Referencias bibliográficas.....          | 64-65 |
| XIV. Anexos.....                               | 66-70 |

### Índice de moléculas evaluadas.

| Molécula ID. | Nombre   | Estructura  |
|--------------|--|---|
| I            | 3-fenil-4 <i>H</i> -quinolizin-4-ona                             |    |
| II           | 3-(4-metilfenil)-4 <i>H</i> -quinolizin-4-ona                    |    |
| III          | 3-(4-bromofenil)-4 <i>H</i> -quinolizin-4-ona                    |    |
| IV           | 3-(4-metoxifenil)-4 <i>H</i> -quinolizin-4-ona                   |    |
| V            | 3-([1,1'-bifenil]-4-il)-4 <i>H</i> -quinolizin-4-ona             |    |
| VI           | 3-(4-naftilen-2-il)-4 <i>H</i> -quinolizin-4-ona                 |  |
| VII          | 3-(1-metil-1 <i>H</i> -pirrol-2-il)-4 <i>H</i> -quinolizin-4-ona |  |
| VIII         | 3-(tiofen-2-il)-4 <i>H</i> -quinolizin-4-ona                     |  |
| IX           | 3-(furan-2-il)-4 <i>H</i> -quinolizin-4-ona                      |  |
| X            | 3-(tiofen-2-il)-4 <i>H</i> -quinolizin-4-ona                     |  |
| XI           | 2-fenil-1 <i>H</i> -pirido[1,2- <i>a</i> ]quinolin-1-ona         |  |

## I. Resumen

El presente informe final trata sobre la comparación de dos metodologías Mecánico Cuánticas para la interpretación molecular de Corrimientos de Stokes reportados para las moléculas derivadas de 4H-Quinolizin-4-ona.

Las moléculas derivadas de 4H-Quinolizin-4-ona utilizadas en el estudio comparativo fueron: 3-fenil-4H-quinolizin-4-ona, 3-(4-metilfenil)-4H-quinolizin-4-ona, 3-(4-bromofenil)-4H-quinolizin-4-ona, 3-(4-trifluorometilfenil)-4H-quinolizin-4-ona, 3-(4-metoxifenil)-4H-quinolizin-4-ona, 3-([1,1'-bifenil]-4-il)-4H-quinolizin-4-ona, 3-(4-naftilen-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, 3-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, 3-(furan-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, 3-(tiofen-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, 2-fenil-1H-pirido[1,2-a]quinolin-1-ona.

Los cálculos se llevaron a cabo en el programa Gaussian 9.0 ® utilizando las metodologías para estados excitados CIS-D y TD-DFT para el cálculo de transiciones electrónicas de moléculas derivadas de 4H-quinolizin-4-ona, con el objeto de evaluar el desempeño de los métodos para reproducir resultados experimentales reportados e interpretar molecularmente el desplazamiento de Stoke.

Se realizaron 400 cálculos en un tiempo de 200 horas de procesamiento computacional para alcanzar el nivel de teoría necesaria para lograr la mejor precisión posible con el equipo de cómputo con que se contaba en esta tesis.

Se logro alcanzar una precisión en la mayoría de los casos menor a 0.1 eV (equivalente a 0.003675 hartrees, 2.306 Kcal/mol, 14200 nm, 806.6 cm<sup>-1</sup>) utilizando la metodología TD-DFT al nivel de teoría B3LYP/cc-pVDZ la cual tuvo el mejor desempeño en la reproducción de los resultados experimentales reportados para los derivados de 4H-quinolizin-4-ona objeto de estudio.

De la interpretación de los orbitales moleculares se pudo deducir que las transiciones electrónicas HOMO-LUMO son debidas en todos los casos a transiciones  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$ , esta ultima específicamente en grupo funcional carbonilo presente en el anillo 4H-quinolizin-4-ona cuando existe un grupo electrón dador en la posición- *para* - del anillo bencénico sustituyente en la posición 3 de la 4H-quinolizin-4-ona. De la interpretación de los orbitales localizados se estableció que las moléculas que poseen un mayor desplazamiento de Stokes, la transición electrónica HOMO-LUMO, se lleva a cabo en el anillo 4H-quinolizin-4-ona aumentando aun más el desplazamiento de Stokes en el caso de las moléculas con grupos electrón dadores en la posición - *para* - del anillo bencénico sustituyente en la posición 3 de 4H-quinolizin-4-ona, encontrando que las moléculas 2-fenil-1H-pirido[1,2-a]quinolin-1-ona, 3-(4-metoxifenil)-4H-quinolizin-4-ona, y 3-(4-metilfenil)-4H-quinolizin-4-ona presentan las mejores perspectivas para ser utilizadas como potenciales diodos emisores de luz orgánicos ya que poseen los mayores desplazamientos de Stokes pero a la vez la menor energía para estimular su transición electrónica.

## II. Introducción

Con la llegada de la técnica denominada espectroscopia laser resuelta en el tiempo y con el desarrollo de experimentos cada más vez más complejos en el área de espectroscopia, se han incrementado los estudios teóricos que proporcionen fundamento a la interpretación de los espectros obtenidos experimentalmente (Carrasquia, Bueno, & Vivas, 2009). Como consecuencia, cada vez un número mayor de reportes combinados de química cuántica teórica y experimental ha sido publicada en los últimos años por varios investigadores en el área de química y bioquímica. En el mismo periodo de tiempo se ha logrado un avance de las capacidades computacionales existentes, permitiendo el cálculo computacional en moléculas cada vez más complejas y logrando cálculos con moléculas con un mayor número de electrones y átomos. Hay que considerar que la descripción teórica de la estructura electrónica aplicable es todavía limitada, debido a las diferencias entre el estado base y el estado excitado electrónico (Comba, 2011, pág. 26).

Los métodos cuánticos han demostrado su precisión para el cálculo de energías de estados electrónicos de moléculas compuestas con átomos del primer y segundo periodo de la tabla periódica, y con un número de átomos de entre 10-15. Lo cual ha permitido la comparación directa con los datos obtenidos experimentalmente. Sin embargo, la precisión del cálculo disminuye al aumentar el número de electrones y átomos presentes en la molécula de estudio. Desafortunadamente, esta es una consecuencia inevitable de la necesidad de aproximación del hamiltoniano electrónico a un número finito de funciones de base, para reducir el requerimiento de cómputo en el rango que fuese posible llevar a cabo el cálculo, en un compromiso con la precisión deseada. Ciertamente, las moléculas de interés químico y bioquímico exhiben estados electrónicos muy diferentes -  $\pi$  -  $\pi^*$ ,  $n - \pi^*$ ,  $n - \sigma^*$ , ó *estados excitados de transferencia de carga CT*- los cuales necesitan ser descritos en base a una teoría equivalente aproximadamente con la misma exactitud, para un preciso y confiable cálculo del espectro electrónico. Sin embargo, la aproximación del hamiltoniano electrónico describe de mejor forma el estado electrónico base que el estado electrónico excitado, ya que fue diseñada para el mismo, lo cual conlleva a un desbalance en la descripción del espectro y por lo cual es necesario utilizar un enfoque especial para estados excitados debido a su naturaleza difusa. En consecuencia, un método aproximado para un estado electrónico no se puede esperar que funcione como el método a elección para cada problema. Por el contrario, cada método tiene fortalezas y debilidades, y un potencial usuario debe de estar consciente de esto, en el orden de obtener resultados validos de acuerdo al objetivo del cálculo (Comba, 2011, pág. 29)

En la actualidad se cuenta con métodos mecánico cuánticos computacionales que proporcionan información valiosa acerca del comportamiento molecular con gran precisión y además proporcionan información acerca de los estados electrónicos y su naturaleza, información que no se puede obtener de forma experimental. Con lo cual se puede caracterizar de forma económica y rápida los fenómenos electrónicos que dominan la fotoquímica de muchas moléculas orgánicas. De especial interés en este estudio, es la fotoquímica involucrada en el fenómeno de desplazamiento de Stokes observado en algunos derivados de 4H-quinolizin-4-ona (Ver Anexo 1). Según Sánchez, et.al del estudio

experimental por espectrofotometría de los derivados de 4H-quinolizin-4-ona anteriormente mencionados, se pudo deducir que las moléculas que poseen sustituyentes, en la posición – *para* - del anillo bencénico, con propiedades electrón atractoras muestran un desplazamiento de Stokes menos pronunciado que las moléculas con sustituyentes con propiedades electrón dadoras. Por otro lado, los compuestos 3-(furan-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, 3-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, y 3-(4-naftilen-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, muestran un desplazamiento de Stokes de  $3284\text{ cm}^{-1}$ ,  $3721\text{ cm}^{-1}$ ,  $4029\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, mientras que el compuesto 2-fenil-1H-pirido[1,2-a]quinolin-1-ona, el cual posee un anillo adicional fusionado al sistema quinolizina, exhibe el desplazamiento de Stokes mayor,  $4876\text{ cm}^{-1}$  (Rosas Sanchez, Toscano, Lopez Cortez, & Ortega Alfaro, 2014, pág. 4). Así pues, de cálculos mecánico cuánticos se puede obtener información acerca de los estados electrónicos involucrados en el fenómeno de desplazamiento de Stokes, lo cual permitiría la elucidación de la fotoquímica que domina dicho fenómeno y la aplicación de los conocimientos adquiridos al diseño de moléculas con desplazamientos de Stokes determinados, que puedan ser utilizados en gran diversidad de aplicaciones ópticas utilizando moléculas derivadas de 4H-quinolizin-4-ona las cuales cuentan con rutas sintéticas asequibles (Rosas Sanchez, Toscano, Lopez Cortez, & Ortega Alfaro, 2014, pág. 10).

La siguiente investigación es un estudio descriptivo computacional del comportamiento molecular de la fotoquímica de los derivados de 4H-quinolizin-4-ona, los resultados obtenidos se verificarán contra resultados experimentales derivados de 4H-quinolizin-4-ona a ensayarse. El objetivo de la investigación es evaluar el comportamiento electrónico de las moléculas desde ambos puntos de vista, teórica y experimental. Los datos experimentales servirán de referencia para el ajuste de los modelos mecánicos cuánticos utilizados para la descripción de comportamiento molecular.

### **III. Antecedentes**

#### **A. Estudios computacionales realizados en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia- Universidad de San Carlos de Guatemala.**

El primer trabajo de investigación de química computacional en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia tuvo como meta elaborar una correlación entre un sustituyente en para o meta y la constante de disociación empírica (su constante de acidez) de una serie de ácidos benzoicos sustituidos mediante métodos mecánico cuánticos. La misma tuvo como objetivo alterno permitir la introducción de una nueva área de estudio dentro de la facultad, además de crear recursos y conocimientos útiles para posteriores investigaciones (Velasquez, 2008).

Posteriormente se llevó a cabo la primera colaboración teórico-experimental dentro del marco de varias investigaciones financiadas por el CONCYT y apoyadas por la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia- USAC. La primera etapa fue el estudio de Calyxaminas A y B aisladas de *Calyxpodatypa*, una esponja marina del Caribe mesoamericano, reportándose su inhibición contra la enzima acetilcolinesterasa (Cobar, 2008). Como parte teórica computacional de la anterior investigación se evaluaron varios compuestos derivados Calyxaminas A y B que mejoraron las propiedades farmacofóricas desplegadas con respecto al compuesto acetilcolina. Esta última investigación utilizando técnicas de “diseño inteligente de drogas “in silico”, en los últimos diez años es la técnica líder y de vanguardia para la obtención de nuevos medicamentos para el tratamiento de múltiples enfermedades (Carrascoza, 2010).

Por último, Torres en 2014 realiza la evaluación para la separación enantiomérica del (R,S)-3-metil-5-fenilpentilacetato, fármaco prototipo para el tratamiento del Alzheimer por medio de la simulación de la mecánica molecular de los complejos que formen con ciclodextrinas disponibles comercialmente. Encontrándose por métodos computacionales que beta ciclodextrina muestra selectividad por el enantiómero R-3-metil-5-fenilpentilacetato lográndose la propuesta para utilizarse como columna cromatográfica con selectividad enantiomérica (Moralez, 2014).

## B. Absorción electrónica de compuestos orgánicos

La absorción electrónica de la mayoría de compuestos orgánicos insaturados ocurre en la región del ultravioleta cercano (longitudes de onda de 200-400nm) y en el rango visible (longitudes de onda de 400-800nm) y los compuestos orgánicos saturados en la región del ultravioleta lejano, esto es, a longitudes de onda más bajas de 200 nm (Fernández, 2014).

Una transición desde el estado electrónico inferior de la molécula hacia el estado electrónico superior puede ser considerado como una promoción de uno o más electrones desde un Orbital Molecular (MO) ocupado a un orbital molecular de mayor energía no ocupado, denominada en química, transición HOMO-LUMO ó gap electrónico. La figura 1 muestra un esquema de niveles de energía de los diferentes tipos de orbitales moleculares. En general, los orbitales  $\pi$  enlazantes tienen mayor energía que los orbitales  $\sigma$  enlazantes, y los orbitales  $\pi$  antienlazantes (orbitales  $\pi^*$ ) tienen menor energía que los orbitales  $\sigma$  antienlazantes (orbitales  $\sigma^*$ ). La absorción debida a transiciones electrónicas desde orbitales  $\sigma$  a orbitales de antienlace  $\sigma$  (transiciones  $\sigma - \sigma^*$ ) usualmente ocurren en la región del ultravioleta lejano, y las absorciones debidas a transiciones electrónicas desde orbitales  $\pi$  enlazante a  $\pi$  antienlazante (transiciones  $\pi - \pi^*$ ) usualmente ocurren a longitudes de onda más largas, principalmente en el ultravioleta cercano y la región visible. En compuestos con electrones libres no compartidos, los orbitales de no enlace (orbitales  $n$ ) pueden tener mayor energía que los orbitales enlazantes  $\pi$ . Las bandas de absorción pertenecientes a transiciones electrónicas de orbitales de no enlace a orbitales de antienlace  $\pi$  (transiciones  $n - \pi^*$ ) usualmente ocurren en el ultravioleta cercano y en la región visible. Algunas bandas de absorción debidas a transiciones electrónicas desde orbitales de no enlace a orbitales  $\sigma$  de antienlace (transiciones  $n - \sigma^*$ ) ocurren cerca de los 200 nm ó longitudes de onda más largas (Fernández, 2014).

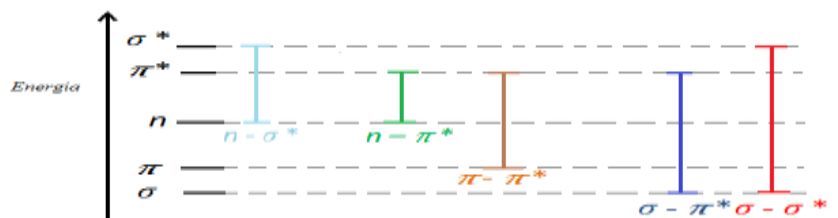


Figura 1. Niveles energéticos de Orbitales Moleculares Sigma ( $\sigma$ ), pi ( $\pi$ ) y antienlace ( $n$ ).

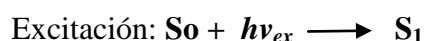
Los orbitales  $\sigma$  son la primera aproximación considerada a ser localizados en los respectivos enlaces, y por tanto las transiciones  $\sigma - \sigma^*$  no son características generales de la estructura de la molécula, pero sí propiedades de los enlaces respectivos. Por otro lado, los orbitales  $\pi$  son deslocalizados a través de todo el sistema conjugado de la molécula, y por lo tanto transiciones electrónicas donde se involucran orbitales  $\pi$ , las cuales son, transiciones  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$  son características de todo sistema conjugado. Además, mientras los orbitales  $\sigma$  no son afectados por torsión de los enlaces, los orbitales  $\pi$ , y por lo tanto las transiciones que involucran orbitales  $\pi$ , son sensibles a cambios de geometría de el sistema conjugado, tal como torsión de enlace (Fernández, 2014).

## C. Generalidades del fenómeno de fluorescencia.

El término *fluorescencia* se refiere a la emisión de radiación por una sustancia que absorbe radiación electromagnética. En la mayoría de los casos, la radiación emitida tiene una mayor magnitud de longitud de onda, y por lo tanto menor energía, que la radiación absorbida. La fluorescencia se puede cuantificar mediante tiempos de emisión denominado Rendimiento cuántico o mediante la constante de decaimiento de emisión (Lakowicz, 1999).

### C.1 Principios físicos de la fluorescencia.

La fluorescencia ocurre cuando un electrón en un orbital de un átomo, molécula o nano estructura se relaja a su estado fundamental mediante la emisión de fotón desde un estado excitado singlelete.



donde  $h\nu$  es un término genérico para la energía del fotón de radiación, ( $h\nu_{ex}$ ) radiación de excitación, ( $h\nu_{em}$ ) radiación emitida,  $S_0$  estado fundamental del fluoróforo (molécula fluorescente), y  $S_1$  es el primer (electrónicamente) estado excitado singlelete. Las frecuencias específicas de radiación de excitación y la emitida son dependientes del sistema en particular (Bernard & Berberan, 2012).

Una molécula en estado  $S_1$  puede relajarse por varios mecanismos competitivos. Puede tomar el mecanismo de relajación en el cual la radiación de excitación puede ser disipada como calor (vibraciones moleculares) hacia el solvente fenómeno denominado *relajación no radiante*. Moléculas orgánicas excitadas pueden también relajarse por el mecanismo de conversión a un estado triplete, el cual subsecuentemente puede relajarse hacia  $S_0$  por el mecanismo de *fosforescencia* o por una *relajación no radiante secundaria* (Bernard & Berberan, 2012).

La relajación desde  $S_1$  puede también ocurrir a través de la interacción con un ente denominado *Extintor de la fluorescencia* (se refiere a cualquier proceso que disminuya la intensidad de la fluorescencia por estabilización, transferencia energética, complejación, colisiones de extinción, entre otros). El ejemplo típico es el oxígeno molecular ya que es extremadamente eficiente para extinguir la fluorescencia debido a su inusual estado triplete (Bernard & Berberan, 2012). En la mayoría de los casos la radiación emitida tiene una longitud de onda mayor, y por lo tanto menor energía, que la radiación absorbida, este fenómeno es conocido como *desplazamiento de Stokes*. Por otro lado, cuando la radiación

absorbida es muy intensa, es posible para un electrón absorber dos fotones y la absorción de estos dos fotones puede llevar a la emisión de radiación con una longitud de onda más corta que la longitud de onda absorbida, de mayor energía. La radiación emitida puede también ser de la misma longitud de onda que la longitud de onda absorbida, a este fenómeno se le denomina *fluorescencia de resonancia* (Bernard & Berberan, 2012).

Moléculas que son excitadas a través de absorción de radiación o por otro proceso, pueden transferir la energía a una segunda molécula sensible, la cual es convertida a su estado excitado y posteriormente fluorescer (Bernard & Berberan, 2012).

## **C.2 Guías generales del fenómeno de fluorescencia.**

Existen varias reglas que se refieren al comportamiento general de la fluorescencia. Cada una de las siguientes reglas tienen excepciones pero son pautas útiles para la comprensión de fluorescencia (estas reglas no se aplican necesariamente a la absorción de dos fotones) (IUPAC, 1997).

### **C.2.1 Kasha–Vavilov.**

El espectro de fluorescencia muestra muy poca dependencia de la longitud de onda de radiación de excitación, aunque es violada en muchas moléculas simétricas (IUPAC, 1997).

### **C.2.2 Imagen de espejo.**

Para muchos *fluoróforos* el espectro de absorción es una imagen especular del espectro de emisión. Esto se conoce como la regla de imagen en el espejo y se relaciona con el principio de *Franck-Condon* que establece que las transiciones electrónicas son verticales, lo que significa que existen cambios de energía sin cambiar la distancia. Con lo cual se considera que el núcleo se encuentra en posición fija debido a que es cinéticamente despreciable con respecto los electrones, como resultado los niveles de vibración electrónicos del estado excitado son análogos a los niveles de vibración del estado fundamental (IUPAC, 1997).

### **C.2.3 Desplazamiento de Stokes.**

En general, la luz fluorescente emitida tiene una longitud de onda más larga y por tanto menor energía que la luz absorbida. Este fenómeno, conocido como desplazamiento de Stokes, es debido a la pérdida de energía durante el proceso absorción y emisión del fotón. Las causas y la magnitud de desplazamiento de Stokes pueden ser complejas y dependen de la fluoróforo y su entorno. Sin embargo, hay algunas causas comunes: con frecuencia es debido a la desintegración no radiante hasta el nivel más bajo de energía vibracional del estado excitado. Otro factor es que la emisión de fluorescencia frecuentemente deja al fluoróforo en un nivel vibracional más alto que el estado basal o fundamental (IUPAC, 1997).

