



Universidad de Murcia  
Facultad de Química  
Departamento de Química Física

---

# Estudio de la relajación vibracional de N-metilacetamida en disolución acuosa

---

Memoria que para aspirar al grado de Doctor en Química  
presenta

Miguel Ángel Soler Bastida

Murcia 2010

El trabajo contenido en esta Memoria ha sido financiado parcialmente por la Dirección General de Investigación del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ-2007-66528), por la Agencia Regional de Ciencia y Tecnología (Fundación SENECA) de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia (Proyecto 08735/PI/08), por el Plan Nacional de Formación de Profesorado Universitario del Ministerio de Educación y Ciencia y por el Plan de Formación de Profesorado Universitario y Personal Investigador de la Universidad de Murcia.



UNIVERSIDAD DE  
**MURCIA**

Facultad de  
**Química**

D. Francisco de Asís Martínez Ortiz, Catedrático de Universidad del Área de Química Física y Director del Departamento de Química Física, INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada “Estudio de la relajación vibracional de N-metilacetamida en disolución acuosa”, ha sido realizada por D. Miguel Ángel Soler Bastida, bajo la inmediata dirección y supervisión de D. Alberto Requena Rodríguez y D. Adolfo Bastida Pascual, y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

Fdo. D. Francisco de Asís Martínez Ortiz.

Murcia, a 24 de marzo de 2010.





UNIVERSIDAD DE  
**MURCIA**

Facultad de  
**Química**

D. Alberto Requena Rodríguez, Catedrático de Universidad, y D. Adolfo Bastida Pascual, Profesor Titular de Universidad, del Área de Química Física en el Departamento de Química Física AUTORIZAN:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “Estudio de la relajación vibracional de N-metilacetamida en disolución acuosa”, realizada por D. Miguel Ángel Soler Bastida, bajo su inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Química Física, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

Fdo. D. Alberto Requena Rodríguez.

Fdo. D. Adolfo Bastida Pascual.

Murcia, a 24 de marzo de 2010.



---

# Contenido

---

<b>PRÓLOGO</b>	<b>IX</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. DINÁMICA MOLECULAR</b>	<b>5</b>
2.1. Simulación clásica de un líquido . . . . .	5
2.1.1. Condiciones iniciales y periodicidad . . . . .	5
2.1.2. Potenciales de interacción . . . . .	7
2.1.3. Integración de las ecuaciones de movimiento. . . . .	14
2.1.4. Algoritmo SHAKE . . . . .	16
2.1.5. Simulaciones a energía o temperatura constante . . . . .	20
2.2. Elección de coordenadas. . . . .	22
2.2.1. Movimiento traslacional del soluto. . . . .	26
2.2.2. Movimiento rotacional del soluto . . . . .	27
2.2.3. Movimiento vibracional del soluto . . . . .	33
2.3. Modos normales instantáneos. . . . .	38
2.3.1. Definición de los modos normales instantáneos . . . . .	39
2.3.2. Evolución temporal de la energía vibracional. . . . .	42
2.3.3. Identificación de los modos normales instantáneos . . . . .	44
<b>3. MÉTODOS HÍBRIDOS CLÁSICO-CUÁNTICOS</b>	<b>53</b>
3.1. Método del Campo Medio con correcciones cuánticas . . . . .	54
3.1.1. Tratamiento cuántico TDH/TDSCF . . . . .	54
3.1.2. Límite clásico de las ecuaciones TDH/TDSCF . . . . .	56
3.1.3. Propagación de la función de estado del subsistema cuántico . . . . .	59
3.1.4. Funciones propias del oscilador armónico. . . . .	63
3.1.5. Equilibrio termodinámico de un sistema cuántico en un baño térmico clásico . . . . .	64
3.1.6. Conservación de la energía del sistema . . . . .	67
3.2. Evaluación de los acoplamientos . . . . .	71
3.2.1. Tratamiento teórico del sistema yodo en xenón. . . . .	72
3.2.2. Detalles computacionales . . . . .	75

3.2.3.	Algoritmo de interpolación parabólica y resultados numéricos. . . . .	76
3.2.4.	Evaluación de los acoplamientos no diabáticos . . . . .	90
3.3.	Cálculo de los valores esperados. . . . .	90
3.3.1.	Cálculo de los valores esperados de las fuerzas. . . . .	90
3.3.2.	Cálculo de la energía vibracional de los INM . . . . .	93
<b>4.</b>	<b>RELAJACIÓN VIBRACIONAL DE N-METILACETAMIDA EN D<sub>2</sub>O<sub>(L)</sub></b>	<b>99</b>
4.1.	Elección del campo de fuerzas. . . . .	99
4.1.1.	Estudio de la molécula N-metilacetamida . . . . .	100
4.1.2.	Estudio de la molécula D <sub>2</sub> O . . . . .	105
4.2.	Simulación clásica de la relajación del modo amida I . . . . .	105
4.3.	Relajación clásica de los modos de tensión $\nu_s(\text{CH}_3)$ de la NMAD . . . . .	124
4.3.1.	Algoritmo restringido de asignación de los INM . . . . .	124
4.3.2.	Resultados y discusión . . . . .	128
4.4.	Simulación híbrida clásica-cuántica de la relajación del modo amida I . . . . .	162
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>173</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>181</b>

---

# Prólogo

---

Resulta curioso retroceder en el tiempo, a través de la memoria, con el objetivo de encontrar las causas responsables de estar en estos momentos en disposición de defender mi Tesis Doctoral. Los recuerdos que conservo de ese último año de licenciatura resultan vagos y caóticos, pero posiblemente todos estos pedazos se pueden condensar en un sentimiento de frustración general ante una formación universitaria tan dura como ilógica, anquilosada en el pasado, pero que no impide que las enseñanzas y sabios consejos de algunos estimables profesores animen a este titulado en ciernes a no abandonar este camino. Uno de estos profesores fue Alberto Requena Rodríguez, que entendió a la perfección las ideas y sueños de aquel joven que sabía lo que no quería pero que estaba decidido a luchar contra los molinos de viento que hicieran falta para conseguir concretar sus futuros pasos en el mundo de la investigación. Durante los cuatro años que he estado en este grupo de investigación no he dejado de aprender. Objetivo cumplido, le diría de forma agradecida al profesor José Zúñiga Román, pues antes de comenzar esta andadura, cuando mis dudas no estaban del todo despejadas, me mostró una nueva perspectiva de lo que significa realizar una Tesis Doctoral. “Aprender a investigar, y cuando termines la Tesis, Miguel, aún no podrás decir que ya sabes investigar”. Y qué razón tenía, investigar no es un oficio, es un arte del que nunca dejas de asombrarte y aprender. Sin embargo, mi aprendizaje se amplió a muchos otros terrenos. Esas dos ramas del aprendizaje que muestra tan acertadamente la reciente película *An Education*, la académica y la de la vida. En el aprendizaje de la vida, la investigadora, la social, la cultural o incluso la personal, han sido responsables todos los componentes de este grupo de investigación, el cual hace ya tiempo se transformó en una pequeña y especial familia investigadora. En cuanto al aprendizaje académico el principal responsable ha sido el profesor Adolfo Bastida Pascual, que ha tenido la paciencia de mostrarme de forma personal y sincera los valores y conocimientos que debe albergar un investigador. Entender la Ciencia desde el punto de vista de la calidad, la sencillez, la honestidad, la coherencia y la rigurosidad era la perspectiva que siempre anduve buscando, pero que hasta entonces era incapaz de darle forma.

Quiero reiterar mi sincero agradecimiento a los directores de esta tesis, los profesores Alberto Requena Rodríguez, por haberme convencido de que aquellos gigantes no eran más que molinos de viento y por confiar en mí en todo momento, y Adolfo Bastida Pascual, por su dedicación y paciencia a la hora de mostrarme como andar este camino, a pesar de

mi predisposición aventurera de realizarlo de la manera más difícil e infructuosa.

Agradezco al profesor José Zúñiga Román, el tercer vértice de esta base triangular en la que se asienta el grupo de investigación, por la inestimable ayuda y sabios consejos prestados. Quiero agradecer también a la profesora Beatriz Miguel Hernández su apoyo y colaboración en el trabajo desarrollado en esta tesis, sobre todo en esos momentos de “crisis computacional” que inevitablemente uno ha de pasar desarrollando un programa de simulación.

Deseo expresar mi agradecimiento al profesor Sebastián Fernández-Alberti y al doctorando Adrián “Boludo” Kalstein, miembros de la Universidad Nacional de Quilmes (Argentina), que con sus ideas, trabajo y apoyo nos han acompañado durante este trayecto y son co-responsables de los resultados obtenidos en esta tesis.

He de agradecer al doctor Carlos Cruz Valcárcel sus “impagables” enseñanzas y legado en forma de Tesis Doctoral que me facilitaron enormemente el comienzo de este proyecto de investigación.

Me gustaría mostrar mi gratitud a todo el Departamento de Química Física, en especial a los sucesivos Directores, los profesores Francisco Guillermo Díaz Baños y Francisco de Asís Martínez Ortiz, al Secretario del Departamento, Joaquín González Sánchez, y a María Úrsula Carrilero, por la ayuda que me han prestado en todo lo que he necesitado.

Quiero expresar mi gratitud a los textos de Nietzsche, Deleuze, Wittgenstein, Sloterdijk y de tantos otros, pues su lectura es responsable de algunas de mis elecciones que han hecho que hoy me encuentre aquí. Y no puedo olvidarme de la música (que no las discográficas), que contribuyó activamente a que no perdiera los estribos en algunas fases de este trabajo.

Y por supuesto, a todos los compañeros del Departamento que estuvieron, Picón, Carlos (bis), Félix, Horacio, Gustavo, Nuria, Isabel, Marien y Ramón, los que todavía batallan por estos pasillos, Marwa, Javi Cerezo, Antonio Ciezano, Dieguito, Álvaro, Ricardo, Fran, José Ginés, Ana, Edu, Carmen y Encarni, y a los inclasificables, Cerón y Bola.

A mis amigos. No quiero reproducir el anuncio publicitario enumerando a los de aquí, a los de allí, a los altos..., pero sí deseo hacer mención especial a aquellos que conocí durante y a causa de esta tesis.

A mis padres Lola y Agustín, por infinidad de motivos, pero sobre todo por ser unos padres fantásticos. A mis hermanos Jorge, Chirri y Made, y respectivos, por sus ánimos y risas constantes, y a toda mi familia por su apoyo. Quiero recordar especialmente a mi abuelo y mi tío, ambos Antonio Soler, porque esta tesis habría supuesto para ellos una ilusión especial.

A María, por ser y estar. Ser tantas cosas para mí y estar siempre a mi lado. Este agradecimiento tan parmenídeo no consigue englobar todo mi agradecimiento, pues todos sabemos de la importancia del devenir (llámese alternativamente montaña rusa).

Y en definitiva a todos los que olvidé mencionar y que por cuestiones de espacio y memoria no aparecen aquí. Os recompensaré con una cerveza.

## Introducción

---

El gran avance que las técnicas espectroscópicas láser han experimentado en la última década y, en particular, las espectroscopías de infrarrojo y Raman con resolución temporal de femtosegundo [Laubereau 78, Miller 91, Mizutani 97, Hamm 98, Dlott 01, Zanni 01, Fayer 01, Woutersen 02, Nagy 06, DeFlores 06, Wang 07, Hamm 08], ha permitido el seguimiento de los flujos de energía vibracional en y entre moléculas con una precisión sin precedentes [Mukamel 01]. Una significativa fracción de estos estudios se ha enfocado hacia compuestos con enlaces peptídicos.

Los grupos amida juegan un papel relevante en la estabilización del plegamiento proteico a través de su participación en los enlaces por puentes de hidrógeno intramolecular, con su propio esqueleto, e intermolecular, con las moléculas de disolvente. La frecuencia vibracional del modo amida I, que involucra principalmente la tensión del enlace C=O del péptido, es sensible a la estructura tridimensional [Hamm 98] y, por ello, es posible utilizar este modo para la determinación de la dinámica conformacional de los péptidos en disolución [Peterson 99, Xie 00, Austin 05]. En este sentido, la aparición de la espectroscopía infrarroja bidimensional (2D-IR) proporciona una nueva fuente fidedigna de datos experimentales para la elucidación de las conformaciones de los bloques estructurales peptídicos.

La comprensión primordial de la relación entre la estructura de las proteínas, su dinámica y su función requiere del conocimiento detallado de los flujos de energía a escala microscópica que ocurren en cada sistema. La **relajación y redistribución intramolecular de la energía vibracional**, habitualmente referenciadas como **VER** por *Vibrational Energy Relaxation* e **IVR** por *Intramolecular Vibrational energy Redistribution*, son procesos fundamentales asociados a la función biológica de una gran variedad de proteínas. Fenómenos tales como la interacción de una proteína con su ligando [Lim 95, Hill 96], la unión de ATP a los motores moleculares [Vale 00] y la activación de receptores transmembranales [Felker 88, Kubo 03], conducen a la excitación vibracional de la proteína. Este exceso de energía vibracional se halla inicialmente localizado en las regiones de los enlaces involucrados en el proceso reactivo. Su posterior redistribución al resto de la proteína y al disolvente juega un papel esencial en la excitación de los movimientos colectivos que gene-

ran los cambios conformacionales involucrados en la actividad biológica. En este sentido, recientemente [Pouthier 08] se ha propuesto la excitación del modo amida I de un grupo peptídico como el primer paso en la función de proteínas enlazantes tipo ATP. Se establece, por tanto, un mecanismo en el que la hélice alfa de la proteína utiliza la energía del modo amida I liberada mediante relajación vibracional para modificar su conformación.

En base a estos estudios, es de esperar la existencia de canales específicos de IVR entre residuos distantes dentro de una proteína [Frauenfelder 03, Lockless 99]. Las enzimas alostéricas utilizan estos canales para propagar el exceso de energía vibracional inicialmente localizado en el sitio de unión a un ligando, produciendo cambios conformacionales y funcionales en otro sitio distante dentro de la misma proteína [Kern 03]. Por este motivo, los procesos VER e IVR constituyen procesos fundamentales que desencadenan la transferencia de señales a través de canales específicos entre dominios de una misma proteína responsable de la regulación alostérica en un gran número de enzimas.

En este contexto destaca el trabajo pionero de Hamm y Hochstrasser [Hamm 98] en el que se muestra como la banda amida I, que involucra fundamentalmente la tensión del enlace C=O del esqueleto peptídico, puede utilizarse como una verdadera sonda conformacional. En los subsiguientes estudios se han analizado una amplia variedad de proteínas como el inhibidor de la tripsina pancreática bovina (BPTI) [Hamm 98] o la mioglobina [Peterson 99, Xie 00, Austin 05] y también ha existido un interés creciente por el estudio de moléculas más sencillas pero que incluyen enlaces de tipo peptídico, entre las que destaca la N-metilacetamida (NMA). Este interés está justificado por la similitud de los mecanismos y tiempos de relajación vibracional de esta molécula con los de proteínas de estructura mucho más compleja [Hamm 98]. Esta coincidencia revela que la relajación vibracional está dominada por la redistribución intramolecular de energía y que es una propiedad intrínseca del grupo peptídico prácticamente independiente del entorno. La molécula de NMA auna, por tanto, representatividad física del proceso de relajación vibracional de la banda amida I en proteínas y relativa simplicidad estructural, lo que facilita la interpretación de las medidas experimentales y el desarrollo de tratamientos teóricos. Por otro lado, aunque en la mayoría de los casos el tiempo de caída exponencial de la amida I obtenido a partir de los cálculos experimentales se ajusta razonablemente bien a una función exponencial [Woutersen 01, Hamm 98, Peterson 99], se ha confirmado para la NMA que posee un carácter biexponencial [Hamm 98, Zanni 01]. A pesar de ello, también en este caso, la señal está dominada por la componente más rápida (450 fs), siendo la amplitud de la componente lenta (4 ps) de sólo el 20 % de la señal total. Más recientemente, las medidas desarrolladas por Tokmakoff y colaboradores [DeCamp 05] para la relajación vibracional de la amida I en la NMA han confirmado la caída biexponencial, pero exhibiendo tiempos de relajación más cortos que en los trabajos previos. Estos resultados implican que el proceso ciertamente involucra más de dos estados vibrationales. Por ello, el proceso IVR del modo amida I hacia modos normales de más baja frecuencia puede jugar un papel clave durante el proceso de relajación.

Conforme se han ido acumulando las evidencias experimentales sobre la molécula NMA, también se han desarrollado estudios teóricos con el fin de interpretar los resul-

tados experimentales y facilitar la comprensión del mecanismo de la relajación vibracional. El tratamiento más utilizado para describir las dinámicas de relajación vibracional es la Regla de Oro de Fermi, utilizando una función de correlación fuerza-fuerza clásica [Berne 70, Oxtoby 81, Rey 96, Egorov 99a, Egorov 99b, Staib 98, Shiga 99]. Sin embargo, en el caso de la relajación vibracional de la NMAD (NMA deuterada) en  $D_2O$  [Nguyen 03], se obtienen valores de tiempos de relajación que son dos ordenes de magnitud mayores que los medidos. Posteriormente, se han obtenido mejores resultados utilizando la teoría de perturbación dependiente del tiempo de segundo orden, ya que se incluye de una forma más realista los efectos de un entorno no homogéneo en la descripción del proceso de relajación vibracional [Fujisaki 06]. Más recientemente, este procedimiento ha sido mejorado incluyendo las fluctuaciones de los parámetros del hamiltoniano mediante la aproximación adiabática vibracional [Fujisaki 08], demostrando la existencia de una rápida transferencia de energía entre el modo amida I y modos de frecuencias más bajas mediante resonancias de Fermi. Sin embargo, estos métodos están limitados al estudio de tiempos próximos al inicio de la relajación de la amida I, por lo que las contribuciones que experimentalmente aparecen a tiempos moderados y largos no se pueden analizar.

Estudios previos han realizado dinámicas moleculares de no equilibrio de la relajación vibracional de la NMAD en  $D_2O$  utilizando condiciones iniciales quasi-clásicas, en combinación con un análisis de modos normales instantáneos (INM) [Nguyen 03]. Estos estudios muestran la validez general de la metodología, aunque algunos aspectos importantes continúan sin ser resueltos. A pesar de que los resultados corroboran el carácter biexponencial del proceso, los valores de ambos tiempos de relajación son mayores que los correspondientes valores experimentales. Además, no se analizó el papel desarrollado por el disolvente. El acoplamiento entre la amida I y las vibraciones angulares HOH de las moléculas de  $H_2O$  es el responsable de la separación en dos picos de la banda amida I para la NMA en  $H_2O$  [Chen 94, Chen 95]. Aunque el modo angular DOD se encuentra a frecuencia demasiado baja como para perturbar directamente la banda amida I, es difícil evaluar a priori la perturbación que pueda ocasionar al proceso de relajación. Finalmente, las principales vías de redistribución de energía intramolecular permanecen sin ser analizadas, así como su contribución al flujo de energía global. En la presente tesis presentamos nuevas metodologías para dar respuestas a estas cuestiones.

Por otra parte, no podemos olvidar que la frecuencia de los modos vibracionales involucrados es sensiblemente mayor que la energía térmica (un cuanto vibracional de la banda amida I es aproximadamente nueve veces superior a la energía térmica a temperatura ambiente). Por ello, a pesar de que en los estudios previos de dinámica molecular se han obtenido resultados aceptables, la cuantización de la energía en dichas condiciones es un factor que no puede ser ignorado en una simulación realista. Puesto que una simulación completamente mecanocuántica del sistema es computacionalmente inviable, se han desarrollado los denominados tratamientos híbridos clásico-cuánticos [Billing 94, Tully 98a, Makri 99, Hack 00, Okazaki 01, Hammes-Schiffer 01], en los que la mayor parte del sistema se describe clásicamente, reservando la descripción cuántica para unos pocos grados de libertad en los que los efectos cuánticos son imprescindibles para

describir la dinámica del sistema. En la presente tesis describimos las simulaciones de relajación vibracional obtenidas utilizando técnicas híbridas clásico-cuánticas. En concreto, implementamos una modificación del método de Ehrenfest, basada en la utilización de las denominadas correcciones cuánticas, que recientemente ha desarrollado nuestro grupo de investigación [Bastida 06, Bastida 07, Bastida 08, Bastida 09a], al proceso de relajación vibracional de la N-metilacetamida en  $D_2O$ , mejorando además su rendimiento computacional mediante un procedimiento de interpolación parabólica para evaluar los elementos de matriz de acoplamiento no adiabático.

En resumen, el objetivo de la presente tesis doctoral es llevar a cabo simulaciones de la relajación vibracional y la redistribución intramolecular de la N-metilacetamida deuterada en solución acuosa ( $D_2O$ ), utilizando Dinámica Molecular clásica de no equilibrio y simulaciones híbridas clásico-cuánticas. Para este fin, utilizamos los modos normales de equilibrio (ENM) de la NMA como coordenadas a propagar, mientras que analizamos los resultados utilizando los INM. De este modo podemos realizar simulaciones en las que uno o más ENM permanecen congelados, lo que facilita el análisis de los flujos de energía vibracional. En el caso de las simulaciones híbridas clásico-cuánticas, este esquema resulta idóneo para considerar uno o varios ENM como cuánticos, mientras que el resto de grados de libertad se tratan desde un punto de vista clásico.

A partir de todas estas consideraciones hemos estructurado la presente tesis como sigue. En los Capítulos 2 y 3 detallamos las técnicas de Dinámica Molecular clásica y los tratamientos híbridos clásico-cuánticos. En el Capítulo 4 aplicamos estas metodologías a la descripción de la relajación vibracional del sistema NMAD/ $D_2O$ , considerando la excitación de los modos amida I y de las tensiones simétricas de los grupos metilo. Concluimos con el Capítulo 5 donde resumimos las principales conclusiones de la tesis y añadimos la relación de las citas bibliográficas.

# Dinámica Molecular

---

En este capítulo describimos la simulación del proceso de relajación vibracional de un soluto en un líquido mediante **Dinámica Molecular** clásica (MD, *Molecular Dynamics*). Comenzamos en la Sección 2.1 realizando una breve descripción de los elementos básicos necesarios para llevar a cabo la simulación clásica de un líquido. En la Sección 2.2 presentamos las coordenadas que vamos a utilizar para describir el sistema, las correspondientes ecuaciones de movimiento y su resolución mediante el algoritmo numérico *leap-frog*. Finalmente, en la Sección 2.3 describimos la deducción de los modos normales instantáneos definidos a partir de los modos normales de equilibrio y presentamos el criterio de asignación de los modos normales instantáneos durante la simulación propuesto en la presente tesis.

---

### 2.1. SIMULACIÓN CLÁSICA DE UN LÍQUIDO

---

#### 2.1.1. Condiciones iniciales y periodicidad

El primer paso en la simulación del líquido mediante Dinámica Molecular clásica consiste en especificar las posiciones y velocidades iniciales de las partículas que lo constituyen. Consideremos un sistema compuesto por  $N$  partículas. La forma más sencilla de establecer la estructura inicial de un líquido, cuya densidad de partículas sea  $\rho$ , consiste en asignar posiciones aleatorias a las  $N$  partículas dentro de un volumen  $N/\rho$ . Sin embargo, este procedimiento estocástico plantea serios inconvenientes prácticos, ya que algunas partículas pueden quedar muy próximas entre sí, de modo que la energía de interacción entre ellas sea extremadamente alta, una situación muy improbable en la realidad y que, además, dificulta la integración de las ecuaciones del movimiento del sistema [Allen 87, Haile 97]. Por ello, resulta conveniente situar a las partículas inicialmente en las posiciones de una red cristalina, lo que evita los solapamientos fortuitos entre ellas. Esta estructura cristalina

se fundirá al iniciar la propagación del sistema, ya que a las temperaturas y densidades típicas de los líquidos, el estado sólido no es termodinámicamente estable [Frenkel 96]. En principio puede elegirse cualquier red cristalina, pero en la práctica, se comprueba que los resultados de la simulación son prácticamente independientes de cuál sea la red cristalina inicial. Por ello, utilizamos la más sencilla de todas, la **red cúbica centrada en las caras** (FCC, *face centered cubic*) [Haile 97, Allen 87]. En el caso de las velocidades, lo usual [Allen 87, Haile 97, Frenkel 96] es elegir estas velocidades de forma aleatoria dentro de cierto intervalo. Una vez asignadas las velocidades iniciales hemos de desplazarlas mediante un factor, de modo que el momento lineal total del sistema sea nulo y no haya una traslación neta, ya que suponemos que no está sometido a ninguna fuerza externa. Además, estas velocidades han de ser compatibles con la temperatura macroscópica del sistema  $T_0$ , por lo que es necesario escalar sus valores.

Un aspecto fundamental a considerar cuando se realiza una simulación de Dinámica Molecular es el número de partículas que integran el sistema. Típicamente se realizan simulaciones que implican varios cientos o a lo sumo unos pocos miles de átomos. El tiempo de ejecución de los programas de Dinámica Molecular crece rápidamente con el número de átomos del sistema, debido fundamentalmente a la evaluación de las fuerzas entre los átomos, por lo que es necesario mantener su número tan reducido como sea posible. El problema es que un sistema de tamaño tan reducido (compárese con el número de partículas de un mol, del orden de  $10^{23}$ ) no es representativo del seno de un líquido, ya que el sistema está dominado por los efectos de superficie. Por ejemplo, en un cubo compuesto por 1000 átomos, aproximadamente la mitad de ellos se encuentran en la superficie del mismo. Como consecuencia, el líquido está rodeado de superficies en las que las moléculas no experimentan las mismas fuerzas que en el interior, lo cual no es una simulación realista del líquido.

El problema se resuelve mediante la utilización de las denominadas **condiciones periódicas de contorno** [Allen 87, Haile 97]. En esta técnica se supone que el cubo que contiene al sistema, la **celda primaria**, está rodeado por réplicas exactas de sí mismo en todas las direcciones, las **celdas imágenes**, formando una red infinita. Estas celdas imágenes contienen los mismos átomos que la celda primaria y, durante una simulación, cada uno de los átomos de las celdas imágenes se mueve de la misma forma que los átomos de la celda primaria. Así, si un átomo de la celda primaria la abandona por una de sus caras, su imagen de la cara opuesta entra en la celda primaria. De este modo ya no existen superficies limitantes del sistema. En la Figura 2.1 se ilustran las condiciones periódicas de contorno en un sistema bidimensional. Si bien hemos generado un sistema periódico infinito, solo es necesario almacenar los datos de los átomos de la celda primaria, pues los de las imágenes pueden deducirse fácilmente a partir de ellos.

La implementación de las condiciones periódicas de contorno requiere la evaluación de las fuerzas que se ejercen sobre cada molécula por todas las demás moléculas del sistema. Si consideramos un sistema cuya celda primaria contiene  $N$  moléculas y suponemos que el potencial se expresa como la suma de interacciones entre parejas de moléculas, entonces existen  $N - 1$  términos en esa suma. Pero en principio hemos de incluir también las interacciones con las moléculas de las celdas imágenes. Esta suma contiene, por tanto, infinitos

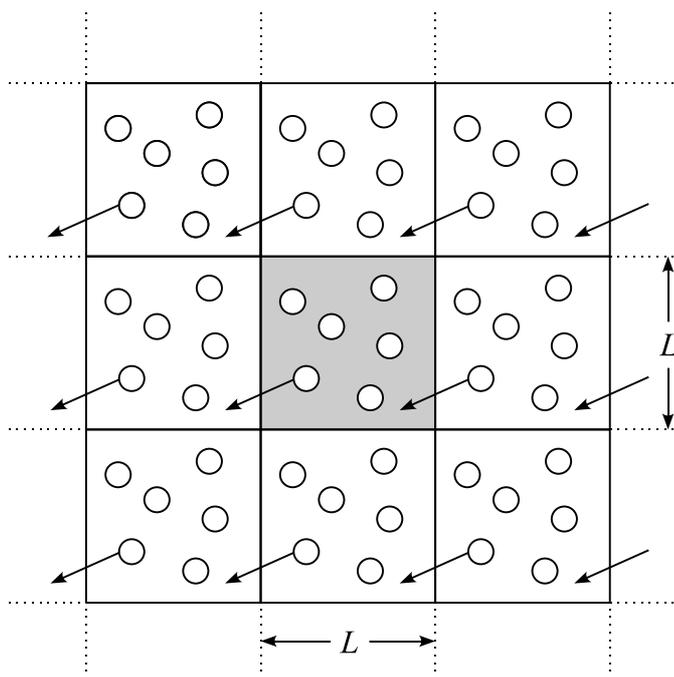


FIGURA 2.1: Condiciones periódicas de contorno en un sistema periódico bidimensional. La caja sombreada corresponde a la celda primaria.

términos, y en la práctica su evaluación requiere la realización de aproximaciones. Si las fuerzas que operan son de corto alcance (*véase* la Subsección 2.1.2) podemos limitar el número de términos de esta suma considerando que la molécula en cuestión se encuentra en el centro de una caja cúbica de las mismas dimensiones que la caja original y solo interactúa con las moléculas que están dentro de esta caja, es decir con las imágenes más próximas de las otras  $N - 1$  moléculas. Este procedimiento se denomina **criterio de la mínima imagen** [Allen 87], y es una consecuencia natural del uso de las condiciones periódicas de contorno. En el caso de potenciales de interacción de largo alcance no es posible aplicar, tal cual, esta aproximación, pues las fuerzas son todavía intensas en torno a las longitudes típicas de las cajas utilizadas en las simulaciones de Dinámica Molecular. En la Subsección 2.1.2 discutimos la evaluación de los potenciales de largo alcance en un sistema periódico infinito.

### 2.1.2. Potenciales de interacción

Consideremos un sistema compuesto por  $N$  átomos. Asumimos que la energía potencial del sistema puede describirse, de forma lo suficientemente precisa, mediante la suma de interacciones entre parejas de átomos, puesto que las interacciones a tres o más cuerpos poseen generalmente una contribución despreciable. Estos potenciales diatómicos pueden incluir de forma efectiva o promediada las contribuciones procedentes de interacciones a más cuerpos, por lo que pueden diferir sustancialmente de los potenciales interatómicos en

fase gas. De este modo podemos describir el potencial como

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V(r_{ij}) \quad (2.1)$$

En el caso de potenciales de interacción de corto alcance, que describen razonablemente bien las interacciones de van der Waals entre átomos de moléculas diferentes, puede reducirse drásticamente el número de interacciones a evaluar imponiendo una **distancia de corte** del potencial  $r_c$ , de modo que, más allá de esa distancia el potencial se considera despreciable. Por lo tanto, no se evalúan las interacciones entre pares de átomos separados por distancias mayores que la de corte, lo que define un **potencial truncado**  $V_c(r_{ij})$  [Allen 87, Haile 97, Frenkel 96]

$$V_c(r_{ij}) = \begin{cases} V(r_{ij}) & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.2)$$

La elección de una cierta distancia de corte impone un valor mínimo al tamaño de la celda unidad, pues  $r_c$  debe de ser, por consistencia con el criterio de la mínima imagen, menor que la mitad de la arista de la caja de simulación  $L/2$ , para que la esfera que define la distancia de corte esté contenida en la caja de simulación [Allen 87]. Sin embargo, esta condición no supone una limitación grave, pues este tipo de potenciales de corto alcance decaen rápidamente con la distancia de interacción,  $r_{ij}$ , por lo que  $L/2$  supera habitualmente con creces la longitud de corte,  $r_c$ . El uso de este tipo de distancias de corte reduce sustancialmente el número de interacciones a evaluar, precisamente la etapa limitante en cualquier cálculo de Dinámica Molecular. Otra modificación adicional es la utilización de suavizados de potencial (*smoothing*) cuando aplicamos distancias de corte en el potencial con el fin de que en la superficie de potencial no se produzcan las típicas discontinuidades en la distancias de corte.

Por otro lado, los potenciales de largo alcance, como es el caso del potencial electrostático o coulombiano, decaen lentamente con la distancia entre las partículas ( $V \propto r^{-1}$ ). Por ello, el alcance de este potencial es mayor que la mitad de la arista de las cajas habituales de simulación y no es posible realizar un truncamiento del potencial. Una primera alternativa podría ser aumentar el tamaño de la caja de simulación, pero en la práctica este procedimiento es desaconsejable, pues el tiempo computacional requerido para ejecutar una simulación es proporcional al cuadrado del número de átomos y por tanto a  $L^6$  [Allen 87]. Afortunadamente, existe un método eficiente para el cálculo de interacciones electrostáticas en un sistema periódico infinito, definido mediante condiciones periódicas de contorno, conocido como **suma de Ewald** [Ewald 21, Allen 87, Frenkel 96]. No haremos aquí una deducción detallada del mismo, sino que daremos una breve descripción de su fundamento físico y nos concentraremos en su implementación en una simulación de Dinámica Molecular.