## **D. Fundamentos teóricos para la descripción de estados electrónicos**

En lo que respecta con la estructura atómica el interés de los químicos es usualmente el confinado al comportamiento y propiedades de tres partículas atómicas fundamentales: electrón, protón y neutrón. En el modelo postulado por Niels Bohr, los electrones rodean al núcleo colocándose en orbitas circulares los cuales se mueven entorno a estas orbitas. En la racionalización del espectro de emisión del átomo de hidrogeno Bohr asumió que la energía del electrón en diferentes orbitas era cuantizada, lo cual significa que la energía no incrementa en una manera continua con respecto al crecimiento de las orbitas, sino que tienen valores discretos para cada orbita. Bohr utilizo la mecánica clásica para describir el comportamiento de partículas pequeñas, tal como los electrones, obteniendo resultados insatisfactorios, particularmente porque el modelo clásico no toma en cuenta el principio de incertidumbre (Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

Cuando se demostró que el movimiento de los electrones poseía propiedades con naturaleza dual, es decir, de onda y partícula, el enfoque clásico fue reemplazado por una teoría nueva denominada mecánica cuántica. De acuerdo con la teoría mecánica cuántica el comportamiento de los electrones es descrito por una función de onda comúnmente denotada por la letra griega  $\psi$ . El significado físico de  $\psi$  reside en el hecho que su segunda potencia multiplicada por el tamaño del elemento volumen,  $|\psi|^2 d\tau$ , proporciona la probabilidad de encontrar al electrón en determinado espacio alrededor del núcleo (en un orbital atómico más que una órbita). Considerando lo anteriormente expuesto, los electrones en estos orbitales son los que usualmente determinan el comportamiento químico de los átomos y conocer su posición y energía es de gran importancia. Aunque la mayoría de químicos posee mayor conocimiento sobre los orbitales moleculares que sobre los orbitales atómicos aislados, es prudente entender los conceptos involucrados en la teoría del orbital molecular y la estructura de los átomos antes de considerar el comportamiento de los electrones que son compartidos entre átomos y los conceptos de la teoría de orbital molecular (Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

### **D.1 Orbital (orbital atómico)**

Es una descripción matemática de la función onda, lo cual se refiere al tamaño, forma y la orientación de la región en el espacio disponible para un electrón, cada orbital posee una energía específica. La posición (en realidad la amplitud de probabilidad) del electrón está definida por sus coordenadas en el espacio, las cuales en sus coordenadas cartesianas están dadas por  $\psi(x, y, z)$ . La función de onda  $\psi$  no puede ser medida directamente, es una herramienta matemática. En términos de coordenadas esféricas, frecuentemente utilizadas en cálculos, la función de onda está dada por  $\psi(r, \theta, \phi)$  donde  $r$  es la distancia radial de un punto desde el origen,  $\theta$  es el ángulo entre la línea radial y el eje  $z$ , y  $\phi$  es el ángulo entre el eje  $x$  y la proyección de la línea radial en el plano  $xy$ . En mecánica cuántica, la función de onda es un sinónimo de orbital (Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

## D.2 Ecuación de onda de una dimensión

La descripción matemática de un orbital que implica el comportamiento de amplitud de una onda. En el caso de una onda estacionaria de una dimensión, es una ecuación diferencial de segundo orden con respecto a la amplitud:

$$d^2 f(x)/dx^2 + (4\pi^2 / \lambda^2) f(x) = 0$$

Donde la  $\lambda$  es la longitud de onda y la amplitud de la función  $f(x)$  (Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

## D.3 Ecuación de onda de tres dimensiones

La función  $f(x, y, z)$  para la ecuación de onda en tres dimensiones, en analogía  $f(x)$ , que describe el comportamiento de amplitud de la onda unidimensional. Así  $f(x, y, z)$  satisface la ecuación

$$\partial^2 f(x)/\partial x^2 + \partial^2 f(y)/\partial y^2 + \partial^2 f(z)/\partial z^2 + (4\pi^2 / \lambda^2) f(x, y, z) = 0$$

En la expresión  $\partial^2 f(x)/\partial x^2$ ,  $\partial^2/\partial x^2$  es un operador que establece diferenciar parcialmente dos veces con respecto a "x" (Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

## D.4 Operador laplaciano

La suma de los operadores diferenciales de segundo orden con respecto a las tres coordenadas cartesianas de la ecuación y se denota como  $\nabla^2$  (del cuadrado):

$$\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2 = 0$$

Lo cual puede ser simplificado

$$\nabla^2 [f(x, y, z) + (4\pi^2/\lambda^2) f(x, y, z)] = 0$$

(Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

## D.5 Interpretación de la probabilidad de la función de onda

La función de onda (o orbital)  $\psi(r)$ , ya que está relacionada con la amplitud de una onda que determina la ubicación del electrón, pueden tener valores, ya sea negativo o positivo. Sin embargo, una probabilidad, por definición, debe ser siempre positiva, y en el presente caso, esto se puede lograr elevando al cuadrado de la amplitud. En consecuencia, la probabilidad de encontrar un electrón en un elemento de volumen específico de espacio  $d\tau$  a una distancia  $r$  desde el núcleo es  $\psi(r) d\tau$ . Aunque  $\psi$ , el orbital, tiene un significado matemático (que puede tener valores negativos y positivos),  $|\psi|^2$  tiene significado físico y es siempre positiva y real (Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

## D.6 Ecuación de Schrödinger

Esta es una ecuación diferencial, formulada por Erwin Schrödinger (1887-1961), cuya solución es la función de onda para el sistema considerado. Esta ecuación toma la misma forma que la ecuación de una onda estacionaria. La similitud de la ecuación de Schrödinger con una ecuación de onda en tres dimensiones ha sido demostrada y resulta como sigue:

$$\nabla^2 \phi + (8\pi^2 m/h^2) (E-V) \phi = 0$$

(Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

## D.7 Eigenfunción

Esta es una palabra híbrida Alemán-Inglés en Inglés que podría traducirse como "función característica"; es una solución aceptable de la ecuación de onda, que puede ser un orbital. Hay ciertas condiciones que deben cumplirse para obtener soluciones "aceptables" de la ecuación de onda de una dimensión, por ejemplo,  $f(x)$  debe ser cero en el límite en que la función tiende a las fronteras, como en el caso de la cuerda vibrante fija en ambos extremos; esta es la denominada condición de contorno. En general, cuando alguna operación matemática se realiza en una función y la misma función se regenera multiplica por una constante, la función es una función propia, y la constante es un valor propio. Por lo tanto, la ecuación de onda de una dimensión se puede escribir como sigue:

$$d^2 f(x)/dx^2 = -(4\pi^2/\lambda^2) f(x)$$

Esta ecuación es una ecuación de valores propios donde el operador es  $(d^2 / dx^2)$ , la función propia es  $f(x)$ , y el valor propio es  $(4\pi^2 / \lambda^2)$ . En general, se da a entender que las funciones de onda, y por lo tanto, los orbitales son funciones propias (Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

## D.8 Valor propio

Los valores de  $\lambda$  se calculan a partir de la ecuación de onda de una dimensión. Si la función propia es un orbital, a continuación, el valor propio se relaciona con la energía orbital (Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

## D.9 Método Hartree-Fock (HF)

El origen del método de HF se remonta a finales de la década de 1920, poco después del descubrimiento de la ecuación de Schrödinger en 1926. En 1927 Hartree introdujo un procedimiento, al que llamó el método del campo auto-consistente, para calcular la función onda aproximada y energías de los átomos e iones (Froese Fischer, 1987).

En el modelo atómico de Bohr, la energía de un estado con número cuántico principal  $n$  se da en unidades atómicas como  $E = -1 / n^2$ . Se observó a partir de los espectros atómicos que los niveles de energía de los átomos con muchos electrones están bien descritos mediante la aplicación de una versión modificada de la fórmula de Bohr. Al introducir el defecto

cuántico  $d$  como un parámetro empírico, los niveles de energía de un átomo genérico estaban bien aproximados por la fórmula  $E = -1 / (n + d)^2$ , en el sentido que se podría reproducir bastante bien los niveles observados en transiciones observadas en la región de rayos X. La existencia de defectos cuánticos no iguales a cero se atribuyó a la repulsión electrón-electrón, lo que claramente no existe en el átomo de hidrógeno aislado. Esta repulsión resultó en la detección parcial de la carga nuclear desnuda. Estos primeros investigadores introdujeron más tarde otros potenciales que contienen parámetros empíricos adicionales con la esperanza de una mejor reproducción de los datos experimentales (Froese Fischer, 1987).

Hartree trató de acabar con los parámetros empíricos y resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para  $n$  cuerpos de los principios fundamentales de la física, *ab initio*. Su primer método propuesto para la solución llegó a ser conocido como el método de Hartree. Posteriormente, en 1928 J. C. Slater y J. A. Gaunt mostraron de forma independiente que el método de Hartree podría ser redactado sobre una base teórica más sólida mediante la aplicación del principio de variación a una función de onda de prueba (la cual es establecida por una ecuación a partir de la descripción de un problema o una solución matemática o física) como un producto de funciones de una sola partícula (Orchin, Macomber, Pinhas, & Wilson, 2005).

En 1930 Slater y V. A. Fock señalaron de forma independiente que el método de Hartree no respetó el principio de antisimetría de la función de onda. El método de Hartree utiliza el principio de exclusión de Pauli en su formulación más antigua, que prohíbe la presencia de dos electrones en el mismo estado cuántico. Sin embargo, esto ha demostrado ser fundamentalmente incompleto. A continuación, se demostró que un determinante de Slater, un determinante de orbitales de una sola partícula, utilizadas por primera vez por Heisenberg y Dirac en 1926, trivialmente satisface la propiedad antisimetría de la solución exacta y por lo tanto es una función de prueba adecuada para aplicar el principio de variación. El método de Hartree original, entonces se puede considerar como una aproximación al método de Hartree-Fock, al pasar por alto el intercambio cuando existe un mayor número de partículas involucradas. El método original de Fock se basó en gran medida en la teoría de grupos y era demasiado abstracto para los físicos contemporáneos de entender y aplicar (Froese Fischer, 1987).

El método de Hartree-Fock, a pesar de su imagen física más precisa, se utilizó poco hasta que la llegada de los ordenadores electrónicos en la década de 1950 debido a las demandas mucho mayores con respecto al método de cálculo Hartree temprano y modelos empíricos. Inicialmente, tanto el método de Hartree y el método de Hartree-Fock se aplicaron exclusivamente a los átomos, donde la simetría esférica del sistema permite simplificar en gran medida el problema. Estos métodos aproximados se utilizan a menudo juntos con la aproximación campo central, para imponer que los electrones en la misma capa tengan la misma parte radial, y para restringir la solución variacional a ser una función de espín propia (Froese Fischer, 1987).

El método Hartree Fock, utilizado en la actualidad en programas de química cuántica, es una aproximación para la determinación de la función de onda y la energía de un sistema cuántico en un estado estacionario. El método HF asume que la función exacta de  $n$ -

cuerpos puede ser aproximada por un único determinante de Slater (en el caso que las partículas sean fermiones) o por una función de la matriz similar al determinante (en el caso que sea un boson) de  $n$  orbitales-espín. Invocando el método variacional (método de análisis matemático que se ocupa de maximizar o minimizar funciones) se centra en aquellas funciones que hacen que las funciones alcancen el valor máximo o mínimo - *funciones estacionarias* -, donde la velocidad de cambio de la función sea cero. Con lo cual se puede derivar un conjunto de ecuaciones  $n$ -acopladas para los  $n$ -orbitales de espín. La solución de estas ecuaciones da como resultado la función de onda HF y la energía del sistema (Froese Fischer, 1987).

Especialmente en literatura no reciente, el método HF es también denominado Campo auto consistente, debido a que en la derivación de la ecuación HF como una aproximación de la ecuación de Schrödinger, la ecuación de HF requiere el campo final como un cálculo a partir de la distribución de carga a ser "auto-consistente" con el campo inicial asumido (Froese Fischer, 1987).

Las soluciones a las ecuaciones de HF no lineales también se comportan como si cada partícula es sometida al campo promedio creado por todas las demás partículas. Las ecuaciones se resuelven casi universalmente por medio de un método iterativo, aunque el algoritmo de iteración de punto fijo no siempre converge. Este esquema de solución no es la única posible y no es una característica esencial del método de HF (Froese Fischer, 1987).

El método de HF encuentra su aplicación típica en la solución de la ecuación de Schrödinger para átomos, moléculas, nanoestructuras y sólidos, pero también ha encontrado un amplio uso en la física nuclear. En la teoría de la estructura electrónica, los cálculos pueden ser utilizados para generar un espectro con muchos niveles de energía excitados y en consecuencia el método de HF para los átomos asume que la función de onda es una única función de estado de configuración con números cuánticos bien definidos y que el nivel de energía no es necesariamente el estado fundamental (Froese Fischer, 1987).

Para ambos átomos y moléculas, la solución Hartree-Fock es el punto de partida para la mayoría de los métodos que describen el sistema de muchos electrones con mayor precisión (Froese Fischer, 1987).

Se centrará la atención en aplicaciones en la teoría de estructura electrónica adecuada para moléculas con el átomo como un caso especial. La discusión aquí es sólo para el método de Hartree-Fock restringida, en el que el átomo o molécula es un sistema de capa cerrada con todos los orbitales atómicos o moleculares (por partida doble) ocupados. Sistemas capa abierta, donde algunos de los electrones no están emparejados, se pueden tratar mediante una de dos variantes del método de Hartree-Fock:

- Restringido-capas abiertas de Hartree-Fock (RHF) es una variante del método de Hartree-Fock para las moléculas de capa abierta. Utiliza orbitales moleculares doblemente ocupados en la medida de lo posible y, a continuación orbitales individualmente ocupados para los electrones no apareados (Froese Fischer, 1987).

- Sin restricciones de Hartree-Fock (UHF) teoría es el método orbital molecular más común para moléculas de capa abierta, donde el número de electrones de cada espín no son iguales. Mientras que la teoría de Hartree-Fock restringida utiliza un único orbital molecular dos veces, una multiplicada por la función  $\alpha$  giro y la otra multiplicada por la función  $\beta$  giro en el determinante de Slater, la teoría sin restricciones de Hartree-Fock utiliza orbitales moleculares diferentes para los electrones alfa y beta. Esto ha sido denominado método diferente orbital-diferente espín (DODS) (Froese Fischer, 1987).

## **D.10 Algoritmo Hartree-Fock**

El método de Hartree-Fock se utiliza normalmente para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un átomo multi-electrónico o moléculas, tal como se describe en la aproximación de Born-Oppenheimer. Dado que no existen soluciones conocidas para los sistemas de muchos electrones (hay soluciones para sistemas de un electrón tales como átomos de hidrogenoides y el catión hidrógeno diatómico), el problema se resuelve numéricamente debido a la aproximación Hartree-Fock no lineal introducida, las ecuaciones se resuelven mediante un método no lineal tal como iteración, lo que da lugar al nombre de "método de campo auto-consistente" (Froese Fischer, 1987).

## **D.11 Aproximaciones método Hartree-Fock**

El método de Hartree-Fock hace cinco simplificaciones importantes con el fin de hacer frente a esta tarea:

La aproximación de Born-Oppenheimer se supone intrínsecamente que la función de onda completa molecular es en realidad una función de las coordenadas de cada uno de los núcleos, además de los electrones.

Por lo general, los efectos relativistas están completamente abandonados. El operador momento se supone que es completamente no-relativista.

La solución variacional se supone que es una combinación lineal de un número finito de funciones de base, que son por lo general (pero no siempre) elegidas para ser ortogonales. El conjunto base finita se supone que es aproximadamente completo.

Cada función propia de energía se asume que es descriptible por un único determinante Slater, un producto antisimétrico de funciones de onda de un electrón (es decir, orbitales).

La aproximación de campo aproximado estudia el comportamiento de los modelos grandes y complejos estocásticos mediante el estudio de un modelo más simple. Tales modelos consideran un gran número de pequeños componentes individuales que interactúan entre sí. El efecto de todos los otros individuos en cualquier individuo dado se aproxima por un solo efecto promediado, reduciendo de este modo un problema de  $n$  cuerpos a un problema de un solo cuerpo está implícito en método HF. Efectos derivados de las desviaciones de este

supuesto, conocido como correlación electrónica, no se toma en cuenta para los electrones de spin opuesto, pero se tienen en cuenta para los electrones de espín paralelo. (Correlación de electrones no se debe confundir con el intercambio de electrones, que está completamente tomado en cuenta en el método de Hartree-Fock) (Froese Fischer, 1987).

## D.12 Correlación electrónica

El método HF genera la solución de la ecuación de Schrödinger donde la energía de interacción real electrón-electrón es remplazada por una interacción promedio. Basado en un conjunto de bases suficientemente grande, la función HF es capaz de tomar en cuenta el 99% de la energía total, sin embargo, el 1% remanente es muy importante para describir fenómenos químicos (Lodwin, 1955). La diferencia en energía entre HF y la energía más baja posible dado un conjunto de bases es denominada energía de Correlación electrónica (CE). Como se muestra a continuación el tipo de función UHF es en cierta medida capaz de incluir correlación electrónica. Una apropiada referencia para discutir acerca de correlación electrónica es las funciones de onda restringidas (RHF o ROHF), aunque muchos autores utilizan la función de onda UHF para especies de capa abierta. En el caso de RHF todos los electrones están apareados en los orbitales moleculares, los dos electrones en un orbital molecular ocupan el mismo espacio, y difieren solo en la función de espín. El traslape espacial entre los orbitales de este par de electrones es exactamente uno, mientras que el traslape entre otro par de electrones es cero debido a la ortonormalidad de los orbitales moleculares. Esto no es igual a decir que no existe repulsión entre electrones en diferentes orbitales moleculares ya que las integrales de repulsión electrón-electrón involucran productos de orbitales moleculares que no son necesariamente cero. Ingenuamente, puede ser esperado que la correlación entre pares de electrones que pertenecen a mismo orbital molecular espacial sea el mayor aporte en la CE. No obstante, a medida que crece el tamaño de la molécula, el número de electrones pertenecientes a diferentes orbitales moleculares aumenta en mayor proporción comparado a los que pertenecen al mismo orbital molecular. Por ejemplo, considerando los orbitales de valencia del metano. Hay cuatro pares intraorbital (los electrones pertenecen a un mismo orbital) de espín opuesto, pero hay doce pares de electrones interorbital (los electrones pertenecen a un diferente orbital) de espín opuesto y doce pares de electrones interorbital del mismo espín. Un valor típico de correlación de un par electrónico intraorbital de un enlace simple es aproximadamente de 20 Kcal/mol, mientras que para un par interorbital (donde los dos orbitales moleculares están espacialmente cerca, como en el metano) es aproximadamente de 1 Kcal/mol. La correlación interorbital es entonces comparable a la contribución intraorbital. Debido a que la correlación entre espines opuestos tiene contribuciones intra e interorbital, el aporte a la correlación será más grande que las contribuciones hechas por electrones que poseen el mismo espín. El principio de antisimetría de la función de onda tiene la consecuencia que no se tome en cuenta la correlación intraorbital de pares de electrones en el mismo orbital. La correlación de espín opuesto es denominada en algunas ocasiones *Correlación de Coulomb*, mientras que la correlación del mismo espín es denominada *Correlación de Fermi* donde la correlación de Coulomb es la contribución más grande. Otra forma de ver la correlación es en términos de densidad electrónica. En la inmediata vecindad de un electrón, hay muy poca probabilidad de encontrar a otro electrón. Para electrones de espín opuesto, esto es frecuentemente denominado *Orificio de Coulomb* y para electrones con el mismo espín *Orificio de Fermi* (Frank, 1999).

Como la solución HF da como resultado aproximadamente el 99% de la respuesta correcta, los métodos de correlación electrónica utilizan la función de onda HF como un punto de partida para mejoramiento de la descripción electrónica (Frank, 1999).

Una función de onda de prueba multi-determinante puede ser descrita como sigue:

$$\Psi = a_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_{i=1} a_i \Phi_i$$

Donde  $a_0$  es usualmente cercano a uno. Los métodos de correlación electrónica difieren en como calculan los coeficientes en contraparte de los otros orbitales,  $a_0$  siendo determinada por la condición de normalización.

Se puede pensar en la expansión de un orbital desconocido en términos de funciones de base, como describiendo las funciones de los orbitales moleculares en el sistema coordinado de las funciones de base. La función de onda multi-determinante anterior puede ser similarmente considerada como describiendo la función de onda total en un sistema coordinado de determinantes de Slater. El conjunto de bases determina el tamaño de base de un electrón (limitando la descripción de las funciones de un electrón, los  $\text{MO}_s$ ), mientras el número de determinantes incluidos determina el tamaño de la base multi-electrónica (limitando la descripción de la correlación electrónica) (Frank, 1999).

### D.13 Determinantes de Slater excitados

Los orbitales adicionales a HF son construidos mediante  $N$  electrones y  $M$  funciones de base, lo cual resulta en  $N/2$   $\text{MO}_s$  ocupados y  $M - (N/2)$   $\text{MO}_s$  no ocupados (virtuales). A excepción de un conjunto de bases mínimo, habrá siempre mas  $\text{MO}_s$  virtuales que ocupados. El determinante de Slater está dado por  $N/2$   $\text{MO}_s$  espaciales multiplicados por dos funciones de espín resultando en  $N$  orbitales espín. Por el reemplazo de  $\text{MO}_s$  ocupados en el determinante HF por  $\text{MO}_s$  no ocupados, una serie completa de determinantes puede ser generada, esto puede ser indicado de acuerdo a cuantos  $\text{MO}_s$  HF han sido reemplazados por  $\text{MO}_s$  no ocupados. Los determinantes de Slater son simples, dobles, triples o cuádruple excitados relativos al determinante HF, hasta un máximo de  $N$  electrones excitados. Estos determinantes son frecuentemente denominados Simple (S), Dobles (D), Triples (T), cuádruples (Q), etc (Frank, 1999).

El número total de determinantes que puede ser generado depende del tamaño de conjunto de bases, la amplitud de base, así mientras más grandes, mas  $\text{MO}_s$  virtuales y determinantes de Slater excitados pueden ser construidos. Si todos los determinantes posibles en un conjunto de bases dado están incluidos, toda la correlación electrónica podrá ser recuperada. Para un conjunto de base infinito la ecuación de Schrödinger es resuelta de forma exacta. Hay que hacer notar que “exacto” en este contexto no se refiere al mismo valor que el obtenido experimentalmente ya que se asume que el núcleo posee masa infinita (aproximación de Born-Oppenheimer) y los efectos relativistas son omitidos. Los métodos que incluyen correlación electrónica son así de dos dimensiones, entre más grande la expansión de un electrón (tamaño del conjunto de base) y entre más grande la expansión multi- electrónica (numero de determinantes) mejores son los resultados (Frank, 1999).

En el orden de calcular energías totales con una precisión química de 1 Kcal/mol, es necesario utilizar métodos sofisticados para la inclusión de correlación electrónica y conjuntos de base grandes, lo cual es accesible solo para sistemas pequeños. En lugar de lo anterior se ha puesto el enfoque en calcular energías relativas tratando que los errores sean lo más constantes posible (Frank, 1999).

Los cambios químicos importantes ocurren en los orbitales de valencia, los orbitales *core* – (nucleares) son casi constantes. En muchos casos por lo tanto se enfoca el interés en calcular la energía de correlación asociada a los electrones de valencia a la cual se denominada aproximación de núcleo congelado, limitando el número de determinantes a solo los que se puedan generar por la excitación de los electrones de valencia. En algunos casos los orbitales virtuales más grandes que corresponden a la combinación de orbitales nucleares de anti-enlace son removidos del tratamiento de correlación electrónica. La aproximación de núcleo congelado no está justificada en términos de energía total; la correlación de los electrones más cercanos al núcleo (*core*) da una contribución substancial. No obstante, es esencialmente un factor constante, el cual queda fuera cuando se calculan las energías relativas. Aun más si se desea realmente calcular la correlación electrónica nuclear, los conjuntos de base estándar son insuficientes. En el orden de representar la correlación angular, funciones con un mayor momento angular y con el mismo tamaño radial que los orbitales llenos son necesarias, por ejemplo, funciones de orbitales “p” y “d” con exponentes para correlacionarse con electrones 1s (Frank, 1999).

#### D.14 Configuración de interacción (CI)

Es un método post-Hartree-Fock para resolver la ecuación de Schrödinger no relativista, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, para sistemas multi-electrónicos. La principal aplicación es encontrar los niveles energéticos de un átomo con varios electrones (Sherrill, Schaefer, & Henry, 1999).

Si cada configuración electrónica se expresa como un determinante de Slater, la *interacción* entre configuraciones electrónicas se expresa como mezcla entre esos determinantes. En general, se trata de un método computacionalmente mucho más costoso que Hartree-Fock y que se hace inviable a partir de sistemas de tamaño medio (Sherrill, Schaefer, & Henry, 1999).

En contraste con el método Hartree-Fock, la CI consigue recuperar parte de la correlación electrónica a partir de una función de onda variacional, que es una combinación lineal de determinantes construidos generalmente a partir de espinores (espacios vectoriales complejos) (Sherrill, Schaefer, & Henry, 1999).

$$\Psi = \sum_{i=0} c_i \Phi_i^{SD} = c_0 \Phi_0^{SD} + c_1 \Phi_1^{SD} + \dots$$

donde  $\Psi$  es generalmente el estado electrónico fundamental del sistema, y el superíndice *SD* indica que se tienen en cuenta las excitaciones simples y dobles a partir del estado fundamental (hay muchas otras formas de construir una CI, pero esta es relativamente común). Al resolver las ecuaciones de CI, se obtienen también aproximaciones a los estados excitados, que difieren en los valores de los coeficientes  $c_i$ . Si

la expansión contiene a todos los determinantes de Slater de la simetría adecuada, es una *interacción de configuraciones completa* (o *exhaustiva*), que da la mejor energía posible dentro de las bases de orbitales utilizadas, y a los niveles de aproximación mencionados; ya que resuelve exactamente la ecuación de Schrödinger electrónica dentro del espacio generado por el conjunto base de una partícula. El primer término de la expansión anterior normalmente es el determinante HF. Los otros determinantes de Slater pueden caracterizarse por el número de orbitales de espín que se intercambian con los orbitales virtuales a partir del determinante de Hartree-Fock. Si difiere únicamente un orbital de espín, se describe esto como un único determinante de excitación. Si dos orbitales de espín difieren es un determinante de excitación doble y así sucesivamente. Esto se utiliza para limitar el número de determinantes en la expansión que se denomina el espacio-CI. En otros casos, se obtienen mejoras más modestas respecto al nivel Hartree-Fock, a un costo computacional más asequible. En cualquier caso, al ser un método variacional, a cada nivel de cálculo se obtiene una cuota superior a la energía exacta (Sherrill, Schaefer, & Henry, 1999).

En química, es usual que sea de interés la comparación entre las energías de sistemas de diferente tamaño. Por ejemplo, en una reacción química, es común que los reactivos se combinen, o se intercambien átomos entre sí para dar lugar a productos de mayor o menor nuclearidad (Sherrill, Schaefer, & Henry, 1999).

Suele ser conveniente, por tanto, que el método de cálculo que se usa mantenga la coherencia de sus resultados con independencia del tamaño del problema, esto es, que la suma de las energías calculadas para dos sistemas sea igual a la energía calculada para el sistema suma. La interacción completa de configuraciones lo es, como también lo es, a un nivel inferior, el esquema de Hartree-Fock. Sin embargo, la interacción de configuraciones no completa no es consistente con el tamaño del problema. Esto se ve con facilidad considerando un ejemplo sencillo, como el cálculo de dos moléculas de dihidrógeno que no interaccionan entre sí. Su energía debería ser la misma que la suma de sus energías calculadas por separado. Si se calcula una interacción de configuraciones a un nivel concreto de teoría, por ejemplo, incluyendo todas las excitaciones simples, en el cálculo de las dos moléculas por separado entra la posibilidad de que haya una excitación en cada una, algo que queda fuera del espacio del cálculo de las dos moléculas simultáneamente. Al aumentar el tamaño del sistema, este defecto se agrava considerablemente. Como indicación aproximada, si se tienen en cuenta las excitaciones dobles y cuádruples, el método es razonablemente consistente hasta moléculas de alrededor de 50 electrones (Sherrill, Schaefer, & Henry, 1999).

En el orden de desarrollar un modelo manejable computacionalmente, el número de determinantes excitados en la expansión CI debe de ser reducido. Truncar el nivel de excitación a 1 (CI con excitaciones simple, CIS) no proporciona ninguna mejora con respecto al resultado HF (Sherrill, Schaefer, & Henry, 1999).

Truncar el espacio-CI es importante para ahorrar tiempo de cálculo. Por ejemplo, el CID método se limita a sólo excitaciones dobles. El CISD método se limita a las excitaciones individuales y dobles. Excitaciones individuales por su cuenta no se mezclan con el determinante de Hartree-Fock (Sherrill, Schaefer, & Henry, 1999).

## D.15 Métodos perturbativos o perturbacionales.

El método posiblemente más popular para el cálculo de la energía de correlación, hasta la utilización masiva de los funcionales de la teoría del Funcional de la Densidad, está basado en la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT) y sus realizaciones concretas. La idea general en la teoría perturbacional es que el Hamiltoniano puede dividirse en dos partes, en la forma siguiente:

$$H_{exacto} = H_0 + \lambda H_1$$

donde  $H_0$  es el operador del sistema de referencia, cuya energía es la energía Hartree-Fock y cuya solución es la función de onda Hartree-Fock

$$H_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)} \quad E^{(0)} = \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle$$

mientras que el operador  $H_1$ , multiplicado por un cierto parámetro  $\lambda$  que finalmente haremos igual a 1, es la perturbación, que suponemos pequeña respecto al operador de orden cero (y que será, en el caso que consideramos, la correlación electrónica). A continuación entonces podemos expresar tanto la energía como la función de onda del Hamiltoniano exacto (incluyendo la correlación) como una serie en potencias del parámetro  $\lambda$  (Gregory, Leininger, Allen, Schaefer, & Sherrill, 2000).

Introduciendo estas expresiones en la ecuación de Schrödinger e igualando término a término los coeficientes de las distintas potencias obtenemos las ecuaciones que nos permiten obtener las correcciones perturbativas pertinentes (Gregory, Leininger, Allen, Schaefer, & Sherrill, 2000).

Esto sirve para cualquier perturbación. Cuando  $H_0$  es el operador de Fock, la concreción de la MBPT planteada en las ecuaciones anteriores recibe el nombre de teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT) y es el método más comúnmente empleado para calcular la energía de correlación. En particular, la MPPT de segundo orden, que recibe el nombre de MP2 está programada en forma tal en la mayor parte de los programas de cálculo que su evaluación es hoy en día muy rápida. En el caso de MP2, la energía de correlación toma la forma como sigue:

$$E_{\text{corr}}^{\text{MP2}} = \sum_{i,j,a,b} [ 2(ia | jb) - ib | ja) / \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b ] (ia | jb) ]$$

donde en el numerador participan las integrales sobre orbitales moleculares mientras que el denominador es una combinación lineal de las energías orbitales (Gregory, Leininger, Allen, Schaefer, & Sherrill, 2000).

Los métodos perturbacionales presentan la ventaja sobre la CI de ser consistentes respecto al tamaño del sistema, por lo cual son particularmente útiles para estudiar la energía de correlación en complejos moleculares respecto a sus componentes. Tiene, sin embargo, dos tipos de problemas. Por una parte, los métodos MBPT no son variacionales, por lo cual no convergen hacia la energía real del sistema, sino que puede estar por encima o por debajo de la misma (normalmente puede darse que las correcciones de orden superior tengan signo

opuesto a las correcciones de orden inferior). Por otra parte, la convergencia de la serie MBPT puede variar mucho de sistema a sistema, incluso en casos en que los sistemas estén íntimamente relacionados (isómeros, por ejemplo). Esto hace que no necesariamente el porcentaje de la energía de correlación recuperado a un nivel determinado sea el mismo en distintos sistemas y puede llevar a notorios errores en la predicción de energías relativas (Gregory, Leininger, Allen, Schaefer, & Sherrill, 2000).

Usualmente, el método MP2 se emplea para realizar optimizaciones de geometría. Un cálculo más exacto de la energía de correlación se realiza usualmente a nivel MP3, MP4 o MP5 (es decir a tercer, cuarto o quinto orden en el desarrollo perturbativo). Son mucho más costosas (en tiempo de computadora) que MP2, especialmente si se incluyen todas las excitaciones hasta cuarto orden, de las cuales las triples son las más costosas. A veces se designa como MP4 (SDQ) al método en el cual no se incluyen las excitaciones triples y como MP4 (SDTQ) al que incluye todas las excitaciones hasta cuarto orden (Sherrill, Schaefer, & Henry, 1999).

Finalmente, nótese que el desarrollo MPPT puede aplicarse tanto a hamiltonianos RHF (en el caso de capa cerrada) como UHF (para capa cerrada o capa abierta por igual). En el caso de cálculos restringidos de capa abierta (ROHF) no existe una elección única del hamiltoniano de referencia ( $H_0$ ) y por lo tanto existen varias técnicas alternativas para realizar la MBPT a partir de ellos (Sherrill, Schaefer, & Henry, 1999).

#### **D.16 Clúster acoplado (CC).**

Es una técnica numérica utilizada para describir sistemas de muchos cuerpos. Su uso es común en varios ab initio post-Hartree-Fock. En esencia, toma el método de orbitales moleculares de Hartree-Fock básica y construye funciones de onda de múltiples electrones usando el operador exponencial “clúster” con el objeto de tomar en cuenta la correlación de electrones (Kümmel, 2002).

La teoría-clúster acoplado ofrece la solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

donde H es el hamiltoniano del sistema,  $\psi$  la función de onda exacta, y E la energía exacta del estado fundamental. La teoría-clúster acoplado también se puede utilizar para obtener soluciones para estados excitados utilizando, por ejemplo, -respuesta lineal, ecuación de movimiento, estado universal de multi-referencia clúster acoplado, o de valencias universales multi-referencia clúster acoplado.

La función de onda clúster acoplada es escrita como una función de prueba exponencial

$$|\psi\rangle = e^T|\Phi_0\rangle$$

donde, la función de onda de referencia, que es típicamente un determinante Slater construido a partir de orbitales moleculares Hartree-Fock, aunque otras funciones de onda

tales como la interacción de configuración, campo auto-consistente Multi-configuracional, u orbitales Brueckner también se pueden utilizar. T es el operador clúster que, al actuar sobre  $|\Phi_0\rangle$ , produce una combinación lineal de determinantes excitados de la función de onda de referencia. La elección de una función de prueba exponencial es oportuna debido a que garantiza la consistencia con el tamaño del método clúster acoplado (Kümmel, 2002).

### **D.17 Teoría de funcional de densidad (DFT).**

Es un método alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica.

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica, en particular la teoría HF y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multi-electrónica. Si bien esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente y menos aún, de forma analítica. La DFT reformula el problema, para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de con la función de onda. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de ondas y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: Una función de onda para un sistema de N electrones contiene 3N coordenadas, 3 para cada electrón (4 si el espín es incluido). La densidad electrónica es el cuadrado de la función de onda e integrada sobre las coordenadas del electrón N-1, solo depende de tres coordenadas, independientemente del número de electrones. Mientras que la complejidad de la función de onda incrementa con el número de electrones, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables, independientemente del tamaño del sistema. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados (Frank, 1999).

Hay que notar que una función es una prescripción para producir un número mediante un conjunto de variables (coordenadas). Un funcional es similar a una prescripción para producir un número mediante funciones que a su vez depende de variables. Una función de onda y una densidad electrónica son entonces funciones, mientras una energía que depende de una función de onda o de la densidad electrónica es un funcional (Frank, 1999).

Las primeras nociones de una teoría del funcional de la densidad fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en los años 1920. Calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como función de su densidad electrónica, y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de densidad electrónica). El modelo fue mejorado por Dirac, que añadió un funcional de energía de intercambio en 1928. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la mala representación de la energía cinética como función de la densidad (Frank, 1999).

La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad (Frank, 1999).

El fundamento para el uso de métodos DFT en química computacional fue la introducción de la teoría orbital Kohn-Sham (Kohn & Sham, 1965). Los mismos dividen el funcional de energía cinética en dos partes, una que se puede calcular exactamente y un pequeño término de corrección. La clave de la teoría Kohn-Sham en el cálculo de energía cinética es la suposición de electrones que no interactúan (en el mismo sentido que los orbitales HF en ondas mecánicas describen electrones que no interactúan). En la realidad los electrones están interactuando por lo cual no proporcionan la energía cinética total, sin embargo, solo el método HF proporciona aproximadamente el 99% de la respuesta correcta, la diferencia entre la energía cinética exacta y la calculada asumiendo orbitales que no interactúan es pequeña. La energía cinética remanente es absorbida en el término denominado en inglés XC-Exchange correlation (Frank, 1999).

Aún cuando el planteamiento de Kohn y Sham es exacto, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación exacto, es desconocido y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional (Frank, 1999).

La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto, por lo cual se considera que la densidad local puede ser tratada como un gas electrónico uniforme o en otras palabras que la densidad es una función que varía lentamente. Si bien es una aproximación bastante grande, se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades, y es en parte a eso que se debe el éxito de esta teoría (Frank, 1999).

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, estas se conocen como Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA), estas son semi-locales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Es decir, las energías de intercambio y correlación no dependen únicamente de la densidad electrónica sino también de las derivadas de la densidad. El método GGA es también denominado método no local aunque este término puede ser engañoso ya que los funcionales únicamente dependen de la densidad electrónica (y sus derivadas) y no de un volumen como por ejemplo en la energía de correlación en HF. Para algunas propiedades estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial (Frank, 1999).

Aún con esta aproximación, no se conoce la forma funcional para las energías de correlación electrónicas y energía de intercambio. Estas corresponden a la interacción cuántica entre electrones, la primera debido a la parte cuántica de la repulsión coulomb y la segunda debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín. Una

solución a este problema es el desarrollo de métodos híbridos que son una clase de aproximaciones a la energía de intercambio y de correlación, que incorporan una parte de intercambio exacto de la teoría de HF con intercambio y correlación de otras fuentes (ab initio o empíricos) (Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density functional theories, 1993).

Los funcionales de intercambio local más empleados son: Slater, X $\alpha$ , y el tratamiento de densidad de spin de Vosko. Wilk y Nusair (VWN). En segundo lugar, tenemos el funcional *gradiente-correctado*, los cuales involucran los valores de las densidades de spin electrón y sus gradientes, los funcionales de gradiente-correctado más conocidos son: Becke (propuesto en 1988), el más popular propuesto por Lee, Yang y Parr (LYP), una combinación de ambas formas conocido como funcional B-LYP, y los propuestos por Perdew: Perdew 86 y Perdew-Wang 91. Por último se presentan una variedad de funcionales híbridos, los cuales se definen como una combinación lineal de términos de intercambio HF, local y gradiente-correctado. La mejor combinación conocida es la formulación de tres parámetros de Becke (conocidos en *Gaussian* como *B3LYP* y *B3PW91*) (Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, 1993).

La teoría del funcional de la densidad ha sido generalizada para tratar sistemas más complejos. Una de las generalizaciones más importantes es la teoría del funcional de la densidad tiempo-dependiente (TD-DFT por sus siglas en inglés) que permite ampliar la teoría para el estudio de sistemas excitados (Frank, 1999).

#### **D.18 Teoría funcional de la densidad tiempo-dependiente (TD-DFT).**

Es una teoría de la mecánica cuántica que se utiliza en física y química para investigar las propiedades y la dinámica de los sistemas de muchos cuerpos en presencia de potenciales dependientes del tiempo, como los campos eléctricos o magnéticos. El efecto de tales campos de moléculas y sólidos puede ser estudiado con TDDFT para extraer características como energías de excitación, las propiedades de respuesta dependientes de la frecuencia, y los espectros fotoabsorción (Petersilka, Gossmann, & Gross, 1995).

En la actualidad se dice que es una extensión de la teoría funcional de la densidad (DFT), y las bases conceptuales y computacionales son análogas - para mostrar que la función de onda (dependiente del tiempo) es equivalente a la densidad electrónica (dependiente del tiempo), y luego para derivar el potencial efectivo de un sistema ficticio que no interactúan el cual proporciona la misma densidad que cualquier sistema de interacción dado (Petersilka, Gossmann, & Gross, 1995).

Las base teórica para la Teoría del funcional de la densidad tiempo-dependiente es el teorema de Runge-Gross, que establece que hay una relación uno a uno entre la densidad tiempo-dependiente  $\rho(\vec{r}, t)$  y el potencial externo de un cuerpo  $v_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$  para un estado inicial dado (Petersilka, Gossmann, & Gross, 1995).

Al igual que en el caso estático la ecuación fundamental de esta teoría es el hamiltoniano de una sola partícula, en este caso tiempo-dependiente, cuyo potencial depende de la densidad electrónica que es generada por los orbitales de este como sigue:

$$i(\partial \psi_j(\vec{r}, t) / \partial t) = \{- \nabla^2 / 2 + v_{KS}(\vec{r}, t)\} \psi_j(\vec{r}, t)$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum |\psi_j(\vec{r}, t)|^2$$

En algunos casos estas ecuaciones son resueltas directamente, pero muchas veces se prefieren formulaciones derivadas que son más sencillas de aplicar. Una de las formulaciones más comunes de la TDDFT es en el régimen de respuesta lineal, donde se estudia la reacción de un sistema a un campo externo tiempo dependiente de baja intensidad. En el que se expresan las ecuaciones de TDDFT como un problema de valores propios cuyos valores propios son las energías de excitación del sistema. Esta formulación es muy utilizada en química ya que permite de manera simple obtener las excitaciones de moléculas (Petersilka, Gossmann, & Gross, 1995).

La aplicación más popular de TDDFT es en el cálculo de las energías de los estados excitados de sistemas aislados y, con menos frecuencia, sólidos. Tales cálculos se basan en el hecho de que la función de respuesta lineal - es decir, cómo la densidad de electrones cambia cuando cambia el potencial externo - tiene polos en las energías de excitación exactas de un sistema. Tales cálculos requieren, además de la posibilidad de intercambio-correlación, el núcleo de intercambio de correlación -. El derivado funcional del potencial de cambio de correlación con respecto a la densidad (Petersilka, Gossmann, & Gross, 1995).

En la siguiente sección, los métodos mecánico cuánticos disponibles para la descripción de estados electrónicamente excitados serán divididos en los basados en funciones de onda y funciones de densidad, dependiendo en como ellos han sido construidos en contraparte a la función de onda requerida por el método Hartree-Fock para el estado fundamental como un pre-requisito, o de la forma que ellos han sido formalmente requeridos como densidad electrónica de un estado fundamental derivado de teoría de funcional de densidad Kohn-Sham (Comba, 2011, p.30).

## E. Métodos mecánico cuánticos basados en funciones de onda.

El enfoque teórico conceptualmente más simple para estados excitados es el denominado (CIS) –Configuración de Interacción Simple-. Aunque CIS es bastante aplicable a moléculas grandes, es esencialmente un método discontinuado y solo es aplicado escasamente hoy en día para moléculas muy grandes. Esto es debido al inherente error en las energías de excitación, las cuales están en el orden de 1-2 eV, y es claramente muy grande para realizar comparaciones con datos experimentales. Sin embargo, implementación modernas de CIS como Gaussian (9), Q-chem (10), Orca (11), Turbomole (12), MolPro (13) permiten un tratamiento estándar para sistemas moleculares con aproximadamente 300 átomos del segundo periodo de la tabla periódica, relativo a cerca 5000 funciones de base (Comba, 2011, pág. 31)

La corrección por métodos perturbacionales para CIS es el tratamiento CIS-(D), introduciendo aproximadamente el efecto de excitaciones dobles y triples en combinaciones no-iterativas. Las correcciones en combinaciones de CIS-(D) son dependientes únicamente de las energías de excitación, y dejan la función de onda del tratamiento CIS inalterada. Esto corrige los efectos dinámicos de correlación electrónica y mejora drásticamente las energías de excitación de estados excitados singlelete. En la actualidad, CIS-(D) es el método mecánico cuántico basado en funciones de onda con menor demanda computacional para el cálculo de energías de excitación y permite el cálculo para moléculas con cerca de 150 átomos en computadoras estándar modernas. Recientemente la variante denominada por sus siglas en ingles (SCS, SOS) –*Spin-Component-Scaled*- de CIS-(D) ha sido evaluada, la misma adjunta factores empíricos para mejorar las contribuciones de la corrección CIS-(D). En este sentido, el requerimiento computacional es reducido, dejando que el modelo funcione en moléculas aun más grandes. CIS-(D) ha sido introducido en varios software de química cuántica, incluyendo Gaussian (9), Orca (11), y SCS-CIS-(D) frecuentemente se encuentra disponible en Turbomole (12), Q-Chem (13) (Comba, 2011, pág. 31)

El enfoque denominado (CC) –Clúster acoplado- de segundo orden (CC2) es una aproximación que proporciona estados excitados con un predominante carácter de excitaciones simples, describiendo de forma físicamente correcta excitaciones locales y estados excitados de transferencia de carga. Para moléculas con capas electrónicas cercanas, CC2 exhibe errores típicos de 0.3 eV para energías de excitación simples cuando son utilizados un conjunto de bases lo suficientemente grande. El requerimiento computacional de CC2 es significativamente reducido cuando se utilizan procedimientos de densidad ajustada y cuando el tratamiento SCS es introducido. Implementaciones modernas de respuesta lineal CC2 permiten el cálculo de sistemas moleculares de entre 30-50 átomos del segundo periodo de la tabla periódica. Algoritmos para realizar cálculos CC2 están disponibles, por ejemplo, en Turbomole (12) y MolPro (13) (Comba, 2011, pág. 31).

El sistema denominado por sus siglas en ingles (ADC) –*Algebraic Diagrammatic Construction*- para estados excitados fue por primera vez derivado de moléculas de capa cercana empleando la teoría de perturbaciones diagramática de la propagación de la polarización, utilizando la partición típica Moller-Plesset-(MP) del operador hamiltoniano.

Sin embargo, en adición, las ecuaciones ADC pueden derivarse representado un hamiltoniano desplazado en el denominador por sus siglas en inglés (ISR) –*Intermediate State Representation*-. ADC es derivada de la teoría de perturbaciones y así el nivel de aproximación de la función de onda del estado fundamental determina también el orden del sistema ADC. Por lo tanto cuando se ha seleccionado un tratamiento MP2 para el estado fundamental, el correspondiente producto de derivación de ISR es ADC (2), MP3 resulta en ADC (3) y así sucesivamente. Desde el punto de vista teórico, ADC combina la teoría de perturbaciones con la teoría CIS, siendo consistente con el tamaño, y en adición, las ecuaciones ADC representan un típico problema de eigenvalores hermiticos. Códigos eficientes para implementación de cálculos ADC están disponible en el software Turbomole (12) y Q-Chem (13) (Comba, 2011, pág. 31).