Supongamos un sistema periódico infinito cuya celda unidad contenga  $N$  partículas con carga. La energía potencial del sistema puede escribirse como

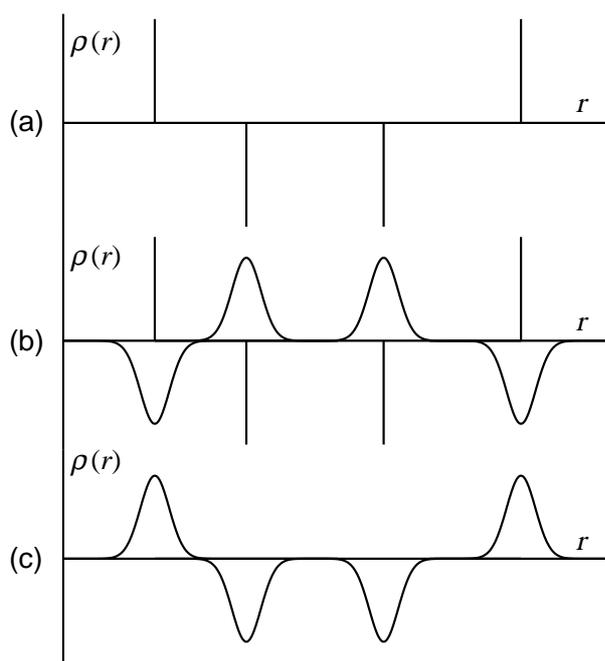


FIGURA 2.2: Distribuciones de carga en la suma de Ewald. (a) Cargas puntuales originales. (b) Cargas puntuales y distribución apantallante. (c) Distribución de carga compensadora.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (2.3)$$

donde por simplicidad de la notación hemos escogido unidades gaussianas o CGS, de modo que  $(4\pi\epsilon_0)^{-1} = 1$ . La suma sobre el vector  $\mathbf{n}$  se extiende a todas las imágenes periódicas, siendo  $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$  y  $n_x, n_y$  y  $n_z$  números enteros, de manera que  $|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|$  es la distancia relativa entre el átomo  $i$  en la celda origen y el átomo  $j$  de la celda con origen en  $\mathbf{n}$ . La prima en el sumatorio indica que se omiten los términos  $i = j$  para  $\mathbf{n} = 0$ , de modo que cada partícula interactúa con todas sus imágenes pero no consigo misma. Esta suma converge lentamente debido al largo alcance de las fuerzas electrostáticas, y de hecho, es condicionalmente convergente, es decir, que el resultado de la suma depende del orden en el que se sumen los términos [Allen 87, Frenkel 96]. El método de la suma de Ewald consigue transformar esta suma, que converge lenta y condicionalmente, en dos sumas que convergen rápidamente más un término constante. En este método se considera que cada carga puntual  $q_i$ , está rodeada por una distribución de carga de igual magnitud y signo opuesto que se extiende radialmente desde ella. Esta distribución de carga se toma, por conveniencia, como gaussiana

$$\rho_i(r) = \frac{q_i \alpha^3}{\pi^{3/2}} e^{-\alpha^2 r^2} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.4)$$

donde  $\alpha$  es un parámetro arbitrario que determina la anchura de la distribución y  $r$  es la distancia a la partícula  $i$  en la que está centrada la distribución. Esta distribución extra

de carga actúa como una nube iónica que rodea a la carga puntual y que apantalla la interacción entre cargas vecinas (véase la Figura 2.2). Estas interacciones apantalladas son ahora de corto alcance, de modo que el valor total de las mismas puede calcularse sumando sobre todas las partículas en la celda central y sus respectivas imágenes en el espacio real. Naturalmente, esta distribución de carga apantallante ha de ser compensada por otra distribución de carga de la misma forma pero distinto signo que la anterior, de modo que la suma de estas dos distribuciones recupere la distribución original de cargas puntuales (véase la Figura 2.2). El potencial de esta distribución compensadora se calcula en el espacio recíproco o de Fourier, en el que es también una función que converge rápidamente. Por otro lado, es necesario tener en cuenta que al introducir la distribución gaussiana hemos incluido términos de autointeracción, es decir, de la distribución compensadora con ella misma, de modo que hemos de restar este término del total. De este modo, la forma final de la energía electrostática, según el método de la suma de Ewald, viene dada por [Allen 87]

$$\begin{aligned}
 V = V_1 + V_2 + V_3 = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \\
 & + \frac{1}{2\pi L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j (4\pi^2/k^2) e^{-k^2/4\alpha^2} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\
 & - (\alpha/\sqrt{\pi}) \sum_{i=1}^N q_i^2
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

donde  $\operatorname{erfc}(x)$  es la función de error complementaria, dada por

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt \tag{2.6}$$

la cual tiende a cero conforme aumenta  $x$ . El primer término  $V_1$  es debido al potencial del sistema de cargas puntuales apantallado, que se calcula en el espacio real. Si el valor de  $\alpha$  se elige suficientemente grande, este término converge rápidamente, de manera que el único término que contribuye a la suma en el espacio real es el correspondiente a  $\mathbf{n} = 0$ , reduciéndose así al habitual criterio de la mínima imagen (véase la Subsección 2.1.1). El segundo término  $V_2$  se debe a la distribución compensadora y se calcula en el espacio recíproco, sumando sobre los vectores  $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L^2$ . La elección adecuada del parámetro  $\alpha$  permite utilizar un número moderado de vectores  $\mathbf{k}$  para modelar el espacio recíproco, manteniendo la suma en el espacio real truncada para  $\mathbf{n} = 0$ , consiguiendo así una buena y rápida convergencia de las dos sumas al mismo tiempo. En la práctica,  $\alpha$  se escoge habitualmente como  $5/L$ , empleando 100-300 vectores para la suma en el espacio recíproco [Allen 87]. Además, la evaluación de la suma en el espacio real puede acelerarse [Toukmaji 96] truncándola a una cierta distancia de corte  $r_c \leq L/2$ , de manera análoga a como se define un potencial de largo alcance truncado. El tercer término  $V_3$  es el término de autointeracción antes mencionado, el cual no depende de las coordenadas de las partículas del sistema, luego es una constante durante la simulación.

En el término de la suma en el espacio recíproco,  $V_2$ , aparece una triple suma sobre  $\mathbf{k}$ ,  $i$  y  $j$ , la cual puede reemplazarse por una doble suma sobre  $\mathbf{k}$  e  $i$  [Allen 87, Toukmaji 96]. Para ello, escribimos el coseno de la Ecuación (2.5) como  $\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) = \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i))$  y teniendo en cuenta la relación trigonométrica

$$\cos(a - b) = \cos a \cos b + \text{sen } a \text{ sen } b \quad (2.7)$$

podemos escribir

$$\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (2.8)$$

sustituyendo en el segundo término de la Ecuación (2.5), éste queda como

$$V_2 = \frac{1}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \eta(k) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left( \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right) \quad (2.9)$$

donde  $\eta(k)$  viene dado por

$$\eta(k) = (4\pi^2/k^2) e^{-k^2/4\alpha^2} \quad (2.10)$$

Esta expresión puede simplificarse teniendo en cuenta las equivalencias

$$\left( \sum_{i=1}^N q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (2.11a)$$

$$\left( \sum_{i=1}^N q_i \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (2.11b)$$

de modo que podemos eliminar un sumatorio en la Ecuación (2.9), quedando este término como

$$V_2 = \frac{1}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \eta(k) \left[ \left( \sum_{i=1}^N q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^N q_i \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

En algunos modelos de líquidos moleculares como el agua no se considera la interacción entre cargas de la misma molécula, de manera que en ese caso, hemos de descontar los términos de interacción entre los átomos de una misma molécula en la expresión para  $V_2$ . Suponiendo que el líquido está compuesto por  $N_{\text{mol}}$  moléculas con  $N_q$  cargas cada una, la expresión para  $V_2$  quedará entonces como

$$V_2 = \frac{1}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \eta(k) \left[ \left( \sum_{i=1}^N q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^N q_i \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 - \sum_{m=1}^{N_{\text{mol}}} \left( \sum_{j \in m}^{N_q} q_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right)^2 - \sum_{m=1}^{N_{\text{mol}}} \left( \sum_{j \in m}^{N_q} q_j \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right)^2 \right] \quad (2.13)$$

Para calcular los términos seno y coseno que aparecen en la expresión para  $V_2$  desarrolamos el producto escalar de los vectores  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{r}_i$  en sus componentes, de modo que podemos escribir

$$\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) = \cos(k_x r_{ix} + k_y r_{iy} + k_z r_{iz}) \quad (2.14a)$$

$$\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) = \sin(k_x r_{ix} + k_y r_{iy} + k_z r_{iz}) \quad (2.14b)$$

y utilizando las relaciones trigonométricas siguientes

$$\cos(a + b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b \quad (2.15a)$$

$$\sin(a + b) = \sin a \cos b + \cos a \sin b \quad (2.15b)$$

podemos escribir la Ecuación (2.14a) como

$$\begin{aligned} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) &= \cos(k_x r_{ix}) [\cos(k_y r_{iy}) \cos(k_z r_{iz}) - \sin(k_y r_{iy}) \sin(k_z r_{iz})] \\ &\quad - \sin(k_x r_{ix}) [\sin(k_y r_{iy}) \cos(k_z r_{iz}) + \cos(k_y r_{iy}) \sin(k_z r_{iz})] \end{aligned} \quad (2.16)$$

y la Ecuación (2.14b) como

$$\begin{aligned} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) &= \sin(k_x r_{ix}) [\cos(k_y r_{iy}) \cos(k_z r_{iz}) - \sin(k_y r_{iy}) \sin(k_z r_{iz})] \\ &\quad + \cos(k_x r_{ix}) [\sin(k_y r_{iy}) \cos(k_z r_{iz}) + \cos(k_y r_{iy}) \sin(k_z r_{iz})] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Si tenemos en cuenta la definición de las componentes de los vectores  $\mathbf{k}$  del espacio recíproco

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad n_x = 0, \dots, k_{\text{máx}} \quad (2.18a)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad n_y = -k_{\text{máx}}, \dots, 0, \dots, k_{\text{máx}} \quad (2.18b)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad n_z = -k_{\text{máx}}, \dots, 0, \dots, k_{\text{máx}} \quad (2.18c)$$

podemos escribir los términos seno y coseno de cada componente del producto escalar  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i$  como

$$\sin(k_x r_{ix}) = \sin\left(\frac{2\pi}{L} n_x r_{ix}\right) \quad (2.19a)$$

$$\cos(k_x r_{ix}) = \cos\left(\frac{2\pi}{L} n_x r_{ix}\right) \quad (2.19b)$$

y análogamente para las componentes  $y$ ,  $z$ . Si expresamos el argumento de las funciones seno y coseno como una suma

$$\frac{2\pi}{L} n_x r_{ix} = \frac{2\pi}{L} r_{ix} + \frac{2\pi}{L} r_{ix} (n_x - 1) \quad (2.20)$$

podemos expresar las Ecuaciones (2.19), haciendo uso de las relaciones trigonométricas dadas por la Ecuación (2.15), como

$$\sin(k_x r_{ix}) = \sin\left(\frac{2\pi}{L} r_{ix}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{L} r_{ix} (n_x - 1)\right)$$

$$+ \cos\left(\frac{2\pi}{L} r_{ix}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L} r_{ix}(n_x - 1)\right) \quad (2.21)$$

y

$$\begin{aligned} \cos(k_x r_{ix}) &= \cos\left(\frac{2\pi}{L} r_{ix}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{L} r_{ix}(n_x - 1)\right) \\ &\quad - \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L} r_{ix}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L} r_{ix}(n_x - 1)\right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

De esta forma podemos calcular los senos y cosenos de forma recurrente, lo que supone un gran ahorro de tiempo computacional. Además, la suma en el espacio recíproco suele truncarse para un valor máximo del módulo al cuadrado del vector  $\mathbf{h} = \mathbf{n}/L$ , siendo

$$|\mathbf{h}|^2 = \frac{|\mathbf{n}|^2}{L^2} = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad (2.23)$$

De este modo, para un valor máximo  $k_{\text{máx}}^2$  de  $n_x^2$ ,  $n_y^2$  y  $n_z^2$ , la suma en el espacio recíproco se extiende solo a los vectores  $\mathbf{k}$  que cumplen que  $|\mathbf{h}|^2 \leq h_{\text{máx}}^2$ , definiendo así un truncamiento esférico de la suma en el espacio recíproco.

La fuerza sobre cada partícula  $i$ ,  $\mathbf{F}_i$ , vendrá dada como la suma de las fuerzas ejercidas por cada una de las restantes partículas sobre la partícula  $i$ ,  $\mathbf{F}_{ji}$ , es decir

$$\mathbf{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ji} = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \nabla_{\mathbf{r}_i} V(r_{ij}) = - \nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V(r_{ij}) \quad (2.24)$$

que también puede calcularse evaluando la derivada del potencial respecto a la distancia entre cargas  $r_{ij}$

$$\mathbf{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.25)$$

El término  $\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V(r_{ij})$  es la energía potencial debida a la interacción de la partícula  $i$  con todas las demás, que podemos expresar a partir de la Ecuación (2.5) como

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V(r_{ij}) &= q_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \\ &\quad + \frac{q_i}{2\pi L^3} \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_j \eta(k) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\ &\quad - (\alpha/\sqrt{\pi}) q_i^2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

donde hemos supuesto que truncamos la suma en el espacio real en  $|\mathbf{n}| = 0$  y  $\eta(k)$  se define en la Ecuación (2.10). De este modo, para calcular la fuerza  $\mathbf{F}_i$  sobre la carga  $i$  aplicamos la Ecuación (2.25) al primer término de la Ecuación (2.26) y la Ecuación (2.24) al segundo,

obteniendo

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i = & -q_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_j \left( \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-(\alpha r_{ij})^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}^2} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ & - \frac{q_i}{2\pi L^3} \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_j \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{k} \end{aligned} \quad (2.27)$$

donde hemos utilizado la derivada de la función de error complementaria, dada por

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erfc}(x) = -\frac{2e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} \quad (2.28)$$

Nótese que el término de autointeracción  $V_3$  no contribuye a la fuerza, pues no depende de la posición de las partículas. Si escribimos  $\operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) = \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i))$  y tenemos en cuenta la relación trigonométrica siguiente

$$\operatorname{sen}(a - b) = \operatorname{sen} a \cos b - \cos a \operatorname{sen} b \quad (2.29)$$

podemos expresar los senos de la Ecuación (2.27) como

$$\operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) = \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (2.30)$$

mientras que los términos  $\operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$  y  $\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$  se calculan siguiendo el procedimiento descrito por las Ecuaciones (2.14)-(2.22).

### 2.1.3. Integración de las ecuaciones de movimiento.

Consideremos un sistema compuesto por  $N$  partículas de masas  $m_i$  que interactúan por parejas mediante un potencial que depende de la distancia entre ellas  $V(r_{ij})$ . El hamiltoniano del sistema es la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas, que en coordenadas cartesianas puede escribirse como

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V(r_{ij}) \quad (2.31)$$

siendo  $\mathbf{p}_i$  el momento lineal de la partícula  $i$ ,  $\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i$ , donde el punto indica la derivada con respecto al tiempo. El movimiento de cada partícula está determinado clásicamente por la segunda ley de Newton

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V(r_{ij}) = \mathbf{F}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (2.32)$$

donde  $\ddot{\mathbf{r}}_i$  es la aceleración de la partícula  $i$ , y  $\mathbf{F}_i$  la fuerza que actúa sobre ella. Clásicamente, el estado de un sistema está definido por las posiciones y momentos de todas las partículas

que lo integran, de modo que la evolución temporal del mismo queda especificada mediante las  $3N$  ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas resultantes de la aplicación de la segunda ley de Newton. Alternativamente podemos resolver las ecuaciones de Hamilton para el sistema

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i/m_i \quad (2.33a)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V(r_{ij}) = \mathbf{F}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (2.33b)$$

constituidas por un conjunto de  $6N$  ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas,  $3N$  para las posiciones y  $3N$  para los momentos.

El sistema está compuesto por partículas cuya energía potencial varía continuamente con el tiempo, ya que cada partícula interactúa simultáneamente con muchas otras, de manera que sus trayectorias no siguen líneas rectas y sus velocidades no son constantes entre las colisiones. Por ello, la resolución analítica del conjunto de ecuaciones diferenciales es imposible y como consecuencia hay que abordar su resolución de forma numérica.

La forma habitual es utilizar los denominados métodos de diferencias finitas [Allen 87, Haile 97]. Se trata de un problema de condiciones iniciales, es decir, dadas las posiciones y velocidades a un tiempo  $t$ , se han de obtener a un tiempo  $t+dt$ . La base del método consiste en sustituir el intervalo de tiempo infinitesimal  $dt$  por un intervalo finito  $\Delta t$ , durante el cual se supone que las fuerzas que actúan sobre las partículas son constantes. De este modo, las ecuaciones del movimiento se resuelven paso a paso, integrándolas a cada intervalo  $\Delta t$ .

La mayoría de los métodos de diferencias finitas están basados en un desarrollo en serie de Taylor de la variable a propagar. Así por ejemplo, para la componente  $x$  de la posición

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^n x(t)}{dt^n} \Delta t^n + \dots$$

Esta serie de Taylor tiene infinitos términos, luego ha de truncarse para poder ser aplicada. Así, un método de integración donde la serie de Taylor incluye hasta el término correspondiente a la derivada  $n$ -ésima se dice que es un método de orden  $n$ .

Existe un gran número de algoritmos de integración [Allen 87, Frenkel 96, Haile 97] y cada uno de ellos es adecuado o no según sean los constituyentes del sistema particular a estudiar, el tipo de interacciones existentes, el sistema de coordenadas utilizado, etc. En la presente tesis hemos aplicado el denominado algoritmo *leap-frog* [Allen 87, Hockney 88, Frenkel 96], que resulta de una modificación del esquema del algoritmo de Verlet original [Verlet 67, Allen 87, Frenkel 96, Haile 97], el cual está basado en la expresión del vector de posición a los tiempos  $t + \Delta t$  y  $t - \Delta t$  mediante un desarrollo en serie de Taylor de tercer orden en torno a  $\mathbf{r}(t)$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.34a)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.34b)$$

El algoritmo *leap-frog* puede entonces derivarse definiendo las velocidades medias mediante las siguientes expresiones:

$$\mathbf{v}(t - \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (2.35a)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} \quad (2.35b)$$

donde  $\mathbf{v}(t - \Delta t/2)$  representa la velocidad media en el intervalo  $(t - \Delta t, t)$  y  $\mathbf{v}(t + \Delta t/2)$  representa la velocidad media en el intervalo  $(t, t + \Delta t)$ . A partir de la última ecuación se obtiene la expresión para las nuevas posiciones

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (2.36)$$

y sustituyendo esta ecuación en la ecuación del algoritmo de Verlet para las posiciones se obtiene [Cruz 05]

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t \quad (2.37)$$

Estas dos últimas ecuaciones son la expresión del algoritmo *leap-frog*. Para su aplicación, en primer lugar se evalúan las velocidades medias mediante la Ecuación (2.37), empleando las fuerzas en  $t$ , y a continuación se calculan las posiciones en  $t + \Delta t$  por medio de la Ecuación (2.36), a partir de las velocidades medias  $\mathbf{v}(t + \Delta t/2)$ .

#### 2.1.4. Algoritmo SHAKE

En sistemas poliatómicos hemos de considerar tanto las fuerzas intermoleculares como las intramoleculares. Habitualmente las segundas son, al menos, un orden de magnitud mayores que las primeras, de modo que los movimientos vibracionales son mucho más rápidos que los traslacionales y los rotacionales. Por tanto, se requieren pasos de integración comparativamente más pequeños para reproducir estos movimientos, lo que implica un aumento sustancial del tiempo de cálculo. Una aproximación, que permite solventar este problema y simplifica la simulación, consiste en congelar los movimientos de vibración manteniendo fijos las distancias y ángulos de enlace, es decir, considerar rígidas a las moléculas. Esta aproximación es razonable a temperaturas para las que  $K_B T \ll \hbar\omega$ , siendo  $\omega$  la frecuencia de vibración y siempre que el movimiento interno de la molécula no juegue un papel esencial en el proceso a estudiar, pues en este caso solo se encuentran poblados los estados fundamentales de los grados de libertad vibracionales y la amplitud de los movimientos de vibración será pequeña comparada con las dimensiones moleculares.

Esta aproximación se plasma en los denominados **algoritmos de dinámica restringida** [Allen 87]. En estos algoritmos se aplican una serie de restricciones a las ecuaciones del movimiento de las coordenadas cartesianas de los átomos, consistentes en mantener fijas ciertas longitudes de enlace. Estos algoritmos involucran los siguientes pasos: primero resolvemos las ecuaciones del movimiento en ausencia de restricciones, a continuación evaluamos la magnitud de la fuerza a lo largo de los enlaces restringidos necesaria para

mantener constantes las longitudes de dichos enlaces, y por último, corregimos las posiciones de los átomos considerando las fuerzas sobre los enlaces restringidos. Estos algoritmos mantienen la simplicidad del uso de coordenadas cartesianas y además ofrecen gran versatilidad, puesto que pueden aplicarse tanto a moléculas totalmente rígidas como a moléculas en las que se mantienen fijas solo algunas distancias interatómicas, mientras que el resto evolucionan libremente bajo la influencia de las interacciones intermoleculares e intramoleculares. Esta última posibilidad es especialmente útil para el estudio de cadenas orgánicas largas, donde resulta conveniente mantener fijas las distancias de enlace, pero posibilitando los movimientos de flexión y torsión, de mucha menor frecuencia que las vibraciones de tensión y que tienen una gran importancia en la dinámica de polímeros [Allen 87].

El algoritmo de dinámica restringida empleado en la presente tesis es el llamado SHAKE [Ryckaert 77, Allen 87] y se aplica utilizando el algoritmo de Verlet o el algoritmo *leap-frog*, aunque también se ha descrito su aplicación para otros algoritmos de propagación [Gunsteren 77, Andersen 83]. Para describir el algoritmo SHAKE siguiendo el esquema de integración *leap-frog* (Ecuaciones (2.36) y (2.37)), supongamos que queremos propagar el movimiento del átomo  $i$  de una molécula, que está sujeto a una restricción de distancia fija con el átomo  $j$  de la misma molécula. Definimos entonces la función  $\sigma_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  como

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = |\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)|^2 - d_{ij}^2 = |\mathbf{r}_{ij}(t)|^2 - d_{ij}^2 \quad (2.38)$$

donde  $d_{ij}$  es la distancia fija entre los átomos  $i$  y  $j$ . La restricción de distancia fija entre los dos átomos se expresa como

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0 \quad (2.39)$$

Habrán tantas restricciones como átomos  $j$  diferentes unidos a distancias fijas al átomo  $i$ . Estas restricciones se incorporan a la ecuación del movimiento del átomo  $i$  (Ecuación (2.32)) mediante el método de los multiplicadores de Lagrange

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V(r_{ij}) - \nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_j \lambda_{ij}(t) \sigma_{ij} \quad (2.40)$$

donde el primer término del segundo miembro es la fuerza que actúa sobre el átomo  $i$  procedente de las interacciones existentes en el sistema,  $\mathbf{F}_i$ , y el segundo término es la fuerza sobre el átomo  $i$  debida a las restricciones. La prima del sumatorio indica que solo se extiende a los átomos  $j$  unidos al átomo  $i$  a una distancia fija y  $\lambda_{ij}(t)$  es un multiplicador de Lagrange dependiente del tiempo asociado a la restricción  $\sigma_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ . Sustituyendo la Ecuación (2.38) en (2.40) obtenemos

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i + 2 \sum_j \lambda_{ij}(t) \mathbf{r}_{ij}(t) \quad (2.41)$$

Integramos esta ecuación siguiendo el esquema *leap-frog*. Llamamos  $\mathbf{r}_i^u$  a la posición del átomo  $i$  calculada sin restricciones, que de acuerdo a la Ecuación (2.36), es

$$\mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) \Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (2.42)$$

El valor de la posición, así calculado, ha de corregirse teniendo en cuenta la fuerza debida a las restricciones

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) + \frac{2\Delta t^2}{m_i} \sum_j' \lambda_{ij}(t) \mathbf{r}_{ij}(t) \quad (2.43)$$

Para obtener los valores de  $\lambda_{ij}$  aplicamos la restricción (2.39) en  $t + \Delta t$  para cada pareja de átomos conectados por un distancia fija

$$|\mathbf{r}_j(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t + \Delta t)|^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (2.44)$$

donde

$$\mathbf{r}_j(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j^u(t + \Delta t) + \frac{2\Delta t^2}{m_j} \sum_k' \lambda_{jk}(t) \mathbf{r}_{jk}(t) \quad (2.45)$$

Como un átomo  $i$  puede estar conectado mediante restricciones con varios átomos  $j$ , los valores de  $\lambda_{ij}$  se calculan uno por uno cíclicamente. Así, tomamos una restricción entre un átomo  $i$  y un átomo  $j$  y consideramos solo la corrección debida a esa restricción, es decir, solo un término de los sumatorios de las Ecuaciones (2.43) y (2.45), y teniendo en cuenta que  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$  y que  $\mathbf{r}_{ij} = -\mathbf{r}_{ji}$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) + \frac{2\Delta t^2}{m_i} \lambda_{ij}(t) \mathbf{r}_{ij}(t) \quad (2.46a)$$

$$\mathbf{r}_j(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j^u(t + \Delta t) - \frac{2\Delta t^2}{m_j} \lambda_{ij}(t) \mathbf{r}_{ij}(t) \quad (2.46b)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (2.46) en (2.44), obtenemos

$$\left| \mathbf{r}_{ij}^u(t + \Delta t) - 2\Delta t^2 \lambda_{ij} \mathbf{r}_{ij}(t) \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \right|^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (2.47)$$

donde

$$\mathbf{r}_{ij}^u(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j^u(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) \quad (2.48)$$

Desarrollando la Ecuación (2.47) se obtiene una ecuación de segundo grado en  $\lambda_{ij}$

$$\begin{aligned} |\mathbf{r}_{ij}^u(t + \Delta t)|^2 - d_{ij}^2 - 4\Delta t^2 \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}_{ij}^u(t + \Delta t) \mathbf{r}_{ij}(t) \lambda_{ij} \\ + 4\Delta t^4 \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)^2 |\mathbf{r}_{ij}(t)|^2 \lambda_{ij}^2 = 0 \end{aligned} \quad (2.49)$$

Si despreciamos los términos cuadráticos en  $\lambda_{ij}$  obtenemos

$$\lambda_{ij} = \frac{|\mathbf{r}_{ij}^u(t + \Delta t)|^2 - d_{ij}^2}{4\Delta t^2 \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}_{ij}^u(t + \Delta t) \mathbf{r}_{ij}(t)} \quad (2.50)$$

que será el valor del multiplicador de Lagrange que utilizamos para corregir las posiciones de los átomos  $i$  y  $j$  de la molécula, según las Ecuaciones (2.46). A continuación, si otro átomo

$k$  de la molécula también está conectado por una distancia fija con el átomo  $i$ , calculamos ahora  $\lambda_{ik}$  reemplazando  $j$  por  $k$  en (2.50) y corregimos las posiciones de los átomos  $i$  y  $k$  según (2.46). El proceso continúa hasta que se han evaluado todas las restricciones de distancias entre los átomos de la molécula.

Este procedimiento supone dos aproximaciones: en primer lugar hemos considerado una ecuación lineal para  $\lambda_{ij}$  despreciando los términos cuadráticos en la Ecuación (2.49), y en segundo lugar hemos considerado independientes las correcciones de la posición de un átomo debidas a las distintas restricciones que involucran a ese mismo átomo. Estas dos aproximaciones en el cálculo de los multiplicadores  $\lambda_{ij}$  suponen que las fuerzas obtenidas debidas a las restricciones y, por tanto, las posiciones corregidas de los átomos involucrados en las restricciones, son imprecisas. Por ello, las restricciones dadas por la Ecuación (2.44) no se cumplirán de manera exacta con los nuevos valores de las posiciones. Sin embargo, los resultados pueden mejorarse sistemáticamente resolviendo iterativamente las Ecuaciones (2.46) y (2.50). El procedimiento iterativo a seguir comienza con el cálculo de las posiciones sin restricciones de todos los átomos según la Ecuación (2.42). A continuación calculamos la distancia entre dos átomos  $i$  y  $j$  unidos por una restricción

$$\mathbf{S}_{ij} = \mathbf{r}_j^u(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) \quad (2.51)$$

Si la diferencia  $|\mathbf{S}_{ij}|^2 - d_{ij}^2$  supera una tolerancia dada, la posición de los átomos  $i$  y  $j$  ha de corregirse para satisfacer la restricción. Para ello calculamos  $\lambda_{ij}$  a partir de la Ecuación (2.50)

$$\lambda_{ij}^{(1)} = \frac{|\mathbf{S}_{ij}|^2 - d_{ij}^2}{4\Delta t^2 \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{ij}(t)} \quad (2.52)$$

y corregimos las posiciones de  $i$  y  $j$  según la Ecuación (2.46)

$$\mathbf{r}_i^{(1)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) - \frac{2\Delta t^2}{m_i} \lambda_{ij}^{(1)} \mathbf{r}_{ij}(t) \quad (2.53a)$$

$$\mathbf{r}_j^{(1)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j^u(t + \Delta t) + \frac{2\Delta t^2}{m_j} \lambda_{ij}^{(1)} \mathbf{r}_{ij}(t) \quad (2.53b)$$

donde el superíndice (1) hace referencia a que se trata de los valores calculados en la primera iteración. Este procedimiento se repite con todas las restricciones del sistema. En la siguiente iteración calculamos la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$  con las posiciones corregidas en la iteración anterior

$$\mathbf{S}_{ij}^{(1)} = \mathbf{r}_j^{(1)}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i^{(1)}(t + \Delta t) \quad (2.54)$$

se vuelve a evaluar la cantidad  $|\mathbf{S}_{ij}^{(1)}|^2 - d_{ij}^2$  y si de nuevo supera la tolerancia prefijada, calculamos  $\lambda_{ij}^{(2)}$  con el nuevo valor de  $\mathbf{S}_{ij}^{(1)}$ , mediante una ecuación similar a la Ecuación (2.52), y corregimos las posiciones de  $i$  y  $j$  de acuerdo a

$$\mathbf{r}_i^{(2)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^{(1)}(t + \Delta t) - \frac{2\Delta t^2}{m_i} \lambda_{ij}^{(2)} \mathbf{r}_{ij}(t) \quad (2.55a)$$

$$\mathbf{r}_j^{(2)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j^{(1)}(t + \Delta t) + \frac{2\Delta t^2}{m_j} \lambda_{ij}^{(2)} \mathbf{r}_{ij}(t) \quad (2.55b)$$

e igualmente para las otras restricciones. El proceso continúa hasta que todas las restricciones de distancias interatómicas satisfagan el criterio de tolerancia que hayamos establecido. La experiencia demuestra que el resultado converge a su valor correcto tras unas pocas iteraciones. Nótese que el paso de corrección en este algoritmo no supone una nueva evaluación de las fuerzas, tan solo de las distancias interatómicas restringidas, por lo que el proceso iterativo se completa rápidamente.

En cada iteración las posiciones de los átomos involucrados en restricciones se corrigen mediante la adición de correcciones a la posición sin restringir, de modo que después de  $n$  iteraciones, en las que se producen  $m$  correcciones, la posición de un átomo  $i$  viene dada por

$$\mathbf{r}_i^{(n)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) - \frac{2\Delta t^2}{m_i} \sum_{l=1}^m \sum_j \lambda_{ij}^{(l)} \mathbf{r}_{ij}(t) \quad (2.56)$$

donde la corrección se acumula para todas las restricciones y todas las iteraciones. Finalmente, las velocidades se calculan a partir de las posiciones corregidas, una vez que termina el ciclo de  $n$  iteraciones, siguiendo el esquema *leap-frog* de la Ecuación (2.37)

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}_i^{(n)}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t} \quad (2.57)$$

### 2.1.5. Simulaciones a energía o temperatura constante

Las condiciones iniciales de una simulación de Dinámica Molecular distan mucho del equilibrio termodinámico. Por ello, es necesario ejecutar la simulación durante un periodo de tiempo hasta que se alcance el equilibrio termodinámico, lo que comúnmente se denomina **equilibrado**. Después de este periodo y una vez que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico, ya pueden generarse las trayectorias y calcular las distintas variables de interés para el estudio en particular que quiera realizarse sobre el sistema. Este es el periodo de la simulación al que llamamos periodo de **generación o producción**.