Un enfoque relacionado con la teoría CC, es el denominado por sus siglas en inglés (SAC-CI) –*Symetry Adapted Cluster Configuration Interaction*- en contraste con a la respuesta lineal y la ecuación de movimiento de CC, en SAC-CI la configuración de interacción de excitación múltiple es usada como estados propios en lugar de múltiples biortogonales. SAC-CI es implementado en Gaussian (9) y, en analogía con la respuesta lineal de CC2, permite el cálculo de moléculas de entre 30-50 átomos del segundo periodo. Para cromóforos grandes, las energías de excitación de estados singletes de baja excitación exhiben errores típicos cercanos a 0.3 eV (Comba, 2011, pág. 32)

Todas las teorías discutidas anteriormente utilizan orbitales moleculares originados del cálculo Hartree-Fock, y estos cálculos no son re-optimizados durante el curso de los cálculos del estado excitado. El tratamiento denominado por sus siglas en inglés (CASSCF) –*Complete Actives Space Self Consistent Field*-, pertenece a los métodos denominados multi-configuracionales los cuales los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares son simultáneamente optimizados. La restricción de *full-CI* (toma en cuenta todos los posibles determinantes excitados) a un limitado grupo de orbitales importantes, del denominado por sus siglas en inglés (CAS) –*Complete Active Space*-, es inevitablemente necesario debido al alto costo computacional. CASSCF no es en absoluto un enfoque de caja negra, desde el punto de vista que la elección de los orbitales moleculares (MOs) relevantes para la creación del espacio CAS requiere un conocimiento previo del sistema molecular investigado. Para sistemas grandes es particularmente difícil identificar los *MOs* relevantes, tomando en cuenta que las fronteras de los orbitales moleculares se encuentran energéticamente cercanas y sus órdenes pueden cambiar cuando la geometría molecular cambia durante el curso de la optimización geométrica. En adición, el número de orbitales activos no puede ser más grande que 14 átomos, conteniendo un máximo de 12 electrones debido al prohibitivo costo computacional de Full-CI. El aspecto más crítico es la elección del estado electrónico para el cual los orbitales son optimizados, desde el punto de vista que la energía del estado electrónico depende del mismo. Para el cálculo del espectro de excitación completo, la recomendación típica es usar los orbitales optimizados del estado fundamental CASSCF o aun mejor un promedio de los estados optimizados de los orbitales. No obstante, CASSCF es actualmente el único enfoque que permite una eficiente optimización de las interacciones canónicas, ya que puede tratar estados fundamentales degenerados, donde todos los enfoques de referencia simple discutidos anteriormente no aplican. Las interacciones canónicas han sido bien establecidas

como las topologías univocas para las superficies de energía potencial de estados excitados (Comba, 2011, pág. 33)

#### **F. Métodos mecánico cuánticos basados en funciones de densidad.**

Una ruta diferente para cálculo de estados excitados es la proporcionada por los métodos basados en la denominada por sus siglas en inglés (DFT) - *density functional theory* -, la cual tiene como propósito formal, el cálculo de la densidad electrónica de un estado cuántico excitado y su energía. A través de orbitales moleculares (KS) - *Kohn-Sham*-, y un funcional de densidad desconocido introducido para capturar la mayoría de los efectos del sistema molecular, el denominado por sus siglas en inglés (XC-F) - *Exchange Correlation Functional*-. Para este último, una famosa aproximación ha sido creada, denominada *B3LYP*, proporcionando una eficiente ruta para un exacto cálculo del estado excitado. Basado en orbitales KS, también ha sido formulada una teoría para estados excitados, la más destacada para el cálculo de moléculas grandes, *TD-DFT*- *Time dependent density functional theory* - y una diseñada para sistemas que exhiben multi-referencia basada en KS-DFT (DFT/MRCI) (Comba, 2011, pág. 33)

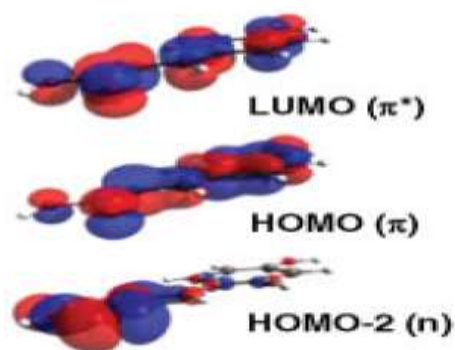
La teoría TD-DFT generalmente describe la respuesta lineal (de primer orden) de la densidad electrónica de un sistema Kohn-Sham (sin interacción) sobre una perturbación externa por un campo eléctrico oscilante el cual, después de una transformación de Fourier, produce las energías de excitación y los momentos dipolares de transición. Para la derivación de expresión algebraica de la respuesta lineal de la teoría TD-DFT, es conveniente usar el formalismo de la matriz de densidad, sin embargo, otras rutas alternas han sido también publicadas. Una aproximación simple de TD-DFT es la conocida por sus siglas en inglés como (TDA)- *Tamm-Dancoff Approximation* -, la cual resulta en un tipo ecuación CIS. Desde el punto de vista computacional, TD-DFT es aplicable a moléculas bastante grandes, y sus requerimientos computacionales son como los de tratamiento CIS. En particular cuando orbitales no localizados Hartree-Fock y sin intercambio son empleados en el XC-F, el costo computacional puede ser reducido mediante el empleo de técnicas de densidad ajustada para las integrales de dos electrones (Comba, 2011, pág. 33)

Para estados excitados utilizando la aproximación de densidad local TD-DFT proporciona errores típicos en el rango de 0.1-0.5 eV, comparable al método basado en funciones de onda computacionalmente mas demandantes discutidos anteriormente. Puesto que los estados excitados locales frecuentemente dominan el espectro electrónico en el ultravioleta cercano y en el rango visible del espectro electromagnético, TD-DFT usualmente proporciona espectros bastante exactos a un bajo requerimiento computacional, en general se debe de tener gran cuidado al aplicar TD-DFT, debido a que su remarcable exactitud está restringida a excitaciones de tipo  $\pi$ - $\pi^*$  y  $n$ - $\pi^*$  o excitaciones locales similares. Para otros estados - los más notables, estados excitados de transferencia de carga- TD-DFT proporciona usualmente errores de varios eV en energías de excitación y también proporciona superficies de energía potencial físicamente inapropiadas. Sin embargo, la teoría TD-DFT ha probado ser una herramienta valiosa para investigadores en química cuando es aplicado adecuadamente. Códigos TD-DFT para calculo de energías de excitación y sus propiedades están disponibles en casi todos los programas existentes (Comba, 2011, pág. 34)

Un enfoque diferente para el estudio de estados excitados es el basado en el sistema Kohn-Sham como referencia, el mismo incorporando orbitales KS y energías de los orbitales dentro del formalismo MRCI. Aunque este enfoque carece de justificación teórica, el mismo se valida mediante consideraciones prácticas ya que los orbitales Kohn-Sham han demostrado mejoras en la descripción de los estados excitados con respecto a las descripciones realizadas mediante los orbitales Hartree-Fock. La teoría DFT/MRCI requiere de la introducción de factores empíricos de escalamiento para las integrales de dos electrones en la matriz CI, lo que proporciona al enfoque DFT-MRCI un toque semi-empírico. Estos parámetros son XC-F dependientes, y así solo parámetros para el funcional BLYP se encuentran actualmente disponibles. No obstante, DFT/MRCI exhibe excelentes resultados para energías de excitación para estados excitados locales de muchos cromóforos, donde el estado fundamental exhibe carácter de multi-referencia o los estados excitados poseen un sustancial carácter de dobles excitaciones (Comba, 2011, pág. 34)

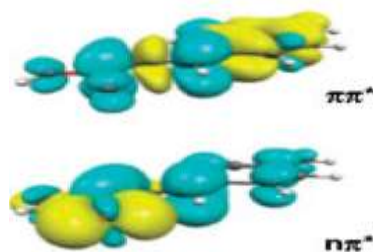
## G. Análisis de las transiciones electrónicas.

Aunque, los cálculos de energía de excitación y momentos de transición son frecuentemente suficientes para asignar un espectro electrónico, muy poco es elucidado de la estructura y las propiedades de los correspondientes estados. El enfoque más natural para obtener tal visión es inspeccionar los MOs involucrados en las transiciones electrónicas - aquellos que construyen el determinante de Slater que representa los estados electrónicos relevantes-. Esto es sencillo cuando un estado excitado es representado por un mayor determinante de Slater de excitación simple, como ejemplo de ello, el ácido p-cumárico (pCA). (Ver. Figura 2). Mientras que el estado  $S_1$  es mejor descrito como un simple determinante de Slater en el cual el orbital Molecular ocupado más alto (HOMO) es remplazado por orbital molecular no ocupado más bajo (LUMO), tal estado puede ser interpretado como una excitación de un electrón fuera del HOMO hacia el LUMO. De forma análoga, el estado  $S_2$  corresponde a una excitación fuera de HOMO-2 hacia LUMO. La inspección de los correspondientes orbitales determina el carácter químico de  $S_1$  y  $S_2$  a ser estados  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  excitados, respectivamente (Comba, 2011, pág. 35).



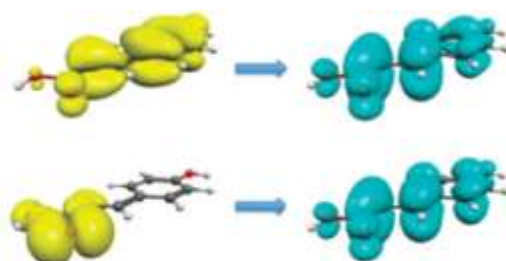
**Figura 2.** Orbitales moleculares relevantes Kohn-Sham de ácido p-cumárico involucrados en los estados  $S_1$  y  $S_2$ . La transición  $S_1$  de HOMO a LUMO corresponde a un estado  $\pi-\pi^*$ , mientras que la transición  $S_2$  de HOMO-2 a LUMO es un estado  $n-\pi^*$  (Comba, 2011).

Sin embargo, tan pronto como varios determinantes excitados contribuyan a una función de onda de un estado excitado- que es, cuando la función de onda es una expansión de varios determinantes de Slater con coeficientes análogos en tamaño - la comprensión de la estructura electrónica del estado a nivel de orbitales moleculares es prácticamente imposible. Para mejorar la comprensión de la estructura electrónica y naturaleza química de tales estados complejos, es necesario recurrir a herramientas de análisis que capturen las contribuciones de todos los determinantes. El enfoque más simple es calcular y mostrarla diferencia de la densidad electrónica entre el estado fundamental y el excitado. La densidad electrónica generalmente posee la ventaja que es independiente de las bases de los MOs, por lo cual, ellos no cambian cuando los MOs son reemplazados, por ejemplo, por orbitales localizados. Como ejemplo, la diferencia de densidades de los estados  $S_1$  y  $S_2$  de pCA obtenida al nivel de teoría TD-DFT/B3LYP es representada en la Figura 3 (Comba, 2011, pág. 35)



**Figura 3.** Diferencia de densidades de estados  $S_1$  y  $S_2$  de ácido *p*-cumárico al nivel teórico TD-DFT/B3LYP. Contribuciones negativas se muestran en amarillo y contribuciones positivas en azul (Comba, 2011).

Para diferenciar densidades de estructuras con nodos complicados, que debido a su naturaleza no es fácil su determinación, es posible crear los denominados gráficos de densidad acoplados/desacoplados. Los cuales son determinados por la diagonalización de la diferencia de densidad dentro de sus contribuciones positivas o negativas. Claramente, la densidad de desacoplamiento corresponde a parte de la densidad electrónica la cual es removida en contra de la excitación, y la densidad de acoplamiento corresponde a la parte que es adicionada, con lo cual se caracteriza la transición electrónica de forma completa. Gráficos de densidades de acoplamiento y desacoplamiento son mostrados para los estados  $S_1$  y  $S_2$  de pCA en la Figura 4. En estas gráficas, el carácter de los estados es claro e identificable como estado pi-pi\* y n-pi\*. En el caso de los estados de pCA, ambos son bien descritos por un simple determinante de Slater, las densidades de acoplamiento y desacoplamiento del estado  $S_1$  corresponde esencialmente al LUMO y HOMO respectivamente, y los del estado  $S_2$  al cuadrado LUMO y HOMO-2. Debido a su simplicidad, los estados de pCA sirven como una ilustración, sin embargo los gráficos de acoplamiento y desacoplamiento son mucho más útiles para estados en los cuales las funciones de onda están compuestas por muchos determinantes (Comba, 2011, pág. 35)

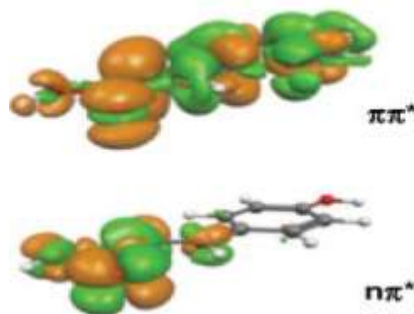


**Figura 4.** Gráficos de densidad de desacoplamiento (amarillo)/acoplamiento (azul) para los estados de ácido *p*-cumárico  $S_1$  (arriba) y  $S_2$  (abajo), al nivel de teoría TD-DFT/B3LYP. Claramente el estado  $S_1$  es pi-pi\*, mientras que  $S_2$  es n-pi\* en la naturaleza (Comba, 2011).

Una tercera, aunque bastante inusual, alternativa para analizar las transiciones electrónicas es graficar sus correspondientes densidades de transición, las cuales son definidas como:

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = N \int \Psi_{ex}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n.$$

Como ejemplo, las densidades de transición correspondientes a los estados  $S_1$  y  $S_2$  de pCA son representadas en la Figura 5. Las densidades de transición contienen información acerca de la transición, y no mucho acerca del estado excitado de la molécula.



**Figura 5.** Densidades de transición de estados  $S_1$  (arriba) y  $S_2$  (abajo) de ácido *p*-Cumarico al nivel de teoría TD-DFT/B3LYP. La densidad de transición muestra la naturaleza de la transición y la información acerca de la estructura electrónica del estado excitado no es fácilmente accesible (Comba, 2011).

Para propósitos de interpretación de la estructura electrónica del estado excitado, las densidades de transición no son adecuadas. Adicionalmente, la descomposición en valores singulares de densidad de transición producen los orbitales naturales de transición, que a menudo son muy útiles para estados con muchas contribuciones orbital diferentes (Comba, 2011, pág. 35).

## H. Cálculos de espectros de absorción y fluorescencia.

Una tarea típica para la química computacional es simular los espectros de excitación electrónica de sistemas moleculares para asistir en la interpretación de espectro experimental de absorción y fluorescencia, para asignar los picos observados a un estado electrónico específico. Para tal objetivo, los estados excitados deben de ser calculados empleando un método teórico adecuado para la geometría de equilibrio del estado fundamental electrónico o geometría óptima del estado excitado más bajo  $S_1$  correspondiente a la absorción o fluorescencia, respectivamente. Actualmente, es posible optimizar la geometría del estado excitado a varios niveles de teoría. Gradientes de geometría necesarios están disponibles por ejemplo para CIS, TD-DFT, CASSCF Y CC2. Mientras para métodos basados en funciones de onda CIS, CASSCF Y CC2, la calidad de la estructura del estado excitado puede esperarse que sea la misma que la del estado fundamental, esto es diferente para TD-DFT. Aquí, la calidad de la geometría del estado excitado es dependiente del estado y fuertemente influenciada por el grado de transferencia de carga del estado, debido a que TD-DFT generalmente sobreestima el carácter de *transferencia de carga* (CT) y tiende a disminuir la estructura molecular tal que el carácter CT es maximizado, lo cual típicamente resulta en un artificial torcimiento de la molécula. En principio, es recomendado emplear XC-F con al menos 50% de intercambio Hartree-Fock en la optimización de la geometría del estado excitado de tal manera que se prevenga el mínimo artificial en la superficie de energía potencial y de este modo corregir parcialmente el problema de CT (Comba, 2011, pág. 37).

El cálculo de energías de excitación, así como las fuerzas de oscilación, permite la simulación de espectro electrónico en fase gaseosa, el cual en muchos casos es bastante acorde con el espectro experimental registrado en solución, en particular cuando disolventes no polares y apróticos han sido usados en el experimento, o cuando el cromóforo es estudiado en el ambiente hidrofóbico de una proteína. Por otro lado, efectos de disolvente deben de ser tomados en cuenta, ya sea, explícitamente por la inclusión de algunas moléculas de disolvente en el cálculo de estado excitado, o implícitamente mediante un modelo continuo dieléctrico. En la siguiente ejemplificación pCA sirve como referencia, se dispone de un espectro de alta resolución en fase gaseosa revelando un débilmente permitido estado excitado  $\pi$ - $\pi^*$  a 4.1 eV, como el estado excitado más bajo, seguido por dos estados parcialmente degenerados –fuertemente permitido  $\pi$ - $\pi^*$  y un estado prohibido  $n$ - $\pi^*$  (Comba, 2011, pág. 37).

Como comparación, los estados excitados de pCA han sido calculados con, métodos basados en funciones de onda (ver Tabla 1) y métodos basados en funciones de densidad (ver Tabla 2), y geometrías de equilibrio del estado fundamental optimizadas al nivel de teoría MP2. Para todos los cálculos, utilizando un conjunto de bases cc-pVTZ (Comba, 2011, pág. 37)

**Tabla 1.** Energías de excitación verticales (eV) de pCA a diferentes niveles de teoría basados en funciones de onda calculados a partir de la estructura en equilibrio del estado fundamental. <sup>(a)</sup>

| Estado         | CIS         | CIS(D) | ADC2-s      | CC2         | ADC2-x <sup>b</sup> |
|----------------|-------------|--------|-------------|-------------|---------------------|
| S <sub>1</sub> | 5.11 (0.76) | 4.80   | 4.54 (0.65) | 4.57 (0.56) | 3.82 (0.06)         |
| S <sub>2</sub> | 5.72 (0.03) | 4.85   | 4.80 (0.00) | 4.81 (0.26) | 4.05 (0.00)         |
| S <sub>3</sub> | 6.57 (0.00) | 5.10   | 4.82 (0.17) | 4.98 (0.00) | 4.15 (0.64)         |
| S <sub>4</sub> | 6.87 (0.53) | 6.76   | 6.10 (0.23) | 6.08 (0.21) | 5.05 (0.01)         |

a) Fuerzas de oscilación son mostradas en paréntesis.  
b) Cálculo realizado con conjunto de bases cc-pVDZ.

Fuente: (Comba, 2011).

Como se puede observar en la Tabla 1, las energías de transiciones verticales están bastante sobreestimadas al nivel de teoría CIS por cerca de 1 eV. La corrección no iterativa doble aplicada en CIS-(D) resulta en un sustancial descenso de las energías de excitación, en particular en el estado débilmente permitido  $\pi - \pi^*$  S<sub>2</sub> y el estado prohibido  $n - \pi^*$  S<sub>3</sub>, mejorando drásticamente el resultado proporcionado por método CIS. Al nivel de ADC2-s y CC2 las energías de excitación verticales son levemente bajas y desviadas del valor experimental por solo 0.3eV. Sin embargo, el orden de los estados no está de acuerdo con las más recientes asignaciones experimentales, las cuales predicen un estado fuerte  $\pi - \pi^*$  siendo este el más bajo, seguido por un débil estado  $\pi - \pi^*$  y un estado prohibido  $n - \pi^*$ , este último par siendo muy cercanos en energía. ADC2-x, por otro lado, resulta en un ordenamiento de estados diferente, acorde con los experimentos. Un estado débil  $\pi - \pi^*$  es encontrado a 3.82eV, un estado fuerte a 4.15eV, y el estado  $n - \pi^*$  a 4.05 eV, exhibiendo un error total de 0.3 eV para estos estados, subestimando los valores experimentales (Comba, 2011, pág. 38).

**Tabla 2.** Excitaciones verticales (eV) de pCA al nivel TD-DFT, cálculos realizados con diferentes cantidades de intercambio Hartree-Fock en el XC-F de la estructura en equilibrio del estado fundamental.

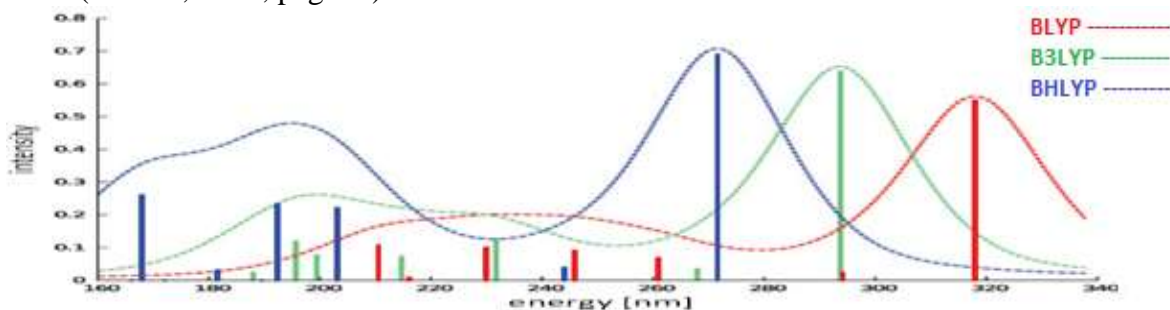
| Estado         | BLYP        | B3LYP       | BHLYP       | wB97X <sup>b</sup> |
|----------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|
| S <sub>1</sub> | 3.76 (0.00) | 4.22 (0.64) | 4.56 (0.69) | 4.69 (0.77)        |
| S <sub>2</sub> | 3.90 (0.55) | 4.52 (0.00) | 4.08 (0.04) | 4.89 (0.00)        |
| S <sub>3</sub> | 4.21 (0.02) | 4.63 (0.03) | 5.39 (0.00) | 4.95 (0.17)        |
| S <sub>4</sub> | 4.71 (0.00) | 5.35 (0.12) | 6.10 (0.22) | 6.23 (0.25)        |

a) Fuerzas de oscilación son mostradas en paréntesis.  
b) Cálculo realizado con Aproximación TDA.

Fuente: (Comba, 2011).

Al nivel de TD-DFT (Ver Tabla 2), se puede observar que las energías de excitación aumentan con el incremento de la cantidad de intercambio Hartree-Fock en el XC-F. Por ejemplo, las energías de excitación del estado fuertemente permitido  $\pi - \pi^*$  exhibe valores de 3.76, 4.22, 4.56 y 4.69 eV cuando funcionales BLYP, B3LYP, BHLY y  $\omega$ B97X son

utilizados en XC-F. Lo cual está de acuerdo con el incremento en la brecha de energía entre los orbitales ocupados y los virtuales que van desde DFT a Hartree-Fock. Coincidente con el intercambio Hartree-Fock, las fuerzas de oscilación también aumentan, ya que dependen linealmente de la energía de excitación. Los cálculos de las energías de excitación y fuerzas de oscilación pueden ser graficados como un espectro de picos (ver Figura 6) o contorneada con tratamientos matemáticos lorentzianos ó gaussianas para simular la ampliación de la línea experimental. En la Figura 6 se muestra en pCA el incremento sistemático, del desplazamiento-azul, de todo el espectro con crecientes cantidades de intercambio Hartree-Fock (Comba, 2011, pág. 39)



**Figura 6.** Espectro de absorción de pCA simulado al nivel de teoría TD-DFT empleando XC-F con diferentes cantidades de intercambio Hartree-Fock. Picos, así como convolución espectral con Lorentz ( $FWHM = 30 \text{ nm}$ ) se muestran (Comba, 2011).

Estas tendencias son bien conocidas, y pueden generalmente ayudar a la interpretación de los datos TD-DFT. Una inspección más cercana de los estados relevantes revela que el estado  $S_1$  al nivel de teoría BLYP corresponde al estado  $n - \pi^*$ , el cual se convierte en el estado  $S_2$  e incluso en el estado  $S_3$  cuando los funcionales B3LYP y BHLYP son empleados, lo cual es, el estado desplazado hacia arriba, relativo a los otros estados, con el incremento del intercambio Hartree-Fock en el XC-F. Esto está relacionado con el carácter CT, lo cual puede ser examinado en gráficos de  $MO_S$  y en gráficos de densidad acoplada/desacoplada, y lo cual lleva a una subestimación de la energía de excitación al nivel de teoría BLYP y B3LYP. En general, siempre que sea grande el cambio de energías de excitación o el orden en que los estados son observados, en ambos casos es dependiente del XC-F, y por lo tanto el sistema molecular correspondiente es probablemente poco adecuado para el estudio con TD-DFT y no es recomendado confiar su estudio teórico únicamente en resultados obtenidos de la teoría TD-DFT (Comba, 2011, pág. 39)

## I. Estados oscuros

Un estado oscuro es un estado de un sistema cuántico que no emite ningún fotón. De forma similar un estado fundamental tampoco emite fotones. Por lo tanto, es frecuente preguntarse cuál es la diferencia entre un estado oscuro y un estado fundamental (Comba, 2011, pág. 40).