Durante el equilibrado, la temperatura del sistema ha de mantenerse constante para asegurar que el equilibrio se alcanza a la temperatura deseada. Para ello, puede realizarse un **reescalado de las velocidades** [Haile 97] de las partículas del líquido a cada paso de simulación o cada cierto número de pasos. En este caso, la energía total del sistema no permanecerá constante durante la simulación, sino que será la energía cinética la que oscilará en torno a un valor fijo. Se han desarrollado algunos métodos más sofisticados que permiten realizar simulaciones de Dinámica Molecular a temperatura constante [Allen 87, Frenkel 96] generando cambios menos drásticos en las velocidades. También es posible utilizar una versión refinada del método del reescalado de velocidades [Berendsen 84, Allen 87] que suaviza los cambios en las mismas. En este método las velocidades de todos los átomos se reescalan según la expresión

$$\mathbf{v}'_i = \chi \mathbf{v}_i \quad i = 1, N \quad (2.58)$$

donde el factor  $\chi$  viene dado por

$$\chi = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.59)$$

donde  $T_0$  es la temperatura deseada del líquido,  $T$  la temperatura actual y  $\tau_T$  es el tiempo entre colisiones con el baño térmico, un parámetro constante cuyo valor se determina para cada sistema en particular y que controla la velocidad a la que el sistema evoluciona hacia la temperatura deseada. Este método puede implementarse fácilmente en un sistema de moléculas sujetas a restricciones de distancias fijas entre átomos, cuyo movimiento se calcule empleando el algoritmo SHAKE utilizando el algoritmo de integración *leap-frog* (véase la Subsección 2.1.4). En este caso, los pasos a seguir son los siguientes [Berendsen 84]:

- (i) A partir de las posiciones  $\mathbf{r}(t)$  se calculan las fuerzas sobre los átomos del sistema.
- (ii) Se evalúa la temperatura del líquido a partir de las velocidades  $\mathbf{v}(t - \Delta t/2)$  y se calcula el factor de escalado  $\chi$  (Ecuación (2.59)).
- (iii) Se calculan las velocidades sin restricciones en  $t + \Delta t/2$  según la Ecuación (2.37).
- (iv) Se escalan las velocidades obtenidas (Ecuación (2.58)). Aunque el factor de escalado se determina a partir de la temperatura en  $t - \Delta t/2$ , puede emplearse este valor para escalar las velocidades en  $t + \Delta t/2$ , debido a la variación suave de  $\chi$  con el tiempo.
- (v) Se calculan las nuevas posiciones de los átomos en  $t + \Delta t$  (Ecuación (2.36)).
- (vi) Se aplican las restricciones a las posiciones mediante el algoritmo SHAKE (véase la Subsección 2.1.4) obteniendo las posiciones correctas en  $t + \Delta t$ .
- (vii) A partir de las posiciones restringidas en  $t$  y en  $t + \Delta t$  se calculan las velocidades en  $t + \Delta t/2$  utilizando la Ecuación (2.57).

En simulaciones donde la energía que se disipa en el líquido es relativamente pequeña, por ejemplo, cuando se introduce un soluto poco excitado, el calentamiento artificial del líquido en simulaciones a energía constante es inapreciable. En este caso, tanto las simulaciones a energía constante como a temperatura constante rinden prácticamente los mismos resultados. En esta situación es preferible realizar la simulación en el periodo de generación a energía constante, pues la temperatura fluctúa en torno al valor inicial, evitando introducir modificaciones más o menos arbitrarias en las velocidades de los átomos. Además, siempre es útil seguir la evolución temporal de la energía total del sistema durante la simulación para comprobar que ésta fluctúa en torno a un valor fijo y así verificar la fiabilidad de la simulación.

---

## 2.2. ELECCIÓN DE COORDENADAS.

---

El hamiltoniano del sistema soluto-disolvente puede expresarse como suma del hamiltoniano del disolvente  $H_d$ , el hamiltoniano del soluto  $H_s$ , y el potencial de interacción entre el soluto y el disolvente  $V_{s-d}$ , que en coordenadas cartesianas viene dado por

$$H = H_d(\mathbf{R}_d, \mathbf{P}_d) + H_s(\mathbf{r}_s, \mathbf{p}_s) + V_{s-d}(\mathbf{R}_d, \mathbf{r}_s) \quad (2.60)$$

donde  $\mathbf{R}_d = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_d})$  y  $\mathbf{P}_d = (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_{N_d})$  son las coordenadas y momentos de los  $N_d$  átomos de disolvente y  $\mathbf{r}_s = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_s})$  y  $\mathbf{p}_s = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_s})$  son las coordenadas y momentos de los  $N_s$  átomos de la molécula de soluto. Siguiendo la Ecuación (2.31), el hamiltoniano del disolvente viene dado en coordenadas cartesianas por

$$H_d(\mathbf{R}_d, \mathbf{P}_d) = \frac{\mathbf{P}_d^2}{2m_d} + V_d(\mathbf{R}_d) \quad (2.61)$$

donde  $m_d$  es la masa de cada átomo de disolvente (supuestas iguales), y  $V_d(\mathbf{R}_d)$  es la energía potencial del disolvente, dada por

$$V_d(\mathbf{R}_d) = \sum_{i=1}^{N_d} \sum_{j>i}^{N_d} V_{ij}^{d-d}(|\mathbf{R}_{ij}|) \quad (2.62)$$

siendo  $V_{ij}^{d-d}(\mathbf{R}_{ij})$  la energía potencial entre los átomos  $i$  y  $j$  del disolvente, dependiente de su distancia relativa  $|\mathbf{R}_{ij}| = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$ .

El término de interacción entre el soluto y el disolvente  $V_{s-d}$ , viene dado por

$$V_{s-d}(\mathbf{R}_d, \mathbf{r}_s) = \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_d} V_{ij}^{s-d}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|) \quad (2.63)$$

siendo  $V_{ij}^{s-d}$  la energía potencial entre el átomo  $i$  de la molécula de soluto y el átomo  $j$  del disolvente, dependiente de su distancia relativa  $|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|$ . La forma concreta de esta energía potencial depende de la naturaleza de la molécula de soluto y del disolvente. Las ecuaciones del movimiento del disolvente vienen dadas, según la Ecuación (2.33), por

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \dot{\mathbf{P}}_i/m_d \quad (2.64a)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_i = -\nabla_{\mathbf{R}_i} \left[ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_d} V_{d-d}(|\mathbf{R}_{ij}|) + \sum_{k=1}^{N_s} V_{s-d}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k|) \right] \quad i = 1, \dots, N_d \quad (2.64b)$$

pudiendo integrarse mediante el método *leap-frog* propuesto anteriormente en la Subsección 2.1.3.

El hamiltoniano del soluto en coordenadas cartesianas viene dado por

$$H_s(\mathbf{r}_s, \mathbf{p}_s) = T_s + V_s(\mathbf{r}_s) \quad (2.65)$$

siendo  $T_s$  la energía cinética del soluto y  $V_s$  es la correspondiente energía potencial intramolecular del soluto. La energía cinética de la molécula de soluto se expresa generalmente en el **sistema de referencia fijo en el laboratorio**, que denotamos a partir de ahora con el superíndice lab, tal y como viene dada por la expresión

$$T_s = \sum_{i=1}^{N_s} \frac{(\mathbf{p}_i^{\text{lab}})^2}{2m_i} \quad (2.66)$$

donde  $m_i$  son las masas de los átomos de la molécula de soluto. Las correspondientes ecuaciones del movimiento del soluto en el sistema de referencia fijo en el laboratorio vienen dadas por

$$\dot{\mathbf{r}}_i^{\text{lab}} = \dot{\mathbf{p}}_i^{\text{lab}}/m_i \quad (2.67a)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i^{\text{lab}} = -\nabla_{\mathbf{r}_i^{\text{lab}}} \left[ V_s(\mathbf{r}_s^{\text{lab}}) + \sum_{k=1}^{N_s} V_{s-d}(|\mathbf{R}_k^{\text{lab}} - \mathbf{r}_i^{\text{lab}}|) \right] \quad i = 1, \dots, N_s \quad (2.67b)$$

y pueden integrarse de igual forma que las ecuaciones del movimiento del disolvente.

Resulta útil para el estudio de la dinámica del soluto separar los grados de libertad traslacionales de los rotacionales y vibracionales, a los que denominaremos grados de libertad internos, de forma que el hamiltoniano del soluto pueda escribirse como la suma de las contribuciones traslacional e interna. Para ello, definimos en primer lugar la posición del centro de masas de la molécula de soluto

$$\mathbf{R}_{\text{CM}} = \frac{1}{M_s} \sum_{i=1}^{N_s} m_i \mathbf{r}_i^{\text{lab}} \quad (2.68)$$

donde  $M_s$  es la masa total de la molécula

$$M_s = \sum_{i=1}^{N_s} m_i \quad (2.69)$$

y el correspondiente vector momento del centro de masas del soluto como

$$\mathbf{P}_{\text{CM}} = \sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{p}_i^{\text{lab}} \quad (2.70)$$

A continuación, definimos el **sistema de referencia fijo en el espacio** (*space-fixed system*, sf), cuyo origen de coordenadas se sitúa en el centro de masas de la molécula de soluto. Por tanto, la transformación de las posiciones y momentos de los átomos de la molécula de soluto de un sistema de referencia a otro es

$$\mathbf{r}_i^{\text{sf}} = \mathbf{r}_i^{\text{lab}} - \mathbf{R}_{\text{CM}} \quad (2.71a)$$

$$\mathbf{p}_i^{\text{sf}} = \mathbf{p}_i^{\text{lab}} - \frac{m_i}{M_s} \mathbf{P}_{\text{CM}} \quad (2.71b)$$

Conviene destacar que en el sistema de referencia fijo en el espacio el sumatorio de los momentos lineales de los átomos de soluto es nulo. Esta afirmación se puede demostrar fácilmente si sustituimos la Ecuación (2.70) en la Ecuación (2.71b) y aplicamos el sumatorio sobre todos los átomos de la molécula de soluto

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{p}_i^{\text{sf}} &= \sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{p}_i^{\text{lab}} - \sum_{i=1}^{N_s} \frac{m_i}{M_s} \left( \sum_{j=1}^{N_s} \mathbf{p}_j^{\text{lab}} \right) \\ &= \sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{p}_i^{\text{lab}} - \sum_{j=1}^{N_s} \mathbf{p}_j^{\text{lab}} = 0\end{aligned}\quad (2.72)$$

El siguiente paso consiste en sustituir los momentos en el sistema fijo en el laboratorio por la suma de los momentos expresados en el sistema fijo en el espacio y el momento del centro de masas de la molécula de soluto (*véase* la Ecuación (2.71b)) en la expresión de la energía cinética dada por la Ecuación (2.66)

$$\begin{aligned}T_s &= \sum_{i=1}^{N_s} \frac{1}{2m_i} \left( \mathbf{p}_i^{\text{sf}} + \frac{m_i}{M_s} \mathbf{P}_{\text{CM}} \right)^2 \\ &= \sum_{i=1}^{N_s} \frac{m_i}{2M_s^2} \mathbf{P}_{\text{CM}}^2 + \sum_{i=1}^{N_s} \frac{(\mathbf{p}_i^{\text{sf}})^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{N_s} \frac{1}{M_s} \mathbf{p}_i^{\text{sf}} \cdot \mathbf{P}_{\text{CM}} \\ &= \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}^2}{2M_s} + \sum_{i=1}^{N_s} \frac{(\mathbf{p}_i^{\text{sf}})^2}{2m_i} + \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}}{M_s} \sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{p}_i^{\text{sf}}\end{aligned}\quad (2.73)$$

Haciendo uso de la Ecuación (2.72) el último término se anula obteniendo la expresión final de la energía cinética del soluto

$$T_s = \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}^2}{2M_s} + \sum_{i=1}^{N_s} \frac{(\mathbf{p}_i^{\text{sf}})^2}{2m_i}\quad (2.74)$$

en donde el primer término corresponde a la energía cinética del centro de masas de la molécula de soluto,  $T_s^{\text{tras}}$ , y el segundo a la energía cinética interna,  $T_s^{\text{int}}$ . El movimiento traslacional de la molécula lleva asociado únicamente energía cinética y queda por tanto separado de forma exacta de los movimientos internos. Por su parte, el hamiltoniano interno está compuesto por la energía cinética interna y por la energía potencial intramolecular del soluto

$$H_s^{\text{int}} = T_s^{\text{int}} + V_s\quad (2.75)$$

El siguiente paso consiste en la descomposición de los movimientos internos en el movimiento rotacional de la molécula como un todo y el movimiento vibracional de los átomos del soluto. Matemáticamente se necesitan tres coordenadas para describir el movimiento rotacional de una molécula no lineal, así que quedan  $3N_s - 6$  coordenadas internas vibracionales. La energía potencial intramolecular depende únicamente de las posiciones relativas entre los átomos de la molécula, luego está asociada al movimiento vibracional. Para separar ambos movimientos en la expresión de la energía cinética debemos definir un

nuevo sistema de referencia, el **sistema de referencia fijo en la molécula** (*body-fixed system*, bf), cuyo origen se sitúa en el centro de masas de la molécula de soluto y rota con la molécula. Cualquier vector  $\mathbf{b}$  puede ser expresado en términos de sus componentes en el sistema fijo en el espacio

$$\mathbf{b}^{\text{sf}} = b_x^{\text{sf}} \mathbf{u}_x^{\text{sf}} + b_y^{\text{sf}} \mathbf{u}_y^{\text{sf}} + b_z^{\text{sf}} \mathbf{u}_z^{\text{sf}} \quad (2.76)$$

o en la molécula

$$\mathbf{b}^{\text{bf}} = b_x^{\text{bf}} \mathbf{u}_x^{\text{bf}} + b_y^{\text{bf}} \mathbf{u}_y^{\text{bf}} + b_z^{\text{bf}} \mathbf{u}_z^{\text{bf}} \quad (2.77)$$

donde  $\mathbf{u}_i$  representa los vectores unitarios de cada sistema. Las componentes en ambos sistemas se relacionan entre sí mediante la matriz de rotación  $\mathbf{A}$

$$\mathbf{b}^{\text{bf}} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{b}^{\text{sf}} \quad (2.78)$$

que de forma explícita queda como

$$\begin{pmatrix} b_x^{\text{sf}} \\ b_y^{\text{sf}} \\ b_z^{\text{sf}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_x^{\text{bf}} \\ b_y^{\text{bf}} \\ b_z^{\text{bf}} \end{pmatrix} \quad (2.79)$$

La matriz  $\mathbf{A}$  es ortonormal, por lo que la relación inversa entre ambos sistemas de referencia viene dada por

$$\mathbf{b}^{\text{sf}} = \mathbf{A}^\dagger \cdot \mathbf{b}^{\text{bf}} \quad (2.80)$$

Por otra parte, la derivada temporal del vector  $\mathbf{b}$ , que denotamos con un punto,  $\dot{\mathbf{b}}$ , se define para ambos sistemas como

$$\dot{\mathbf{b}}^{\text{sf}} = \dot{b}_x^{\text{sf}} \mathbf{u}_x^{\text{sf}} + \dot{b}_y^{\text{sf}} \mathbf{u}_y^{\text{sf}} + \dot{b}_z^{\text{sf}} \mathbf{u}_z^{\text{sf}} \quad (2.81a)$$

$$\dot{\mathbf{b}}^{\text{bf}} = \dot{b}_x^{\text{bf}} \mathbf{u}_x^{\text{bf}} + \dot{b}_y^{\text{bf}} \mathbf{u}_y^{\text{bf}} + \dot{b}_z^{\text{bf}} \mathbf{u}_z^{\text{bf}} \quad (2.81b)$$

Según podemos comprobar, al derivar, solo se evalúa la variación temporal de las componentes del vector y no la de los vectores unitarios. Sin embargo, la definición del sistema de referencia fijo en la molécula también evoluciona con el tiempo. Es por ello que al relacionar la derivada temporal de ambas representaciones aparece un nuevo término [Alonso 98]

$$\dot{\mathbf{b}}^{\text{sf}} = \dot{\mathbf{b}}^{\text{bf}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{b} \quad (2.82)$$

donde  $\boldsymbol{\omega}$  es la velocidad angular con la que rota la molécula y el producto vectorial  $\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{b}$  se puede expresar en cualquiera de los dos sistemas de referencia.

Por lo tanto, a partir de la Ecuación (2.82), podemos relacionar fácilmente los momentos lineales de los átomos de la molécula expresados en ambos sistemas

$$\dot{\mathbf{r}}_i^{\text{sf}} = \dot{\mathbf{r}}_i^{\text{bf}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i \quad (2.83a)$$

$$\mathbf{p}_i^{\text{sf}} = \mathbf{p}_i^{\text{bf}} + m_i(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \quad (2.83b)$$

De acuerdo con la expresión anteriormente deducida para la energía cinética interna

$$T_s^{\text{int}} = \sum_{i=1}^{N_s} \frac{(\mathbf{p}_i^{\text{sf}})^2}{2m_i} \quad (2.84)$$

si transformamos la representación del momento lineal al sistema de referencia fijo en la molécula mediante la Ecuación (2.83b) obtenemos

$$\begin{aligned} T_s^{\text{int}} &= \sum_{i=1}^{N_s} \frac{1}{2m_i} \left( \mathbf{p}_i^{\text{bf}} + m_i(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \right)^2 \\ &= \sum_{i=1}^{N_s} \frac{(\mathbf{p}_i^{\text{bf}})^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_s} m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)^2 + \sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{p}_i^{\text{bf}} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (2.85)$$

Aparecen por tanto tres términos correspondientes [Nguyen 03] a la contribución cinética vibracional,  $T_s^{\text{vib}}$ , la energía rotacional de la molécula de soluto,  $T_s^{\text{rot}}$ , y al acoplamiento entre la vibración y la rotación de la molécula,  $T_{\text{sol}}^{\text{vib-rot}}$ , respectivamente. Por lo tanto, la separación de la energía cinética interna en los movimientos vibracional y rotacional no es completa y el operador ha de escribirse como

$$T_s^{\text{int}} = T_s^{\text{rot}} + T_s^{\text{vib}} + T_s^{\text{vib-rot}} \quad (2.86)$$

Para comprobar la magnitud del término de acoplamiento vibración-rotación en el sistema NMAD/D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>, que estudiamos en la presente tesis, hemos analizado la evolución temporal de los momentos principales de inercia de la molécula de NMAD. Así, en la Figura 2.3 representamos la evolución temporal de los momentos principales de inercia con respecto a su valores medios. Tal y como observamos, la desviación estándar de los momentos principales de inercia no supera el 4% respecto de su valor en equilibrio, por lo que podemos afirmar que la molécula se comporta aproximadamente como un rotor rígido y el acoplamiento entre el movimiento rotacional y vibracional es suficientemente pequeño y puede despreciarse. En tal caso, es posible desdoblar el hamiltoniano interno en una parte rotacional y otra vibracional

$$H_s^{\text{int}} = H_s^{\text{rot}} + H_s^{\text{vib}} \quad (2.87)$$

### 2.2.1. Movimiento traslacional del soluto.

Podemos escribir la expresión del hamiltoniano traslacional del soluto como (*véase* la Ecuación (2.74))

$$H_s^{\text{tras}}(\mathbf{P}_{\text{CM}}) = \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}^2}{2M_s} \quad (2.88)$$

A partir de las Ecuaciones (2.68) y (2.70) que relacionan la posición y el momento del centro de masas con las posiciones y momentos de los átomos de la molécula de soluto, respectivamente, podemos deducir las ecuaciones de Hamilton para el movimiento traslacional

$$\dot{\mathbf{R}}_{\text{CM}} = \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}}{M_s} \quad (2.89a)$$

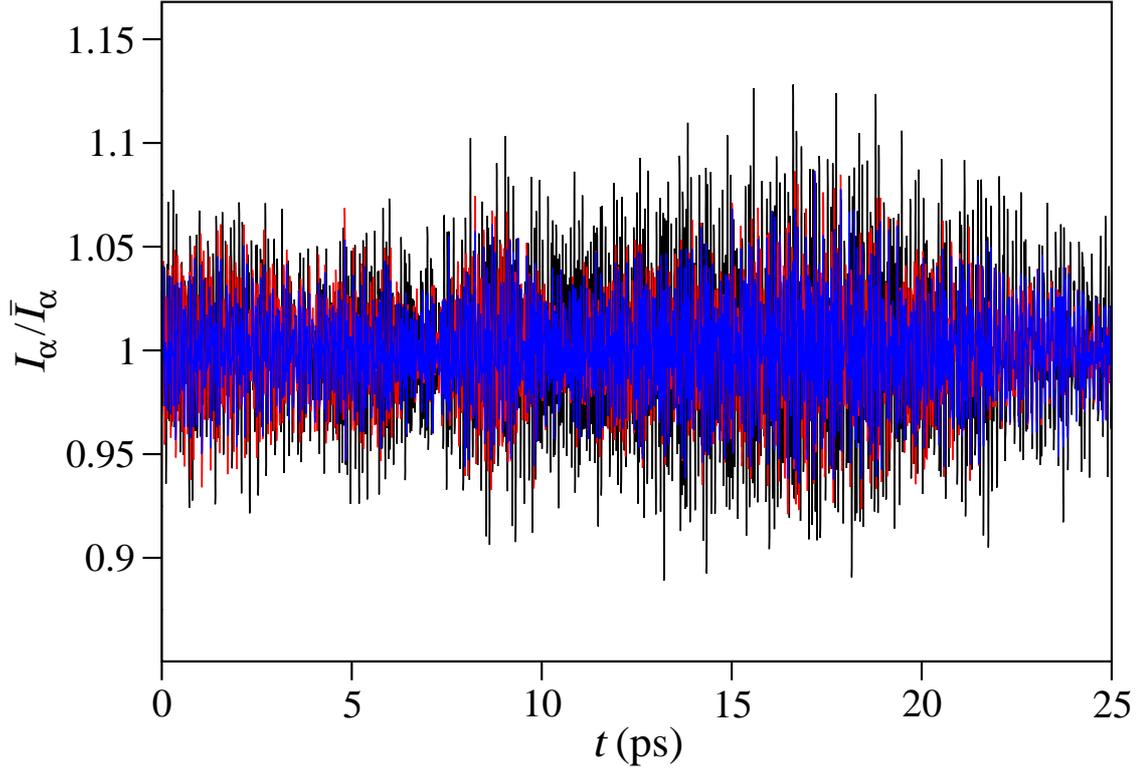


FIGURA 2.3: Evolución temporal de los momentos principales de inercia,  $I_a$  (negro),  $I_b$  (rojo) y  $I_c$  (azul), con respecto a sus correspondientes valores medios, de la la molécula de NMAD en  $D_2O_{(l)}$ , obtenidos para una trayectoria durante 25 ps.

$$\dot{\mathbf{P}}_{\text{CM}} = -\nabla_{\mathbf{R}_{\text{CM}}} \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_d} V_{s-d}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|) \quad (2.89b)$$

Estas ecuaciones se pueden integrar mediante el algoritmo *leap-frog* considerando el centro de masas del soluto como una partícula de masa  $M_s$

$$\mathbf{P}_{\text{CM}}(t + \Delta t/2) = \mathbf{P}_{\text{CM}}(t - \Delta t/2) + \mathbf{F}_{\text{CM}}(t) \Delta t \quad (2.90a)$$

$$\mathbf{R}_{\text{CM}}(t + \Delta t) = \mathbf{R}_{\text{CM}}(t) + \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}(t + \Delta t/2)}{M_s} \Delta t \quad (2.90b)$$

donde  $\mathbf{F}_{\text{CM}}$  es la fuerza sobre el centro de masas de la molécula de soluto, que se define como

$$\mathbf{F}_{\text{CM}} = \sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{F}_i \quad (2.91)$$

### 2.2.2. Movimiento rotacional del soluto

Para la descripción del movimiento de rotación del soluto empleamos el modelo del rotor rígido. Por tanto consideramos que el movimiento rotacional de la molécula tiene

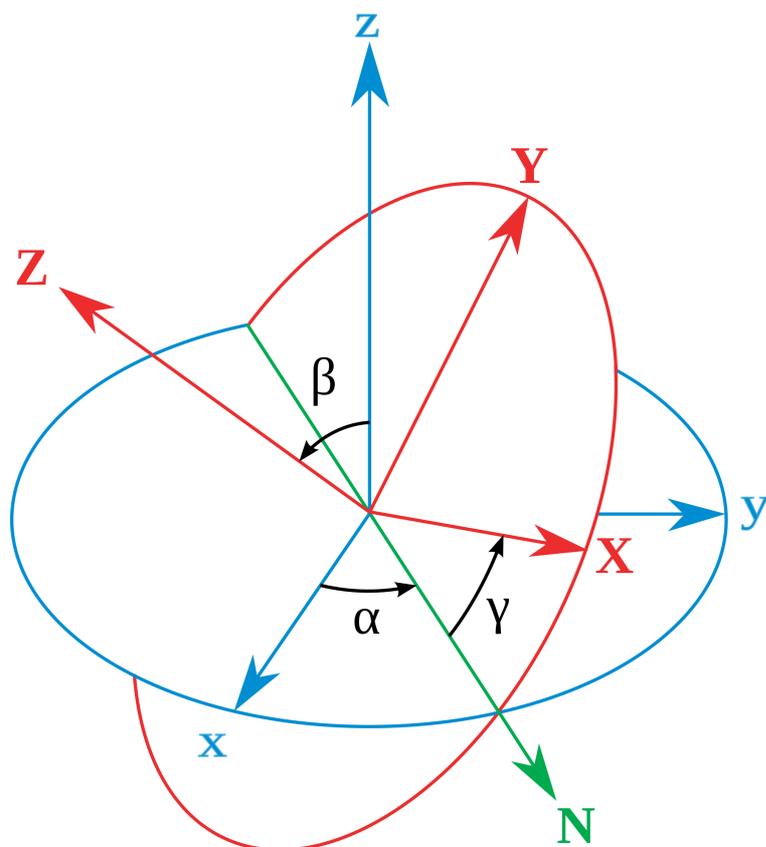


FIGURA 2.4: Representación gráfica de los ángulos de Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que relacionan el sistema de coordenadas fijo en el espacio  $xyz$  con el sistema de coordenadas fijo en la molécula  $XYZ$ .

lugar como si fuese un sistema de partículas, átomos en nuestro caso, cuyas distancias entre sí se mantienen fijas. La orientación de un cuerpo rígido queda especificada mediante la relación entre un sistema de ejes fijo en el espacio y uno fijo en la molécula. Como ya vimos anteriormente en la Ecuación (2.78) ambos sistemas se relacionan entre sí mediante la matriz de rotación  $\mathbf{A}$ , cuyas nueve componentes son los cosenos de dirección de los vectores de los ejes fijos en la molécula en el sistema de coordenadas fijo en el espacio, y definen completamente la orientación molecular. En realidad, existe una redundancia sustancial en esta fórmula, pues solo son necesarias tres cantidades independientes para definir  $\mathbf{A}$ . Por convención, se escogen los denominados **ángulos de Euler**,  $\alpha\beta\gamma$  para su descripción [Goldstein 02] (véase la Figura 2.4)

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \gamma - \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma & \cos \alpha \sin \gamma + \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma & \cos \beta \sin \gamma \\ -\cos \alpha \sin \gamma - \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma & -\sin \alpha \sin \gamma + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma & \sin \beta \cos \gamma \\ \sin \alpha \sin \beta & -\cos \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (2.92)$$

Como ya hemos deducido anteriormente, la energía rotacional de la molécula de soluto

se define como

$$T_s^{\text{rot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_s} m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (2.93)$$

Si desarrollamos el producto vectorial llegamos a la expresión más comúnmente conocida de la energía cinética rotacional [Alonso 98]

$$T_s^{\text{rot}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} \quad (2.94)$$

donde  $\mathbf{I}$  es la denominada matriz o tensor de inercia cuyos elementos se definen a partir de las coordenadas cartesianas de los núcleos en el sistema fijo en el espacio de la forma

$$\mathbf{I}^{\text{sf}} = \begin{pmatrix} I_{xx}^{\text{sf}} & I_{xy}^{\text{sf}} & I_{xz}^{\text{sf}} \\ I_{yx}^{\text{sf}} & I_{yy}^{\text{sf}} & I_{yz}^{\text{sf}} \\ I_{zx}^{\text{sf}} & I_{zy}^{\text{sf}} & I_{zz}^{\text{sf}} \end{pmatrix} \quad (2.95)$$

$$I_{xx}^{\text{sf}} = \sum_{i=1}^{N_s} m_i ((y_i^{\text{sf}})^2 + (z_i^{\text{sf}})^2) \quad (2.96a)$$

$$I_{yy}^{\text{sf}} = \sum_{i=1}^{N_s} m_i ((x_i^{\text{sf}})^2 + (z_i^{\text{sf}})^2) \quad (2.96b)$$

$$I_{zz}^{\text{sf}} = \sum_{i=1}^{N_s} m_i ((x_i^{\text{sf}})^2 + (y_i^{\text{sf}})^2) \quad (2.96c)$$

$$I_{xy}^{\text{sf}} = I_{yx}^{\text{sf}} = - \sum_{i=1}^{N_s} m_i x_i^{\text{sf}} y_i^{\text{sf}} \quad (2.96d)$$

$$I_{xz}^{\text{sf}} = I_{zx}^{\text{sf}} = - \sum_{i=1}^{N_s} m_i x_i^{\text{sf}} z_i^{\text{sf}} \quad (2.96e)$$

$$I_{yz}^{\text{sf}} = I_{zy}^{\text{sf}} = - \sum_{i=1}^{N_s} m_i y_i^{\text{sf}} z_i^{\text{sf}} \quad (2.96f)$$

Definimos ahora el momento angular de la molécula como la suma de los momentos angulares de cada uno de los átomos

$$\mathbf{L}^{\text{sf}} = \sum_{i=1}^{N_s} m_i \mathbf{r}_i^{\text{sf}} \times \mathbf{v}_i^{\text{sf}} \quad (2.97)$$

Las ecuaciones del movimiento rotacional a propagar están basadas en las dos siguientes ecuaciones. En primer lugar, el momento angular y la velocidad angular se relacionan entre sí mediante la siguiente expresión

$$\mathbf{L} = \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} \quad (2.98)$$

que puede representarse en el sistema fijo en el espacio o bien en el sistema principal fijo en la molécula. Si hacemos coincidir este último con los ejes principales de inercia entonces

la relación entre el momento y la velocidad angular adopta una expresión especialmente simple, puesto que en este sistema de referencia la matriz de inercia es diagonal

$$\mathbf{I}^{\text{bf}} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix} \quad (2.99)$$

siendo  $I_a$ ,  $I_b$  y  $I_c$  los denominados **momentos principales de inercia**, que corresponden a los valores propios de la matriz de inercia, de modo que

$$L_x^{\text{bf}} = I_a \omega_x^{\text{bf}} \quad (2.100a)$$

$$L_y^{\text{bf}} = I_b \omega_y^{\text{bf}} \quad (2.100b)$$

$$L_z^{\text{bf}} = I_c \omega_z^{\text{bf}} \quad (2.100c)$$

La variación temporal de  $\mathbf{L}$  viene dada por el **torque** o **momento de la fuerza** que actúa sobre la molécula

$$\dot{\mathbf{L}}^{\text{sf}} = \boldsymbol{\tau}^{\text{sf}} \quad (2.101)$$

que se define en el sistema fijo en el espacio mediante

$$\boldsymbol{\tau}^{\text{sf}} = \sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{r}_i^{\text{sf}} \times \mathbf{F}_i^{\text{sf}} \quad (2.102)$$

Aunque la evaluación del torque es más sencilla en el sistema de referencia fijo en el espacio, los más conveniente para establecer la conexión con  $\boldsymbol{\omega}$  es a través del momento angular,  $\mathbf{L}$ , en el sistema de ejes fijo en la molécula dada la simplicidad de las Ecuaciones (2.100). Utilizando la Ecuación (2.82), podemos entonces reescribir la Ecuación (2.101) como

$$\boldsymbol{\tau}^{\text{bf}} = \dot{\mathbf{L}}^{\text{bf}} + \boldsymbol{\omega}^{\text{bf}} \times \mathbf{L}^{\text{bf}} \quad (2.103)$$

donde hemos tenido en cuenta que el torque puede expresarse indistintamente en los dos sistemas de referencia de modo que  $\boldsymbol{\tau}^{\text{sf}} = \boldsymbol{\tau}^{\text{bf}}$ . Si sustituimos ahora las Ecuaciones (2.100) obtenemos la expresión final para la variación temporal de las componentes de  $\boldsymbol{\omega}$  en el sistema de referencia fijo en la molécula

$$\dot{\omega}_x^{\text{bf}} = \frac{1}{I_a} \left[ \tau_x^{\text{bf}} (I_b - I_c) \omega_y^{\text{bf}} \omega_z^{\text{bf}} \right] \quad (2.104a)$$

$$\dot{\omega}_y^{\text{bf}} = \frac{1}{I_b} \left[ \tau_x^{\text{bf}} (I_c - I_a) \omega_z^{\text{bf}} \omega_x^{\text{bf}} \right] \quad (2.104b)$$

$$\dot{\omega}_z^{\text{bf}} = \frac{1}{I_c} \left[ \tau_x^{\text{bf}} (I_a - I_b) \omega_x^{\text{bf}} \omega_y^{\text{bf}} \right] \quad (2.104c)$$

donde la conversión del torque desde el sistema fijo en el espacio al sistema fijo en la molécula y la conversión inversa de la velocidad angular se realizan utilizando las Ecuaciones (2.78) y (2.80), respectivamente.