La emisión o absorción de un fotón depende del cambio de estado de un electrón (u otra partícula). De ahí que una partícula emite un fotón cuando se pasa de un estado a otro estado a una energía más baja. Se absorbe un fotón cuando la transición es a un estado de energía más alto. La energía del fotón es igual a la diferencia de energía de los dos estados.

Un estado oscuro no emite ni absorbe un fotón, por lo general debido a las transiciones desde o hacia el estado oscuro están prohibidas (de acuerdo con las reglas de selección cuántica). Por lo tanto un estado oscuro no se puede observar (con métodos convencionales). El estado fundamental no puede emitir un fotón ya que es el estado de energía más bajo (no hay transición permitida a energías más bajas), pero está claro que puede absorber un fotón, lo que puede ser "observados". Hay que tomar en cuenta que no se observa, "energías absolutas", pero siempre es el cambio de energía de un estado a otro (esto es verdad también en la mecánica clásica). Por lo general, el conjunto de referencia como cero es el "nivel de vacío" (básicamente una partícula libre sin interacción). Es por esto que el estado fundamental del electrón de hidrógeno es  $-13,6$  eV, es decir, que necesita un fotón con esa energía para liberar completamente el electrón del átomo. Así podemos observar el estado fundamental del átomo de hidrógeno de esta manera (y también con las transiciones a otros estados). Ahora bien, si el hidrógeno tuviera un estado entre el vacío y el estado fundamental donde no se permite la transición desde el estado fundamental, este sería un estado oscuro (Comba, 2011, pág. 40)

Los estados oscuros generalmente son un gran reto para los químicos teóricos, ya que son fotón prohibido, por tanto, su verificación experimental no es fácil, y sus puntos de referencia usualmente no pueden ser obtenidos para sistemas moleculares grandes. Así, la calidad de los resultados computacionales para estados oscuros es generalmente difícil de juzgar. Sin embargo, de hecho, la mayor parte de los estados electrónicos son en realidad oscuros, los cuales están presentes en la región de baja energía del espectro electrónico y en muchos de los casos el estado excitado más bajo es un estado oscuro. En estos casos, la fotoquímica de la molécula es dominada o incluso determinada por las propiedades del estado oscuro. Frecuentemente, la teoría es la única forma de obtener información del proceso y ayuda a interpretar cualquier observación experimental. En las siguientes secciones la atención es centrada en dos clases especiales de estados oscuros: estados con carácter de dobles excitaciones y estados excitados con transferencia de carga. Los dos estados oscuros anteriores son de gran importancia ya que ocurren en estados de sistemas moleculares de tamaño medio y grande y son particularmente difíciles de analizar mediante métodos de estudio de estructura electrónica (Comba, 2011, pág. 40)

### **I.1. Estados excitados con carácter de dobles excitaciones.**

Cuando el tamaño espacial del sistema molecular aumenta, la brecha energética entre los orbitales ocupados y virtuales decrece, y la excitación simultánea de dos electrones se convierte energéticamente factible. Esto ha sido observado en poliacenos fusionados donde, con el incremento del tamaño molecular, estados con un carácter dominante de dobles excitaciones caen dentro la región de baja energía del espectro. Entonces las excitaciones dobles se convierten en relevantes para una descripción comprensiva de la fotoquímica de la molécula. En muchos casos, no obstante, el estado fundamental electrónico está altamente correlacionado, y para capturar estas, es apropiada la descripción teórica de determinantes doblemente excitados. Si, no obstante, el patrón de correlación es muy diferente en el estado excitado comparado con el estado fundamental, la función de onda del primero contiene también una gran cantidad de estados con excitaciones dobles. Esto es, por ejemplo, el caso de poliéno, para las cuales moléculas pequeñas exhiben un estado

excitado con gran cantidad de carácter de dobles excitaciones, el famoso Estado  $S_1A_g^-$  (Comba, 2011, pág. 41).

En general, la descripción correcta de los estados excitados con alto grado de dobles excitaciones es una tarea difícil, ya que la configuración de dobles excitaciones debe de ser incluida explícitamente en la función de onda. En el orden de describir la correlación electrónica, deben de ser formalmente tomados en cuenta estados por encima de excitaciones cuádrupolo (transiciones prohibidas), lo cual está claro que es computacionalmente demandante y generalmente imposible para moléculas grandes, consecuentemente, es importante conocer si estados doblemente excitados son relevantes para la molécula de interés. Si no son relevantes, entonces métodos de estructuras electrónicas simples pueden ser aplicados, los cuales no pueden ser aplicados para estados con dobles excitaciones, tal como CIS, CIS(D) o TD-DFT o para estados más complejos métodos como ADC o CC2. Si los estados excitados con dobles excitaciones son cruciales, la atención debe de ser puesta en métodos más costosos computacionalmente tal como DFT/MRCI, ADC2-x o CASSCF (Comba, 2011, pág. 41).

## **I.2. Estados excitados de transferencia de carga.**

A los estados excitados en los cuales la densidad electrónica es espacialmente deslocalizada se les denomina de *transferencia de carga* (CT), para los cuales ha sido bien demostrado que son particularmente problemáticos para el Método TD-DFT cuando XC-F son utilizados, resultando en energías de excitación muy subestimadas y superficies de energía potencial incorrectas. Por otro lado, TD-DFT proporciona excelentes resultados para estados excitados localizados, tal como estados n- $\pi^*$  y  $\pi$ - $\pi^*$ , de muchos cromóforos. En adición, debido a su bajo costo computacional, TD-DFT es el único método aplicable para moléculas con más de 100 átomos del segundo periodo de la tabla periódica. La inclusión de intercambio Hartree-Fock a los XC-F compensa los problemas de método TD-DFT con la transferencia de carga. Pensando en lo anterior se ha desarrollado varios XC-F denominados por sus siglas en inglés LRC- Long Range Corrected- tal como CAM-B3LYP,  $\omega$ PBE,  $\omega$ B97X, y LC-BOP. Un problema potencial de la inclusión de intercambio Hartree-Fock a los XC-F en TD-DFT es la pérdida de precisión en los estados excitados locales. Consecuentemente no siempre es útil o deseable utilizar LRC y deben de utilizarse XC-F estándar. Aunque no todos los métodos basados en función de onda descritos anteriormente exhiben el problema de estados excitados de transferencia de carga (Comba, 2011, pág. 42)

El grado de error en estados excitados con CT al nivel de teoría de TD-DFT claramente depende en el grado de CT, no obstante la clasificación de los estados de transferencia de carga no está bien definida y es utilizada para estados con carácter de CT variada. La cantidad de CT puede ser pequeña, con tan solo un menor desplazamiento de la densidad electrónica o muy grande cuando un electrón es transferido desde una mitad de la molécula a la otra. Así, es extremadamente útil poseer un herramienta de diagnóstico las cuales ayuden a medir la cantidad de CT y juzgar la fiabilidad de los resultados TD-DFT, cuando no hay otros puntos de referencia teóricos disponibles (Comba, 2011, pág. 43)

Ha sido demostrado que las excitaciones con carácter CT se pueden obtener por el método TD-DFT y utilizando bases no híbridas, por otro lado, los cálculos con XC-F locales corresponden exactamente a la diferencia de energía orbital entre el electrón-aceptor y electrón-donador de los MOs. En adición, para los estados con carácter de CT, las energías de excitación obtenidas por TDA y TD-DFT son equivalentes. Así, una comparación de las diferencias de energías orbital a partir de TDA y TD-DFT proporciona un rápido indicio si existen problemas de CT (Comba, 2011, pág. 43)

Una inspección adicional de los MOs involucrados y densidades de acoplamiento/desacoplamiento revela el carácter CT, como ha sido demostrado en pigmentos fotosintéticos. Otra prueba sencilla para detectar problemas CT es utilizar XC-F híbridos con diferentes cantidades de intercambio Hartree-Fock, por ejemplo, BLYP (0%), B3LYP (20%) y BHLYP (50%) y analizar el orden de los estados. Si los estados se encuentran desplazados hacia arriba en energía relativa con los otros, entonces los estados desplazados probablemente corresponden a estados excitados con CT, el incremento de la cantidad de intercambio Hartree-Fock reduce el problema de CT y los estados excitados artificialmente bajos son corregidos (Comba, 2011, pág. 43)

Para CT intramolecular la situación se convierte más difícil y los estados CT pueden ser difíciles de determinar. En tales casos, es útil calcular el denominado *Parámetro A*, el cual es la medida del grado de carácter CT de un estado excitado y así utilizarse como diagnóstico de la fiabilidad de los resultados TD-DFT. La idea del parámetro *A* es calcular el traslape espacial de los MOs involucrados y sumar estos acorde a su peso en la función onda del estado excitado (Sutton, Sears, Coropceanu, & Bredas, 2013). Un traslape espacial de  $A=1$  indica que no existe problema de CT. Mientras si el parámetro  $A = 0$  entonces errores severos de CT deben de esperarse. Ejemplos de la utilidad del parámetro *A* han sido proporcionados por investigaciones recientes con dimetilaminbenzonitrilo y el pigmento amarillo 101. En el último caso TD-DFT con XC-F estándar local da como resultado un mínimo artificial torcido en la superficie de energía potencial de  $S_1$  con carácter intramolecular CT incrementado. Esto fue muy bien revelado por el momento dipolar de estado excitado y exactamente reproducido por el parámetro *A*. Un problema especial de CT puede ocurrir en sistemas dímeros simétricos o complejos moleculares con orbitales muy deslocalizados, por lo cual estados CT degenerados ocurren, los cuales no pueden ser identificados por MOs o por el parámetro *A* (Comba, 2011, pág. 44).

En principio, TD-DFT no debe de ser aplicado en sistemas energéticamente bajos y con alta CT en el estado excitado y definitivamente no debe ser utilizado para estudiar fotoionización de procesos de CT, más bien deben de utilizarse métodos basados en funciones de onda. En los casos de CT intramolecular parcial en estados excitados, donde *A* es pequeño (entre 0.2-0.6), la utilización de XC-F híbridos conteniendo fracciones constantes de intercambio Hartree-Fock no local, tal como B3LYP y BHLYP, puede aliviar el problema en alto grado. Los funcionales LRC son en este caso muy útiles, ya que los estados excitados CT son drásticamente corregidos. Sin embargo, muy poca experiencia ha sido adquirida en la aplicación de estos funcionales para elucidar propiedades de los estados excitados (Comba, 2011, pág. 44)

## **J. Resumen de métodos mecánico cuánticos.**

El desarrollo de métodos para estados excitados para sistemas moleculares de tamaño medio y grande representa uno de los campos de estudio de química teórica moderna y la aplicación adecuada de los métodos para estados excitados existentes requiere un fuerte conocimiento de sus fortalezas y debilidades. En la actualidad, existen diferentes métodos para estados excitados que van desde teorías basadas en funciones de onda tal como CIS y métodos relacionados tal como ADC, CC2 y CASSCF. El más destacado y ampliamente utilizado método basado en funciones de densidad es método de respuesta lineal TD-DFT, aunque DFT/MRCI también proporciona excelentes resultados para sistemas moleculares con carácter multireferente. Actualmente, espectros de excitación verticales así como también propiedades de los estados excitados son teóricamente accesibles y el software necesario está disponible en la mayoría de los programas de química cuántica (Comba, 2011, pág. 45)

Generalmente, el método de menor demanda computacional es el método teórico a elección para investigar los sistemas moleculares de mayor tamaño, aunque por supuesto errores cada vez más grandes e impredecibles pueden ser encontrados. CIS puede servir solo para obtener las primeras percepciones cualitativas, mientras que ADC, CC2 Y CASSCF pueden alcanzar una precisión razonable, y así servir como puntos de referencia teóricos para cálculos TD-DFT. Aunque los últimos sistemas son similares en demanda computacional comparados con CIS, debido a la virtud del empleo de XC-F, un alto grado de precisión puede obtenerse a un bajo costo computacional. Sin embargo, también por virtud de XC-F, los errores son desconocidos y la precisión de los resultados de TD-DFT generalmente son impredecibles. Así, para la interpretación de los datos TD-DFT es necesario tener puntos de referencia confiable disponible, por ejemplo, cálculos CIS-(D), ADC o CC2. Dentro del contexto de TD-DFT, es recomendable al utilizar XC-F variar la cantidad de intercambio Hartree-Fock no local, y poner especial atención en el análisis de cómo los resultados han cambiado. Si existen grandes cambios, entonces la atención no debe ser puesta únicamente en cálculos TD-DFT como método teórico a elección (Comba, 2011, pág. 45)

En general, un método para estados excitados no puede ser esperado que describa todos los estados excitados posibles igualmente bien, debido que es necesario aplicar aproximaciones para sistemas moleculares grandes, lo cual lleva a un desbalance de la descripción de los estados con estructuras electrónicas diferentes. Consecuentemente, es recomendado utilizar todos los métodos disponibles y aplicables, desde CIS, CIS (D), TD-DFT, ADC, CC2 y CASSCF, en el orden de obtener la mayor cantidad posible de información que permita extrapolar a la realidad del sistema químico (Comba, 2011, pág. 45).

## K. Estudios mecánico cuánticos

Los estados excitados de las moléculas representan un reto para los Métodos Cuánticos y ponen a prueba su aplicación en la descripción de las propiedades de los mismos. Los cálculos son obtenidos computacionalmente haciendo uso de la misma geometría molecular para el estado excitado y el estado fundamental, lo cual no aplica en todos los casos resultando en una precisión inadecuada para el tipo de cálculo, por lo cual es necesario aplicar tratamientos especiales para los estados excitados para mejorar la precisión del cálculo, verificando el desempeño del cálculo comparando contra las bandas de máxima absorción o emisión obtenidas experimentalmente (Grimme & Izgorodina, 2004).

La precisión y fiabilidad de los métodos cuánticos CIS-(D) y el denominado por sus siglas inglés – Spin Scaled Variant (SCS-CIS-(D)) fueron examinadas para el cálculo de energías de excitación de moléculas orgánicas. Las geometrías del estado fundamental y excitado con las correcciones del punto cero vibracional fueron tomadas de cálculos TD-DFT-B3LYP. En total 32 estados de valencia excitados de diferente carácter fueron estudiados: estados  $\pi - \pi^*$  de compuestos policíclicos aromáticos y polienos, estados n-  $\pi^*$  de compuestos carbonilo, tiocarbonil y compuestos azo-aromáticos. Este grupo fue incrementado por dos sistemas de particular interés indol y el dimetilaminbenzonitrilo (DMABN). Ambos métodos predicen energías de excitación las cuales están en promedio 0.2 eV por encima de los datos experimentales. Se encontró un error sistemático, con una desviación de cerca de 0.15 eV. Especialmente SCS-CIS-(D) proporciona un tratamiento más balanceado para estados  $\pi - \pi^*$  que para estados n-  $\pi^*$ . Para las pruebas realizadas de los estados, ambos métodos claramente superan el enfoque TD-DFT-B3LYP. Opuesto a conclusiones anteriores acerca del desempeño del método CIS- (D), este puede ser recomendable como una herramienta computacional fiable y precisa para el estudio de problemas de estados excitados de sistemas orgánicos muy variados. En el orden de obtener resultados conclusivos, las geometrías óptimas de estados excitados calculadas deben de ser comparadas con las energías de excitación experimentales (Grimme & Izgorodina, 2004).

Los recientes avances en química computacional han dado lugar a la aplicación eficiente de gradientes de energía para los estados excitados. En particular, cálculos TD-DFT se ha convertido en rutinarios y muy fiables para la optimización de geometría de estados excitados. Estudios recientes del método TD-DFT con moléculas orgánicas, han mostrado que en combinación de funcionales estándar B3LYP y base de orbitales atómicos adecuadas (TZV (d, p)) se obtienen geometrías de estados excitados muy precisas. Para moléculas orgánicas insaturadas largas TD-DFT parece proporcionar estructuras adecuadas, aunque las energías de excitación sean severamente subestimadas. Comparado con otros métodos empleados para esta tarea CIS, CIS (D), CASSCF, TD-DFT tiene la ventaja de ser robusto y computacionalmente muy eficiente. Entonces ahora es posible calcular directamente energías de transición tomando las geometrías TD-DFT y sus correspondientes frecuencias harmónicas vibracionales, pero las energías calculadas por otro enfoque químico cuántico, resultando en una mejora de la precisión (Grimme & Izgorodina, 2004).

#### **IV. Justificaciones.**

La investigación científica es un factor decisivo para el bienestar de la población guatemalteca, siendo un requisito para el desarrollo del país. Es importante adoptar nuevas tecnologías y metodologías para investigación científica. En la actualidad la computadora y los softwares de química computacional, se han convertido en un instrumento poderoso que permite resolver problemas reales de la investigación en química.

Sistemas heterocíclicos con una unión de anillo a través de un átomo de nitrógeno son de un gran interés debido a la amplia aplicación biológica y farmacéutica que exhiben muchos de sus derivados (Vaquero & Alvarez-Builla, 2011). De esta amplia familia de compuestos, los sistemas bicíclicos derivados de 4H-quinolizin-4-ona objeto de estudio de esta investigación, tienen potenciales propiedades electrónicas las cuales pueden ser utilizadas para el diseño de nuevos e interesantes diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) y otras aplicaciones electrónicas, de aquí la importancia del estudio. Las propiedades de estos compuestos se determinaron experimentalmente, las cuales se ven afectadas fuertemente por el tipo de sustituyente. Algunas de las moléculas presentan un desplazamiento de Stokes pronunciado (Rosas Sanchez, Toscano, Lopez Cortez, & Ortega Alfaro, 2014).

Los métodos computacionales mecánico cuánticos pueden dar información muy precisa acerca de los estados fundamentales y excitados de los electrones como la diferencia entre la curva de energía potencial del estado excitado y el estado fundamental. Estos cálculos computacionales permiten la elucidación rápida, precisa y de forma económica propiedades electrónicas de las moléculas y los átomos que las componen, lo cual proporciona fundamento para el diseño y desarrollo de múltiples aplicaciones. (Rosas Sanchez, Toscano, Lopez Cortez, & Ortega Alfaro, 2014, pág. 3).

Se ha reportado que los métodos mecánico cuánticos TD-DFT y CIS-D presentan diferencias de las transiciones electrónicas reportadas experimentalmente de 0.1- 0.5 eV y 0.2-0.3 eV respectivamente (Grimme & Izgorodina, 2004). Se planteo la comparación de datos teóricos calculados contra datos experimentales para poder determinar el desempeño de ambos métodos cuánticos, en sistemas orgánicos derivados de 4H-quinolizin-4-ona, con la finalidad de determinar el desempeño real de cada método para la reproducción de datos experimentales, lo cual permitirá conocer el alcance y las limitaciones de los métodos para su posterior utilización sistemática.

## V. Objetivos

### A. General:

Interpretar el comportamiento molecular de derivados de 4H-quinolizin-4-ona mediante métodos mecánico cuánticos CIS-D y TD-DFT de forma computacional utilizando los datos experimentales reportados para verificar los resultados.

### B. Específicos:

- Determinar el conjunto de base adecuado para describir los orbitales moleculares de las moléculas de estudio.
- Optimizar la geometría del estado fundamental de las moléculas de estudio mediante tratamientos MP2 y funcionales de intercambio Hartree-Fock.
- Calcular las energías de las transiciones electrónicas de las moléculas evaluadas mediante dos métodos mecánico cuánticos: CIS (D) y TD-DFT.
- Determinar posibles estados con transferencia de carga CT mediante la aplicación de funcionales con diferentes porcentajes de XC-F.
- Simular los Orbitales Moleculares y Orbitales Localizados de las moléculas evaluadas.
- Establecer la naturaleza de las transiciones electrónicas mediante la observación de gráficos de los Orbitales Moleculares.
- Interpretar desplazamiento de Stokes mediante la observación de gráficos de los Orbitales Localizados.

## **VI. Hipótesis descriptiva**

El método CIS (D) reproducirá las energías de las transiciones electrónicas de forma comparable al método TD-DFT proporcionando la aplicabilidad de ambos métodos por verificación con datos experimentales.

## VII. Materiales y métodos

### A. Universo

- Derivados de *4H-quinolizin-4-ona*.

### B. Población de muestra

- Estados fundamentales y excitados de las moléculas evaluadas.

### C. Materiales y Equipo

- Hardware dos computadoras con 8 procesadores AMD FX(TM)- 8350 *Eight-core*.
- Paquete de software Gaussian View 5.0.8®.
- Paquete de software Gaussian 9.0®.
- Paquete de software Avogadro.

### D. Métodos

#### D.1 Procedimiento

- Construcción de modelos computarizados de los derivados de *4H-quinolizin-4-ona* a ser evaluados mediante software Gaussian view 5.0.8 ®.
- Búsqueda y determinación de conjunto de bases que describan forma adecuada los orbitales moleculares de las moléculas evaluadas mediante software Gaussian 9.0®.
- Optimización de geometría del estado fundamental mediante tratamientos MP2 y funcionales de intercambio Hartree-Fock con las bases adecuadas previamente determinadas mediante software Gaussian 9.0 ®.
- Determinar los estados excitados utilizando tratamientos mecánico cuánticos CIS-(D) y TD-DFT mediante Software Gaussian 9.0 ®.
- Calculo de energética de las transiciones electrónicas como la diferencia entre la curva de energía potencial del estado excitado y el estado fundamental.
- Determinar moléculas con alto grado de transferencia de carga CT mediante la aplicación de bases híbridas con ascendente porcentaje de intercambio Hartree-Fock XC-F y evaluación de orbitales moleculares.
- Correlación de resultados de resultados obtenidos computacionalmente y los obtenidos experimentalmente.

- Simular los orbitales moleculares y orbitales localizados mediante software Gaussian 9.0. ®.
- Interpretación del comportamiento electrónico molecular durante los desplazamientos de Stokes a partir de la información proporcionada por la simulación de orbitales moleculares y orbitales localizados.

## D.2. Diseño de Investigación

Se trata de una investigación descriptiva con muestreo por conveniencia.

Se realizará la simulación computacional de las energías del estado fundamental mediante la utilización de tratamientos MP2 y Hartree-Fock y las energías del estado excitado mediante los métodos CIS-(D) y TD-DFT, obteniéndose la diferencia energética entre el estado fundamental y el excitado para cada molécula de estudio. Los datos energéticos serán validados en base a la coincidencia del gap electrónico contra datos obtenidos experimentalmente mediante espectrometría.

Se realizará la interpretación molecular de las transiciones electrónicas mediante la observación de los orbitales moleculares y el análisis de orbitales localizados con el objeto de asignar el tipo de transiciones electrónicas a determinados estados electrónicos -  $\pi$ - $\pi^*$ ,  $n - \pi^*$ ,  $n$ - $\sigma^*$ , ó estados excitados de transferencia de carga- e interpretar el comportamiento electrónico de la molécula durante el fenómeno de desplazamientos de Stokes observando el cambio en los orbitales durante la transición HOMO-LUMO. Se analizará posibles estados de transferencia de carga mediante la aplicación XC-F híbridos con diferentes cantidades de de intercambio Hartree-Fock, BLYP (0%), B3LYP (20%) y BHLYP (50%). Si las transiciones electrónicas se encuentran desplazadas hacia arriba en energía relativa con respecto a un método con mayor porcentaje de XC-F, entonces los estados desplazados probablemente corresponden a estados excitados con transferencia de carga. El análisis de la información obtenida proporcionará información cualitativa acerca de la aplicabilidad de los métodos mecánico cuánticos para describir los estados electrónicos de las moléculas de estudio.

### VIII. Cronograma

| Actividad   | Número de Semanas |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |
|---|-------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|
|   | 1                 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Construcción de modelos computarizados de los derivados de 4H-quinolizin-4-ona.                                   | X                 |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |
| Evaluación de bases a utilizar para representación de MOs.  |                   | X |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |
| Optimización de geometrías del estado fundamental por tratamientos MP2 y Funcionales de Intercambio Hartree-Fock. |                   |   | X | X | X |   |   |   |   |    |    |    |
| Simulación de estados excitados tratamientos CIS (D) y TD-DFT   |                   |   |   |   |   | X | X | X |   |    |    |    |
| Calculo de energía de transiciones electrónicas.  |                   |   |   |   |   |   |   |   | X |    |    |    |
| Simulación de orbitales moleculares y orbitales localizados.  |                   |   |   |   |   |   |   |   |   | X  | X  |    |
| Interpretación del comportamiento electrónico molecular durante los Corrimientos de Stokes.                       |                   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    | X  |

## **IX. Recursos Económicos e Instituciones**

### **A. Presupuesto**

| <b>Recursos</b>   | <b>Descripción</b>            | <b>Monto</b> |
|---|-------------------------------|--------------|
| Hardware 2 computadoras con 8 procesadores AMD FX(TM)- 8350 | Uso de equipo de computación. | Q. 14, 000.  |
| Software Gaussian view 5.0.8 ®                              | Uso de Paquete                | Q. 10, 000   |
| Software Gaussian view 9.0 ®                                | Uso de Paquete                | Q. 10,000    |
| Software Avogadro   | Libre                         | Q. 0         |
|   | <b>Total</b>                  | Q. 34, 000   |

### **B. Fuentes de Financiamiento**

El hardware, software y espacio físico necesario para la investigación será proporcionado por la Unidad de Química Teórica y Computacional - Escuela de Química - Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia- Universidad de San Carlos de Guatemala.

### **C. Recursos Institucionales**

La investigación se realizará en la Unidad de Química Teórica y Computacional, en el Edificio T-10 3er. Nivel.

### **D. Recursos Humanos**

1. Tesista:

Br. Jonatán José Racancoj López

2. Asesor de Tesis:

Lic. Omar Velásquez.

3. Revisores de Tesis:


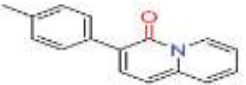
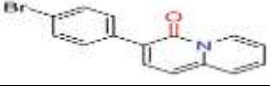
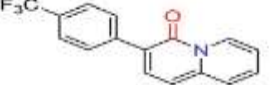
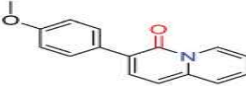
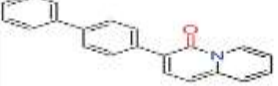
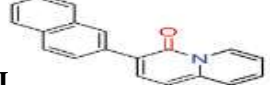
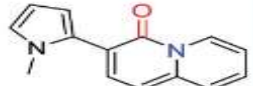
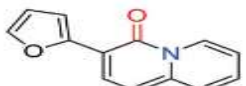
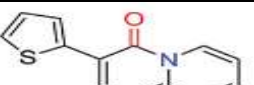
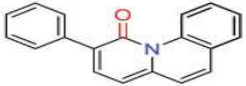
Dr. Cesar Estrada y M.Sc. Byron Lopez.

4. Directora de Escuela de Química:

M.A Irma Nohemí Orozco Godínez.

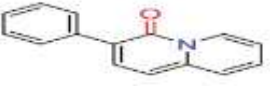
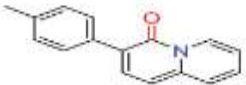
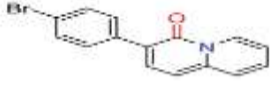
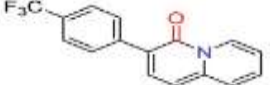
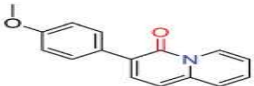
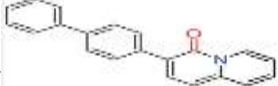
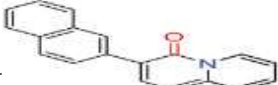
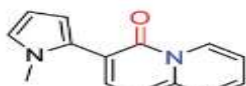
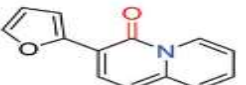
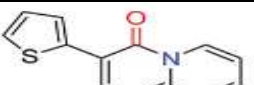
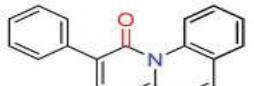
## X. Resultados.

**Tabla 1.** Energías de transiciones electrónicas. \*

| Molécula  | TD BLYP<br>(XC-F 0%) | TD B3LYP<br>(XC-F 20%) | TD BHLYP<br>(XC-F 50%) | CIS-D             | EXP <sup>a</sup> |
|---|----------------------|------------------------|------------------------|-------------------|------------------|
|    | 2.6109               | 3.0754                 | 3.2929                 | 3.8968            | 3.0562           |
|    | 2.6109               | 3.048                  | 3.4935                 | 3.8854            | 3.0486           |
|    | NC <sup>b</sup>      | 3.0579                 | NC <sup>b</sup>        | NC <sup>b</sup>   | 3.0337           |
|    | 2.6444               | NC <sup>b</sup>        | 3.4537                 | 3.8968            | 3.0263           |
|    | 2.4937               | 2.993                  | 3.4806                 | 3.8771            | 3.0263           |
|    | 2.5506               | 2.9827                 | 3.4314                 | 3.8422            | 3.0412           |
|  | 2.5349               | 2.9773                 | 3.3621                 | 3.7409            | 3.0116           |
|  | 2.3481               | 2.8536                 | 3.3687                 | 3.7721            | 3.0116           |
|  | 2.4914               | 2.9303                 | 3.3483                 | 3.715             | 2.9684           |
|  | 2.5003               | 2.8973                 | 3.2929                 | 3.669             | 2.899            |
|  | 2.5798               | 2.9669                 | 3.281                  | 3.6241            | 2.9684           |
| <b>Rango de diferencia absoluta<br/>(Experimental – Teórico)</b>                    | 0.3819 -<br>0.6635   | 0.0006 - 0.158         | 0.2367 -<br>0.4543     | 0.6557-<br>0.8705 |                  |

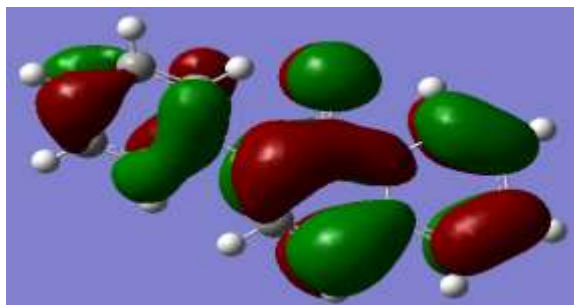
\* Nota: todos los datos de energía están calculados al nivel de teoría cc-pVDZ /CHCl<sub>3</sub> en electrón voltios (eV). **a** EXP Dato experimental reportado de energía de transición electrónica en electrón voltios (eV) (Rosas Sanchez, Toscano, Lopez Cortez, & Ortega Alfaro, 2014). **b** NC No calculado por déficit de memoria RAM necesaria para el cálculo.

**Tabla 2.** Longitud de absorción máxima ( $\lambda_{\text{max.}}$ ). \*

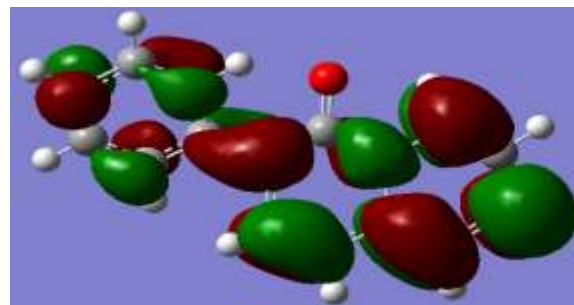
| Molécula  | TD B3LYP (XC-F 20%) | EXP <sup>a</sup> | Diferencia absoluta |
|---|---------------------|------------------|---------------------|
| <b>I</b>       | 403.15              | 406              | 2.85                |
| <b>II</b>      | 406.77              | 407              | 0.23                |
| <b>III</b>     | 405.46              | 409              | 3.54                |
| <b>IV</b>      | NC <sup>b</sup>     | 410              | -----               |
| <b>V</b>       | 414.25              | 408              | 6.25                |
| <b>VI</b>     | 415.67              | 412              | 3.67                |
| <b>VII</b>   | 416.43              | 412              | 4.43                |
| <b>VIII</b>  | 434.49              | 418              | 16.49               |
| <b>IX</b>    | 423.11              | NR <sup>c</sup>  | -----               |
| <b>X</b>     | 427.93              | 428              | 0.07                |
| <b>XI</b>    | 417.89              | 418              | 0.11                |
| <b>Rango de diferencia absoluta (Experimental – Teórico)</b>                                    |                     |                  | 0.07 – 16.49        |

\* Nota: todos los datos de absorción máxima están calculados al nivel de teoría cc-pVDZ / CHCl<sub>3</sub> en nanómetros (nm). (Ver Espectros de absorción Anexo 1). **a** EXP Dato experimental reportado de energía absorción máxima en nanómetros (nm) (Rosas Sanchez, Toscano, Lopez Cortez, & Ortega Alfaro, 2014). **b** NC No calculado por déficit de memoria RAM necesaria para el cálculo. **c** No reportado.

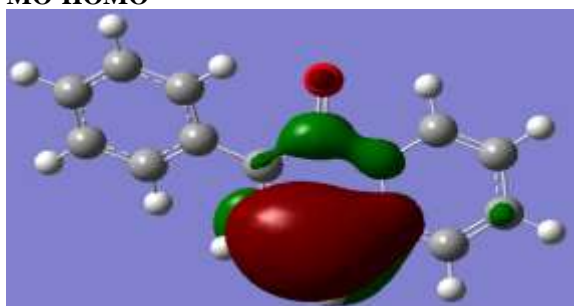
**Imagen 1.** Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO).\*



**MO-HOMO**



**MO-LUMO**



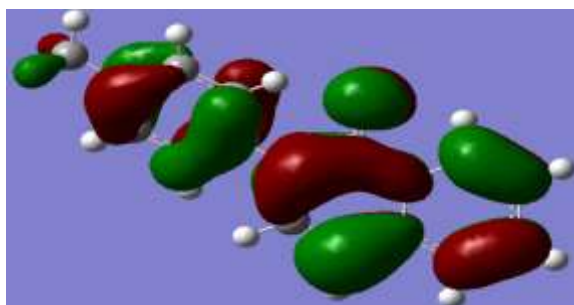
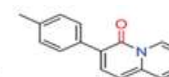
**LO-HOMO**



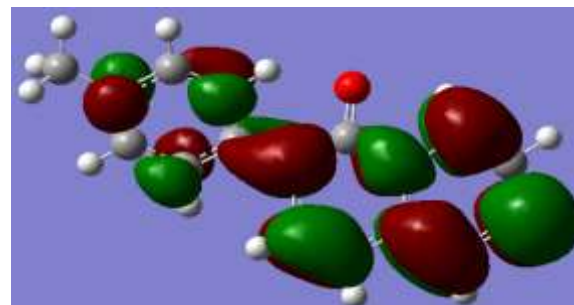
**LO-LUMO**

\*Nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub>. Contribución verde positiva y roja negativa.

**Imagen 2.** Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO).\*



**MO-HOMO**



**MO-LUMO**



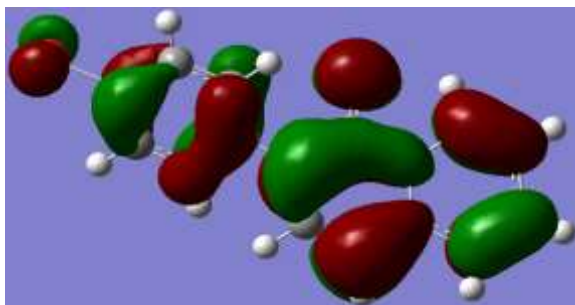
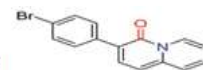
**LO-HOMO**



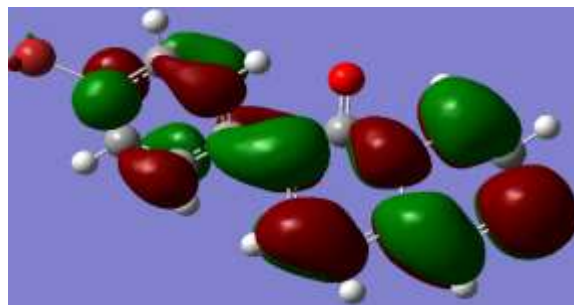
**LO-LUMO**

\*Nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub>. Contribución verde positiva y roja negativa.

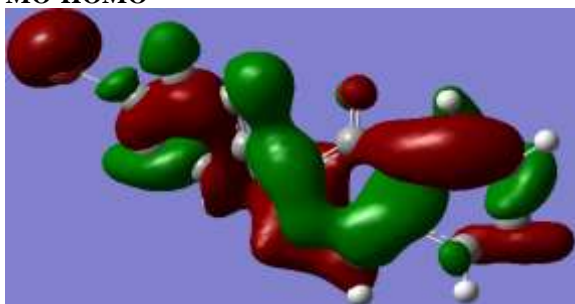
**Imagen 3.** Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO).\* III



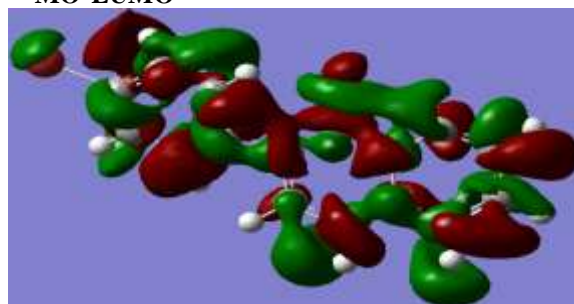
**MO-HOMO**



**MO-LUMO**



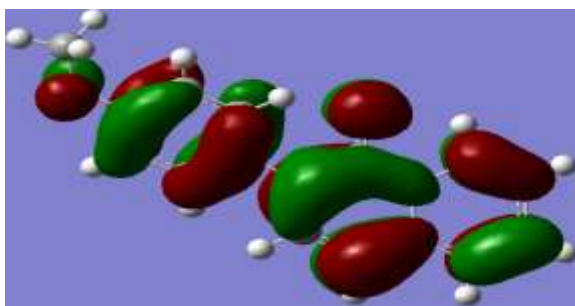
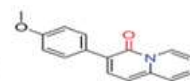
**LO-HOMO**



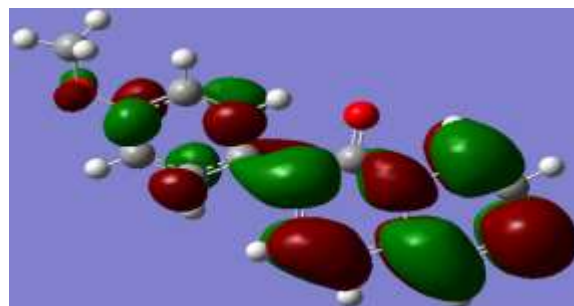
**LO-LUMO**

\*Nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub>. Contribución verde positiva y roja negativa.

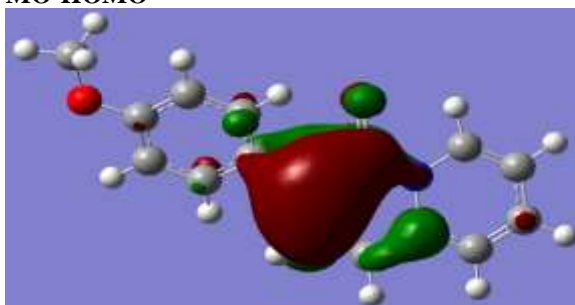
**Imagen 4.** Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO).\* V



**MO-HOMO**



**MO-LUMO**



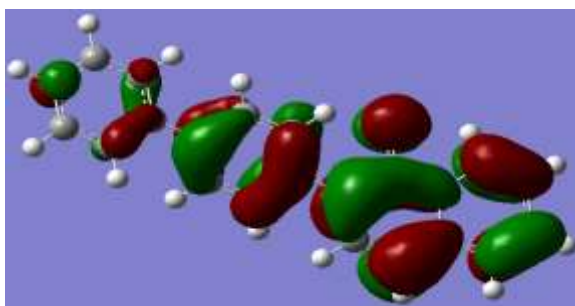
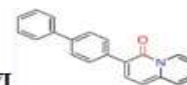
**LO-HOMO**



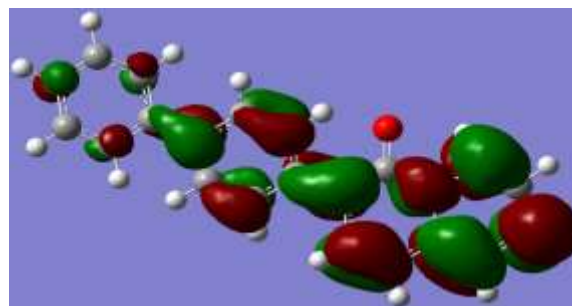
**LO-LUMO**

\*Nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub>. Contribución verde positiva y roja negativa.

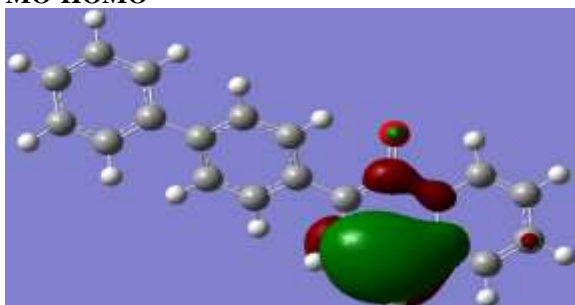
**Imagen 5.** Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO).\* VI



**MO-HOMO**



**MO-LUMO**



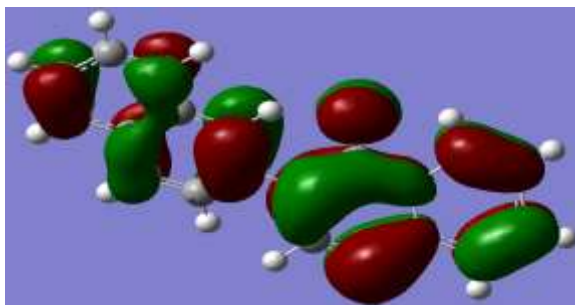
**LO-HOMO**



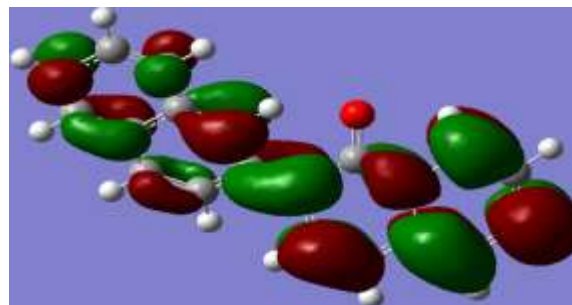
**LO-LUMO**

\*Nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub>. Contribución verde positiva y roja negativa.

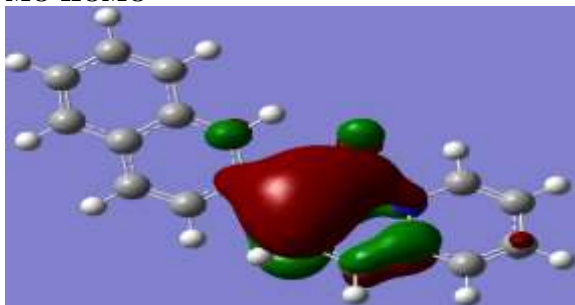
**Imagen 6.** Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO).\* VII



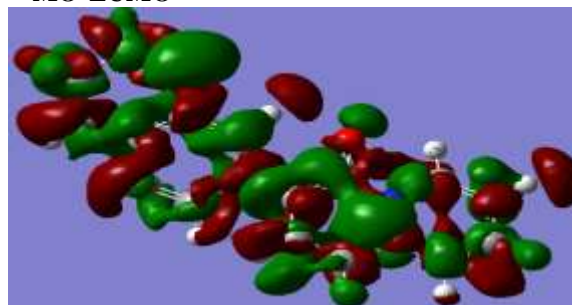
**MO-HOMO**



**MO-LUMO**



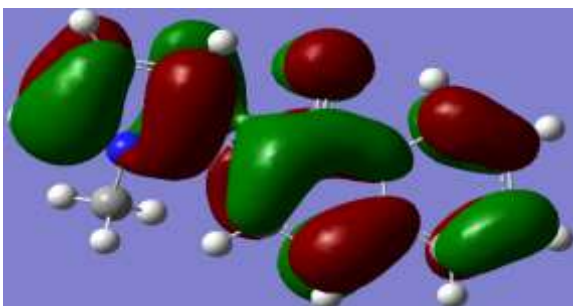
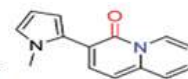
**LO-HOMO**



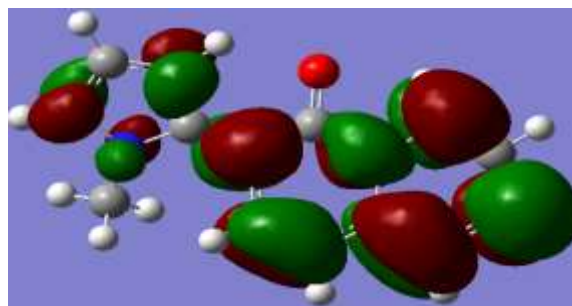
**LO-LUMO**

\*Nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub>. Contribución verde positiva y roja negativa.