Para completar el sistema de propagación rotacional, necesitamos una ecuación de movimiento para la propia orientación molecular, es decir, para los elementos de matriz

de  $\mathbf{A}$ . Los elementos de  $\mathbf{A}$  se pueden expresar en función de los ángulos de Euler cuya derivada temporal es [Allen 87]

$$\dot{\alpha} = -\omega_x^{\text{sf}} \frac{\text{sen } \alpha \cos \beta}{\text{sen } \beta} + \omega_y^{\text{sf}} \frac{\cos \alpha \cos \beta}{\text{sen } \beta} + \omega_z^{\text{sf}} \quad (2.105a)$$

$$\dot{\beta} = \omega_x^{\text{sf}} \cos \alpha + \omega_y^{\text{sf}} \text{sen } \alpha \quad (2.105b)$$

$$\dot{\gamma} = \omega_x^{\text{sf}} \frac{\text{sen } \alpha}{\text{sen } \beta} - \omega_y^{\text{sf}} \frac{\cos \alpha}{\text{sen } \beta} \quad (2.105c)$$

Sin embargo, estas ecuaciones tienen un importante inconveniente cuando se quieren resolver numéricamente, pues la presencia del término  $\text{sen } \beta$  en el denominador de las ecuaciones supone la aparición de singularidades cuando  $\beta$  se aproxima a 0 o a  $\pi$ . Por ello, se han buscado alternativas a la utilización de los ángulos de Euler para la propagación de la orientación molecular. En 1977 Evans [Evans 77a, Evans 77b] sugirió la utilización de cuatro parámetros cuaterniones como coordenadas generales de rotación, puesto que sus ecuaciones de movimiento evitan cualquier singularidad matemática. Un **cuaternión**,  $\mathbf{q}$ , es un conjunto de cuatro números escalares

$$\mathbf{q} = (q_0, q_1, q_2, q_3) \quad (2.106)$$

que satisfacen la restricción  $q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$ . Cuando se integra  $\mathbf{q}$ , el uso de un paso temporal finito conlleva que la norma se desvíe de la unidad, y por ello los términos del cuaternión han de reescalar a cada paso. Los términos del cuaternión se pueden definir a partir de los ángulos de Euler de la forma

$$q_0 = \cos \frac{\beta}{2} \cos \frac{\alpha + \gamma}{2} \quad (2.107a)$$

$$q_1 = \text{sen} \frac{\beta}{2} \cos \frac{\alpha - \gamma}{2} \quad (2.107b)$$

$$q_2 = \text{sen} \frac{\beta}{2} \text{sen} \frac{\alpha - \gamma}{2} \quad (2.107c)$$

$$q_3 = \cos \frac{\beta}{2} \text{sen} \frac{\alpha + \gamma}{2} \quad (2.107d)$$

La matriz de rotación  $\mathbf{A}$  queda entonces en función de los cuaterniones como

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (2.108)$$

y sus correspondientes derivadas se relacionan con el vector velocidad angular mediante

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_x^{\text{bf}} \\ \omega_y^{\text{bf}} \\ \omega_z^{\text{bf}} \end{pmatrix} \quad (2.109)$$

Las Ecuaciones (2.101) y (2.109) constituyen el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden que determinan el movimiento rotacional de la molécula de soluto y

carecen de cualquier singularidad matemática. El movimiento rotacional queda especificado a cada instante del tiempo por el valor del momento angular y de los cuaterniones. En principio podemos pensar en propagar las ecuaciones de movimiento a través del algoritmo *leap-frog* [Fincham 81],

$$\mathbf{L}^{\text{sf}}(t + \Delta t/2) = \mathbf{L}^{\text{sf}}(t - \Delta t/2) + \boldsymbol{\tau}^{\text{sf}}(t)\Delta t \quad (2.110a)$$

$$\mathbf{q}(t + \Delta t) = \mathbf{q}(t) + \dot{\mathbf{q}}(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (2.110b)$$

que ya ha sido descrito anteriormente en la Subsección 2.1.3 para la propagación traslacional. Sin embargo, en este caso no podemos aplicar directamente las Ecuaciones (2.110) del algoritmo original, pues hemos de tener en cuenta que las derivadas del cuaternión a tiempo  $(t + \Delta t/2)$  no sólo dependen de la velocidad angular, sino también del propio valor de  $\mathbf{q}$  a tiempo  $(t + \Delta t/2)$  (véase la Ecuación (2.109)), el cual es desconocido. Para resolver esta complicación, se ha propuesto una modificación del algoritmo, denominada **algoritmo *leap-frog* implícito de paso medio** [Svanberg 97]. Si suponemos conocidos  $\mathbf{L}^{\text{sf}}(t - \Delta t/2)$ ,  $\mathbf{q}(t)$  y  $\boldsymbol{\tau}^{\text{sf}}(t)$  el algoritmo consta de las siguientes etapas:

- (i) Calculamos el momento angular a mitad del paso de integración de acuerdo con la Ecuación (2.110a)

$$\mathbf{L}^{\text{sf}}(t) = \mathbf{L}^{\text{sf}}(t - \Delta t/2) + \boldsymbol{\tau}^{\text{sf}}(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.111)$$

- (ii) Evaluamos la matriz de rotación  $\mathbf{A}(t)$  a partir de  $\mathbf{q}(t)$  de acuerdo con la Ecuación (2.108).

- (iii) Calculamos  $\mathbf{L}^{\text{bf}}(t)$  utilizando  $\mathbf{A}(t)$  y  $\mathbf{L}^{\text{sf}}(t)$  de acuerdo con la Ecuación (2.78).

- (iv) Calculamos  $\boldsymbol{\omega}^{\text{bf}}(t)$  mediante la Ecuación (2.100)

- (v) Obtenemos  $\dot{\mathbf{q}}(t)$  utilizando la Ecuación (2.109).

- (vi) Evaluamos  $\mathbf{L}^{\text{sf}}(t + \Delta t/2)$  mediante la Ecuación (2.110a)

- (vii) Utilizando  $\dot{\mathbf{q}}(t)$  en la Ecuación (2.110b) en lugar de  $\dot{\mathbf{q}}(t + \Delta t/2)$  podemos obtener una primera estimación del cuaternión en el tiempo  $t + \Delta t/2$

$$\mathbf{q}^{(0)}(t + \Delta t/2) = \mathbf{q}(t) + \dot{\mathbf{q}}(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.112)$$

- (viii) Calculamos la primera estimación de la matriz  $\mathbf{A}$  a tiempo  $t + \Delta t/2$ ,  $\mathbf{A}^{(0)}(t + \Delta t/2)$  a partir de  $\mathbf{q}^{(0)}(t + \Delta t/2)$  utilizando la Ecuación (2.108).

- (ix) Utilizamos  $\mathbf{A}^{(0)}(t + \Delta t/2)$  y  $\mathbf{L}^{\text{sf}}(t + \Delta t/2)$  en la Ecuación (2.78) para obtener  $(\mathbf{L}^{\text{bf}})^{(0)}(t + \Delta t/2)$

- (x) Obtenemos  $(\boldsymbol{\omega}^{\text{bf}})^{(0)}(t + \Delta t/2)$  mediante la Ecuación (2.100).

- (xi) Obtenemos  $\dot{\mathbf{q}}^{(1)}(t + \Delta t/2)$  utilizando la Ecuación (2.109).

(xii) Se obtiene una nueva estimación de los valores de los cuaterniones según la Ecuación (2.110b)

$$\mathbf{q}^{(1)}(t + \Delta t) = \mathbf{q}(t) + \dot{\mathbf{q}}^{(1)}(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (2.113)$$

(xiii) Se repiten la etapa (viii) a (xii) hasta alcanzar convergencia en el valor de  $\dot{\mathbf{q}}(t + \Delta t/2)$ .

(xiv) Se calcula  $\mathbf{q}(t + \Delta t)$  mediante la Ecuación (2.110b).

### 2.2.3. Movimiento vibracional del soluto

Una vez descritas las variables escogidas para propagar los movimientos traslacional y rotacional de la molécula de soluto, vamos a desarrollar el tratamiento clásico de los movimientos vibracionales. Para su descripción conviene utilizar el sistema de coordenadas fijo en la molécula que, como ya hemos indicado anteriormente, se traslada y gira con ella. Sean  $x_\alpha^{\text{bf}}$ ,  $y_\alpha^{\text{bf}}$  y  $z_\alpha^{\text{bf}}$  las coordenadas cartesianas del átomo  $\alpha$  con respecto al sistema fijo en la molécula y  $x_{\alpha,e}^{\text{bf}}$ ,  $y_{\alpha,e}^{\text{bf}}$  y  $z_{\alpha,e}^{\text{bf}}$  sus valores en la configuración de mínima energía o de equilibrio de la molécula de soluto. Conviene introducir las denominadas coordenadas cartesianas de desplazamiento ponderadas, que se definen de la forma [Requena 04]

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m_1}(x_1^{\text{bf}} - x_{1,e}^{\text{bf}}), & q_2 &= \sqrt{m_1}(y_1^{\text{bf}} - y_{1,e}^{\text{bf}}), & q_3 &= \sqrt{m_1}(z_1^{\text{bf}} - z_{1,e}^{\text{bf}}) \\ q_4 &= \sqrt{m_2}(x_2^{\text{bf}} - x_{2,e}^{\text{bf}}), & q_5 &= \sqrt{m_2}(y_2^{\text{bf}} - y_{2,e}^{\text{bf}}), & q_6 &= \sqrt{m_2}(z_2^{\text{bf}} - z_{2,e}^{\text{bf}}) \\ &\vdots & &\vdots & &\vdots \\ q_{3N_s-2} &= \sqrt{m_{N_s}}(x_{N_s}^{\text{bf}} - x_{N_s,e}^{\text{bf}}), & q_{3N_s-1} &= \sqrt{m_{N_s}}(y_{N_s}^{\text{bf}} - y_{N_s,e}^{\text{bf}}), & q_{3N_s} &= \sqrt{m_{N_s}}(z_{N_s}^{\text{bf}} - z_{N_s,e}^{\text{bf}}) \end{aligned} \quad (2.114)$$

donde  $N_s$  es el número de átomos de soluto. El hamiltoniano vibracional está compuesto por la correspondiente energía cinética y la energía potencial vibracional que depende de las posiciones relativas de los átomos de la molécula

$$H_s^{\text{vib}} = T_s^{\text{vib}} + V_s \quad (2.115)$$

La energía cinética vibracional puede expresarse de forma sencilla a partir de las coordenadas de desplazamiento ponderadas que acabamos de introducir [Requena 04]

$$T_s^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_s} \left( \frac{dq_i}{dt} \right)^2 \quad (2.116)$$

Los movimientos vibracionales de la molécula están gobernados por la superficie de energía potencial intramolecular,  $V_s$ , que depende de las  $3N_s$  coordenadas de desplazamiento ponderadas,  $q_i$ , es decir

$$V_s = V_s(q_1, \dots, q_{3N_s}) \quad (2.117)$$

Si bien la energía potencial depende de las coordenadas de forma diferente para cada molécula, podemos expresarla de forma general como un desarrollo en serie de Taylor de

las coordenadas  $q_i$  en torno a sus valores de equilibrio, que de acuerdo con las Ecuaciones (2.114) son todos nulos ( $q_{i,e} = 0$ ). Escribimos así

$$V_s = V_s^e + \sum_{i=1}^{3N_s} \left( \frac{\partial V_s}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^{3N_s} \sum_{j=1}^{3N_s} \left( \frac{\partial^2 V_s}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j + \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^{3N_s} \sum_{j=1}^{3N_s} \sum_{k=1}^{3N_s} \left( \frac{\partial^3 V_s}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_e q_i q_j q_k + \dots \quad (2.118)$$

donde  $V_s^e$  es el valor de la energía potencial intramolecular en el punto de equilibrio. Además, en el punto de equilibrio la superficie de energía potencial tiene un mínimo, luego se cumple que

$$\left( \frac{\partial V_s}{\partial q_i} \right)_e = 0 \quad i = 1, \dots, 3N_s \quad (2.119)$$

Es usual que los terminos cúbicos y de órdenes superiores tengan valores despreciables comparados con los términos cuadráticos [Wilson 55], por lo que, en primera aproximación, podemos despreciarlos en el desarrollo en serie de la Ecuación (2.118), obteniendo la siguiente expresión para la energía potencial

$$V_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_s} \sum_{j=1}^{3N_s} u_{ij} q_i q_j \quad (2.120)$$

donde

$$u_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V_s}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e \quad (2.121)$$

son los elementos de la denominada matriz de constantes de fuerza armónicas o **matriz hessiana**,  $\mathbf{U}$ , que es real y simétrica,  $u_{ij} = u_{ji}$ , para las coordenadas de desplazamiento ponderadas.

Para averiguar cómo cambian las coordenadas vibracionales con el tiempo, y establecer cómo vibra por tanto la molécula de soluto, hemos de resolver las ecuaciones del movimiento vibracionales. En la Subsección 2.1.3 definimos las ecuaciones de movimiento para las coordenadas cartesianas. Conociendo la relación entre éstas y las coordenadas de desplazamiento ponderadas dada por las Ecuaciones (2.114) podemos deducir las nuevas ecuaciones del movimiento vibracional expresadas en coordenadas de desplazamiento ponderadas

$$\frac{d^2 q_k}{dt^2} + \frac{\partial V_s}{\partial q_k} = 0 \quad k = 1, \dots, 3N \quad (2.122)$$

Ahora hemos de sustituir aquí la expresión para la energía potencial,  $V_s$ , que aparece en la Ecuación (2.120). Para ello desarrollamos primero la derivada parcial de  $V_s$  con respecto a  $q_k$  de la forma

$$\frac{\partial V_s}{\partial q_k} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_s} \sum_{j=1}^{3N_s} u_{ij} \left[ \frac{\partial q_i}{\partial q_k} q_j + q_i \frac{\partial q_j}{\partial q_k} \right] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_s} \sum_{j=1}^{3N_s} u_{ij} [\delta_{ik} q_j + \delta_{jk} q_i]$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_s} \sum_{j=1}^{3N_s} u_{ij} \delta_{ik} q_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_s} \sum_{j=1}^{3N_s} u_{ij} \delta_{jk} q_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N_s} u_{kj} q_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_s} u_{ik} q_i \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N_s} u_{kj} q_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N_s} u_{jk} q_j = \sum_{j=1}^{3N_s} u_{kj} q_j
 \end{aligned} \tag{2.123}$$

donde hemos tenido en cuenta que las coordenadas  $q_i$  son independientes entre sí y  $\delta$  es la denominada delta de Kronecker, que se define como

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \tag{2.124}$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (2.122) obtenemos finalmente

$$\frac{d^2 q_k}{dt^2} + \sum_{j=1}^{3N_s} u_{kj} q_j = 0 \quad k = 1, \dots, 3N_s \tag{2.125}$$

Las Ecuaciones (2.125) forman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas cuyas incógnitas son las coordenadas de desplazamiento ponderadas  $q_k$ . Esto quiere decir que la derivada segunda de cada coordenada  $q_k$  depende de las variaciones de todas las coordenadas con el tiempo, lo que complica enormemente la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales. Para solucionar este problema se concibieron los denominados **modos normales de equilibrio**,  $Q_i$ , (*equilibrium normal modes*, **ENM**) cuya relación con las coordenadas ponderadas  $q_k$  viene dada por las siguientes combinaciones lineales

$$Q_i = \sum_{k=1}^{3N_s} l_{ki} q_k \quad i = 1, \dots, 3N_s \tag{2.126}$$

donde  $l_{ki}$  son los elementos de la matriz  $\mathbf{L}$  de vectores propios de la matriz de constantes de fuerza,  $\mathbf{U}$ , según la ecuación

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{U} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} \tag{2.127}$$

siendo  $\mathbf{\Lambda}$  la matriz diagonal que contiene los valores propios  $\lambda_k$ . Hemos de añadir que  $\mathbf{\Lambda}$  es una matriz de dimensiones  $3N_s \times 3N_s$  donde los primeros 6 primeros elementos diagonales,  $\lambda_k$ , son cero, pues corresponden a los movimientos traslacional y rotacional de la molécula que anteriormente ya fueron separados del movimiento vibracional mediante el cambio de sistema de coordenadas. Por conveniencia, vamos a considerar que para una molécula no lineal los grados de libertad vibracionales,  $N_v$ , comprenden desde 1 hasta  $3N_s - 6$ , desplazando los grados de libertad traslacionales y rotacionales al intervalo desde  $3N_s - 5$  hasta  $3N_s$ .

Utilizando la propiedad de ortonormalidad de la matriz  $\mathbf{L}$ , podemos expresar las coordenadas ponderadas a partir de los modos normales de equilibrio

$$q_k = \sum_{i=1}^{3N_s} l_{ki} Q_i \quad k = 1, \dots, 3N_s \tag{2.128}$$

Para expresar la energía potencial vibracional en términos de los modos normales de equilibrio sustituimos la Ecuación (2.128) en la Ecuación (2.120)

$$\begin{aligned} V_s &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_s} \sum_{j=1}^{3N_s} u_{ij} \left( \sum_{k=1}^{3N_s} l_{ik} Q_k \sum_{l=1}^{3N_s} l_{jl} Q_l \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N_s} \sum_{l=1}^{3N_s} Q_k Q_l \left( \sum_{i=1}^{3N_s} \sum_{j=1}^{3N_s} l_{ik} u_{ij} l_{jl} \right) \end{aligned} \quad (2.129)$$

y utilizando la Ecuación (2.127) obtenemos

$$V_s = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N_s} \sum_{l=1}^{3N_s} Q_k Q_l \delta_{kl} \lambda_k \quad (2.130)$$

cuya expresión final queda

$$V_s = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_v} \lambda_k Q_k^2 \quad (2.131)$$

donde hemos sustituido en el sumatorio los valores nulos  $\lambda_k$  pertenecientes a los movimientos traslacional y rotacional.

De forma equivalente, podemos expresar la energía cinética vibracional en función de los modos normales de equilibrio. Si utilizamos la Ecuación (2.128) para expresar las derivadas de las coordenadas de desplazamiento ponderadas en función de las derivadas de los modos normales de equilibrio y sustituimos en la Ecuación (2.116) obtenemos

$$\begin{aligned} T_s^{\text{vib}} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_s} \left( \sum_{k=1}^{3N_s} l_{ik} \frac{dQ_k}{dt} \sum_{l=1}^{3N_s} l_{il} \frac{dQ_l}{dt} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_s} \left( \sum_{k=1}^{3N_s} \sum_{l=1}^{3N_s} l_{ik} l_{il} \frac{dQ_k}{dt} \frac{dQ_l}{dt} Q_k Q_l \right) \end{aligned} \quad (2.132)$$

Teniendo en cuenta que la matriz de vectores,  $\mathbf{L}$ , es ortonormal se cumple que

$$\sum_{k=1}^{3N_s} \sum_{l=1}^{3N_s} l_{ik} l_{il} = \sum_{k=1}^{3N_s} \sum_{l=1}^{3N_s} \delta_{kl} \quad (2.133)$$

y la expresión final para la energía cinética vibracional queda

$$T_s^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_v} \left( \frac{dQ_k}{dt} \right)^2 \quad (2.134)$$

donde de nuevo hemos eliminado la contribución de los modos  $3N_s - 5$  a  $3N_s$ .

Para transformar la ecuación de movimiento de las coordenadas de desplazamiento ponderadas dada por la Ecuación (2.125), el primer paso es derivar dos veces con respecto

al tiempo la Ecuación (2.128) y, en segundo lugar, usar la regla de la cadena para desarrollar las derivadas de la energía potencial

$$\frac{\partial V_s}{\partial q_k} = \sum_{i=1}^{3N_s} \frac{\partial V_s}{\partial Q_i} \frac{\partial Q_i}{\partial q_k} = \sum_{i=1}^{3N_s} \frac{\partial V_s}{\partial Q_i} l_{ki} \quad (2.135)$$

donde hemos utilizado la Ecuación (2.126) para determinar las derivadas  $\partial Q_i/\partial q_k$ . De esta forma la Ecuación (2.125) se transforma en

$$\sum_{i=1}^{3N_s} l_{ki} \left( \frac{d^2 Q_i}{dt^2} + \frac{\partial V_s}{\partial Q_i} \right) = 0 \quad k = 1, \dots, 3N_s \quad (2.136)$$

Puesto que los coeficientes  $l_{ki}$  son, en general, diferentes de cero, este sumatorio sólo se anula cuando lo hacen los factores que multiplican a dichos coeficientes, es decir, cuando se cumple que

$$\frac{d^2 Q_i}{dt^2} + \frac{\partial V_s}{\partial Q_i} = 0 \quad i = 1, \dots, N_v \quad (2.137)$$

Estas son precisamente las ecuaciones de movimiento para los modos normales de equilibrio. Derivando ahora la energía potencial dada por la Ecuación (2.131) con respecto a  $Q_i$  obtenemos

$$\frac{\partial V_s}{\partial Q_i} = \sum_{k=1}^{N_v} \lambda_k Q_k \frac{\partial Q_k}{\partial Q_i} = \sum_{k=1}^{N_v} \lambda_k Q_k \delta_{ki} = \lambda_i Q_i \quad (2.138)$$

y sustituyendo este resultado en las ecuaciones del movimiento (2.137) nos queda finalmente

$$\frac{d^2 Q_i}{dt^2} + \lambda_i Q_i = 0 \quad i = 1, \dots, N_v \quad (2.139)$$

Estas ecuaciones están completamente desacopladas, es decir la derivada segunda de cada variable  $Q_i$  con respecto al tiempo depende únicamente de ella misma. Los modos normales de equilibrio de una molécula se definen a partir de la configuración molecular asociada al mínimo absoluto de la energía potencial y se relacionan con las coordenadas cartesianas que describen la posición de los átomos de la molécula mediante la Ecuación (2.126). Si solo consideramos hasta los términos cuadráticos en el desarrollo de la energía potencial, la energía vibracional de la molécula se expresa como la suma de las contribuciones de cada modo normal de equilibrio

$$E_s^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \left( \dot{Q}_i^2 + \lambda_i Q_i^2 \right) \quad (2.140)$$

y, al no existir acoplamientos cinéticos o potenciales, es posible definir una energía vibracional de cada modo según

$$E_i^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \quad i = 1, \dots, N_v \quad (2.141)$$

Finalmente, para llevar a cabo la propagación de los ENM, podemos transformar fácilmente el algoritmo *leap-frog* ya descrito (véase la Subsección 2.1.3) en términos de los

modos normales de equilibrio. Para ello, debemos reescribir las Ecuaciones (2.36) y (2.37) a partir de las coordenadas de desplazamiento ponderadas

$$q_i(t + \Delta t) = q_i(t) + \dot{q}_i(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (2.142a)$$

$$\dot{q}_i(t + \Delta t/2) = \dot{q}_i(t - \Delta t/2) + F_i^q(t)\Delta t \quad i = 1, \dots, 3N_s \quad (2.142b)$$

donde  $F_i^q(t)$  es la fuerza sobre la coordenada de desplazamiento ponderada  $i$  relacionada con la fuerza sobre las coordenadas cartesianas mediante

$$F_i^q(t) = F_i(t)/\sqrt{m_i} \quad (2.143)$$

Si a continuación, multiplicamos los miembros de las Ecuaciones (2.142) por el elemento  $l_{ik}$  de la matriz de vectores propios y hacemos el sumatorio sobre todas las coordenadas de desplazamiento ponderadas de la molécula de soluto, obtenemos finalmente

$$Q_k(t + \Delta t) = Q_k(t) + \dot{Q}_k(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (2.144a)$$

$$\dot{Q}_k(t + \Delta t/2) = \dot{Q}_k(t - \Delta t/2) + F_k^Q(t)\Delta t \quad k = 1, \dots, N_v \quad (2.144b)$$

donde  $F_k^Q(t)$  es la fuerza sobre el modo normal de equilibrio  $Q_k$  que se relaciona con las fuerzas sobre las coordenadas desplazadas ponderadas y cartesianas por medio de

$$F_k^Q(t) = \sum_{i=1}^{3N_s} l_{ik} F_i^q(t) = \sum_{i=1}^{3N_s} l_{ik} F_i(t)/\sqrt{m_i} \quad (2.145)$$

Los momentos conjugados de los modos normales de equilibrio  $P_{Q_k}$  pueden relacionarse con los momentos lineales de las coordenadas cartesianas representadas en el sistema fijo en la molécula mediante la siguiente expresión

$$P_{Q_k} = \dot{Q}_k = \sum_{i=1}^{3N_s} l_{ik} \frac{p_i^{\text{bf}}}{\sqrt{m_i}} \quad (2.146)$$

donde  $p_i^{\text{bf}} = \sqrt{m_i} \dot{q}_i^{\text{bf}}$ .

### 2.3. MODOS NORMALES INSTANTÁNEOS.

Durante las simulaciones de relajación vibracional la molécula explora regiones del espacio de fases en la superficie de potencial lejos del mínimo de energía potencial intramolecular, debido a la energía térmica del sistema, los flujos originados por la relajación del modo inicialmente excitado y las interacciones intermoleculares con las moléculas de disolvente. En estas condiciones, aunque aún es posible evaluar la energía vibracional de la molécula de la NMAD mediante

$$E_s^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \dot{Q}_i^2 + V_s(Q_i) \quad (2.147)$$

los nuevos acoplamientos que emergen entre los ENM imposibilitan el análisis de la energía almacenada de forma individual en cada ENM. Una posible solución consiste en la utilización de los **modos normales instantáneos** (*instantaneous normal modes*, **INM**), que se definen como las coordenadas vibracionales que diagonalizan la matriz hessiana para una configuración dada de la molécula [Stratt 01, Nguyen 03]. Por tanto, los INM proporcionan una descripción instantánea desacoplada de las vibraciones de la molécula hasta segundo orden para una geometría dada. Como la definición de los INM cambia durante la simulación, no resulta apropiado utilizarlos como coordenadas de propagación de la vibración de la molécula de soluto y, por tanto, los utilizaremos exclusivamente para analizar los flujos de energía vibracional.

### 2.3.1. Definición de los modos normales instantáneos

Supongamos que queremos calcular los INM de una molécula a tiempo  $t_0$ . Si bien los tratamientos habituales [Stratt 01, Nguyen 03] expresan los INM en términos de las coordenadas cartesianas de los átomos, como hemos descrito en la sección anterior para los ENM, en el presente desarrollo vamos a detallar la definición de los INM en función de los ENM que son las variables que utilizamos para describir las vibraciones de la molécula. Para ello, expresamos el potencial de la molécula de soluto como un desarrollo en serie en torno a los valores de los modos normales de equilibrio,  $Q_i$ , a tiempo  $t_0$

$$V_s^{\text{vib}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = V_0 + \sum_{i=1}^{N_v} K_i(t_0)(Q_i - Q_i(t_0)) + \quad (2.148)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \sum_{j=1}^{N_v} K_{ij}(t_0)(Q_i - Q_i(t_0))(Q_j - Q_j(t_0)) + \dots$$

donde  $V_0$  es el potencial de la molécula de soluto evaluado en  $t_0$ , que engloba tanto las interacciones entre los átomos de la molécula de soluto como las interacciones entre los átomos de la molécula de soluto y los del disolvente, y  $K_i$  y  $K_{ij}$  son las correspondientes derivadas del potencial evaluadas en  $t_0$

$$K_i = \left( \frac{\partial V}{\partial Q_i} \right)_{Q_i(t_0)} \quad (2.149a)$$

$$K_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_i(t_0), Q_j(t_0)} \quad i, j = 1, \dots, N_v \quad (2.149b)$$

A continuación, aproximamos el cálculo del potencial incluyendo hasta la contribución cuadrática y resolvemos la ecuación de valores propios para la matriz hessiana

$$\mathbf{L}^{\text{INM}\dagger} \mathbf{K} \mathbf{L}^{\text{INM}} = \mathbf{\Lambda}^{\text{INM}} \quad (2.150)$$

obteniendo la matriz de autovalores  $\mathbf{L}^{\text{INM}}$  y las constantes de fuerza  $\mathbf{\Lambda}^{\text{INM}}$ , que proporcionan las frecuencias de los INM a través de

$$\nu_i^{\text{INM}} = \sqrt{\lambda_i^{\text{INM}}/2\pi} \quad i = 1, \dots, N_v \quad (2.151)$$

Los modos normales instantáneos a tiempo  $t_0$  se definen entonces como

$$Q_i^{\text{INM}} = \sum_{j=1}^{N_v} l_{ji}^{\text{INM}} (Q_j - Q_j(t_0)) \quad i = 1, \dots, N_v \quad (2.152)$$

y sus correspondientes momentos según

$$\dot{Q}_i^{\text{INM}} = \sum_{j=1}^{N_v} l_{ji}^{\text{INM}} \dot{Q}_j \quad i = 1, \dots, N_v \quad (2.153)$$

Teniendo en cuenta la ortonormalidad de la matriz  $\mathbf{L}^{\text{INM}}$ , podemos expresar los modos normales de equilibrio a partir de los modos normales instantáneos según la expresión

$$Q_j - Q_j(t_0) = \sum_{i=1}^{N_v} l_{ji}^{\text{INM}} Q_i^{\text{INM}} \quad j = 1, \dots, N_v \quad (2.154)$$

que sustituida en la Ecuación (2.148) proporciona

$$\begin{aligned} V_s^{\text{vib}} &\simeq V_0 + \sum_{i=1}^{N_v} K_i \sum_{j=1}^{N_v} l_{ij}^{\text{INM}} Q_j^{\text{INM}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \sum_{j=1}^{N_v} K_{ij} \left( \sum_{k=1}^{N_v} l_{ik}^{\text{INM}} Q_k^{\text{INM}} \right) \left( \sum_{m=1}^{N_v} l_{im}^{\text{INM}} Q_m^{\text{INM}} \right) \\ &= V_0 + \sum_{j=1}^{N_v} \left( \sum_{i=1}^{N_v} K_i l_{ij}^{\text{INM}} \right) Q_j^{\text{INM}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i^{\text{INM}} (Q_i^{\text{INM}})^2 \\ &= V_0 + \sum_{j=1}^{N_v} \lambda_j^{\text{INM}} \left( \frac{1}{\lambda_j^{\text{INM}}} \sum_{i=1}^{N_v} K_i l_{ij}^{\text{INM}} \right) Q_j^{\text{INM}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i^{\text{INM}} (Q_i^{\text{INM}})^2 \end{aligned} \quad (2.155)$$

Si definimos ahora el factor de desplazamiento de las coordenadas como

$$a_j(t_0) = \frac{1}{\lambda_j^{\text{INM}}} \sum_{i=1}^{N_v} K_i l_{ij}^{\text{INM}} \quad j = 1, \dots, N_v \quad (2.156)$$

y lo sustituimos en la Ecuación (2.155) obtenemos

$$\begin{aligned} V_s^{\text{vib}} &\simeq V_0 + \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i^{\text{INM}} a_i Q_i^{\text{INM}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i^{\text{INM}} (Q_i^{\text{INM}})^2 \\ &= V_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i^{\text{INM}} a_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i^{\text{INM}} \left( (Q_i^{\text{INM}})^2 + 2a_i Q_i^{\text{INM}} + a_i^2 \right) \end{aligned} \quad (2.157)$$

La expresión de la energía potencial en función de los INM aproximada hasta el término cuadrático queda entonces

$$V_s^{\text{vib}} \simeq V_0' + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i^{\text{INM}} (Q_i^{\text{INM}} + a_i)^2 \quad (2.158)$$

donde

$$V'_0 = V_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i^{\text{INM}} a_i^2 \quad (2.159)$$

La energía vibracional de la molécula de soluto viene dada por la suma de las contribuciones cinética y potencial quedando entonces como

$$E_s^{\text{vib}} = T_s^{\text{vib}} + V_s^{\text{vib}} \quad (2.160)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} (\dot{Q}_i^{\text{INM}})^2 + V'_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_s} \lambda_i^{\text{INM}} (Q_i^{\text{INM}} + a_i)^2 \quad (2.161)$$

$$= V'(t_0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \left( (\dot{Q}_i^{\text{INM}})^2 + \lambda_i^{\text{INM}} (Q_i^{\text{INM}} + a_i)^2 \right) \quad (2.162)$$

$$= V'(t_0) + \sum_{i=1}^{N_v} E_i^{\text{INM}} \quad (2.163)$$

donde hemos definido la energía de cada INM como

$$E_i^{\text{INM}} = \frac{1}{2} (\dot{Q}_i^{\text{INM}})^2 + \frac{1}{2} \lambda_i (Q_i^{\text{INM}} + a_i)^2 \quad i = 1, \dots, N_v \quad (2.164)$$

De este modo, la energía vibracional de cada INM se encuentra desacoplada del resto de modos. El primer término de la Ecuación (2.164) es la energía cinética vibracional del INM  $i$ ,  $T_i^{\text{INM}}$ , mientras que el segundo corresponde a la energía potencial vibracional del INM,  $V_i^{\text{INM}}$ .

Para estudiar la relajación de uno de los INM de la molécula de soluto, debemos introducir al inicio de la simulación la correspondiente energía de excitación en el INM escogido. Supongamos que la energía de excitación corresponde a un cuanto del modo vibracional  $i$

$$\Delta E_{\nu_i} = h\nu_i \quad (2.165)$$

Este incremento de energía puede introducirse tanto de forma cinética como potencial. Sin embargo, trabajos anteriores [Nguyen 03] han demostrado que la energía introducida como energía cinética tiende a relajarse a tiempos excesivamente cortos. Por ello, hemos decidido introducir el exceso de energía mediante el desplazamiento del modo normal instantáneo  $i$ . Teniendo en cuenta la Ecuación (2.164), podemos obtener la siguiente expresión para el valor del INM excitado

$$(Q_i^{\text{INM}})_{\text{exc}} = \left( \frac{2(V_i^{\text{INM}} + \Delta E_{\nu_i})}{\lambda_i} \right)^{\frac{1}{2}} - a_i \quad (2.166)$$

donde  $V_i^{\text{INM}}$  es la energía potencial vibracional del INM  $i$  antes de la excitación. A continuación, tan sólo tenemos que recorrer el camino inverso al trazado en la presente sección, ya que en nuestras simulaciones el cálculo del potencial y las fuerzas realizado por la subrutina *gradient* del paquete de programas TINKER [Pappu 98] emplea coordenadas cartesianas

fijas en el laboratorio. Así, utilizamos la Ecuación (2.154) para obtener los nuevos valores de los modos normales de equilibrio. A partir de la Ecuación (2.128) transformamos los ENM de la molécula de soluto en las coordenadas cartesianas de desplazamiento ponderadas. Utilizando las Ecuaciones (2.114) podemos obtener entonces los valores de las coordenadas cartesianas en el sistema de referencia fijo en la molécula. Transformamos el sistema de referencia mediante la Ecuación (2.80) para obtener las coordenadas cartesianas de los átomos de soluto en el sistema de referencia fijo en el espacio. Por último, utilizando la Ecuación (2.71a) obtenemos las coordenadas cartesianas en el sistema de referencia fijo en el laboratorio sumando las coordenadas del centro de masas de la molécula de soluto

$$\mathbf{r}_i^{\text{lab}} = \mathbf{r}_i^{\text{sf}} + \mathbf{R}_{\text{CM}} \quad (2.167)$$

### 2.3.2. Evolución temporal de la energía vibracional.

Una vez realizado el desarrollo teórico es conveniente comprobar el comportamiento de las variables deducidas en una simulación de la N-metilacetamida deuterada en el hidrógeno amídico (NMAD) en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$ . Para ello, hemos realizado simulaciones de una molécula de NMAD deuterada con 251 moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$  a energía constante y con el paso de integración  $\Delta t = 0.5$  fs, tras un equilibrado del sistema durante 750 ps a una temperatura constante de 300 K.

De acuerdo con la Ecuación (2.164), la energía vibracional de cada modo tiene dos contribuciones. Por un lado, la energía cinética vibracional,  $T_i^{\text{INM}}$ , que depende del momento del modo normal instantáneo,  $\dot{Q}_i^{\text{INM}}$ , y la energía potencial vibracional,  $V_i^{\text{INM}}$ , que depende de la constante de fuerza del modo,  $\lambda_i^{\text{INM}}$ , y de la suma del modo normal instantáneo y el factor de desplazamiento,  $Q_i^{\text{INM}} + a_i$ .

En la presente simulación hemos calculado los modos normales instantáneos al inicio de cada paso de integración de la simulación,  $t_0 = 0, \Delta t, 2\Delta t, \dots$ , en donde  $Q_i^{\text{INM}}(t_0) = 0$  de acuerdo con la Ecuación (2.152). Además, utilizamos el método de asignación de los INM, que detallaremos en la Subsección 2.3.3. En la Tabla 2.1 presentamos las energías vibracionales medias para 50 trayectorias de 40 ps. Según observamos, los valores medios de las energías vibracionales de la mayoría de los INM se encuentran cercanos a su valor de equilibrio, que viene determinado por la temperatura del baño ( $T = 300 \text{ K} \simeq 208.5 \text{ cm}^{-1}$ ) con desviaciones estándar que oscilan en torno a  $210 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, observamos que los INM 1, 2, 3, 25 y 26, y en menor medida el INM 6, presentan valores medios alejados de los valores de equilibrio, con desviaciones estándar superiores a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento anómalo procede de la contribución potencial con casos extremos como el INM 26 cuyo valor medio es negativo. Para comprender el origen de estas anomalías, a partir de la expresión de la energía potencial vibracional del INM dado

$$\begin{aligned} V_i^{\text{INM}} &= \frac{1}{2} \lambda_i^{\text{INM}} (Q_i^{\text{INM}} + a_i)^2 \quad i = 1, \dots, N_v \\ &= \frac{1}{2} \lambda_i^{\text{INM}} \left( (Q_i^{\text{INM}})^2 + 2a_i Q_i^{\text{INM}} + a_i^2 \right) \end{aligned} \quad (2.168)$$

TABLA 2.1: Valores medios de las energías totales, cinéticas y potenciales vibracionales (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para los INM asignados.

INM	$E_i^{\text{INM}}$	$T_i^{\text{INM}}$	$V_i^{\text{INM}}$	INM	$E_i^{\text{INM}}$	$T_i^{\text{INM}}$	$V_i^{\text{INM}}$
1	146.6	103.1	43.4	16	209.4	103.9	105.6
2	156.2	103.9	52.3	17	210.1	104.5	105.6
3	330.0	102.3	227.6	18	205.7	104.0	101.7
4	205.8	104.8	101.0	19	207.9	103.8	104.0
5	206.5	102.0	104.5	20	209.4	102.8	106.6
6	225.6	104.4	121.2	21	207.6	103.4	104.2
7	206.7	102.8	103.9	22	210.8	102.3	108.5
8	198.7	102.2	96.5	23	203.2	101.0	102.2
9	210.7	102.2	108.4	24	207.6	103.1	104.5
10	201.4	97.8	103.6	25	135.3	103.0	32.3
11	212.5	105.2	107.2	26	11.7	103.5	-91.8
12	209.1	104.0	105.2	27	209.0	105.1	103.9
13	208.2	104.0	104.2	28	204.5	102.7	101.8
14	213.6	105.5	108.1	29	206.1	103.2	102.9
15	204.0	102.6	101.4	30	208.7	102.7	106.0

sustituimos la expresión para el factor de desplazamiento dada por la Ecuación (2.156) obteniendo

$$\begin{aligned}
 V_i^{\text{INM}} &= \frac{1}{2} \lambda_i^{\text{INM}} \left( (Q_i^{\text{INM}})^2 + \frac{Q_i^{\text{INM}}(t)}{\lambda_i^{\text{INM}}} \sum_{j=1}^{N_v} K_j l_{ji} + \left( \frac{1}{\lambda_i^{\text{INM}}} \sum_{j=1}^{N_v} K_j l_{ji} \right)^2 \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left( \lambda_i^{\text{INM}} (Q_i^{\text{INM}})^2 + Q_i^{\text{INM}} \sum_{j=1}^{N_v} K_j l_{ji} + \frac{1}{\lambda_i^{\text{INM}}} \left( \sum_{j=1}^{N_v} K_j l_{ji} \right)^2 \right) \quad (2.169)
 \end{aligned}$$

Como  $Q_i^{\text{INM}}(t_0) = 0$  al comienzo de cada intervalo, el único término que no se anula es el que se encuentra dividido por la constante de fuerza del INM  $\lambda_i$ . La particularidad de los INM que presentan estas importantes desviaciones en su energía potencial vibracional es que son asignados (*véase* la Subsección 2.3.3) a los modos de más baja frecuencia cuyas constantes de fuerza  $\lambda_i(t_0)$  presentan oscilaciones durante la simulación que en numerosas ocasiones cruzan el cero, tomando valores positivos y negativos, tal y como podemos comprobar en la Figura 2.5 en la que representamos las frecuencias de los INM en la región cercana a cero,. De acuerdo con la Ecuación (2.169), los valores de  $\lambda_i(t_0)$  para este conjunto de INM hacen que su energía potencial vibracional diverja y adopte valores arbitrariamente elevados. Podemos decir, por tanto, que el término  $-\frac{1}{2} \lambda_i a_i^2$  actúa en cada modo como una energía potencial efectiva y que solo en el caso de los modos normales instantáneos

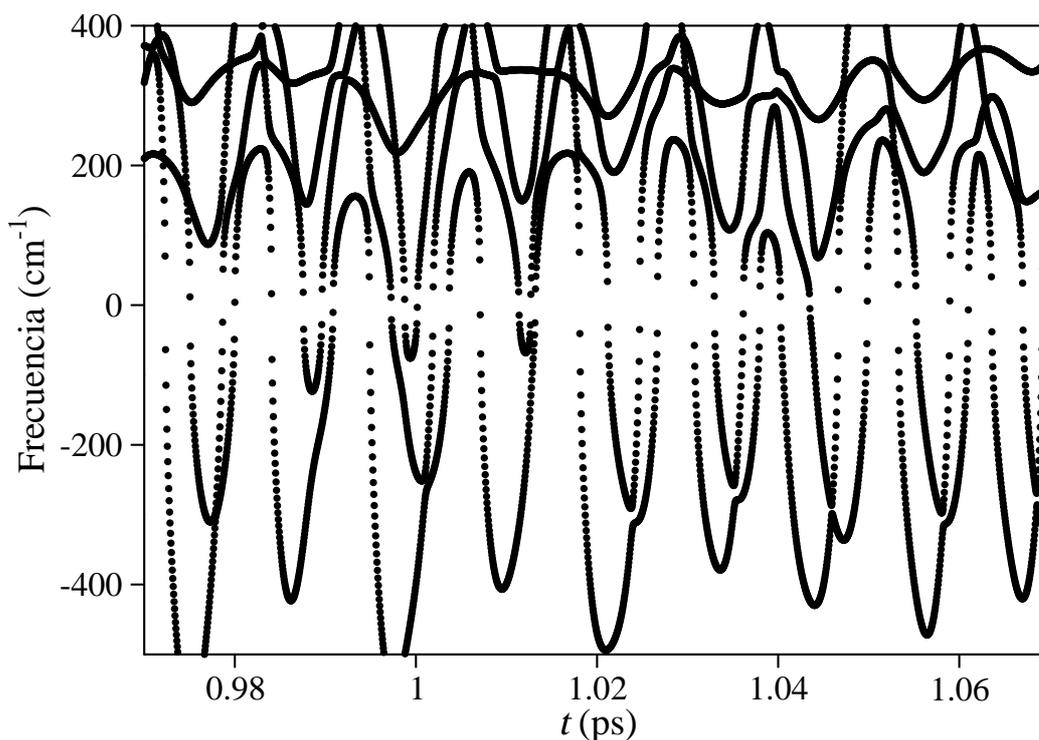


FIGURA 2.5: Evolución temporal de las frecuencias instantáneas de algunos de los INM de la molécula de NMAD en  $D_2O$  a 300 K durante 0.1 ps, utilizando un paso de integración de 0.05 fs, para una trayectoria. Los valores imaginarios de las frecuencias se han tomado como negativos.

cuyas frecuencias se acercan a cero, no es capaz de ajustar correctamente la temperatura vibracional. Por otra parte, si nos centramos en los valores medios de la energía cinética vibracional que aparecen en la Tabla 2.1 encontramos que para los modos con frecuencias alejadas de cero se cumple la igualdad que establece el teorema del virial

$$2T_s^{\text{vib}} = E_s^{\text{vib}} \quad (2.170)$$

De acuerdo con esto, una posible solución para poder evaluar la energía de aquellos INM que no se describen correctamente mediante la Ecuación (2.164) es separar las contribuciones cinética y potencial de la energía vibracional de cada modo y, utilizando el teorema del virial (véase la Ecuación (2.170)), expresar la energía vibracional de cada INM como el doble de su energía cinética vibracional.

### 2.3.3. Identificación de los modos normales instantáneos

El hecho de que se pueda expresar la energía vibracional del soluto como suma de contribuciones individuales de cada INM resulta esencial en el análisis de los flujos de energía intramoleculares en la molécula de soluto, pues nos permitirá calcular la energía almacenada en cada modo vibracional durante el proceso de relajación. El principal problema en la utilización de los INM concierne a su identificación. Las definiciones de los

INM evolucionan en el tiempo de modo que es necesario establecer una conexión entre los INM calculados en diferentes momentos de la simulación con el fin de analizar los flujos de energía. Dependiendo de la magnitud de los acoplamientos entre los ENM a un tiempo dado, los INM resultantes pueden ser clasificados como puros o mezclados. Un INM puro es similar a un ENM dado, de tal forma que uno de los elementos de la columna de la matriz  $\mathbf{L}^{\text{INM}}$  domina ampliamente en la definición del INM dada por la Ecuación (2.152). Por el contrario, un INM mezclado se caracteriza por incluir contribuciones significativas de distintos ENM. Los INM puros son fáciles de identificar a cualquier tiempo durante la dinámica y corresponden a movimientos de la molécula bien definidos, determinados por el ENM dominante, mientras que los INM mezclados no son fáciles de identificar, pues las contribuciones relativas de los ENM en su definición tienden a cambiar durante la dinámica. En ocasiones, aparecen como un grupo de modos que intercambian entre sí de forma casi exclusiva las contribuciones de un cierto número de ENM. En tales casos resulta extremadamente difícil identificar individualmente de manera inequívoca a este grupo de INM. Con el fin de cuantificar el carácter puro o mixto de un cierto INM  $j$  hemos considerado los valores de los coeficientes  $l_{ij}^2$  que establecen la contribución de los distintos ENM  $i$ . Resulta ventajoso utilizar los valores de  $l_{ij}^2$  en lugar de los de  $l_{ij}$  pues estos pueden tomar valores positivos o negativos sin que el signo importe para cuantificar la contribución.

A continuación, utilizamos el sistema NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(1)}$ , cuya relajación vibracional estudiamos en el Capítulo 4, como ejemplo representativo para la identificación de los INM, aunque el método que proponemos puede utilizarse, en principio, para cualquier otro sistema. En primer lugar, presentamos en la Tabla 2.2 los valores medios de las frecuencias de los INM de la molécula de NMAD ordenados por valores crecientes, así como sus desviaciones estándar en las simulaciones descritas en la Sección 4.2. Para las tres frecuencias de menor valor, las constantes de fuerza,  $\lambda_i$ , resultantes de la diagonalización de la matriz hessiana pueden ser negativas y como consecuencia sus correspondientes frecuencias pueden tener valores imaginarios, de acuerdo con la Ecuación (2.151). Usualmente [Stratt 01], estos valores se consideran como negativos a la hora de calcular las frecuencias. Como puede observarse, las desviaciones estándar de las frecuencias dependen mucho del modo en particular considerado, pero para la mayoría de los modos la diferencia entre dos frecuencias consecutivas es más pequeña que la suma de las correspondientes desviaciones estándar. Como muestra de ello, en la Figuras 2.5 y 2.6 presentamos la evolución de las frecuencias de los INM en la zona del espectro cercana a cero y en la región media 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, durante 0.1 ps para una trayectoria. Conviene destacar que, siguiendo el ejemplo de Stratt *et al* [David 98], las frecuencias se han dibujado por medio de puntos con el fin de poder observar con mayor facilidad los posibles cruces entre ellas. Aunque en algunos casos, es relativamente fácil intuir a simple vista los cruces entre las frecuencias de dos INM, en otros puede resultar tremendamente complicado especialmente cuando existe una densa acumulación de puntos. Por ello, es imposible identificar a un INM dado únicamente por el valor de su frecuencia, puesto que sus oscilaciones pueden producir entrecruzamientos. En este sentido, los valores de  $l_{ij}^2$  pueden resultar de utilidad en la identificación de los INM. Así en la Figura 2.7 presentamos un ejemplo en el que las

TABLA 2.2: Valores medios de las frecuencias de los INM en orden creciente y sus correspondientes desviaciones estándar en  $\text{cm}^{-1}$ .

INM	Frecuencia	INM	Frecuencia
1 <sup>a</sup>	-227.1 ± 228.2	16	1339.3 ± 31.0
2 <sup>a</sup>	55.6 ± 204.5	17	1376.0 ± 25.0
3 <sup>a</sup>	234.5 ± 100.0	18	1402.0 ± 23.3
4	335.1 ± 59.7	19	1427.8 ± 22.4
5	431.5 ± 59.7	20	1457.0 ± 21.0
6	510.2 ± 49.7	21	1540.0 ± 32.2
7	592.9 ± 14.3	22	1616.5 ± 21.5
8	649.9 ± 36.8	23	1691.9 ± 8.1
9	776.6 ± 22.7	24	2432.5 ± 7.1
10	832.8 ± 27.9	25	2810.1 ± 32.9
11	961.4 ± 46.0	26	2875.9 ± 7.5
12	1015.8 ± 35.1	27	2969.4 ± 6.4
13	1057.7 ± 29.0	28	2979.1 ± 5.8
14	1094.7 ± 27.3	29	2989.6 ± 6.4
15	1139.1 ± 30.7	30	3002.5 ± 14.2

a.- Los valores imaginarios de frecuencias se toman como negativos [Stratt 01].

contribuciones de los ENM a los INM pueden utilizarse para su asignación. En la Figura 2.7(a) presentamos la evolución de las frecuencias 25 y 26 durante un intervalo de 0.05 ps en el que ambas toman valores similares. En principio, podemos detectar dos casos a simple vista. En torno a 1.53 ps ambas curvas se acercan entre sí lentamente hasta acabar separándose, en lo que podríamos denominar un cruce aparentemente evitado [David 98], es decir, dos modos que se mezclan temporalmente antes de desviarse hacia caminos distintos. Por el contrario, poco antes de 1.55 ps, ambas curvas se cruzan claramente para alejarse posteriormente. En la Figura 2.7(b) hemos representado las contribuciones de los ENM 25 y 26, que corresponden a los movimientos de tensión simétricos de los enlaces CH de los metilos de la molécula, a los INM 25 y 26. Según observamos, al acercarnos al cruce evitado, las contribuciones a ambos INM comienzan a modificar sus valores hasta llegar a ser prácticamente iguales en consonancia con la práctica degeneración de las frecuencias de los dos INM. A continuación, los valores de  $l_{ij}^2$  nos advierten que se ha producido un cruce entre los INM ya que se han intercambiado sus contribuciones mayoritarias. No se trata por tanto de un cruce evitado como podría haberse inferido de la representación de las frecuencias. Es más si avanzamos temporalmente podemos advertir un nuevo cruce entre ambos INM que no habíamos advertido al observar las frecuencias, pues en la Figura 2.7(a) solo observamos en ese punto que ambas se acercan ligeramente. Según Stratt [David 98], a partir de la distancia entre las dos curvas de un cruce evitado podemos evaluar la fortaleza

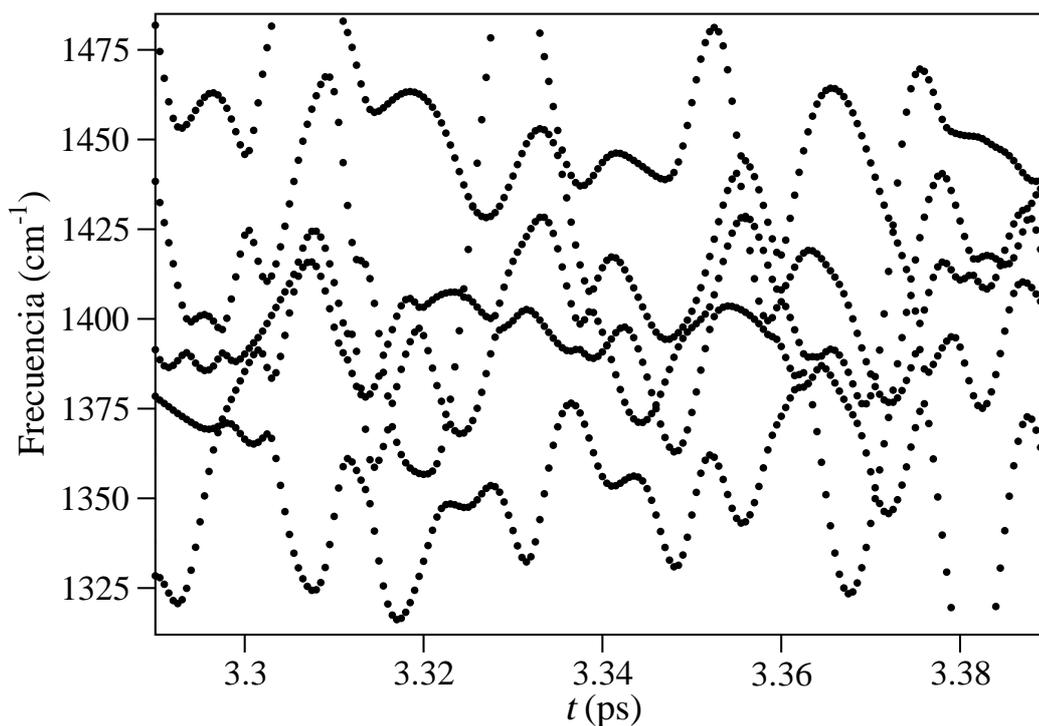


FIGURA 2.6: Evolución temporal de las frecuencias instantáneas de algunos de los INM de una molécula de NMAD en  $D_2O$  a 300 K durante un pequeño intervalo de tiempo para una trayectoria.

de la interacción entre esos dos modos. En nuestras simulaciones, hemos podido encontrar con relativa frecuencia cruces evitados con separaciones entre ambas curvas de hasta varias decenas de  $cm^{-1}$ . Por lo tanto, resulta imposible advertir todos los cruces evitados que se producen en la simulación observando únicamente el comportamiento de las frecuencias de los INM. Finalmente, también se observa en las contribuciones de los ENM a los INM el cruce que advertíamos claramente a  $t \simeq 1.55$  ps en la Figura 2.7(a). Este ejemplo pone de manifiesto que la evolución temporal de las frecuencias no es un procedimiento válido para la identificación de los INM y que resulta mucho más conveniente analizar las contribuciones de los ENM a cada INM.

Así, en la Tabla 2.3 presentamos la media de la máxima contribución o solapamiento de los ENM a los INM ordenados por frecuencias crecientes. Como observamos, existen algunos INM como el 23 y el 24 con una alta pureza, ya que el solapamiento con el correspondiente ENM excede el 90 %. Estos modos tienen también sus frecuencias bien definidas, pues se encuentran suficientemente lejos de las frecuencias de los otros modos (*véase* la Tabla 2.2). Sin embargo, para dos tercios de los INM la media de la contribución más alta del ENM es menor del 50 %, el valor que hemos considerado arbitrariamente como el límite entre un INM puro y uno mezclado. Además, para algunos INM la contribución más elevada procede del mismo ENM, como puede verse por ejemplo para los INM 16 a 20. Asimismo existen ENM que no se emparejan a ningún INM. Estos datos corroboran que es imposible

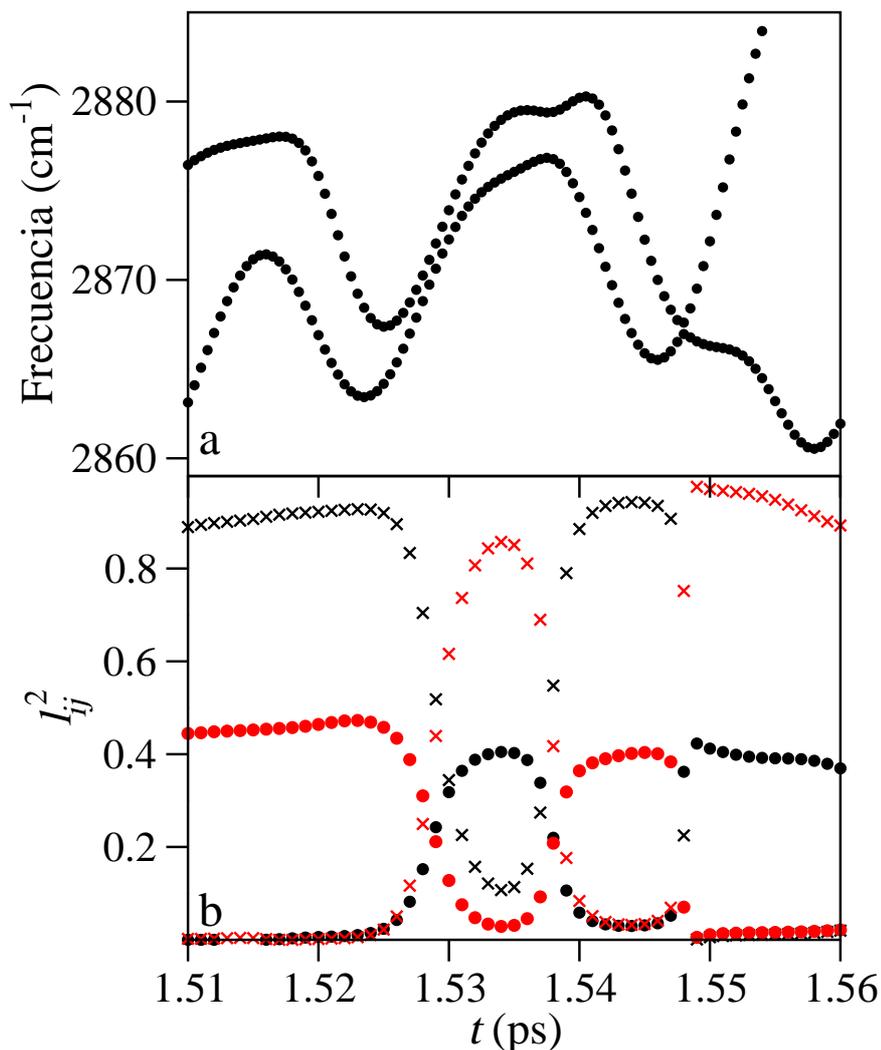


FIGURA 2.7: (a) Evolución temporal de las frecuencias de los INM 25 y 26 de la molécula de NMAD en D<sub>2</sub>O a 300 K durante 0.05 ps. para una trayectoria. (b) Contribuciones de los ENM 25 (círculo) y 26 (cruz) a los INM 25 (negro) y 26 (rojo) para el mismo sistema.

una asignación realista de los INM basada únicamente en el orden de frecuencias.

Con el fin de resolver este problema en esta tesis proponemos un nuevo algoritmo para establecer la asignación de los INM en términos de los ENM. Asumimos que una buena asignación implica valores altos de los solapamientos  $l_{ij}^2$  que relacionan ambos conjuntos de modos. Además esta correspondencia debe ser única, es decir, cada ENM debe asignarse a un único INM, y viceversa. Este problema puede reformularse como sigue. Necesitamos elegir un elemento de cada columna y de cada fila de la matriz  $\mathbf{L}$  de modo que la suma de sus valores al cuadrado sea máxima. Este es un problema bien conocido en Economía denominado **problema del Mínimo Coste** (*Min-Cost* o *Min-Sum*) [Carpaneto 88]: cómo asignar diferentes trabajos a diferentes trabajadores con el fin de minimizar el coste de la

TABLA 2.3: Contribuciones medias de los ENM a los INM. El primer conjunto de datos se obtienen considerando que el *iésimo* INM es siempre aquel con la *iésima* frecuencia ordenada de menor a mayor valor. El segundo conjunto se obtiene utilizando el algoritmo de Mínimo Coste para la asignación de los INM en términos de los ENM.

INM	Orden de frecuencia		ENM	Asign. Mínimo Coste	Etiqueta <sup>a</sup>
	$l_{ii}^2$	$(l_{ij}^2)_{\text{máx}}$			
1	0.19	0.21	2	0.57	$\tau(\text{CH}_3)$
2	0.12	0.37	3	0.59	$\tau(\text{CH}_3)$
3	0.30	0.30	3	0.71	$\tau(\text{CN})$
4	0.48	0.48	4	0.78	$\delta(\text{CNC})$
5	0.55	0.55	5	0.85	$\delta(\text{CCN})$
6	0.42	0.42	6	0.72	amida V
7	0.75	0.75	7	0.84	amida IV
8	0.55	0.55	8	0.58	amida VI
9	0.75	0.75	9	0.76	$\nu(\text{CC})$
10	0.67	0.67	10	0.68	amida III
11	0.14	0.14	11	0.39	$r \parallel (\text{CH}_3)\text{C}$
12	0.09	0.15	11	0.36	$r \perp (\text{CH}_3)\text{N}$
13	0.14	0.14	13	0.32	$r \parallel (\text{CH}_3)\text{N}$
14	0.09	0.17	15	0.35	$r \perp (\text{CH}_3)\text{C}$
15	0.23	0.23	15	0.38	$\nu(\text{CN})$
16	0.14	0.14	16	0.31	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{C}$
17	0.08	0.10	16	0.42	$\delta_a(\text{CH}_3)\text{N}$
18	0.08	0.10	16	0.35	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{C}$
19	0.10	0.10	16	0.27	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{N}$
20	0.09	0.14	16	0.41	$\delta_a(\text{CH}_3)\text{C}$
21	0.51	0.51	21	0.52	$\delta_s(\text{CH}_3)\text{N}$
22	0.71	0.71	22	0.72	amida II
23	0.91	0.91	23	0.91	amida I
24	0.98	0.98	24	0.98	amida A
25	0.13	0.27	02	0.56	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{C}$
26	0.23	0.23	25	0.54	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{N}$
27	0.13	0.12	27	0.43	$\nu_a(\text{CH}_3)\text{N}$
28	0.10	0.12	30	0.43	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{N}$
29	0.09	0.11	28	0.42	$\nu_a(\text{CH}_3)\text{C}$
30	0.13	0.13	30	0.44	$\nu_s(\text{CH}_3)\text{C}$
Media	0.33	0.35		0.55	

a.- Ref. [Rey-Lafon 73].  $\tau$ =torsión,  $\delta$ =angular,  $\nu$ =tensión,  $r$ =balanceo  
 $a$ =asimétrico y  $s$ =simétrico.