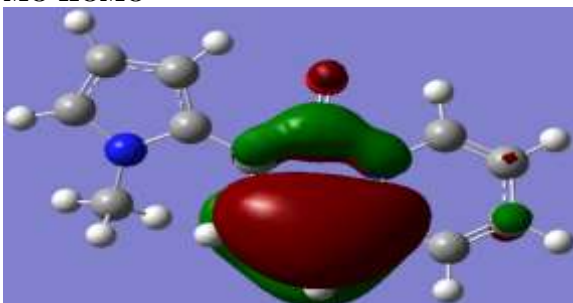
**Imagen 7.** Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO).\* VIII



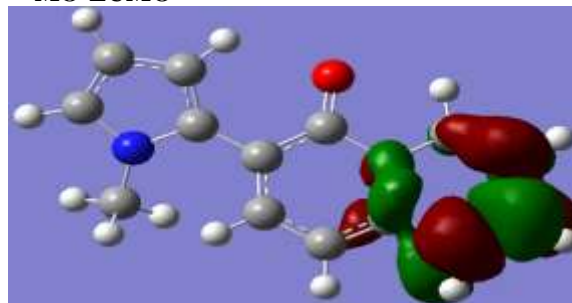
**MO-HOMO**



**MO-LUMO**



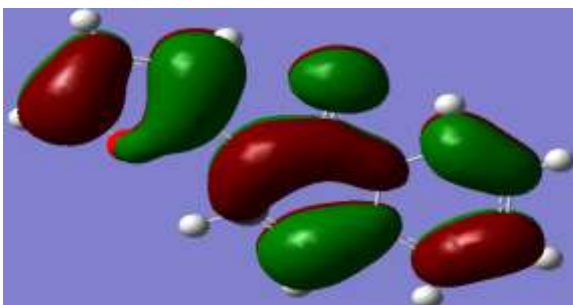
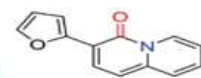
**LO-HOMO**



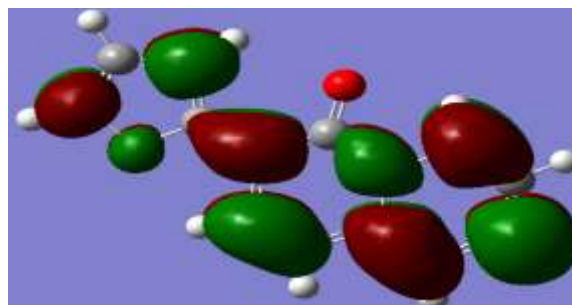
**LO-LUMO**

\*Nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub>. Contribución verde positiva y roja negativa.

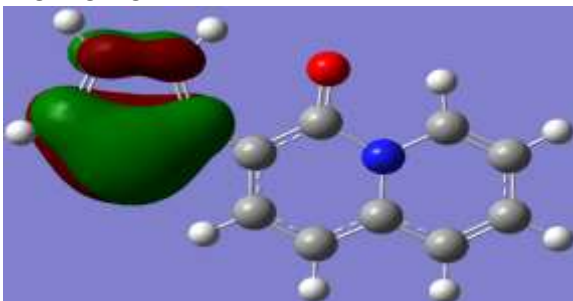
**Imagen 8.** Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO).\* IX



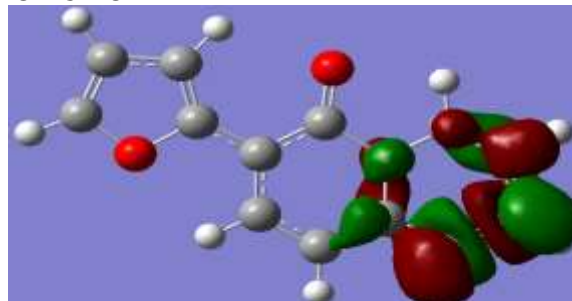
**MO-HOMO**



**MO-LUMO**



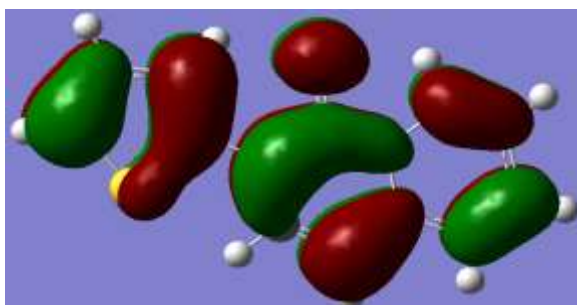
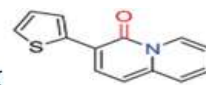
**LO-HOMO**



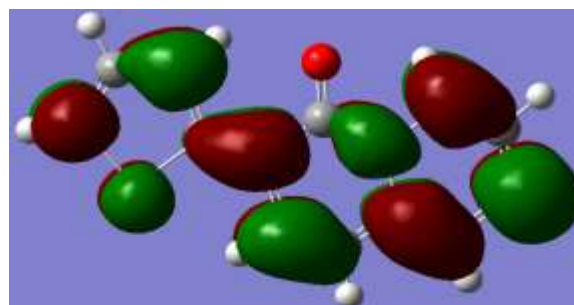
**LO-LUMO**

\*Nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub>. Contribución verde positiva y roja negativa.

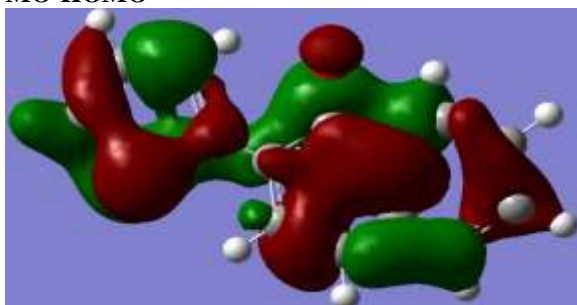
**Imagen 9.** Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO).\*



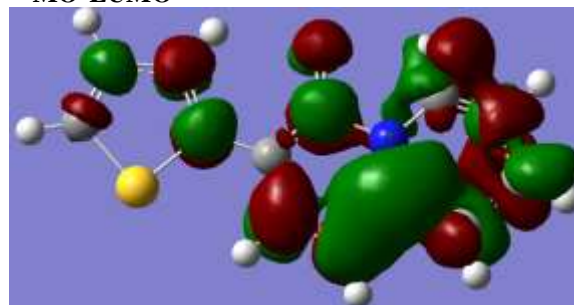
**MO-HOMO**



**MO-LUMO**



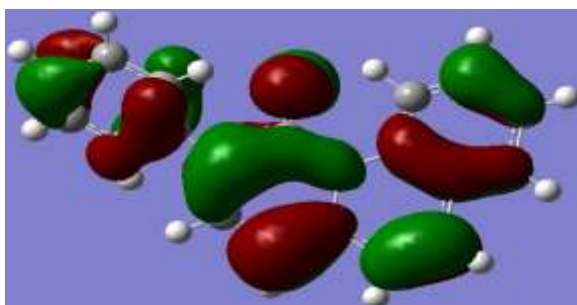
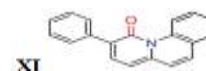
**LO-HOMO**



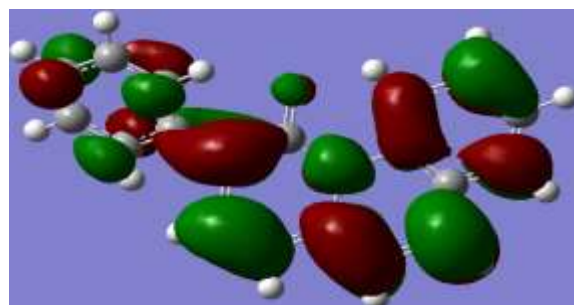
**LO-LUMO**

\*Nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub>. Contribución verde positiva y roja negativa.

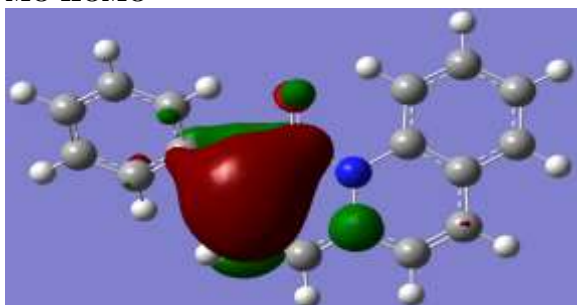
**Imagen 10.** Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO).\*



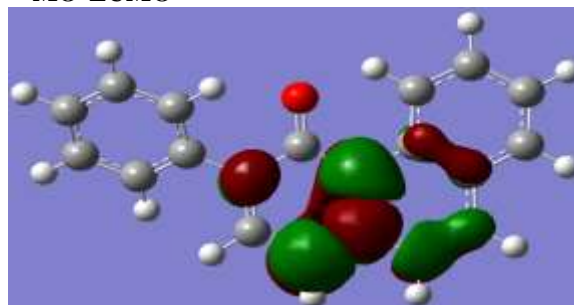
**MO-HOMO**



**MO-LUMO**



**LO-HOMO**



**LO-LUMO**

\*Nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub>. Contribución verde positiva y roja negativa.

## XI. Discusión de resultados.

La primera parte de esta investigación consistió en la modelación computacional de las moléculas de estudio con el software Avogadro y optimización adecuada de las moléculas al nivel de teoría y con las bases computacionales que según la revisión bibliográfica funcionan de mejor forma para las moléculas de estudio. Se estableció que para la optimización geométrica del estado fundamental la base computacional que presenta los mejores resultados, es la base 6-31+G, al nivel de teoría Hartree-Fock ó MP2 según sea el caso. Por otro lado, como se estipuló en los antecedentes los estados excitados deben describirse con un enfoque más adecuado a su naturaleza, por lo que se estableció ensayar el desempeño de dos métodos cuánticos - CIS-D y TD-DFT - para la descripción de estados excitados, los cuales han reportado los mejores resultados reproduciendo datos obtenidos experimentalmente para moléculas orgánicas con grupos funcionales similares a las que se estudiaron en este trabajo (Grimme & Izgorodina, 2004). La modelación se realizó optimizando la geometría, ésta se efectúa mediante la optimización de la energía hasta llevar la molécula a un mínimo de energía potencial. Esta función es expresada como una combinación lineal de orbitales atómicos obtenido con el programa de cálculo computacional Gaussian 9.0 ®. El efecto que tiene esta actividad en la molécula consiste en una posterior localización de los núcleos atómicos. La optimización geométrica debe entonces generar una molécula que se parezca lo más posible a lo que se predice según la teoría química. En el caso de la presente investigación todas las moléculas respondieron así, formando una molécula totalmente plana tanto en el anillo 4H-quinolizina-4-ona como en el sustituyente bencénico en la posición 3 de 4H-quinolizina-4-ona lo cual responde al estudio empírico de su naturaleza aromática (Wade, 2009). Dado que la ejecución de Gaussian 9.0 ® finalizó correctamente también permite establecer que las instrucciones utilizadas fueron llevadas a cabo, por lo que se generó el archivo de salida y la función de onda.

En la tabla 1 se presentan los resultados del cálculo de energías de las transiciones electrónicas de las moléculas de estudio. El análisis de las mismas muestra que el método que reproduce de manera adecuada los resultados experimentales reportados por Sánchez, et.al, es el método TD-DFT al nivel de teoría B3LYP XC-F 20% ya que reproduce las energías de las transiciones electrónicas con un rango de error de 0.0006 - 0.0585 eV en todos los casos evaluados, excepto para la molécula, VIII. 3-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-4H-quinolizina-4-ona, en la cual la diferencia entre el valor obtenido de forma simulada 2.8536 eV y el resultado experimental reportado 3.0116 eV es de 0.158 eV, lo cual es un dato aceptable para este tipo de cálculo y la finalidad del estudio. En cuanto al método CIS-D se puede observar que subestima en todos los casos el resultado experimental reportados con un rango de error de 0.6557 - 0.8705 eV, claramente un dato no adecuado para finalidad del estudio ya supera las diferencias energéticas existentes entre las transiciones electrónicas de las moléculas de estudio. Ahora continuando con el método TD, solo que en esta ocasión con el funcional BLYP XC-F 0% se observa que el método subestima en todos los casos el resultado experimental reportado con un rango error de 0.3819 - 0.6635 eV. Ahora con respecto al funcional B3LYP XC-F 50% se puede observar que sobrestima los resultados experimentales reportados con un rango de error de 0.2367 - 0.4543 eV. En ambos casos, los funcionales de densidad BLYP XC-F 0% y B3LYP XC-F 50% presentan resultados acorde a lo esperado según experiencias empíricas del uso de estos funcionales las cuales están dentro del rango de error reportado de 0.1-0.5 eV (Grimme & Izgorodina, 2004).

El rango de energía de las transiciones electrónicas de las moléculas estudiadas calculado utilizando el método para estados excitados TD-DFT al nivel de teoría B3LYP/cc-pVDZ fue de 2.8536 – 3.0754 eV y el experimental reportado es de 2.899 - 3.0562 eV lo cual muestra el gran desempeño del método TD-DFT para la reproducción de datos experimentales. Este rango es muy importante ya que permite conocer la aplicabilidad de las moléculas como diodos emisores de luz orgánicos ya que en los mismos se desea un tiempo de encendido largo, lo cual corresponde a un desplazamiento de Stokes grande, utilizando la menor cantidad de energía para estimular su transición electrónica (Geffroy, le Roy, & Prat, 2006).

Se analizaron posibles estados de transferencia de carga mediante la aplicación funcionales XC-F con diferentes cantidades de de intercambio Hartree-Fock XC-F, BLYP (XC-F 0%), B3LYP (XC-F 20%) y BHLYP (XC-F 50%). Si las transiciones electrónicas se encuentran desplazadas hacia arriba en energía relativa con respecto a un método con mayor porcentaje de XC-F, entonces los estados desplazados probablemente corresponden a estados excitados con transferencia de carga. Del análisis de la tabla 1 de resultados se observó que no existe ningún posible caso de estado excitado con transferencia de carga ya que de la aplicación de funcionales híbridos con diferente porcentaje XC-F, no se evidencia ninguna molécula con mayor energía con respecto al método utilizado (Comba, 2011).

Debido a que el método TD-DFT utilizando el funcional B3LYP XC-F 20% presentó los mejores resultados para el cálculo de las transiciones electrónicas este método fue seleccionado para realizar el cálculo de longitudes de máxima absorción ( $\lambda_{\max}$ ), ver Tabla 2, Orbitales Moleculares (MO) y Orbitales Localizados (LO), imágenes 1-10.

En la tabla 2 se puede observar que el método TD-DFT utilizando el funcional B3LYP XC-F 20% reproduce las longitudes de absorción máxima de la moléculas evaluadas con un rango de diferencia, entre el valor reportado experimentalmente y el resultado teórico calculado de 0.07 – 16.49 nm, en la mayoría de ocasiones con un diferencia menor a 5 nm, lo cual es lo suficientemente preciso para el objeto de este estudio y aporta información concluyente acerca del buen desempeño del método TD-DFT utilizando el funcional B3LYP XC-F 20% para reproducir resultados experimentales y por lo cual puede utilizarse como una herramienta para predecir transiciones de energía y longitudes de absorción máxima con gran precisión para moléculas orgánicas derivadas de 4H-quinolizina-4-ona.

Del análisis de las imágenes de los orbitales moleculares deslocalizados (ver imágenes I-XI, parte superior) se puede afirmar que, en todas las moléculas evaluadas, las transiciones electrónicas corresponden a transiciones  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$ , esta última específicamente en grupo funcional carbonilo presente en el anillo 4H-quinolizina-4-ona cuando existe un grupo electrón dador en la posición en la posición *para* del anillo bencénico sustituyente en la posición 3 de la 4H-quinolizina-4-ona, estado HOMO, deslocalizándose los orbitales a través de toda la molécula, estado LUMO, lo cual es evidente al observar las imágenes de los MO, y se puede confirmar con la aparición de un valle a 300 nm al observar los espectros UV-VIS, en la región del UV cercano comprendida 200-400 nm, característica de transiciones  $n - \pi^*$ , y posiblemente característica del grupo carbonilo presente en 4H-quinolizina-4-ona, Ver Imágenes I-XI, espectros UV-VIS. El valle se presenta con mayor

intensidad en las moléculas con sustituyentes electrón dadores en la posición – *para* – del anillo bencénico sustituyente en la posición 3 de la 4H-quinolizin-4-ona (Fernandez, 2014).

En el caso de las imágenes de los orbitales localizados (ver imágenes I-XI, parte inferior) se pudo observar que las moléculas con sustituyentes electrón dadores en la posición – *para* – del anillo bencénico sustituyente en la posición 3 de la 4H-quinolizin-4-ona muestran en la transición electrónica HOMO-LUMO una tendencia a deslocalizar los orbitales dentro anillo 4H-quinolizin-4-ona desde el anillo, donde se encuentra en grupo carbonilo, hacia el segundo anillo presente en 4H-quinolizin-4-ona, las moléculas que se comportaron de esta manera fueron II. 3-(4-metilfenil)-4H-quinolizin-4-ona, V. 3-(4-metoxifenil)-4H-quinolizin-4-ona, VIII. 3-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, IX 3-(tiofen-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, X. 3-(furan-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, XI. 2-fenil-1H-pirido[1,2-a]quinolin-1-ona. La única molécula que se logro evaluar con propiedades electrón atractoras en la posición – *para* - de anillo bencénico sustituyente en la posición 3 de 4H-quinolizin-4-ona fue III. 3-(4-bromofenil)-4H-quinolizin-4-ona, con desplazamiento de Stokes experimental reportado de  $3831\text{ cm}^{-1}$ , en la cual se evidencio la tendencia de los orbitales LO a desplazarse fuera del anillo 4H-quinolizin-4-ona, a lo cual se le atribuye la disminución en el desplazamiento de stokes, lo cual se evidencia en los espectros de absorcion UV-VIS con la disminucion de la intensidad del valle a 300 nm, al igual que sucedió en la molecula VI. 3-([1,1'-bifenil]-4-il)-4H-quinolizin-4-ona, con débil capacidad dadora electrónica, y que presenta desplazamiento de Stokes experimental reportado de  $3905\text{ cm}^{-1}$ , apoyando la teoría que al observar que los orbitales LO de estas moléculas tienden a deslocalizarse los orbitales hacia fuera del anillo 4H-quinolizin-4-ona muestran desplazamientos de Stokes menos pronunciados que las moléculas que desplazan los orbitales LO dentro del anillo 4H-quinolizin-4-ona. Aunque no existe suficiente evidencia para realizar conclusiones al respecto, se podrían ensayar moléculas con propiedades electrón atractoras fuertes en el sustituyentes en la posición – *para* - de anillo bencénico sustituyente en la posición 3 de 4H-quinolizin-4-ona para recopilar mayor información y poder evidenciar de forma mas clara la disminución del desplazamiento de Stokes debida al desplazamiento de los orbitales fuera del anillo 4H-quinolizin-4-ona. (Comba, 2011).

Las moléculas 2-fenil-1H-pirido[1,2-a]quinolin-1-ona, 3-(4-metoxifenil)-4H-quinolizin-4-ona, 3-(4-naftilen-2-il)-4H-quinolizin-4-ona y 3-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-4H-quinolizin-4-ona, poseen desplazamientos de Stokes pronunciados de  $4876\text{ cm}^{-1}$ ,  $4143\text{ cm}^{-1}$ , y  $4029\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, según datos experimentales reportados. El análisis de orbitales localizados de estas moléculas muestra que en todos los casos en la transición electrónica HOMO-LUMO se observa un marcado desplazamiento de los orbitales LO hacia el anillo 4H-quinolizin-4-ona. Por otro lado, el sustituyente en la posición – *para* - del sustituyente bencénico en la posición 3 de 4H-quinolizin-4-ona, aporta mas informacion, ya que al aumentar la fuerza dadora electronica del sustituyente, se puede observar que la transicion electrónica se lleva a cabo dentro del anillo 4H-quinolizin-4-ona. En el caso de la molecula que presento el mayor desplazamiento de Stokes experimental reportado, 2-fenil-1H-pirido[1,2-a]quinolin-1-ona, se observa que los orbitales localizados se concentran en todo el anillo 4H-quinolizin-4-ona debido al anillo extra fusionado, a lo cual se atribuye, el mayor desplazamiento de Stokes observado (Comba, 2011).

Del análisis anterior de las energías de las transiciones electrónicas y de los desplazamientos de Stokes experimentales reportados se logró determinar que las moléculas que presentan potencial como diodos emisores de luz orgánicos son 2-fenil-1H-pirido[1,2-a]quinolin-1-ona, 3-(4-metoxifenil)-4H-quinolizin-4-ona, y 3-(4-metilfenil)-4H-quinolizin-4-ona ya que poseen los desplazamientos de Stokes más pronunciados 4876  $\text{cm}^{-1}$ , 4143  $\text{cm}^{-1}$  y 3927  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, pero con la menor energía necesaria para estimular su transición electrónica 2.967 eV, 2.993 eV y 3.048 eV respectivamente (Geffroy, le Roy, & Prat, 2006).

## **XII. Conclusiones.**

El método TD-DFT al nivel de teoría B3LYP XC-F 20% reproduce los resultados experimentales de las transiciones electrónicas con un rango de diferencia absoluta de 0.0006 a 0.0585 eV.

El método CIS-D reproduce los resultados experimentales de las transiciones electrónicas con un rango de diferencia absoluta de 0.6557 a 0.8705 eV.

El método TD-DFT al nivel de teoría BLYP XC-F 0% subestima las transiciones electrónicas en con un error rango 0.3819 - 0.6635 eV y B3LYP XC-F 50% sobrestima en un rango de 0.2367 - 0.4543 eV por lo cual se puede decir que reproducen mejor los resultados experimentales que el método CIS-D.

En general el método TD-DFT muestra mejor desempeño en la reproducción de resultados que el método CIS-D con respecto a los datos experimentales reportados.

Se estableció mediante la aplicación de funcionales híbridos con diferentes porcentajes de XC-F que no existen estados excitados con transferencia de carga CT en ninguna de las moléculas estudiadas.

Del análisis de orbitales moleculares deslocalizados se concluyó que en todas las moléculas estudiadas, las transiciones HOMO-LUMO corresponden a transiciones  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$ , esta última, específicamente en el grupo funcional carbonilo de la 4H-quinolizin-4-ona deslocalizando los orbitales a través de toda la molécula.

Del análisis de orbitales localizados se concluyó que el anillo 4H-quinolizin-4-ona es de suma importancia para el desplazamiento de Stokes ya que es donde ocurre la transición HOMO-LUMO en las moléculas que tienen un pronunciado desplazamiento de Stokes.

Se proponen las moléculas 2-fenil-1H-pirido[1,2-a]quinolin-1-ona, 3-(4-metoxifenil)-4H-quinolizin-4-ona, y 3-(4-metilfenil)-4H-quinolizin-4-ona para su utilización como diodos emisores de luz orgánicos debido a que poseen los desplazamientos de Stokes más pronunciados pero con la menor energía necesaria para estimular su transición electrónica según el análisis de resultados teóricos y experimentales.

### **Recomendación**

Evaluar moléculas con sustituyentes electrón atractores como grupos -ciano, -carbonilo, -nitro y electron dadores mas fuertes como grupos amino en la posición *para* del anillo bencénico sustituyente en la posición 3 de 4H-quinolizin-4-ona para poder modular el desplazamiento de Stokes y así tener la capacidad de diseñar moléculas con determinados desplazamientos de Stokes.