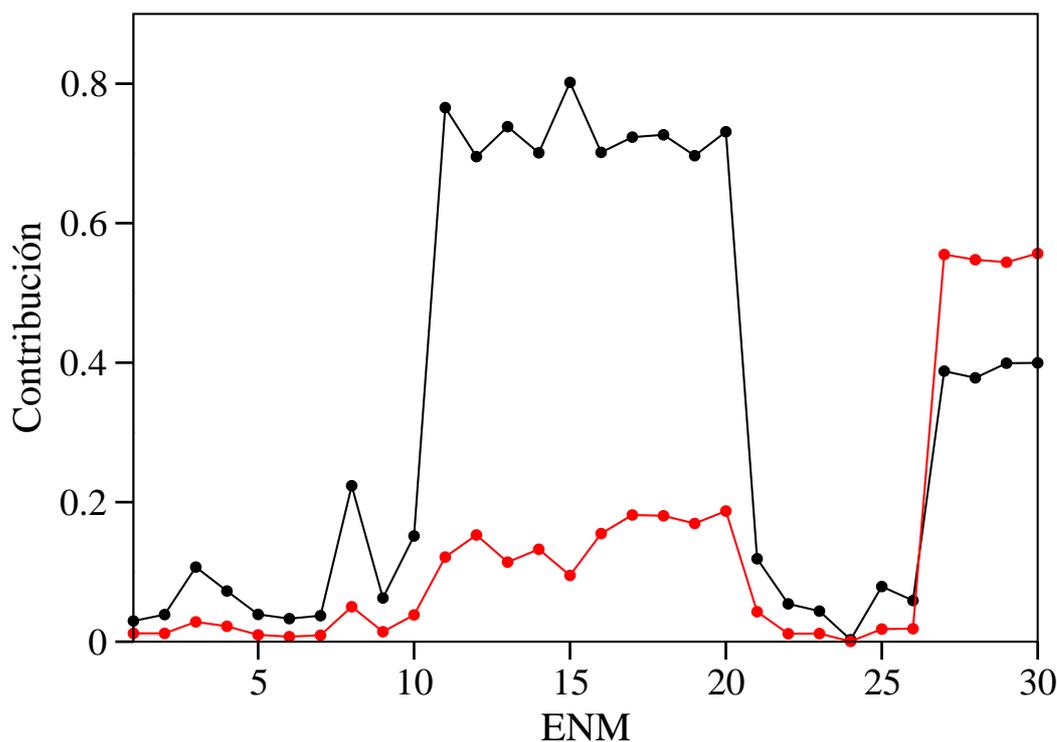


FIGURA 2.8: Contribuciones medias de los ENM a los paquetes *a* (color negro) y *b* (color rojo) de los INM de una molécula de NMAD en D<sub>2</sub>O, obtenidas a partir de 400 trayectorias.

tarea global. Una solución eficiente es el método Húngaro, que ha sido adaptado a nuestro problema utilizando el código ofrecido por Toth y colaboradores [Carpaneto 88]. Este código proporciona, para una matriz dada, la elección de un elemento por columna y por fila cuya suma es mínima. Con el fin de maximizar la suma de los elementos  $l_{ij}^2$  tal y como requiere nuestro problema hemos calculado simplemente la asignación proporcionada para la suma mínima de los elementos  $-l_{ij}^2$ , puesto que es un problema equivalente. Los resultados de la aplicación del algoritmo de asignación del Mínimo Coste proporcionan además una relación biunívoca entre los dos grupos de modos normales. Según vemos en la Tabla 2.3, los valores medios de las contribuciones máximas se incrementan desde 0.35 hasta 0.55 con la aplicación del nuevo algoritmo y más de la mitad de los INM poseen un solapamiento por encima de 50 % con algún ENM. En el caso de los INM puros, las contribuciones de sus respectivos ENM también aumentan o se mantienen igual en todos los casos, incluso en aquellos con las contribuciones más elevadas, lo que significa que con este algoritmo hemos sido capaces de interpretar correctamente los entrecruzamientos puntuales que hayan podido ocurrir durante la simulación para las frecuencias de estos INM. A pesar de esta mejora, hay grupos de INM mezclados que no podemos asignar de modo inequívoco a un único ENM. Los INM 11 a 20, referidos en adelante como paquete *a*, están formados principalmente por combinaciones de ENM angulares y de balanceo simétrico y asimétrico de los grupos metilo y también un modo vinculado con el movimiento del esqueleto de

la molécula con una contribución global de 70 %. El rango de frecuencias asociado a este paquete está bien definido en el rango 960-1460  $\text{cm}^{-1}$ , puesto que se encuentra delimitado por frecuencias de INM puros. Los INM 27 a 30, referidos en adelante como paquete *b*, están descritos por los modos de tensión de los grupos metilo simétricos y asimétricos más elevados con una contribución total del 50 %, y se asocian a un rango de frecuencias de 2970-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Es interesante destacar que estos últimos modos tienen una contribución significativa de  $\sim 40$  % de los ENM del paquete *a*. En la Figura 2.8 presentamos las contribuciones de todos los ENM a ambos paquetes con el objetivo de apreciar con mayor claridad las grandes semejanzas que existen entre ambos paquetes. Como podemos observar, ambos grupos comparten cierto carácter de los ENM lo que permite flujos significativos de energía entre ellos, tal y como se mostrará en la Sección 4.2.



# Métodos híbridos clásico-cuánticos

---

La imposibilidad de realizar en la práctica una descripción cuántica rigurosa de los procesos de relajación vibracional en disolución, debido al elevado número de partículas implicadas, unida a las limitaciones inherentes a la descripción clásica de sistemas donde los efectos cuánticos son determinantes para comprender su dinámica, sugieren el desarrollo de tratamientos alternativos que, en la medida de lo posible, permitan obviar las limitaciones de los tratamientos clásicos o mecano-cuánticos puros. En el presente capítulo describiremos el **método híbrido clásico-cuántico del Campo Medio** o **método de Ehrenferst** (*Mean Field method*, MF), tanto en su versión original como en la versión modificada, desarrollada por nuestro grupo, cuya característica fundamental es suponer que el sistema se describe mediante la suma de dos subsistemas, uno de naturaleza cuántica descrito mediante una función de estado dependiente del tiempo y otro de naturaleza clásica caracterizado por las posiciones y momentos de todos los grados de libertad que lo componen. El subsistema cuántico incluye solo aquellos grados de libertad cuyos efectos cuánticos son esenciales para describir correctamente la dinámica del sistema, pues su propagación temporal es la etapa de la simulación que más recursos computacionales demanda. En los sistemas considerados en la presente tesis el subsistema cuántico está constituido únicamente por el modo normal de equilibrio excitado en la molécula de soluto, si bien procuraremos, en la medida de lo posible, enunciar las metodologías de la forma más general posible.

Según describimos en el presente capítulo, la cuestión principal a resolver es cómo se produce la interacción entre los componentes de uno y otro subsistema. Así en la Sección 3.1 comenzamos describiendo el tratamiento del Campo Medio, que posee como característica principal el asumir que las coordenadas clásicas están gobernadas por una fuerza que se obtiene promediando con la función de estado dependiente del tiempo del subsistema cuántico mientras que en el hamiltoniano cuántico se reemplazan las coordenadas clásicas por sus valores instantáneos. La principal limitación de este tratamiento, cuando se aplica a sistemas en fase condensada, es que no describe correctamente las poblaciones de equilibrio termodinámico del sistema cuántico a la temperatura del baño clásico. Este hecho

es bien conocido y por ello se han desarrollado las denominadas **correcciones cuánticas** que detallamos en la Subsección 3.1.5. Así mismo, incluimos la propuesta metodológica que aplicamos en el presente trabajo para solucionar este problema en las simulaciones híbridas. A continuación, en la Sección 3.2 desarrollamos un método para la evaluación eficaz de los elementos de acoplamiento entre niveles vibracionales cuánticos, que intervienen en la propagación de los coeficientes cuánticos, mediante una aproximación a una función temporal cuadrática. Finalmente, en la Sección 3.3 detallamos el método de cálculo utilizado para la evaluación de los valores esperados de las fuerzas sobre cada una de las variables del sistema, basado en la aproximación cuadrática de un desarrollo en serie de Taylor en torno al valor de equilibrio de la coordenada cuántica.

Con el fin de facilitar la comparación entre los distintos tratamientos, seguiremos una nomenclatura común que describimos a continuación. Denominamos  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{R}$  a los vectores cuyas respectivas componentes son todas las coordenadas de los subsistemas cuántico y clásico. Escribimos el operador hamiltoniano total del sistema como la suma de tres términos

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{H}_q(\mathbf{r}) + \hat{H}_c(\mathbf{R}) + \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

donde  $\hat{H}_q(\mathbf{r})$  y  $\hat{H}_c(\mathbf{R})$  incluyen respectivamente los términos dependientes exclusivamente de las coordenadas de los subsistemas cuántico y clásico, y  $\hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  incluye todos los términos que acoplan las coordenadas de los subsistemas entre sí. Resaltamos que este último término puede incluir acoplamientos tanto de naturaleza cinética como potencial.

---

### 3.1. MÉTODO DEL CAMPO MEDIO CON CORRECCIONES CUÁNTICAS

---

#### 3.1.1. Tratamiento cuántico TDH/TDSCF

El tratamiento cuántico del **Campo Autoconsistente Dependiente del Tiempo** (TDSCF, *Time-Dependent Self-Consistent-Field*), también denominado tratamiento **Hartree Dependiente del Tiempo** (TDH, *Time-Dependent Hartree*), tiene sus orígenes en aproximaciones desarrolladas para la descripción de excitaciones electrónicas que se remontan a los primeros pasos de la teoría cuántica [Dirac 30, Frenkel 34, McLachlan 64, Heller 76, Gerber 82]. En el tratamiento TDSCF, la función de estado dependiente del tiempo del sistema se expresa como el producto de dos funciones que dependen exclusivamente de las coordenadas de los subsistemas clásico y cuántico y un factor de fase que posteriormente especificaremos

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \psi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) e^{\frac{i}{\hbar} \int^t E_r(t') dt'} \quad (3.2)$$

estando las funciones  $\psi(\mathbf{r}, t)$  y  $\chi(\mathbf{R}, t)$  normalizadas por separado

$$\langle \psi | \psi \rangle_{\mathbf{r}} = 1 \quad (3.3)$$

$$\langle \chi | \chi \rangle_{\mathbf{R}} = 1 \quad (3.4)$$

donde los subíndices indican respecto a qué variable se realiza la integración. Resulta bastante sencillo comprobar que si se propaga dicha función según la correspondiente ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i \hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (3.5)$$

entonces se conserva la energía media del sistema, definida como

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} = \langle \psi | \chi | \hat{H} | \psi \chi \rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} \quad (3.6)$$

Para ello derivamos esta última expresión, obteniendo

$$\dot{E} = \langle \dot{\Psi} | \hat{H} | \Psi \rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} + \langle \Psi | \hat{H} | \dot{\Psi} \rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} \quad (3.7)$$

Como la función  $\Psi$  satisface la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo tenemos

$$\begin{aligned} |\dot{\Psi}\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\Psi\rangle \\ \langle \dot{\Psi}| &= \frac{-1}{i\hbar} \langle \hat{H} \Psi| \end{aligned} \quad (3.8)$$

con lo que

$$\dot{E} = \frac{-1}{i\hbar} (\langle \hat{H} \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} - \langle \Psi | \hat{H} | \hat{H} \Psi \rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}}) = 0 \quad (3.9)$$

pues los dos elementos de matriz son idénticos por ser hermítico el operador hamiltoniano.

Para obtener las ecuaciones de propagación de las funciones  $\psi(\mathbf{r}, t)$  y  $\chi(\mathbf{R}, t)$ , sustituimos la Ecuación (3.2) en (3.5), obteniendo

$$i \hbar (\dot{\psi} \chi + \psi \dot{\chi} + \psi \chi \frac{i}{\hbar} E_r(t)) = \hat{H} \psi \chi \quad (3.10)$$

Si ahora multiplicamos esta ecuación por la izquierda por  $\chi^*(\mathbf{R}, t)$  e integramos respecto a las coordenadas del subsistema clásico, obtenemos

$$i \hbar \dot{\psi} = \left( \langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle_{\mathbf{R}} + E_r(t) - i \hbar \langle \chi | \dot{\chi} \rangle_{\mathbf{R}} \right) \psi \quad (3.11)$$

mientras que si multiplicamos por la izquierda por  $\psi^*(\mathbf{r}, t)$  e integramos respecto a las coordenadas del subsistema cuántico, el resultado es

$$i \hbar \dot{\chi} = \left( \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle_{\mathbf{r}} + E_r(t) - i \hbar \langle \psi | \dot{\psi} \rangle_{\mathbf{r}} \right) \chi \quad (3.12)$$

Si ahora multiplicamos la Ecuación (3.11) por  $\psi^*(\mathbf{r}, t)$  e integramos respecto a  $\mathbf{r}$  o bien multiplicamos la Ecuación (3.12) por  $\chi^*(\mathbf{R}, t)$  e integramos respecto a  $\mathbf{R}$ , obtenemos

$$i \hbar (\langle \psi | \dot{\psi} \rangle_{\mathbf{r}} + \langle \chi | \dot{\chi} \rangle_{\mathbf{R}}) = E + E_r(t) \quad (3.13)$$

que establece la condición que se ha de satisfacer para que se conserve la energía del sistema. En la mayoría de las aplicaciones del tratamiento TDSCF los factores de fase se eligen de modo simétrico de modo que las ecuaciones que han de satisfacer las funciones  $\psi(\mathbf{r}, t)$  y  $\chi(\mathbf{R}, t)$  sean simétricas en las coordenadas  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{R}$ . Sin embargo, cuando se trata con dos subsistemas, a uno de los cuales aplicaremos posteriormente el límite clásico, resulta más natural elegir estas fases asimétricamente [Tully 98b] como sigue

$$E_r(t) = \langle \psi | \chi | \hat{H}_q + \hat{V}_{qc} | \psi \rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} \quad (3.14)$$

$$i \hbar \langle \psi | \dot{\psi} \rangle_{\mathbf{r}} = E_r(t) \quad (3.15)$$

$$i \hbar \langle \chi | \dot{\chi} \rangle_{\mathbf{R}} = E \quad (3.16)$$

de modo que las Ecuaciones (3.11) y (3.12) quedan

$$i \hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (\hat{H}_q + \langle \chi(\mathbf{R}, t) | \hat{V}_{qc} | \chi(\mathbf{R}, t) \rangle_{\mathbf{R}}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.17)$$

$$i \hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = (\hat{H}_c + \langle \psi(\mathbf{r}, t) | \hat{H}_q + \hat{V}_{qc} | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle_{\mathbf{r}}) \chi(\mathbf{R}, t) \quad (3.18)$$

Las Ecuaciones (3.17) y (3.18) son las ecuaciones fundamentales del tratamiento TDSCF. La función que describe al subsistema cuántico evoluciona según una función energía potencial, que se obtiene promediando la interacciones entre los dos subsistemas con la función que describe al subsistema clásico y viceversa, de ahí la denominación de Campo Medio. Hemos de resaltar que, salvo por la elección arbitraria de las fases, los dos subsistemas se han tratado hasta ahora con igualdad, de modo que la única justificación para distinguir entre ambos subsistemas ha sido la factorización de la función de estado total. Evidentemente, esta factorización impone una restricción a la forma de la función de estado del sistema y por tanto los resultados del tratamiento TDSCF son aproximados. A su vez, la resolución de las Ecuaciones (3.17) y (3.18) es más sencilla que la de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (3.5), pues cada una de ellas involucra solo a una parte de las coordenadas totales del sistema. Pese a ello, si el subsistema clásico incluye un gran número de grados de libertad, como ocurre cuando se trata de un líquido, la propagación temporal de la función  $\chi(\mathbf{R}, t)$  sigue siendo computacionalmente imposible.

### 3.1.2. Límite clásico de las ecuaciones TDH/TDSCF

Con el fin de obtener el límite clásico de las ecuaciones del tratamiento TDSCF (3.17) y (3.18) [Messiah 83], expresamos la función de estado del subsistema clásico como

$$\chi(\mathbf{R}, t) = A(\mathbf{R}, t) e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t)} \quad (3.19)$$

donde suponemos que las funciones  $A(\mathbf{R}, t)$  y  $S(\mathbf{R}, t)$  son reales. Si sustituimos esta expresión en la Ecuación (3.18) y separamos las partes real e imaginaria, obtenemos

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} (\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S)^2 + \langle \psi | \hat{H}_q + \hat{V}_c + \hat{V}_{qc} | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \frac{\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 A}{A} \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} A \cdot \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} A \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 S = 0 \quad (3.21)$$

donde hemos supuesto que el operador hamiltoniano del subsistema clásico se expresa como

$$\hat{H}_c(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 + \hat{V}_c(\mathbf{R}) \quad (3.22)$$

donde  $\hat{V}_c(\mathbf{R})$  es la energía potencial debida exclusivamente a las interacciones de los componentes del baño entre sí. Las Ecuaciones (3.20) y (3.21) son equivalentes a la Ecuación (3.18), pues por el momento no hemos realizado ninguna aproximación. Si multiplicamos la Ecuación (3.21) por la izquierda por  $2A$ , obtenemos [Messiah 83]

$$\frac{\partial}{\partial t} A^2 + \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \cdot (A^2 \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S) = 0 \quad (3.23)$$

que corresponde a la ecuación de continuidad del flujo, siendo  $A^2$  la densidad de probabilidad y  $m_{\alpha}^{-1} A^2 \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S$  la densidad de corriente asociada a  $\mathbf{R}_{\alpha}$ , de modo que podemos identificar la velocidad como

$$\dot{\mathbf{R}}_{\alpha} = m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S \quad (3.24)$$

El límite clásico de la Ecuación (3.20) se obtiene tomando  $\hbar \rightarrow 0$ , lo que proporciona la **ecuación clásica de Hamilton-Jacobi**

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} (\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S)^2 + \langle \psi | \hat{H}_q + \hat{V}_c + \hat{V}_{qc} | \psi \rangle = 0 \quad (3.25)$$

donde identificamos a  $S(t)$  como la acción clásica

$$S(t) = - \int_0^t E(t') dt' \quad (3.26)$$

Si sustituimos la Ecuación (3.24), obtenemos

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\dot{\mathbf{R}}_{\alpha})^2 + \langle \psi | \hat{H}_q + \hat{V}_c + \hat{V}_{qc} | \psi \rangle = 0 \quad (3.27)$$

y tomando el gradiente

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{R}_{\alpha}}(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} (V_c(\mathbf{R}(t)) + \langle \psi | \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t) | \psi \rangle) \quad (3.28)$$

que es la correspondiente ecuación del movimiento de Newton para los momentos, que se complementa con la correspondiente ecuación para las coordenadas clásicas del subsistema clásico

$$\dot{\mathbf{R}}_{\alpha} = \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}} / m_{\alpha} \quad (3.29)$$

Por tanto, las coordenadas del subsistema clásico se mueven de acuerdo a la mecánica clásica en un potencial medio, que se obtiene promediando las interacciones con la función de estado que describe al subsistema cuántico. Sin embargo, la Ecuación (3.28) no es suficiente para definir el límite clásico, pues en la Ecuación (3.17) que describe la evolución temporal

de  $\psi(\mathbf{r}, t)$  aún aparece la función de estado del subsistema clásico. El procedimiento habitual [Tully 98b, Gerber 88] es reemplazar el valor esperado  $\langle \chi(\mathbf{R}, t) | \hat{V}_{\text{qc}} | \chi(\mathbf{R}, t) \rangle_{\mathbf{R}}$  por una cierta función dependiente de las coordenadas clásicas

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t)}{\partial t} = (\hat{H}_{\text{q}}(\mathbf{r}) + \bar{V}_{\text{qc}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t) \quad (3.30)$$

Como consecuencia de esta sustitución, la función cuántica pasa a depender paramétricamente de las coordenadas clásicas, que ahora aparecen explícitamente en la Ecuación (3.30). Las Ecuaciones (3.28)-(3.30) constituyen el límite híbrido clásico-cuántico de las ecuaciones TDSCF, que suele ser referido como **tratamiento híbrido clásico-cuántico del Campo Medio** o bien como **método de Ehrenfest** [Tully 98b]. Sin embargo, a veces resulta conveniente reescribir la Ecuación (3.28) del siguiente modo

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{R}_\alpha}(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_\alpha} V_c(\mathbf{R}(t)) - \langle \psi | \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \hat{V}_{\text{qc}} | \psi \rangle \quad (3.31)$$

Las Ecuaciones (3.28) y (3.31) son idénticas siempre que la función cuántica sea solución de la Ecuación (3.30) [Tully 98b].

Aunque existen varias aproximaciones para evaluar la energía potencial media  $\bar{V}_{\text{qc}}$  que aparece en la Ecuación (3.30) [Cruz 05] la más sencilla consiste en evaluar la función energía potencial media a partir de una única trayectoria clásica

$$\bar{V}_{\text{qc}}^{\text{ITA}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t) = \hat{V}_{\text{qc}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \quad (3.32)$$

Como una sola trayectoria clásica no puede ser representativa de todas las posibles condiciones iniciales del sistema, en esta aproximación es necesario realizar un cierto número de ejecuciones independientes correspondientes a un conjunto de condiciones iniciales  $(\mathbf{R}^{(i)}(0), \mathbf{P}_{\mathbf{R}}^{(i)}(0))$  y posteriormente promediar los resultados. Denominaremos a ésta, **Aproximación de Trayectorias Independientes** (ITA, *Independent Trajectory Approximation*). Esta aproximación será la que utilizaremos para el estudio de la relajación del modo amida I de la N-metilacetamida en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$  que presentamos en la Sección 4.4.

Resulta sencillo demostrar que la energía total definida como la suma de la energía cinética y potencial de cada trayectoria más el valor medio del hamiltoniano cuántico que se utiliza para propagar la función cuántica se conserva

$$E = \sum_{\alpha} \left( \frac{(\mathbf{P}_{\mathbf{R}_\alpha}^{(i)})^2}{2m_\alpha} + V_c(\mathbf{R}^{(i)}(t)) \right) + \langle \psi^{(i)} | \hat{H}_{\text{q}} + \bar{V}_{\text{qc}} | \psi^{(i)} \rangle \quad (3.33)$$

donde el superíndice  $i$  indica la trayectoria. Si derivamos respecto al tiempo esta expresión, obtenemos

$$\begin{aligned} \dot{E} = \sum_{\alpha} \left( \frac{\mathbf{P}_{\mathbf{R}_\alpha}^{(i)} \dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{R}_\alpha}^{(i)}}{m_\alpha} + \dot{V}_c(\mathbf{R}^{(i)}(t)) \right) + \langle \dot{\psi}^{(i)} | \hat{H}_{\text{q}} + \bar{V}_{\text{qc}} | \psi^{(i)} \rangle \\ + \langle \psi^{(i)} | \hat{H}_{\text{q}} + \bar{V}_{\text{qc}} | \dot{\psi}^{(i)} \rangle + \langle \psi^{(i)} | \frac{d}{dt} (\hat{H}_{\text{q}} + \bar{V}_{\text{qc}}) | \psi^{(i)} \rangle \end{aligned} \quad (3.34)$$

La derivada del potencial clásico puede evaluarse a través de la regla de la cadena

$$\dot{V}_c(\mathbf{R}^{(i)}(t)) = \sum_{\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} V_c(\mathbf{R}^{(i)}(t)) \cdot \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^{(i)} = \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} V_c(\mathbf{R}^{(i)}(t)) \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)} \quad (3.35)$$

Por su parte la suma

$$\langle \dot{\psi}^{(i)} | \hat{H}_q + \bar{V}_{qc} | \psi^{(i)} \rangle + \langle \psi^{(i)} | \hat{H}_q + \bar{V}_{qc} | \dot{\psi}^{(i)} \rangle = 0 \quad (3.36)$$

es nula por un razonamiento similar al que desarrollamos para justificar la Ecuación (3.9), teniendo en cuenta que la función  $\psi$  se propaga de acuerdo a la Ecuación (3.30). Además tenemos que

$$\frac{d\hat{H}_q}{dt} = 0 \quad (3.37)$$

pues el hamiltoniano cuántico es independiente del tiempo y a partir de la Ecuación (3.32), obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{V}_{qc}}{dt} &= \dot{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^{(i)}(t)) = \sum_{\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^{(i)}(t)) \cdot \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^{(i)} \\ &= \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^{(i)}(t)) \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Si sustituimos las Ecuaciones (3.35)-(3.38) en (3.34), obtenemos

$$\dot{E} = \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)} \left( \dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)} + \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} V_c(\mathbf{R}^{(i)}(t)) + \langle \psi^{(i)} | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^{(i)}(t)) | \psi^{(i)} \rangle \right) = 0 \quad (3.39)$$

puesto que cada una de las trayectorias se propaga de acuerdo a la Ecuación (3.31).

### 3.1.3. Propagación de la función de estado del subsistema cuántico

La propagación de la función de estado del subsistema cuántico se realiza de acuerdo a la Ecuación (3.30). Para su resolución desarrollamos la función dependiente del tiempo en la **base diabática** formada por las funciones propias del operador hamiltoniano del subsistema cuántico [Bastida 04]

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^{N_{\varphi}} c_j(\mathbf{R}, t) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (3.40)$$

$$\hat{H}_q(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (3.41)$$

donde  $N_{\varphi}$  es el número de funciones diabáticas incluidas. Resulta conveniente justificar los motivos de esta elección pues el método más tradicional consiste en desarrollar la función de estado en la base compuesta por los **estados estacionarios adiabáticos** correspondientes a la Ecuación (3.30) [Tully 98b, Li 03]. La elección de la base adiabática parece bien fundada cuando el subsistema cuántico está formado por los electrones de la molécula, pues la base adiabática suele ofrecer una mejor representación física de la superficies de energía potencial del sistema. En nuestro caso, el subsistema cuántico está formado por el modo

normal de equilibrio amida I de la molécula de N-metilacetamida y los acoplamientos con las restantes vibraciones del soluto y el disolvente clásico incluidos en el término  $\bar{V}_{\text{qc}}$  modifican las energías y funciones propias respecto a las del operador  $\hat{H}_{\text{q}}(\mathbf{r})$ , pero este cambio es mucho menos dramático que en el caso electrónico. Así, en la Tabla 2.2 de la Subsección 2.3.3 observamos que la desviación estándar de la frecuencia del INM 23, vinculado con el modo amida I apenas supone un 0.5 % de su valor medio. Si tenemos además en cuenta la alta pureza del INM 23, con una contribución de 0.91 del ENM 23 (véase la Tabla 2.3 de la Subsección 2.3.3), podemos asegurar que los acoplamientos del ENM amida I con el resto de modos durante la simulación son relativamente poco importantes y que, por tanto, la descripción de este modo a lo largo del tiempo mediante la base diabática ofrece también una buena representación física. Sin embargo, la utilización de una base diabática o adiabática sí supone una notable diferencia en los requerimientos computacionales que demandan. Si se opta por la base adiabática, es necesario recalcular las funciones adiabáticas vibracionales a cada paso de integración, lo que implica realizar una diagonalización, pues los grados de libertad clásicos cambian con el tiempo. Además, hemos de evaluar, a cada paso, los elementos de matriz del vector acoplamiento no adiabático, que aparecen en las ecuaciones para las derivadas temporales de los coeficientes adiabáticos del desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo [Tully 90]. Por ello la utilización de una base diabática resulta ventajosa desde el punto de vista computacional.

Las pruebas que hemos realizado para el sistema NMAD/D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> revelan que la elección de una base vibracional diabática no modifica significativamente la escala temporal de la relajación.

Si sustituimos la Ecuación (3.40) en (3.30) obtenemos

$$i\hbar \sum_j \dot{c}_j \varphi_j = \sum_j c_j (\hat{H}_{\text{q}} + \bar{V}_{\text{qc}}) \varphi_j \quad (3.42)$$

A continuación multiplicamos por la izquierda por  $\varphi_k^*$  e integramos, llegando a la siguiente expresión

$$i\hbar \dot{c}_k = \sum_j c_j H_{kj} \quad (3.43)$$

donde hemos tenido en cuenta la ortogonalidad de la base

$$\langle \varphi_k | \varphi_j \rangle = \delta_{kj} \quad (3.44)$$

y hemos definido los elementos de matriz

$$H_{kj} = \langle \varphi_k | \hat{H}_{\text{q}} + \bar{V}_{\text{qc}} | \varphi_j \rangle \quad (3.45)$$

Si expresamos los coeficientes complejos  $c_k$  en notación polar

$$c_k = \rho_k e^{i\alpha_k} \quad (3.46)$$

y sustituimos en la Ecuación (3.43), obtenemos

$$i\hbar (\dot{\rho}_k + i\rho_k \dot{\alpha}_k) = \sum_j \rho_j e^{i(\alpha_j - \alpha_k)} H_{kj} \quad (3.47)$$

Finalmente separamos las partes real e imaginaria de esta expresión, obteniendo

$$\hbar \dot{\rho}_k = \sum_j \rho_j \sin(\alpha_j - \alpha_k) H_{kj} \quad (3.48)$$

$$-\hbar \rho_k \dot{\alpha}_k = \sum_j \rho_j \cos(\alpha_j - \alpha_k) H_{kj} \quad (3.49)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas definido por las Ecuaciones (3.48) y (3.49) especifica la evolución de la función de estado dependiente del tiempo sujeta a unas ciertas condiciones iniciales. Si inicialmente el subsistema cuántico se encuentra en el estado  $v$ , entonces

$$\rho_k(0) = \delta_{kv} \quad (3.50)$$

$$\alpha_k(0) = 0 \quad (3.51)$$

Resulta conveniente obtener también las ecuaciones de propagación cuánticas de la función de estado dependiente del tiempo en la base adiabática, ya que, si bien no la utilizamos en el sistema N-metilacetamida/D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>, en la Sección 3.2.1 empleamos este tipo de funciones para la descripción de la relajación vibracional de la molécula de I<sub>2</sub> en xenón líquido. Así, expresamos la función de onda dependiente del tiempo en la base adiabática vibracional

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^{N_\phi} c_j(\mathbf{R}, t) \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (3.52)$$

donde

$$\left( \hat{H}_q(\mathbf{r}) + V_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \right) \phi_j(\mathbf{r}, t) = E_j(t) \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad j = 1, \dots, N_\phi \quad (3.53)$$

siendo  $N_\phi$  el número de funciones adiabáticas incluidas en la descripción de la función de estado del subsistema cuántico. La sustitución de la Ecuación (3.52) en la Ecuación (3.30) proporciona el correspondiente conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas para la evolución temporal de los coeficientes  $c_k$

$$i\hbar \dot{c}_k = c_k E_k - i\hbar \sum_{j=1}^{N_\phi} c_j D_{kj} \quad (3.54)$$

donde  $D_{kj}$  son los elementos de matriz de acoplamiento no adiabático definidos como

$$D_{kj} = \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj} \quad (3.55)$$

y los vectores de acoplamiento no adiabático  $\mathbf{d}_{kj}$  se definen según

$$\mathbf{d}_{kj} = \langle \phi_k | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_j \rangle \quad (3.56)$$

Mediante la utilización de la regla de la cadena se obtiene [Hammes-Schiffer 94] la siguiente igualdad

$$\langle \phi_k | \frac{\partial \phi_j}{\partial t} \rangle = \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj} \quad (3.57)$$

Teniendo en cuenta la ortogonalidad de las funciones de base adiabáticas, a partir de la derivada de las integrales de solapamiento se deduce que

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} [\langle \phi_k | \phi_j \rangle] &= \langle \frac{\partial \phi_k}{\partial t} | \phi_j \rangle + \langle \phi_k | \frac{\partial \phi_j}{\partial t} \rangle = 0 \\ \langle \phi_k | \frac{\partial \phi_j}{\partial t} \rangle &= -\langle \frac{\partial \phi_k}{\partial t} | \phi_j \rangle\end{aligned}\quad (3.58)$$

Por tanto, escribimos la Ecuación (3.57) como

$$\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj} = \frac{1}{2} \left[ \langle \phi_k | \frac{\partial \phi_j}{\partial t} \rangle + \langle \phi_k | \frac{\partial \phi_j}{\partial t} \rangle \right] \quad (3.59)$$

y sustituimos a continuación la igualdad dada por la Ecuación (3.58) obteniendo

$$\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj} = \frac{1}{2} \left[ \langle \phi_k | \frac{\partial \phi_j}{\partial t} \rangle - \langle \frac{\partial \phi_k}{\partial t} | \phi_j \rangle \right] \quad (3.60)$$

Por último, podemos utilizar un método de diferencias finitas para aproximar el cálculo de la derivada de la función de onda con respecto al tiempo

$$\langle \phi_k | \frac{\partial \phi_j}{\partial t} \rangle (t + \sigma/2) \approx \frac{1}{\sigma} [\langle \phi_k(t) | \phi_j(t + \sigma) \rangle - \langle \phi_k(t) | \phi_j(t) \rangle] \quad (3.61a)$$

$$\langle \frac{\partial \phi_k}{\partial t} | \phi_j \rangle (t + \sigma/2) \approx \frac{1}{\sigma} [\langle \phi_k(t + \sigma) | \phi_j(t) \rangle - \langle \phi_k(t) | \phi_j(t) \rangle] \quad (3.61b)$$

siendo  $\sigma$  un incremento de tiempo lo suficientemente pequeño como para que esta aproximación sea válida, y, de esta forma, sustituyendo en la Ecuación (3.60) obtenemos

$$D_{kj}(t + \sigma/2) \approx \frac{1}{2\sigma} [\langle \phi_k(t) | \phi_j(t + \sigma) \rangle - \langle \phi_k(t + \sigma) | \phi_j(t) \rangle] \quad (3.62)$$

quedando patente el carácter antisimétrico de la matriz de acoplamiento no adiabático, ya que  $D_{kj} = -D_{jk}$ . Por lo tanto, mediante esta aproximación no es necesario calcular los vectores de acoplamiento no adiabáticos  $\mathbf{d}_{kj}$  de forma explícita para obtener la evolución temporal de los coeficientes  $c_k$ . Con el fin de separar la evolución temporal de las partes imaginaria y real de los coeficientes, los expresamos en términos de módulos y fases,  $c_k = \rho_k e^{i\theta_k}$ , de modo que sustituyendo en la Ecuación (3.54) resultan las siguientes ecuaciones acopladas

$$\dot{\rho}_k = -\sum_{j=1}^{N_\phi} \rho_j \cos(\theta_j - \theta_k) D_{kj} \quad (3.63a)$$

$$-\hbar \rho_k \dot{\theta}_k = \rho_k E_k + \hbar \sum_{j=1}^{N_\phi} \rho_j \sin(\theta_j - \theta_k) D_{kj} \quad (3.63b)$$