### XIII. Referencias Bibliográficas.

- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local densityfunctional theories. *J. Chem. Phys.* , 98 (2), 1172-1177.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chern. Phys.* , 98 (7), 5648-5652.
- Bernard, V., & Berberan, M. (2012). *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH.
- Carrascoza, F. (2010). *Elucidación del sitio de reacción de calyxaminas a y b en la acetilcolinesterasa y diseño de un fármaco derivado de calyxaminas a y b potencialmente activo contra el Alzheimer*. Guatemala: Direccion General de Investigacion Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Cobar, O. (2008). *Sintesis de analogos de anti-Alzheimer ampakina cx 516 a partir de productos naturales safrol y piperonal*. Guatemala: Direccion General de Investigacion Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Comba, P. (2011). *Modeling of Molecular Properties*. Weinheim: Boschstr.
- Cuevas, G., & Cortes, F. (2003). *Introduccion a la Quimica Computacional*. Mexico: Redes Latinoamericanas de Ciencias.
- Fernandez, G. (2014). *Determinacion Estructural de Compuestos Organicos: UV-VIS, IR, MNR, MASAS*. Oviedo: Academia Minas.
- Frank, J. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*. Odense: Willey.
- Froese Fischer, C. (1987). "General Hartree-Fock program". Computer Physics Communication.
- Geffroy, B., le Roy, P., & Prat, C. (2006). Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polym Int* (5), 572–582.
- Gregory, S., Leininger, M., Allen, W., Schaefer, H., & Sherrill, C. (2000). *Møller-Plesset perturbation theory ab initio method* (Vol. 119). *J. Chem. Phys.*
- Grimme, S., & Izgorodina, E. I. (2004). Calculation of 0–0 excitation energies of organic molecules by CIS(D) quantum chemical methods. *Elsevier* , 223-230.
- Hiroshi, S. (1967). *Electronic Absortion Spectra and Geometry of Organic Molecules*. Tokio: Academeic Press New York.
- IUPAC. (1997). *Compendium of Chemical Terminology*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.

Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *J. Am. Chem. Soc.* , 140 (40A), 1133-1138.

Kümmel, H. G. (2002). *A biography of the coupled cluster method*. Bochum: Instituto de Fisica Teorica Universidad Bochum.

Lakowicz, J. (1999). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic.

Lodwin, O. P. (1955). Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme. *PHYSICAL REVIEW* , 97 (6), 1509-1520.

Morales, S. (2014). *Evaluación para la separación enantiomérica del acetato de 5-fenil-3-metilpentilo, un fármaco prototipo para el tratamiento del Alzheimer*. Guatemala: Universidad de San Carlos de Guatemala.

Orchin, M., Macomber, R. S., Pinhas, A., & Wilson, R. M. (2005). *Atomic Orbital Theory. The Vocabulary and Concepts of Organic Chemistry*. Wiley: John & Sons, Inc.

Petersilka, M., Gossmann, U. J., & Gross, E. K. (1995). Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory. *Physical Review Letter* .

Sanchez, A., Toscano, R., Cortez, R., & Carmen, A. (2014). An expedient approach to synthesize fluorescent 3-substituted 4H-quinolizin-4-ona via (n-4 vinylketene)-Fe(CO)<sub>3</sub> complex. *Royal Society of Chemistry* , 578-590.

Sherrill, C. D., Schaefer, I., & Henry, F. (1999). *The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches. Advances in Quantum Chemistry*. Geogia: Center for Computational Quantum Chemistry.

Sutton, C., Sears, J. S., Coropceanu, V., & Bredas, J.-L. (2013). Understanding the Density Functional Dependence of DFT Calculated Electronic Couplings in Organic Semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry Letters* , 4, 919-924.

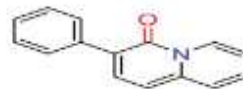
Wade, L.G. (2009). *“Organic Chemistry”, 7ª Edición, Editorial: Prentice Hall, 2009*. Madrid: Prentice Hall.

Vaquero, J. J., & Alvarez-Builla, J. (2011). Heterocycles Containing a Ring-Junction Nitrogen, in Modern Heterocyclic Chemistry. En J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero, & J. Barluenga (Edits.). Weinheim Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Velasquez, O. (2008). *“Correlacion de constantes de acidez de acidos benzoicos Para y Meta sustituidos a travez de calculos teoricos ab initio* . Guatemala: Universidad de San Carlos de Guatemala.

## XIV. Anexos.

**Anexo 1.** Archivos de salida calculo de transiciones electrónicas al nivel de teoría TD B3LYP / cc-pVDZ / (XC-F 20%) / CHCl<sub>3</sub> y espectros de absorción UV-VIS teóricos.

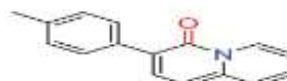
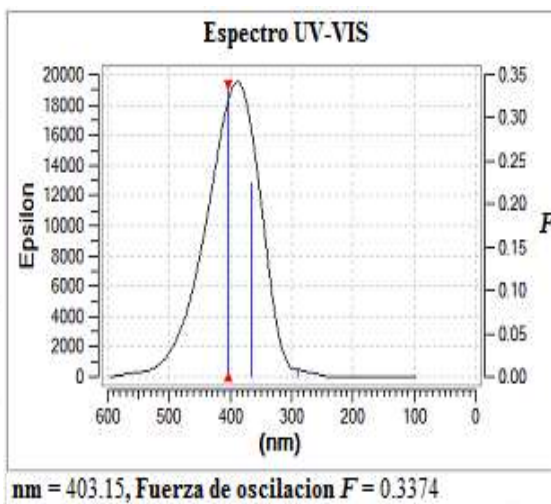


### I. 3-fenil-4H-quinolizin-4-ona

Excitation energies and oscillator strengths:

| Excited State | Configuration | Energy (eV) | Wavelength (nm) | Oscillator Strength (f) |
|---------------|---------------|-------------|-----------------|-------------------------|
| 1             | Singlet-A     | 3.0754      | 403.15          | 0.3374                  |
|               | 58 -> 59      |             |                 | 0.69274                 |
|               | 58 -> 60      |             |                 | 0.11138                 |
| 2             | Singlet-A     | 3.3984      | 364.03          | 0.2245                  |
|               | 58 -> 59      |             |                 | -0.11220                |
|               | 58 -> 60      |             |                 | 0.68145                 |
| 3             | Singlet-A     | 4.2705      | 290.33          | 0.0063                  |
|               | 55 -> 59      |             |                 | 0.36148                 |
|               | 56 -> 59      |             |                 | 0.40493                 |
|               | 57 -> 59      |             |                 | 0.41334                 |
|               | 58 -> 62      |             |                 | 0.13496                 |

Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -708.14113042  
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

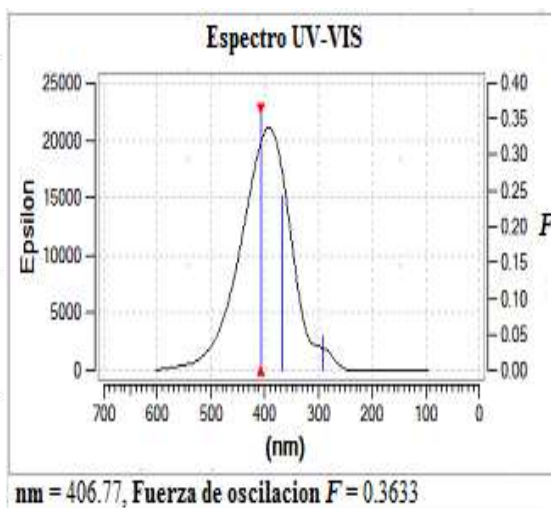


### II. 3-(4-metilfenil)-4H-quinolizin-4-ona

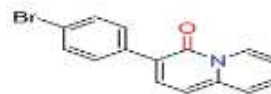
Excitation energies and oscillator strengths:

| Excited State | Configuration | Energy (eV) | Wavelength (nm) | Oscillator Strength (f) |
|---------------|---------------|-------------|-----------------|-------------------------|
| 1             | Singlet-A     | 3.0480      | 406.77          | 0.3633                  |
|               | 62 -> 63      |             |                 | 0.69149                 |
|               | 62 -> 64      |             |                 | 0.11848                 |
| 2             | Singlet-A     | 3.3651      | 368.44          | 0.2433                  |
|               | 62 -> 63      |             |                 | -0.11967                |
|               | 62 -> 64      |             |                 | 0.68080                 |
| 3             | Singlet-A     | 4.2475      | 291.90          | 0.0480                  |
|               | 59 -> 63      |             |                 | 0.25746                 |
|               | 60 -> 63      |             |                 | 0.39972                 |
|               | 61 -> 63      |             |                 | 0.47301                 |
|               | 62 -> 65      |             |                 | -0.16598                |

Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -747.459790294  
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.



### III. 3-(4-bromofenil)-4H-quinolizin-4-ona

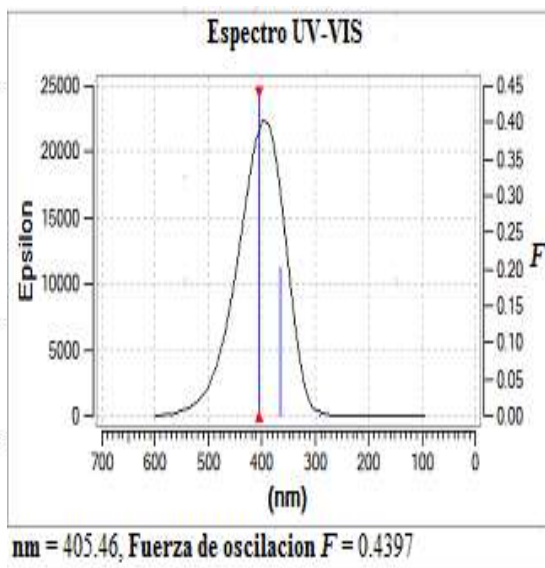


Excitation energies and oscillator strengths:

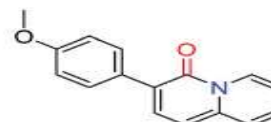
Excited State 1: Singlet-A 3.0579 eV 405.46 nm  $f = 0.4397$   $\langle S^2 \rangle = 0.000$   
75 -> 76 0.69788  
This state for optimization and/or second-order correction.  
Total Energy, E(TD-HF/TD-BS) = -3281.69609236  
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 3.4003 eV 364.63 nm  $f = 0.2027$   $\langle S^2 \rangle = 0.000$   
75 -> 77 0.68597

Excited State 3: Singlet-A 4.2511 eV 291.65 nm  $f = 0.0027$   $\langle S^2 \rangle = 0.000$   
73 -> 76 -0.35601  
74 -> 76 -0.20044  
75 -> 78 0.56457



### V. 3-(4-metoxifenil)-4H-quinolizin-4-ona

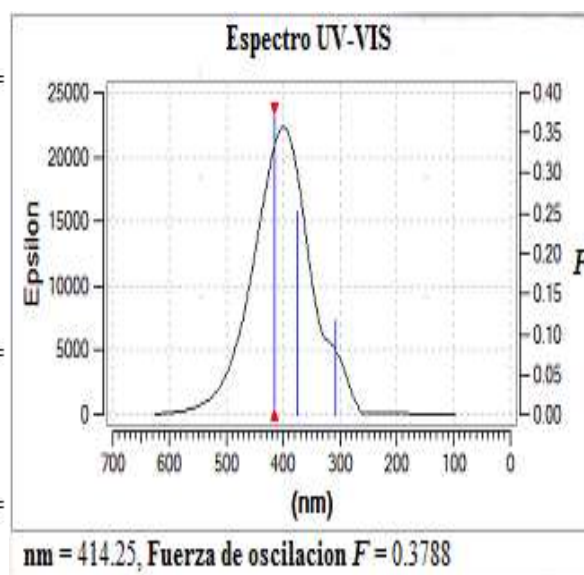


Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 2.9930 eV 414.25 nm  $f = 0.3788$   $\langle S^2 \rangle = 0.000$   
66 -> 67 0.68946  
66 -> 68 0.12812  
This state for optimization and/or second-order correction.  
Total Energy, E(TD-HF/TD-BS) = -822.672138891  
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 3.2962 eV 376.14 nm  $f = 0.2523$   $\langle S^2 \rangle = 0.000$   
66 -> 67 -0.12981  
66 -> 68 0.68060

Excited State 3: Singlet-A 4.0186 eV 308.52 nm  $f = 0.1173$   $\langle S^2 \rangle = 0.000$   
65 -> 67 0.68889



## VI. 3-([1,1'-bifenil]-4-il)-4H-quinolizin-4-ona



Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 2.9827 eV 415.67 nm f=0.6109 <S\*\*2>=0.000

78 -> 79 0.69961

This state for optimization and/or second-order correction.

Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -939.216604985

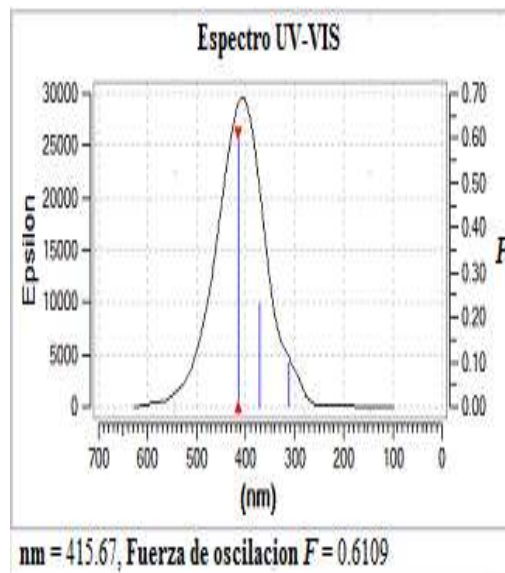
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 3.3347 eV 371.80 nm f=0.2293 <S\*\*2>=0.000

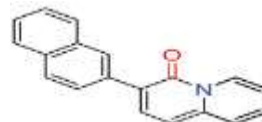
78 -> 80 0.68832

Excited State 3: Singlet-A 3.9885 eV 310.85 nm f=0.1003 <S\*\*2>=0.000

77 -> 79 0.63147  
78 -> 81 -0.28594



## VII. 3-(4-naftilen-2-il)-4H-quinolizin-4-ona



Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 2.9773 eV 416.43 nm f=0.4989 <S\*\*2>=0.000

71 -> 72 0.69820

This state for optimization and/or second-order correction.

Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -861.798697130

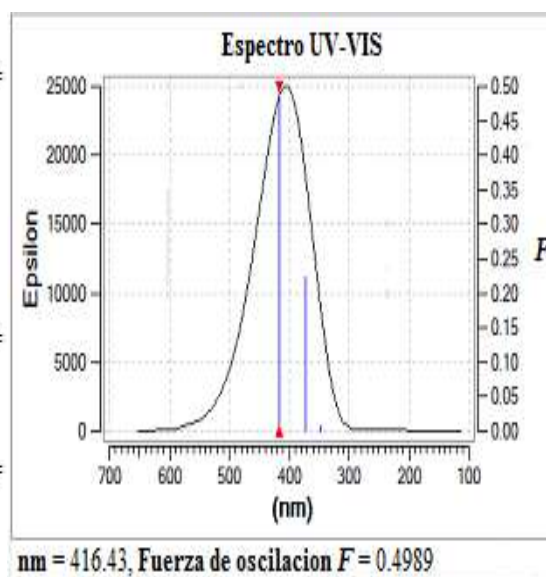
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 3.3325 eV 372.05 nm f=0.2233 <S\*\*2>=0.000

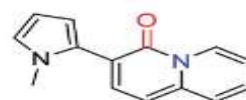
71 -> 73 0.68172

Excited State 3: Singlet-A 3.5642 eV 347.86 nm f=0.0069 <S\*\*2>=0.000

70 -> 72 0.47091  
71 -> 74 0.49534



### VIII. 3-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-4H-quinolizin-4-ona



Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 2.8536 eV 434.49 nm f=0.3068 <math>\langle S^2 \rangle = 0.000</math>

59 -> 60 0.67580

59 -> 61 0.18978

This state for optimization and/or second-order correction.

Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -725.379338137

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

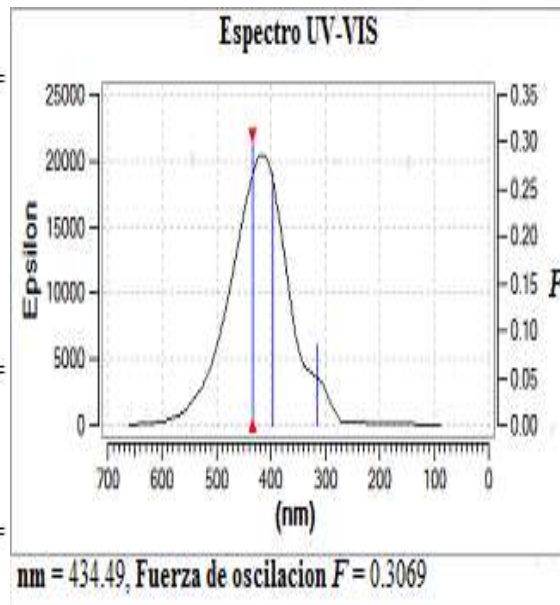
Excited State 2: Singlet-A 3.1347 eV 395.52 nm f=0.2658 <math>\langle S^2 \rangle = 0.000</math>

59 -> 60 -0.19045

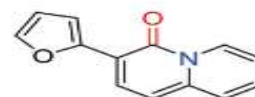
59 -> 61 0.66919

Excited State 3: Singlet-A 3.9247 eV 315.91 nm f=0.0850 <math>\langle S^2 \rangle = 0.000</math>

58 -> 60 0.68954



### IX. 3-(furan-2-il)-4H-quinolizin-4-ona



Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 2.9303 eV 423.11 nm f=0.4355 <math>\langle S^2 \rangle = 0.000</math>

55 -> 56 0.68871

55 -> 57 0.13944

This state for optimization and/or second-order correction.

Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -705.930676333

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 3.2058 eV 386.75 nm f=0.1909 <math>\langle S^2 \rangle = 0.000</math>

54 -> 56 0.12172

55 -> 56 -0.13810

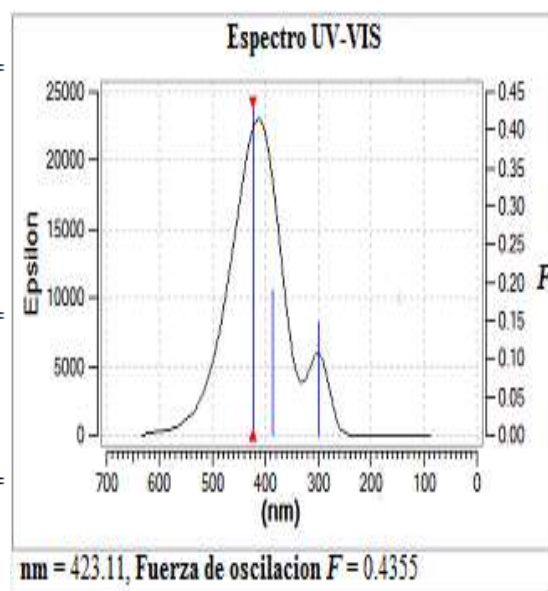
55 -> 57 0.67692

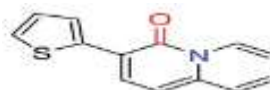
Excited State 3: Singlet-A 4.1365 eV 299.73 nm f=0.1470 <math>\langle S^2 \rangle = 0.000</math>

54 -> 56 0.68019

55 -> 57 -0.10958

55 -> 59 0.11679





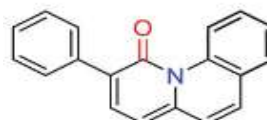
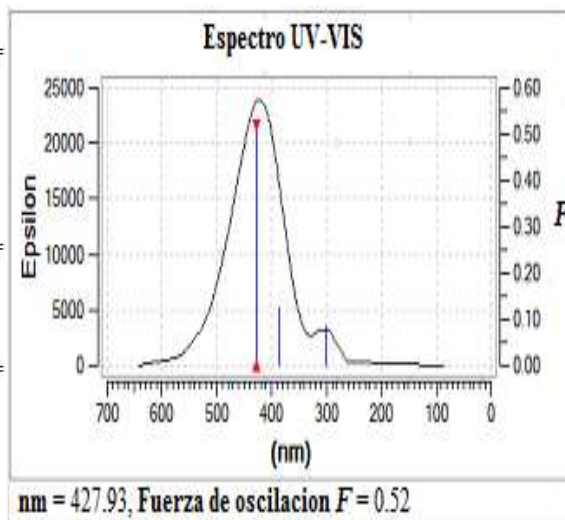
### X. 3-(tiofen-2-il)-4H- quinolizin-4-ona

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 2.8973 eV 427.93 nm f=0.5200 <S\*\*2>=0.000  
 59 -> 60 0.69927  
 This state for optimization and/or second-order correction.  
 Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -1028.91918719  
 Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 3.2101 eV 386.24 nm f=0.1237 <S\*\*2>=0.000  
 58 -> 60 0.11599  
 59 -> 61 0.68692

Excited State 3: Singlet-A 4.1014 eV 302.30 nm f=0.0832 <S\*\*2>=0.000  
 57 -> 60 0.10735  
 58 -> 60 0.66480  
 59 -> 61 -0.10493  
 59 -> 62 -0.11610  
 59 -> 63 -0.10604



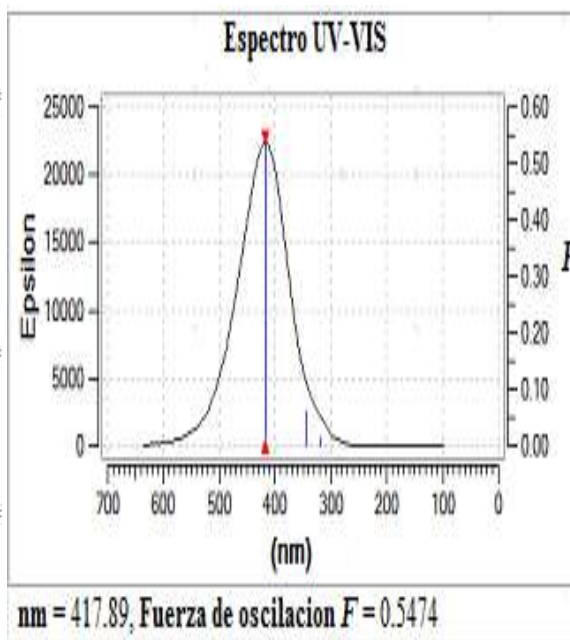
### XI. 2-fenil-1H-pirido[1,2-a]quinolin-1-ona

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 2.9669 eV 417.89 nm f=0.5474 <S\*\*2>=0.000  
 71 -> 72 0.70191  
 This state for optimization and/or second-order correction.  
 Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -861.792596069  
 Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 3.5867 eV 345.68 nm f=0.0612 <S\*\*2>=0.000  
 69 -> 72 0.15340  
 71 -> 73 0.67409

Excited State 3: Singlet-A 3.9013 eV 317.80 nm f=0.0151 <S\*\*2>=0.000  
 67 -> 72 0.29174  
 69 -> 72 -0.32853  
 70 -> 72 0.53776



Jonatán José Racancoj López.  
**Autor**

Lic. Omar Ernesto Velásquez González.  
**Asesor**

Dr. César Antonio Estrada Mendizábal.  
**Revisor**

M.A. Irma Noheми Orozco Godínez.  
**Directora de Escuela de Química**



Dr. Rubén Daríel Velásquez Miranda.  
**Decano Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia**