### 3.1.4. Funciones propias del oscilador armónico.

La descripción cuántica de un modo normal de equilibrio se puede realizar a partir del modelo de oscilador armónico unidimensional, cuyo potencial ya ha sido utilizado para la descripción clásica de los movimientos vibracionales de la molécula de soluto en la Subsección 2.2.3. Para ello, comenzamos escribiendo el operador Hamiltoniano mecanocuántico vibracional como [Requena 04]

$$\hat{H}_q = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \quad (3.64)$$

donde  $Q_k$  es el modo normal de equilibrio incluido en el subsistema cuántico. La correspondiente ecuación de Schrödinger vibracional es

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \right] \varphi_v = E_v \varphi_v \quad (3.65)$$

donde  $\lambda_k$  es la constante de fuerza [Requena 04]. Las funciones de onda vibracionales,  $\varphi_v$ , vienen dadas entonces por

$$\varphi_v(Q_k) = \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} (2^v v!)^{-1/2} e^{-\alpha_k Q_k^2/2} H_v(\alpha^{1/2} Q_k) \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.66)$$

donde

$$\alpha_k = \frac{2\pi\nu_k}{\hbar} = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{\hbar} \quad (3.67)$$

y  $H_v$  son los polinomios ortogonales de Hermite [Abramowitz 65], mientras que las energías vibracionales  $E_v$  son

$$E_v = (v + 1/2)h\nu_k \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.68)$$

donde  $\nu_k$  es la frecuencia vibracional

$$\nu_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi} \quad (3.69)$$

La energía vibracional más baja, es decir, la **energía del punto cero**, es aquella para la que el modo normal de equilibrio de la molécula oscila en sus estado fundamental ( $v = 0$ ) y, de acuerdo con la Ecuación (3.68), viene dada por

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_k \quad (3.70)$$

A continuación, vamos a describir algunos de los elementos de matriz de diversos operadores que nos serán de utilidad para el cálculo de los valores esperados de las fuerzas y el potencial (véase la Sección 3.3). En primer lugar, los elementos de matriz del operador coordenada cuántica,  $\hat{Q}_k$  vienen dados por [Levine 01]

$$\langle \varphi_{v-1} | \hat{Q}_k | \varphi_v \rangle = \left( \frac{v}{2\alpha_k} \right)^{1/2} \quad (3.71a)$$

$$\langle \varphi_{v'} | \hat{Q}_k | \varphi_v \rangle = 0 \quad (v' \neq v \pm 1) \quad (3.71b)$$

A partir de ellos, utilizando la regla de la suma mecanocuántica, podemos obtener los elementos de matriz de la coordenada cuántica al cuadrado,  $\hat{Q}_k^2$ , [Levine 01]

$$\begin{aligned} \langle \varphi_v | \hat{Q}_k^2 | \varphi_v \rangle &= \frac{2v+1}{2\alpha_k} \\ \langle \varphi_{v-2} | \hat{Q}_k^2 | \varphi_v \rangle &= \frac{[v(v-1)]^{\frac{1}{2}}}{2\alpha_k} \\ \langle \varphi_{v'} | \hat{Q}_k^2 | \varphi_v \rangle &= 0 \quad (v' \neq v \text{ y } v' \neq v \pm 2) \end{aligned} \quad (3.72)$$

Para el cálculo de los elementos de matriz del operador derivada utilizamos el teorema del hipervirial no diagonal [Hirschfelder 60], empleando como operador auxiliar  $\hat{\omega} = \partial/\partial Q_k$ . De este modo obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \varphi_v | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_v \rangle &= 0 \\ \langle \varphi_{v'} | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_v \rangle &= \alpha_k (v - v') \langle \varphi_{v'} | \hat{Q}_k | \varphi_v \rangle \quad (v' \neq v) \end{aligned} \quad (3.73)$$

Por último, los elementos de matriz del operador derivada segunda pueden obtenerse de una forma sencilla a partir de los correspondientes al operador  $\hat{Q}_k^2$  utilizando la Ecuación (3.65)

$$\langle \varphi_{v'} | \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} | \varphi_v \rangle = -\frac{2}{\hbar^2} E_v \delta_{v,v'} + \frac{\lambda_k}{\hbar^2} \langle \varphi_{v'} | \hat{Q}_k^2 | \varphi_v \rangle \quad (3.74)$$

### 3.1.5. Equilibrio termodinámico de un sistema cuántico en un baño térmico clásico

Los métodos híbridos clásico-cuánticos deberían ser una buena elección para la simulación de sistemas en fase condensada, donde los efectos cuánticos estén presentes en unos pocos grados de libertad del sistema, mientras que los restantes actúan como un baño térmico que puede describirse mediante Dinámica Molecular clásica. Sin embargo, se sabe [Müller 97, Tully 98b, Terashima 01, Käß 02, Neufeld 03, Käß 04, Parandekar 05] que estos métodos son incapaces de reproducir las poblaciones cuánticas de equilibrio dadas por la distribución de Boltzmann

$$\rho_{j,\text{eq}}^2 = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_{i=1}^{N_\varphi} e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \quad j = 1, \dots, N_\varphi \quad (3.75)$$

donde  $N_\varphi$  es el número de funciones incluidas para desarrollar la función de estado dependiente del tiempo (véase la Ecuación (3.40)),  $Z$  es la función de partición y  $\beta = 1/K_B T$ . Evidentemente, este problema limita enormemente su aplicabilidad. Hemos de destacar, que la distribución de Boltzmann solo es correcta cuando se expresa en función de las energías adiabáticas. Sin embargo, las diferencias entre los estados vibracionales diabáticos y

adiabáticos de una molécula en disolución son habitualmente lo suficientemente pequeñas, según hemos discutido en la Subsección 3.1.3 para el sistema N-metilacetamida en  $D_2O_{(l)}$ , como para considerar a la Ecuación (3.75) también válida para las energías diabáticas. En cualquier caso, el método que proponemos para reproducir la distribución de equilibrio de Boltzmann puede deducirse también en términos de la representación adiabática, tal y como nuestro grupo ha demostrado en trabajos anteriores [Bastida 07, Bastida 08, Bastida 09a].

Conviene resaltar que la no reproducibilidad de las poblaciones de equilibrio correctas no es un problema exclusivo de los métodos de simulación híbridos clásico-cuánticos. El tratamiento perturbativo híbrido deducido a partir de la regla de oro de Fermi (que utiliza una representación diabática) presenta un problema similar cuando se aplica a la relajación vibracional de moléculas en disolución [Oxtoby 81, Chesnoy 84, Chesnoy 88, Owrutsky 94]. Así, la constante de velocidad perturbativa híbrida para las transiciones desde el estado  $i$  al  $j$  a una temperatura dada del baño,  $k_{ij}^p$ , resulta ser idéntica a la del proceso inverso,  $k_{ji}^p$ . Este resultado no satisface la **condición de equilibrio microscópico**

$$k_{ji} = e^{-\beta\hbar\omega_{ij}} k_{ij} \quad i, j = 1, \dots, N_\varphi \quad (3.76)$$

que es la condición cinética necesaria para reproducir las poblaciones de equilibrio de Boltzmann, en la cual hemos utilizado la **frecuencia angular de Bohr** definida como

$$\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar} \quad (3.77)$$

Se han propuesto diversos métodos [Schofield 60, Egelstaff 62, Bader 94, Egorov 97, Skinner 97, Egorov 98, Egorov 99a, Egorov 99b, Cherayil 01, Skinner 01] para solventar este problema, originado dentro del tratamiento perturbativo por la sustitución de las funciones de autocorrelación cuánticas del acoplamiento entre los estados por sus análogos clásicos. Una solución práctica consiste en la multiplicación de las constantes de velocidad perturbativas híbridas por una función dependiente de la temperatura del baño y de la frecuencia de la transición. Esta función suele denominarse **corrección cuántica** (qc, *quantum correction*) y en la bibliografía puede encontrarse una variedad de ellas [Egorov 98, Egorov 99a, Egorov 99b, Cherayil 01, Skinner 01]. La elección de la expresión concreta a utilizar para el factor de corrección cuántica no es sencilla pues no hay criterios de tipo físico validados y sus valores pueden diferir en varios órdenes de magnitud. En la presente tesis hemos escogido la expresión más sencilla [Oxtoby 81] y que es la única que no modifica el tipo de relajación global del proceso pues mantiene inalterada la suma de las constantes de velocidad de los procesos directo e inverso

$$k_{ij}^p + k_{ji}^p = k_{ij}^{p\text{-qc}} + k_{ji}^{p\text{-qc}} \quad (3.78)$$

Si sustituimos la Ecuación (3.76) en esta expresión obtenemos entonces

$$k_{ij}^{p\text{-qc}} = \frac{2}{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{ij}}} k_{ij}^p \quad i, j = 1, \dots, N_\varphi \quad (3.79)$$

Las constantes de velocidad con correcciones cuánticas sí satisfacen la condición de equilibrio microscópico

$$\frac{k_{ij}^{\text{p-qc}}}{k_{ji}^{\text{p-qc}}} = \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{ji}}}{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{ij}}} = e^{\beta\hbar\omega_{ij}} \quad i, j = 1, \dots, N_\varphi \quad (3.80)$$

Para trasladar esta metodología a los métodos de simulación híbridos clásico-cuánticos, debemos tener en cuenta que la regla de oro de Fermi relaciona la constante de velocidad para la transición entre dos estados cuánticos con el módulo al cuadrado del elemento de matriz de acoplamiento entre ellos,  $k_{ji} \propto |H_{ij}|^2$ . En consecuencia, definimos los nuevos **elementos de matriz de acoplamiento con correcciones cuánticas** según

$$H_{ji}^{\text{qc}} = \left( \frac{2}{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{ij}}} \right)^{1/2} H_{ji} \quad i, j = 1, \dots, N_\varphi \quad (3.81)$$

Estos elementos satisfacen la relación

$$\frac{H_{ji}^{\text{qc}}}{H_{ij}^{\text{qc}}} = \left( \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{ji}}}{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{ij}}} \right)^{1/2} = e^{\beta\hbar\omega_{ij}/2} \quad i, j = 1, \dots, N_\varphi \quad (3.82)$$

La inclusión de las correcciones cuánticas rompe la simetría de la matriz de acoplamiento,  $H_{ji}^{\text{qc}} \neq H_{ij}^{\text{qc}}$ , por lo que a continuación definimos los **elementos de matriz con correcciones cuánticas simetrizados** como

$$H_{ji}^{\text{sqc}} = H_{ij}^{\text{sqc}} = \rho_i H_{ji}^{\text{qc}} - \rho_j H_{ij}^{\text{qc}} \quad E_i > E_j \quad (3.83a)$$

$$H_{ii}^{\text{sqc}} = H_{ii} \quad i, j = 1, \dots, N_\varphi \quad (3.83b)$$

La sustitución de los elementos de matriz originales,  $H_{ij}$ , por los definidos en la Ecuación (3.83),  $H_{ij}^{\text{sqc}}$ , en las Ecuaciones (3.48) y (3.49) proporciona el denominado **método de Ehrenfest modificado** [Bastida 06].

Este método satisface tres condiciones que lo hace adecuado para la descripción de la relajación de sistemas cuánticos en baños térmicos clásicos: en primer lugar, la matriz  $\mathbf{H}^{\text{sqc}}$  es real y simétrica por lo que la normalización de la función de estado y la energía total del sistema se conservan durante la propagación temporal; en segundo lugar, proporciona resultados hasta primer orden idénticos a los obtenidos en el tratamiento perturbativo híbrido con correcciones cuánticas y, finalmente, los elementos de matriz no diagonales definidos en la Ecuación (3.83a) se anulan cuando las poblaciones cuánticas alcanzan los valores de equilibrio dados por la distribución de Boltzmann, según podemos comprobar a partir de las Ecuaciones (3.75), (3.82) y (3.83a)

$$\begin{aligned} (H_{ji}^{\text{sqc}})_{\text{eq}} &= (H_{ij}^{\text{sqc}})_{\text{eq}} = \rho_{i,\text{eq}} H_{ji}^{\text{qc}} - \rho_{j,\text{eq}} H_{ij}^{\text{qc}} \\ &= \frac{1}{Z^{1/2}} (e^{-\beta E_i/2} H_{ji}^{\text{qc}} - e^{-\beta E_j/2} H_{ij}^{\text{qc}}) \\ &= \frac{e^{-\beta E_i/2}}{Z^{1/2}} (H_{ji}^{\text{qc}} - e^{\beta\hbar\omega_{ij}/2} H_{ij}^{\text{qc}}) = 0 \end{aligned} \quad (3.84)$$

Una vez alcanzados los valores de equilibrio termodinámicos las poblaciones cuánticas permanecen constantes. Sin embargo, hemos de anticipar que nuestras simulaciones revelan que, en la práctica, las poblaciones obtenidas con el tratamiento de Ehrenfest modificado para una trayectoria única no suelen alcanzar exactamente sus valores de equilibrio. Por el contrario, oscilan con amplitudes que cambian durante la propagación y que son diferentes para cada trayectoria. La magnitud de estas oscilaciones es habitualmente del mismo orden que las poblaciones. Solo los valores medios de las poblaciones para un conjunto de trayectorias tienden asintóticamente hacia las poblaciones dictadas por la distribución de Boltzmann.

Por otra parte, dado que en la Subsección 3.2 presentamos la relajación vibracional del sistema  $I_2/Xe_{(1)}$  utilizando el método de Ehrenfest basado en la expansión de la función de onda dependiente del tiempo en términos de los estados adiabáticos instantáneos de la molécula de soluto, resulta necesario desarrollar también las correcciones cuánticas de los estados adiabáticos para que alcancen correctamente sus respectivos valores de equilibrio [Bastida 07, Bastida 08, Bastida 09a].

De forma similar a como hemos introducido los factores de corrección cuántica en la base diabática ahora definimos los elementos de matriz de acoplamiento no adiabático corregidos de la siguiente forma

$$D_{jk}^{\text{qc}} = \left( \frac{2}{1 + e^{-\hbar\omega_{kj}/k_b T}} \right)^{1/2} D_{jk} \quad (3.85)$$

Sin embargo, la utilización de estos factores de corrección cuántica rompe la simetría de la matriz de acoplamiento,  $D_{jk}^{\text{qc}} \neq -D_{kj}^{\text{qc}}$ . Para mantener a la matriz antisimétrica, se pueden definir los elementos de matriz no adiabáticos antisimétricos con correcciones cuánticas de la siguiente forma

$$D_{jk}^{\text{asqc}} = -D_{kj}^{\text{asqc}} = \rho_k D_{jk}^{\text{qc}} + \rho_j D_{kj}^{\text{qc}} \quad , \quad k > j \quad (3.86a)$$

$$D_{jj}^{\text{asqc}} = 0 \quad (3.86b)$$

La sustitución de los elementos de matriz originales  $D_{jk}$  que aparecen en las ecuaciones acopladas (Ecuaciones (3.63)) por los descritos en las Ecuaciones (3.86) proporciona el método de Ehrenfest modificado para los estados adiabáticos.

### 3.1.6. Conservación de la energía del sistema

Nuestro grupo ha mostrado recientemente [Bastida 09b] que las modificaciones del hamiltoniano cuántico, tales como la inclusión de las correcciones cuánticas, en los sistemas híbridos clásico-cuánticos producen que la energía total de las trayectorias no se mantenga completamente constante a lo largo de la simulación. Aunque las desviaciones resultantes son pequeñas, hemos optado por reescalar el momento de las coordenadas clásicas para asegurar la conservación de la energía.

De acuerdo con la Ecuación (3.1) el hamiltoniano total del sistema se define como

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{H}_q(\mathbf{r}) + \hat{H}_c(\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{qc}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$$= T_d + T_s^{\text{tras}} + T_s^{\text{rot}} + T_s^{\text{vib,c}} + \hat{T}_s^{\text{vib,q}} + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.87)$$

donde  $T_d$  es la energía cinética del disolvente,  $T_s^{\text{tras}}$  y  $T_s^{\text{rot}}$  son las energías cinéticas traslacional y rotacional del soluto, respectivamente, hemos separado la energía vibracional del soluto en dos contribuciones clásica,  $\hat{T}_s^{\text{vib,c}}$ , y cuántica,  $\hat{T}_s^{\text{vib,q}}$ , y  $\hat{V}$  engloba toda la energía potencial del sistema

$$\hat{V} = V_c + \hat{V}_q + \hat{V}_{qc} \quad (3.88)$$

Por tanto, la energía total del sistema viene dada por

$$E = T_d + T_s^{\text{tras}} + T_s^{\text{rot}} + T_s^{\text{vib,c}} + \langle \psi | \hat{T}_s^{\text{vib,q}} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi \rangle \quad (3.89)$$

Tal y como hemos descrito en la Sección 2.2, las contribuciones cinéticas clásicas se definen como

$$T_d = \sum_{i=1}^{N_d} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \quad (3.90a)$$

$$T_s^{\text{tras}} = \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}^2}{2M} \quad (3.90b)$$

$$T_s^{\text{rot}} = \frac{1}{2} \left( \frac{(L_x^{\text{bf}})^2}{I_a^{\text{bf}}} + \frac{(L_y^{\text{bf}})^2}{I_b^{\text{bf}}} + \frac{(L_z^{\text{bf}})^2}{I_c^{\text{bf}}} \right) \quad (3.90c)$$

$$T_s^{\text{vib,c}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_v} \dot{Q}_i^2 \quad (3.90d)$$

donde  $N_d$  es el número de átomos del disolvente,  $N_v$  el número de grados de libertad vibracionales y hemos asignado al modo normal de equilibrio tratado cuánticamente el subíndice  $k$ . Por su parte, el operador de la contribución cinética del modo  $k$ , se define (*véase* la Subsección 3.1.4) como

$$T_s^{\text{vib,q}} = \frac{-\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \quad (3.91)$$

El criterio de conservación de la energía establece que

$$E(t) = E(0) = \text{cte.} \quad (3.92)$$

Sin embargo, la introducción de la corrección cuántica en las ecuaciones de propagación provoca que tras propagar los momentos de las variables clásicas a  $t + \Delta t/2$ , la energía total calculada en  $t$  no cumple la condición dada por la Ecuación (3.92). Nuestro objetivo es entonces corregir los valores de los momentos de las coordenadas clásicas en  $t$  para que la energía se conserve. La forma más simple de actuar es propagar los momentos desde  $t - \Delta t/2$  hasta  $t$

$$\mathbf{p}_i(t) = \mathbf{p}_i(t - \Delta t/2) + \mathbf{F}_i(t) \frac{\Delta t}{2} \quad i = 1, \dots, N_d \quad (3.93a)$$

$$\mathbf{P}_{\text{CM}}(t) = \mathbf{P}_{\text{CM}}(t - \Delta t/2) + \mathbf{F}_{\text{CM}}(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (3.93b)$$

$$\mathbf{L}^{\text{sf}}(t) = \mathbf{L}^{\text{sf}}(t - \Delta t/2) + \boldsymbol{\tau}^{\text{sf}}(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (3.93c)$$

$$Q_i(t) = Q_i(t - \Delta t/2) + F_i^Q(t) \frac{\Delta t}{2} \quad i = 1, \dots, N_v; \quad i \neq k \quad (3.93d)$$

y modificar éstos en función del valor esperado de la fuerza o directamente de la corrección de la fuerza de origen cuántico sobre cada variable clásica (véase la Subsección 3.3.1). De este modo

$$\mathbf{p}'_i(t) = \mathbf{p}_i(t) + \gamma \mathbf{f}_{\mathbf{p}_i} \quad i = 1, \dots, N_d \quad (3.94a)$$

$$\mathbf{P}'_{\text{CM}}(t) = \mathbf{P}_{\text{CM}}(t) + \gamma \mathbf{f}_{\mathbf{P}_{\text{CM}}} \quad (3.94b)$$

$$(\mathbf{L}^{\text{bf}})'(t) = \mathbf{L}^{\text{bf}}(t) + \gamma \mathbf{f}_{\mathbf{L}^{\text{bf}}} \quad (3.94c)$$

$$Q'_i(t) = Q_i(t) + \gamma f_{\dot{Q}_i} \quad i = 1, \dots, N_v; \quad i \neq k \quad (3.94d)$$

donde  $\gamma$  es un factor de proporcionalidad, que tratamos de forma común para el ajuste de todos los momentos, y el superíndice prima indica los valores de las variables tras el ajuste. A continuación, sustituimos los nuevos valores de los momentos en  $t$  en las respectivas expresiones de la energías cinéticas dadas por las Ecuaciones (3.90)

$$T'_d(t) = \sum_{i=1}^{N_d} \frac{1}{2m_i} (\mathbf{p}_i + \gamma \mathbf{f}_{\mathbf{p}_i})^2 \quad (3.95a)$$

$$(T_s^{\text{tras}})'(t) = \frac{1}{2M} (\mathbf{P}_{\text{CM}} + \gamma \mathbf{f}_{\mathbf{P}_{\text{CM}}})^2 \quad (3.95b)$$

$$(T_s^{\text{rot}})'(t) = \frac{1}{2} \left[ \frac{(L_x^{\text{bf}} + \gamma f_{L_x^{\text{bf}}})^2}{I_a^{\text{bf}}} + \dots \right] \quad (3.95c)$$

$$(T_s^{\text{vib,c}})'(t) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_v} (\dot{Q}_i + \gamma f_{\dot{Q}_i})^2 \quad (3.95d)$$

Si desarrollamos el cuadrado que aparece, por ejemplo, en la expresión de la energía cinética de los átomos de disolvente dada por la Ecuación (3.95a) obtenemos

$$\begin{aligned} T'_d(t) &= \sum_{i=1}^{N_d} \frac{1}{2m_i} (\mathbf{p}_i^2 + 2\gamma \mathbf{p}_i \mathbf{f}_{\mathbf{p}_i} + \gamma^2 \mathbf{f}_{\mathbf{p}_i}^2) \\ &= \sum_{i=1}^{N_d} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{N_d} \frac{1}{2m_i} (2\gamma \mathbf{p}_i \mathbf{f}_{\mathbf{p}_i} + \gamma^2 \mathbf{f}_{\mathbf{p}_i}^2) \\ &= T_d(t) + \sum_{i=1}^{N_d} \frac{1}{2m_i} (2\gamma \mathbf{p}_i \mathbf{f}_{\mathbf{p}_i} + \gamma^2 \mathbf{f}_{\mathbf{p}_i}^2) \end{aligned} \quad (3.96)$$

De forma equivalente se pueden desarrollar el resto de contribuciones cinéticas obteniendo

$$(T_s^{\text{tras}})'(t) = T_s^{\text{tras}}(t) + \frac{1}{2M} \left( 2\gamma \mathbf{P}_{\text{CM}} \mathbf{f}_{\text{P}_{\text{CM}}} + \gamma^2 \mathbf{f}_{\text{P}_{\text{CM}}}^2 \right) \quad (3.97a)$$

$$(T_s^{\text{rot}})'(t) = T_s^{\text{rot}}(t) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\left( 2\gamma L_x^{\text{bf}} f_{L_x^{\text{bf}}} + \gamma^2 f_{L_x^{\text{bf}}}^2 \right)}{I_a^{\text{bf}}} + \dots \right] \quad (3.97b)$$

$$(T_s^{\text{vib,c}})'(t) = T_s^{\text{vib,c}}(t) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_v} \left( 2\gamma \dot{Q}_i f_{\dot{Q}_i} + \gamma^2 f_{\dot{Q}_i}^2 \right) \quad (3.97c)$$

De este modo, si sustituimos en la Ecuación (3.89) obtenemos la siguiente expresión para la energía total del sistema corregida en  $t$

$$\begin{aligned} E'(t) = E(t) + \gamma \left( \sum_{i=1}^{N_d} \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{f}_{\mathbf{p}_i}}{m_i} + \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}} \mathbf{f}_{\text{P}_{\text{CM}}}}{M} + \left( \frac{L_x^{\text{bf}} f_{L_x^{\text{bf}}}}{I_a^{\text{bf}}} + \dots \right) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_v} \dot{Q}_i f_{\dot{Q}_i} \right) \\ + \frac{\gamma^2}{2} \left( \sum_{i=1}^{N_d} \frac{\mathbf{f}_{\mathbf{p}_i}^2}{m_i} + \frac{\mathbf{f}_{\text{P}_{\text{CM}}}^2}{M} + \left( \frac{f_{L_x^{\text{bf}}}^2}{I_a^{\text{bf}}} + \dots \right) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_v} f_{\dot{Q}_i}^2 \right) \end{aligned} \quad (3.98)$$

Por último, sustituimos esta expresión en la Ecuación (3.92) que garantiza la conservación de la energía total del sistema en un paso de integración obteniendo

$$A\gamma^2 + B\gamma + (E(t) - E(0)) = 0 \quad (3.99)$$

donde

$$A = \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^{N_d} \frac{\mathbf{f}_{\mathbf{p}_i}^2}{m_i} + \frac{\mathbf{f}_{\text{P}_{\text{CM}}}^2}{M} + \left( \frac{f_{L_x^{\text{bf}}}^2}{I_x^{\text{bf}}} + \dots \right) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_v} f_{\dot{Q}_i}^2 \right) \quad (3.100a)$$

$$B = \sum_{i=1}^{N_d} \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{f}_{\mathbf{p}_i}}{m_i} + \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}} \mathbf{f}_{\text{P}_{\text{CM}}}}{M} + \left( \frac{L_x^{\text{bf}} f_{L_x^{\text{bf}}}}{I_x^{\text{bf}}} + \dots \right) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_v} \dot{Q}_i f_{\dot{Q}_i} \quad (3.100b)$$

Resolviendo la Ecuación (3.99) podemos obtener el factor de proporcionalidad  $\gamma$  a cada paso de integración. De las dos raíces posibles siempre escogemos la de menor valor absoluto. Una vez obtenido  $\gamma$ , utilizando las Ecuaciones (3.94) podemos calcular los valores corregidos de los momentos de las coordenadas clásicas a tiempo  $t$ . A continuación, propagamos los momentos hasta  $t + \Delta t/2$  a partir de los valores corregidos en  $t$ ,

$$\mathbf{p}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{p}_i(t) + \mathbf{F}_i(t) \frac{\Delta t}{2} \quad i = 1, \dots, N_d \quad (3.101a)$$

$$\mathbf{P}_{\text{CM}}(t + \Delta t/2) = \mathbf{P}_{\text{CM}}(t) + \mathbf{F}_{\text{CM}}(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (3.101b)$$

$$\mathbf{L}^{\text{sf}}(t + \Delta t/2) = \mathbf{L}^{\text{sf}}(t) + \boldsymbol{\tau}^{\text{sf}}(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (3.101c)$$

$$Q_i(t + \Delta t/2) = Q_i(t) + F_i^Q(t) \frac{\Delta t}{2} \quad i = 1, \dots, N_v; \quad i \neq k \quad (3.101d)$$

los cuales utilizaremos para propagar las posiciones clásicas desde  $t$  hasta  $t + \Delta t$ .

Conviene destacar que, a diferencia del resto de momentos evaluados, el momento angular,  $\mathbf{L}^{\text{bf}}$ , que aparece en la expresión de la energía cinética rotacional de la molécula de soluto dada por la Ecuación (3.90c), está representado en el sistema de referencia fijo en el cuerpo mientras que, de acuerdo con la Ecuación (2.110a), la magnitud que se propaga es el momento angular en el sistema fijo en el espacio,  $\mathbf{L}^{\text{sf}}$ . Como sabemos, ambas representaciones se relacionan mediante la Ecuación (2.78), que empleamos para obtener la fuerza o el factor de corrección cuántica para  $\mathbf{L}^{\text{bf}}$ . En primer lugar, si sustituimos la Ecuación (3.93c) que propaga el momento angular representado en el sistema de referencia fijo en el espacio hasta  $t$ , en la Ecuación (2.78) aplicada al momento angular obtenemos

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^{\text{bf}}(t) &= \mathbf{A}(t) \left( \mathbf{L}^{\text{sf}}(t - \Delta t/2) + \boldsymbol{\tau}^{\text{sf}}(t) \frac{\Delta t}{2} \right) \\ &= \mathbf{A}(t) \mathbf{L}^{\text{sf}}(t - \Delta t/2) + \mathbf{A}(t) \boldsymbol{\tau}^{\text{sf}}(t) \frac{\Delta t}{2} \\ &= \mathbf{L}^{\text{bf}}(t - \Delta t/2) + \mathbf{A}(t) \boldsymbol{\tau}^{\text{sf}}(t) \frac{\Delta t}{2} \end{aligned} \quad (3.102)$$

El término  $\mathbf{A}(t) \boldsymbol{\tau}^{\text{sf}}(t)$  es la fuerza efectiva que actúa sobre  $\mathbf{L}^{\text{bf}}$ . Por lo tanto, el reescalado del momento angular en el sistema de referencia fijo en el cuerpo a tiempo  $t$  queda como

$$(\mathbf{L}^{\text{bf}})'(t) = \mathbf{L}^{\text{bf}}(t) + \gamma \mathbf{A}(t) \mathbf{f}_{\mathbf{L}^{\text{sf}}} \quad (3.103)$$

---

## 3.2. EVALUACIÓN DE LOS ACOPLAMIENTOS

---

El coste computacional de los métodos híbridos clásico-cuánticos crece rápidamente con el número de estados cuánticos considerados, de modo que su uso práctico se encuentra seriamente limitado cuando tratamos sistemas en los que la energía fluye a través de muchos estados vibracionales diferentes, ya sea dentro de la misma molécula (relajación intramolecular) o entre diferentes moléculas (transferencia vibracional intermolecular). La etapa de mayor demanda computacional en la integración numérica de las ecuaciones híbridas corresponde a la evaluación de los términos de acoplamiento que aparecen en la ecuación cuántica dependiente del tiempo. Por tanto, resulta crucial el desarrollo de técnicas que permitan evaluar eficientemente estos términos de acoplamiento con el fin de extender la aplicabilidad de los métodos híbridos a sistemas de mayor envergadura.

En este sentido, en la presente tesis proponemos un procedimiento basado en el uso de un esquema de interpolación parabólica para evaluar los elementos de la matriz de acoplamiento no adiabático y las energías adiabáticas a tiempos intermedios dentro de un intervalo de integración temporal clásico [Bastida 09a]. Para ilustrar la utilidad de este

algoritmo, lo hemos implementado en el método híbrido Ehrenfest y hemos llevado a cabo la aplicación numérica de la relajación vibracional de  $I_2$  en xenón líquido. En primer lugar describimos las ecuaciones clásicas y cuánticas utilizadas para este sistema. A continuación, presentamos la aproximación parabólica utilizada para evaluar los términos de acoplamiento y, por último, mostramos los resultados obtenidos de su aplicación al sistema  $I_2/Xe_{(l)}$ . Por otra parte, este esquema también puede ser implementado para evaluar los elementos de matriz de acoplamiento no diabático en simulaciones en las que la función de estado dependiente del tiempo se expresa en términos de los estados diabáticos de la molécula de soluto. Por ello, incluimos los resultados obtenidos de la aplicación del algoritmo al sistema N-metilacetamida deuterado en el hidrógeno amídico en  $D_2O_{(l)}$ , cuya relajación estudiaremos posteriormente en el Capítulo 4.

### 3.2.1. Tratamiento teórico del sistema yodo en xenón.

Con el fin de buscar métodos aproximados precisos para evaluar los términos de acoplamiento en las simulaciones híbridas clásico-cuánticas, hemos considerado la relajación vibracional de la molécula de  $I_2$  disuelta en xenón líquido supercrítico, ya que es uno de los sistemas más estudiados tanto experimental como teóricamente [Nesbitt 82, Brown 87, Brown 88, Stote 88, Paige 90b, Egorov 96, Larsen 99, Stratt 01, Käß 01, Miller 02, Li 03, Li 04, Bastida 04, Bastida 06, Navrotskaya 07, Morales 07, Morales 08]. En particular, Harris y colaboradores [Paige 90b] midieron las curvas de decaimiento de energía vibracional de  $I_2$  altamente excitado a diferentes temperaturas y densidades de disolvente después de la recombinación geminal. Debido al gran número de estados vibracionales enlazantes de la molécula de yodo, en el proceso de relajación están involucradas muchas transiciones cuánticas, permitiendo con ello que el sistema  $I_2/Xe_{(l)}$  sea un excelente candidato para nuestro estudio. Además, los tiempos de relajación, que se encuentran en una escala temporal de nanosegundos, son bastante grandes para una simulación numérica, por lo que el ahorro computacional que se obtenga a partir de una evaluación eficiente de los términos de acoplamiento puede ser significativo.

El hamiltoniano total para el sistema  $I_2/Xe_{(l)}$  puede ser expresado como la suma de tres términos

$$H_{I_2/Xe_{(l)}} = H_{I_2} + H_{Xe_{(l)}} + V_{I_2/Xe_{(l)}} \quad (3.104)$$

siendo  $H_{I_2}$  el hamiltoniano que incluye todas las contribuciones que dependen únicamente de la molécula de  $I_2$ . Con el objetivo de separar el movimiento vibracional, es necesaria la utilización de la distancia internuclear ( $r$ ) de la molécula de yodo como una de las coordenadas. La descripción del soluto se completa con las coordenadas cartesianas del vector unitario internuclear ( $\mathbf{e} = \mathbf{r}/r$ ) y con el vector unitario del centro de masas ( $\mathbf{R}_{CM}$ ). De este modo, el hamiltoniano  $H_{I_2}$  viene dado por la suma de tres términos que describen los movimientos vibracional, rotacional y traslacional de la molécula

$$H_{I_2} = H_{I_2}^{\text{vib}} + H_{I_2}^{\text{rot}} + H_{I_2}^{\text{tras}} \quad (3.105)$$

$$H_{I_2}^{\text{vib}} = \frac{\mathbf{P}_r^2}{2\mu_{I_2}} + V_{I_2}(r) \quad (3.106a)$$

$$H_{I_2}^{\text{rot}} = \frac{1}{2}\mu_{I_2}r^2\dot{\mathbf{e}}^2 \quad (3.106b)$$

$$H_{I_2}^{\text{tras}} = \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}^2}{2M_{I_2}} \quad (3.106c)$$

donde  $\mathbf{P}_r^2$  y  $\mathbf{P}_{\text{CM}}^2$  son los momentos correspondientes a la coordenada vibracional y al centro de masas respectivamente,  $\mu_{I_2}$  y  $M_{I_2}$  son las masas reducida y total de la molécula de yodo,  $V_{I_2}(r)$  es el potencial intramolecular y el punto denota, como es habitual, la derivada temporal.

El término  $H_{\text{Xe}(l)}$  en la Ecuación (3.104) es el hamiltoniano del disolvente. Cada átomo de xenón está descrito mediante sus tres coordenadas cartesianas, de modo que  $H_{\text{Xe}}$  puede ser expresado como la suma de dos contribuciones

$$H_{\text{Xe}(l)} = T_{\text{Xe}(l)} + V_{\text{Xe}(l)} \quad (3.107)$$

donde  $T_{\text{Xe}(l)}$  es la energía cinética del disolvente

$$T_{\text{Xe}(l)} = \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{P}_{\text{Xe}}^{(i)})^2}{2m_{\text{Xe}}} \quad (3.108)$$

siendo  $\mathbf{P}_{\text{Xe}}^{(i)}$  el momento correspondiente al  $i$ -ésimo átomo de disolvente Xe y  $N$  el número total de átomos de Xe.  $V_{\text{Xe}(l)}$  es el potencial del disolvente y se expresa como la suma de interacciones átomo-átomo de la forma

$$V_{\text{Xe}(l)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{(\text{Xe})i-(\text{Xe})j} \quad (3.109)$$

Finalmente, el último término en la Ecuación (3.104) incluye la interacción entre la molécula de  $I_2$  y los átomos de disolvente

$$V_{I_2/\text{Xe}(l)} = \sum_{i=1}^N V_{I_2-(\text{Xe})i} \quad (3.110)$$

Uno de los potenciales intermoleculares más comúnmente utilizados en las simulaciones, y el que hemos implementado para describir la interacción entre los átomos del sistema, es el potencial de Lennard-Jones. Este potencial describe razonablemente bien las interacciones entre los átomos de líquidos monoatómicos y las interacciones de van der Waals entre átomos de moléculas diferentes. Se define según la siguiente expresión

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.111)$$

donde  $\sigma$  es la distancia entre los átomos a la cual el potencial es nulo y  $\epsilon$  es la energía del mínimo del potencial, situado en  $r_{ij} = \sqrt[6]{2}\sigma$ .

Como ya hemos descrito en la Sección 3.1, en el método Ehrenfest el sistema se divide en dos subsistemas, uno clásico y otro cuántico. En el presente caso, el subsistema clásico incluye todos los grados de libertad de los átomos de disolvente y los grados de libertad traslacionales y rotacionales del soluto, mientras que el subsistema cuántico incluye únicamente el movimiento vibracional de la molécula de yodo, de modo que la única coordenada cuántica será  $r$ . Las ecuaciones de propagación para el subsistema clásico vienen entonces dadas por .

$$\dot{\mathbf{R}}_{\text{Xe}}^{(i)} = \mathbf{P}_{\text{Xe}}^{(i)}/m_{\text{Xe}} \quad (3.112a)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{\text{Xe}}^{(i)} = -\nabla_{\mathbf{R}_{\text{Xe}}} V_{\text{Xe}}^{(i)} - \langle \psi(t) | \nabla_{\mathbf{R}_{\text{Xe}}} V_{\text{I}_2-(\text{Xe})_i} | \psi(t) \rangle \quad (3.112b)$$

$$\dot{\mathbf{R}}_{\text{CM}} = \mathbf{P}_{\text{CM}}/M_{\text{CM}} \dot{\mathbf{P}}_{\text{CM}} = -\langle \psi(t) | \nabla_{\mathbf{R}_{\text{CM}}} V_{\text{I}_2/\text{Xe}_{(1)}} | \psi(t) \rangle \quad (3.112c)$$

$$\dot{\mathbf{e}} = \mathbf{u} \quad (3.112d)$$

$$\dot{\mathbf{u}} = -\frac{\nabla_{\mathbf{e}} \langle \psi(t) | V_{\text{I}_2/\text{Xe}_{(1)}} | \psi(t) \rangle}{\mu_{\text{I}_2} \langle \psi(t) | r^2 | \psi(t) \rangle} \quad (3.112e)$$

Con respecto a la evolución temporal de la función de onda que describe el subsistema cuántico, viene dada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar|\dot{\psi}\rangle = \hat{H}_{\text{q}}|\psi\rangle \quad (3.113)$$

donde el hamiltoniano del subsistema cuántico  $\hat{H}_{\text{q}}$  incluye todos los términos del hamiltoniano total que dependen de la coordenada  $r$

$$\hat{H}_{\text{q}} = \hat{H}_{\text{I}_2}^{\text{vib}} + \hat{H}_{\text{I}_2}^{\text{rot}} + \hat{V}_{\text{I}_2/\text{Xe}_{(1)}} \quad (3.114)$$

Tal y como señalamos en la Subsección 3.1.2, hemos utilizado la Aproximación de Trayectorias Independientes para el tratamiento de los operadores  $\hat{H}_{\text{I}_2}^{\text{rot}}$  y  $\hat{V}_{\text{I}_2/\text{Xe}}$ . Por lo tanto, la energía vibracional del soluto se define en cada instante como

$$E_{\text{I}_2}^{\text{vib}}(t) = \langle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \hat{H}_{\text{q}}(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rangle \quad (3.115)$$

Teniendo en cuenta la Ecuación (3.52), en el que la función de onda total se expande en el conjunto de bases adiabáticas vibracionales, obtenemos

$$E^{\text{vib}}(t) = \sum_{j=1}^{N_{\phi}} |c_k(t)|^2 E_k \quad (3.116)$$

siendo  $E_k$  la energía de cada estado vibracional de la molécula de soluto.

La dependencia recíproca temporal de las ecuaciones clásicas y cuánticas (Ecuaciones (3.112) y (3.113), respectivamente) nos obliga a propagarlas simultáneamente. Las rápidas oscilaciones que sufren los coeficientes  $c_k$  de cada estado mecanocuántico requieren la utilización de pasos mucho más cortos para la integración de las Ecuaciones (3.63) que los requeridos para propagar el subsistema clásico. Puesto que los elementos de matriz

$D_{kj}$  dependen del tiempo a través de los valores de las coordenadas clásicas,  $\mathbf{R}(t)$ , deben volverse a evaluar las veces necesarias dentro del paso de integración clásico. El cálculo de estos elementos de matriz requiere la determinación de las funciones de onda adiabáticas  $\phi_j(t)$  que son las soluciones de la Ecuación (3.53), lo que implica que ha de evaluarse la representación matricial de  $\hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  y proceder a la diagonalización de la correspondiente matriz hamiltoniana. Estas dos tareas son computacionalmente exigentes y el esfuerzo que se requiere en ellas aumenta muy rápido con el número de estados cuánticos considerados, hasta el punto de que la solución reiterada de la Ecuación (3.53) llega a ser finalmente el verdadero cuello de botella de las simulaciones híbridas, limitando seriamente su aplicación a sistemas en donde estén involucrados muchos estados cuánticos. Este problema ha sido considerado previamente por Hammes-Schiffer y Tully [Hammes-Schiffer 94] en el contexto del método de simulación de Saltos entre Estados Cuánticos (*Surface Hopping*) aplicado a la transferencia de protones en disolución [Hammes-Schiffer 94]. Los autores asumen una dependencia lineal de los elementos de matriz  $D_{kj}$  y de las energías adiabáticas electrónicas con el tiempo durante el intervalo temporal clásico. Así, estas magnitudes únicamente deben evaluarse una vez en cada intervalo clásico, por ejemplo al final de cada intervalo, utilizándose un esquema de interpolación lineal para los tiempos intermedios requeridos en la propagación cuántica.

En este estudio analizamos la evolución temporal de los elementos de matriz  $D_{kj}$  y de las energías  $E_k$  en la relajación vibracional de moléculas en disolución, mostrando primeramente que en estos sistemas el esquema de interpolación lineal no es válido para evaluar con precisión los términos de acoplamiento y, en segundo lugar, propondremos un algoritmo parabólico para llevar a cabo esta tarea de manera eficaz.

### 3.2.2. Detalles computacionales

En el presente estudio hemos realizado simulaciones de la relajación vibracional de  $I_2$  en una caja de 254 átomos de Xe, bajo condiciones periódicas de contorno [Allen 87, Haile 97], utilizando el método Ehrenfest o de Campo Medio con correcciones cuánticas (*véase* la Sección 3.1), a una temperatura de 303 K y una densidad de 3.0 g/cm<sup>3</sup>, con el objetivo de generar condiciones iniciales compatibles con las condiciones experimentales [Paige 86, Paige 90a]. En dichas simulaciones las fuerzas entre los átomos del líquido se han considerado de tipo Lennard-Jones y se encuentran truncadas a una distancia de  $\sim 10.2$  Å para la interacción entre los átomos de disolvente, mientras que para las interacciones I–Xe se aplica una lista de Verlet [Allen 87, Haile 97, Frenkel 96] con un radio de  $\sim 11.5$  Å. La propagación de las coordenadas cartesianas de los átomos de Xe y del centro de masas de  $I_2$  se realiza empleando el algoritmo *leap-frog* [Allen 87, Frenkel 96, Hockney 88]. En la propagación del vector  $\mathbf{e}$  se utiliza además el algoritmo SHAKE [Allen 87, Ryckaert 77] para que se mantenga como vector unitario durante las integraciones numéricas. Los coeficientes que acompañan a las funciones adiabáticas en las que se expande la función de onda dependiente del tiempo se propagan mediante el integrador de Adams-Moulton, que es un algoritmo de predicción-corrección tipo Gear de orden 12 [Press 92]. A su vez, las

funciones de onda adiabáticas se han expandido en términos de los estados vibracionales diabáticos de la molécula aislada, de la forma

$$\phi_j = \sum_{k=1}^{N_\varphi} d_{kj} \varphi_k^d \quad (3.117)$$

con

$$H_{I_2}^{\text{vib}} |\varphi_k^d\rangle = E_k^d |\varphi_k^d\rangle \quad (3.118)$$

De este modo, se pueden calcular los estados vibracionales adiabáticos a cada paso de integración mediante diagonalización de la matriz hamiltoniana evaluada en la base diabática. El paso de integración en las simulaciones es de  $\Delta t = 10.4$  fs y cada trayectoria se propagó hasta un tiempo de 5 ns. Previamente a estas simulaciones, se realizó un equilibrado del sistema durante  $\sim 0.2$  ns manteniendo el estado cuántico de la molécula de  $I_2$  fijo en el estado vibracional fundamental. Tras este periodo, la molécula de  $I_2$  se excita al nivel vibracional correspondiente. Las simulaciones se llevan a cabo a energía constante, ya que la energía transferida al disolvente desde el soluto, excitado inicialmente en los primeros estados vibracionales, no es suficiente para provocar un aumento apreciable de la temperatura de los átomos de disolvente contenidos en la caja de simulación.

Hemos realizado simulaciones comenzando desde distintos estados vibracionales iniciales de la molécula de  $I_2$ . El estado vibracional más elevado que se ha considerado,  $v = 74$ , contiene en torno al 90 % de la energía de disociación de la molécula de yodo, por lo que las correspondientes simulaciones son buenas representaciones de todo el proceso de relajación. Nuestro grupo ha demostrado en trabajos previos [Bastida 04, Bastida 06] que las simulaciones híbridas para este sistema proporcionan tiempos de relajación, de acuerdo con los datos experimentales, en la escala de los nanosegundos.

### 3.2.3. Algoritmo de interpolación parabólica y resultados numéricos.

Para calcular los elementos de acoplamiento no adiabático,  $D_{kj}$ , utilizando un método de diferencias finitas, véase la Ecuación (3.62), debemos establecer previamente un valor del intervalo de tiempo  $\sigma$  óptimo, que nos garantice la corrección de los elementos  $D_{kj}$  calculados. Para ello desplazamos la escala temporal de la Ecuación (3.62) en  $-\sigma/2$  y a continuación definimos  $\delta = \sigma/2$  con lo que queda

$$D_{kj}(t) \approx \frac{1}{4\delta} [\langle \phi_k(t - \delta) | \phi_j(t + \delta) \rangle - \langle \phi_k(t + \delta) | \phi_j(t - \delta) \rangle] \quad (3.119)$$

El valor de  $\delta$  debe ser lo suficientemente pequeño para que la aproximación sea válida. Por ello, en el presente caso se utilizaron valores de  $\delta$  entre 10 y 20 veces más pequeños que el paso de integración. En las Figuras 3.1 y 3.2 se presentan las curvas de relajación de energía vibracional y las poblaciones,  $|c_k|^2$ , en función del tiempo obtenidas en nuestras simulaciones, comparadas con las obtenidas [Cruz 05] en una simulación en la que se utiliza la base diabática de los estados vibracionales de la molécula aislada para  $I_2$  inicialmente excitado en los estados  $v = 1$  y  $v = 3$ , respectivamente. Como se puede comprobar los

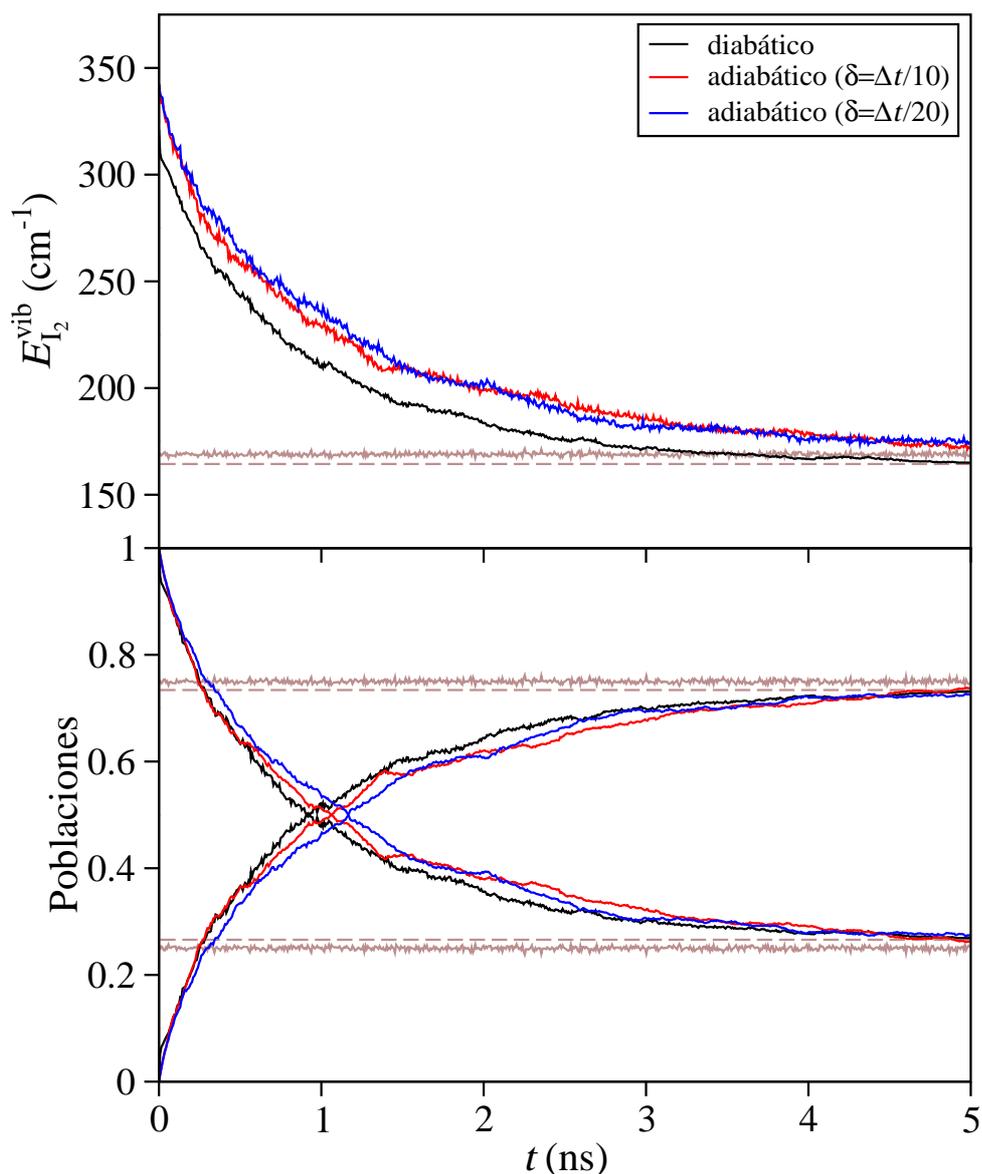


FIGURA 3.1: Evolución temporal de la energía vibracional y de las poblaciones de los estados vibracionales  $v = 0$  y  $1$  para  $I_2$  inicialmente excitado en el estado  $v = 1$  en xenón líquido ( $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ), obtenidas en una simulación MF-ITA de 150 trayectorias. Las líneas continuas y discontinuas marrones corresponden a los valores de equilibrio de Boltzmann adiabáticos y diabáticos, respectivamente.

resultados obtenidos para los valores de  $\delta$  ensayados son similares. En la gráfica de la energía vibracional, las curvas en las que se ha utilizado una base diabática y en las que se ha empleado la base adiabática no coinciden debido a que los niveles energéticos vibracionales diabáticos y adiabáticos no tienen exactamente los mismos valores. Sin embargo, pese a estar desplazadas, la velocidad de relajación de ambas curvas es muy similar. Por lo tanto,

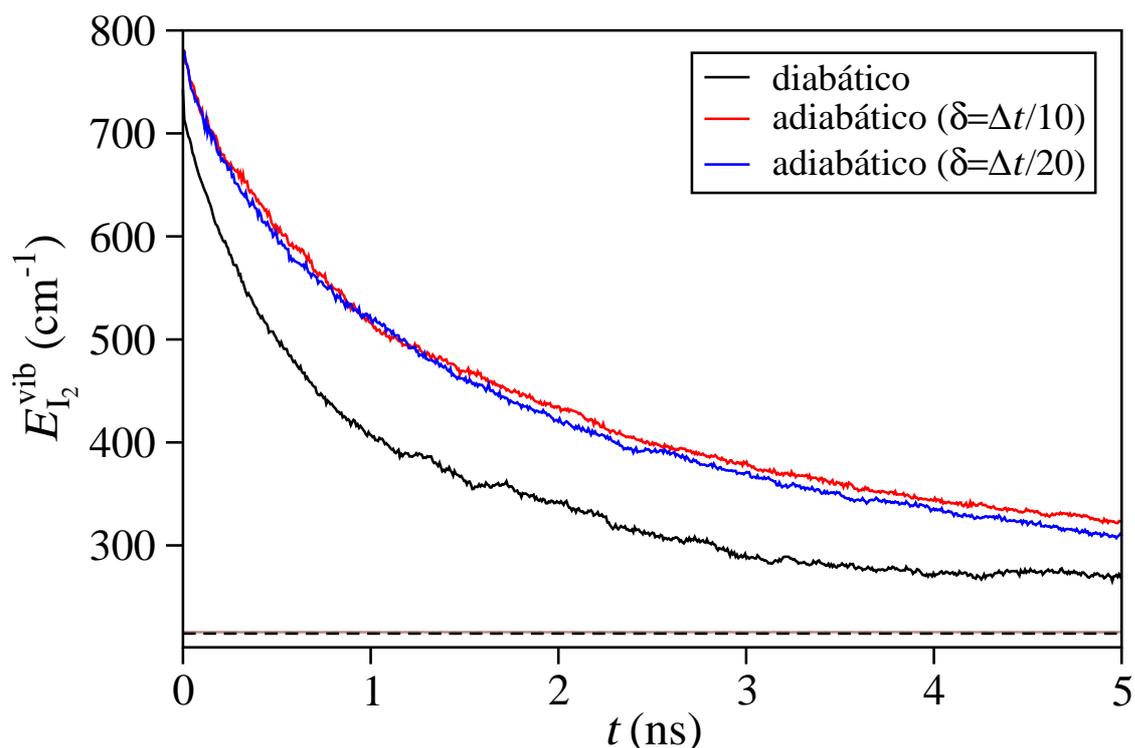


FIGURA 3.2: Evolución temporal de la energía vibracional y de las poblaciones de los estados vibracionales  $v = 0, 1, 2$  y  $3$  para  $I_2$  inicialmente excitado en el estado  $v = 3$  en xenón líquido ( $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ), obtenidas en una simulación MF-ITA de 150 trayectorias. Las líneas continua marrón y discontinua negra corresponden a los valores de equilibrio de Boltzmann adiabáticos y diabáticos, respectivamente.

podemos concluir que los dos valores de  $\delta$  proporcionan valores similares de los acoplamientos no adiabáticos y que las dinámicas diabáticas y adiabáticas muestran resultados similares.

Dado que nuestro interés reside en la búsqueda de un valor de  $\delta$  lo suficientemente pequeño para que no interfiriera en los resultados de la simulación y, puesto que la elección de un valor u otro no influye en el tiempo computacional empleado en la simulación, tanto un  $\delta$  10 veces más pequeño que el paso de integración como 20 veces más pequeño son buenas elecciones, pues, como demuestran las gráficas, en este rango de valores de  $\delta$  los resultados numéricos ya han convergido.

A continuación, hemos estudiado la evolución temporal de los elementos de matriz no adiabáticos,  $D_{kj}$ , y las energías adiabáticas,  $E_k$ , dentro de los intervalos temporales de integración clásicos,  $\Delta t$ . Comenzamos analizando si las variaciones temporales de los acoplamientos son lo suficientemente grandes como para tener que ser consideradas explícitamente o por el contrario pueden considerarse constantes. En la Figura 3.3 se representan las curvas de relajación de la energía vibracional para  $I_2$  inicialmente excitado en  $v = 3$  obtenidas con distintos pasos de integración, asumiendo que los acoplamientos no adiabá-

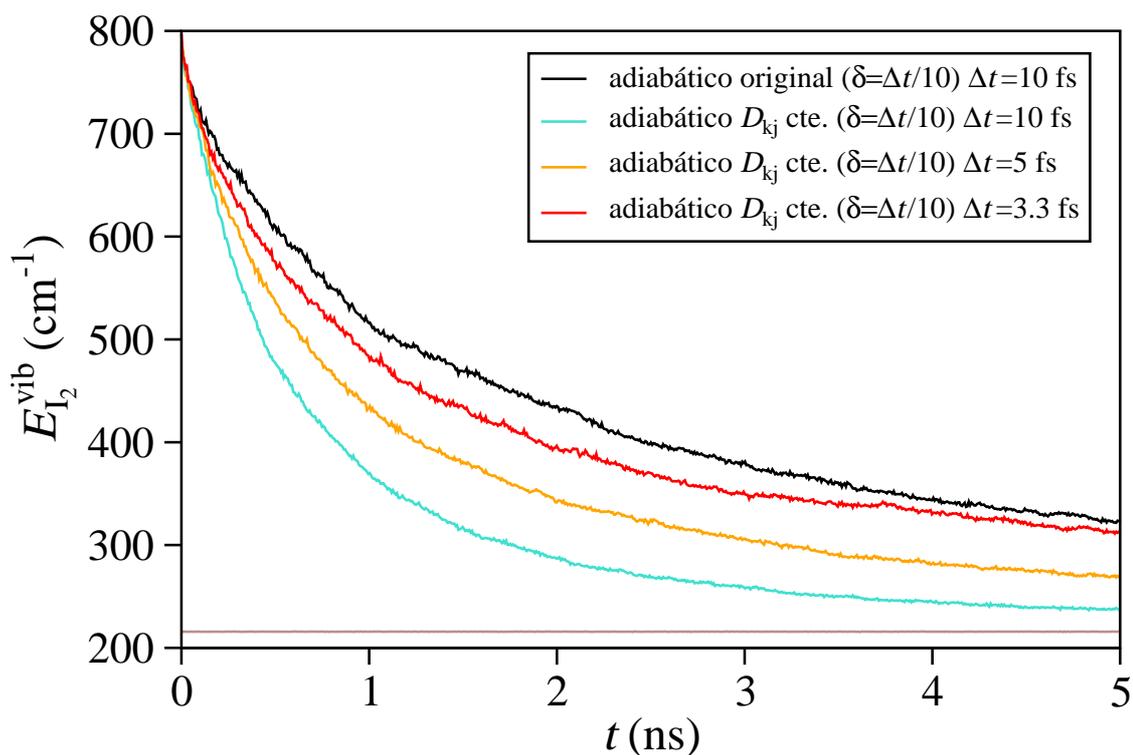


FIGURA 3.3: Evolución temporal de la energía vibracional para  $I_2$  inicialmente excitado en el estado  $v = 3$  en xenón líquido ( $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ), obtenido de una simulación MF-ITA de 150 trayectorias. La línea continua marrón corresponde a los valores de equilibrio de Boltzmann adiabáticos.

tos y las energías adiabáticas son constantes durante el intervalo  $\Delta t$ , comparadas con la obtenida anteriormente para las simulaciones en las que se calcula de manera exacta los acoplamientos no adiabáticos y las energías vibracionales. A tenor de los resultados obtenidos, observamos que a medida que disminuimos el paso de integración los resultados se acercan cada vez más a los exactos. Sin embargo, para que las curvas aproximada y exacta se asemejen entre sí lo suficiente como para considerar que describen la relajación vibracional del  $I_2$  de forma similar debemos reducir el paso de integración a valores inferiores a un tercio del valor temporal original. En estas condiciones los tiempos de ejecución para ambos programas se acaban finalmente igualando y, por lo tanto, el propósito de aproximar el cálculo exacto mediante la modificación descrita pierde totalmente su sentido. Para las simulaciones en las que se excitó inicialmente la molécula de yodo hasta el estado  $v = 1$ , los resultados que se obtuvieron fueron similares a los ya descritos para  $I_2$  inicialmente excitado en  $v = 3$ . Por lo tanto, las variaciones de los términos de acoplamiento en el tiempo son significativas y por ello han de tenerse en cuenta.

En consecuencia, analizamos a continuación el comportamiento de los acoplamientos a lo largo del paso de integración, para comprobar si pueden ser aproximados mediante una ecuación matemática simple. En la Figura 3.4 hemos representado los elementos de matriz

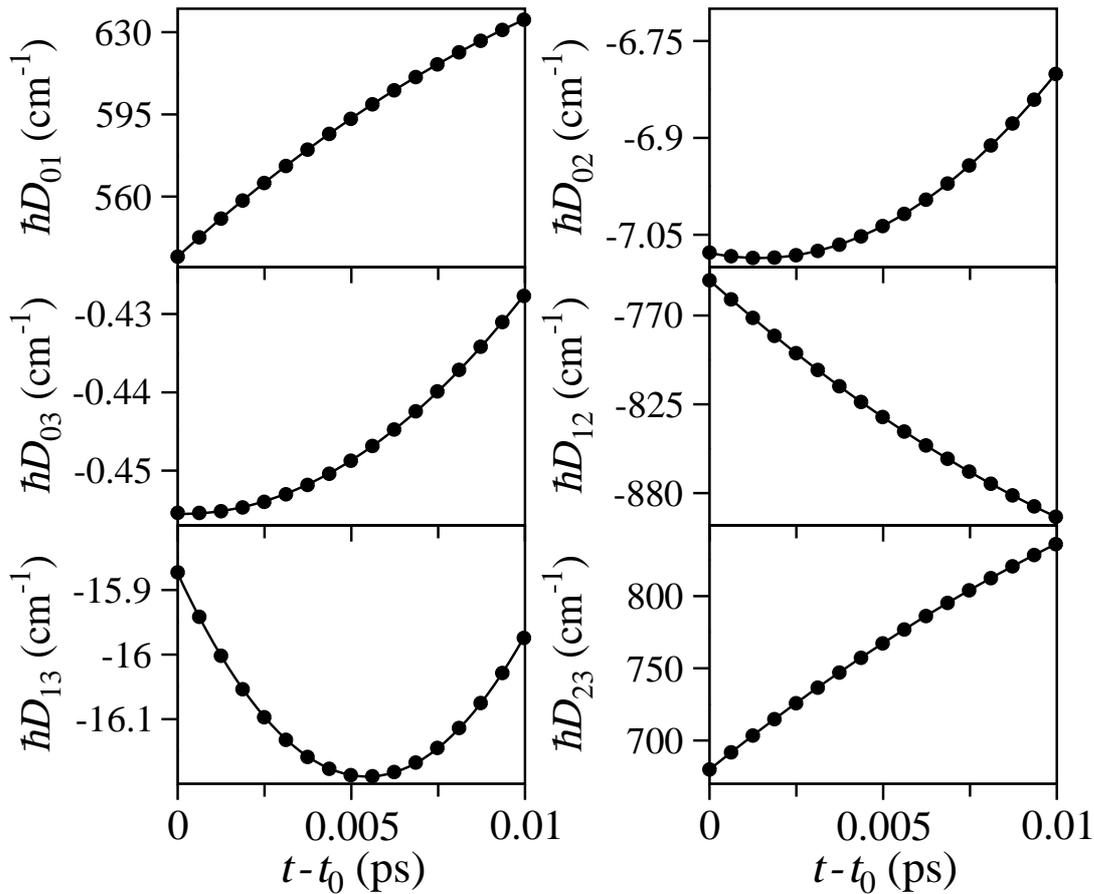


FIGURA 3.4: Evolución temporal de los elementos de matriz de acoplamiento no adiabático durante un paso de integración para  $I_2$  inicialmente excitado en el estado  $v = 3$  en xenón líquido ( $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ), obtenidas en una simulación MF-ITA de 1 trayectoria. Los círculos corresponden a los datos obtenidos en la simulación, mientras que la línea continua corresponde al ajuste a una parábola.

de acoplamiento a lo largo de un paso de integración para el sistema  $I_2 / Xe_{(l)}$  inicialmente excitado en el estado  $v = 3$ . Según comprobamos, un ajuste lineal no puede reproducir las variaciones en el tiempo de los acoplamientos. Sin embargo, hemos encontrado que en todos los casos la evolución temporal de los elementos  $D_{kj}$  se puede ajustar bien a una ecuación de segundo grado del modo

$$D_{kj} = A_{kj} + B_{kj} \cdot (t - t_0) + C_{kj} \cdot (t - t_0)^2 \quad (3.120)$$

siendo  $t_0$  y  $t$  el tiempo al inicio del paso de integración y el tiempo actual de la simulación, respectivamente, con  $\Delta t = t - t_0$ , y  $A_{kj}$ ,  $B_{kj}$  y  $C_{kj}$  tres parámetros independientes. Resultados similares se obtuvieron en el estudio del comportamiento de los niveles de energía vibracional adiabáticos (véase la Figura 3.5), que también participan en la propagación de los coeficientes de la función de onda vibracional, aunque la variación temporal es menos

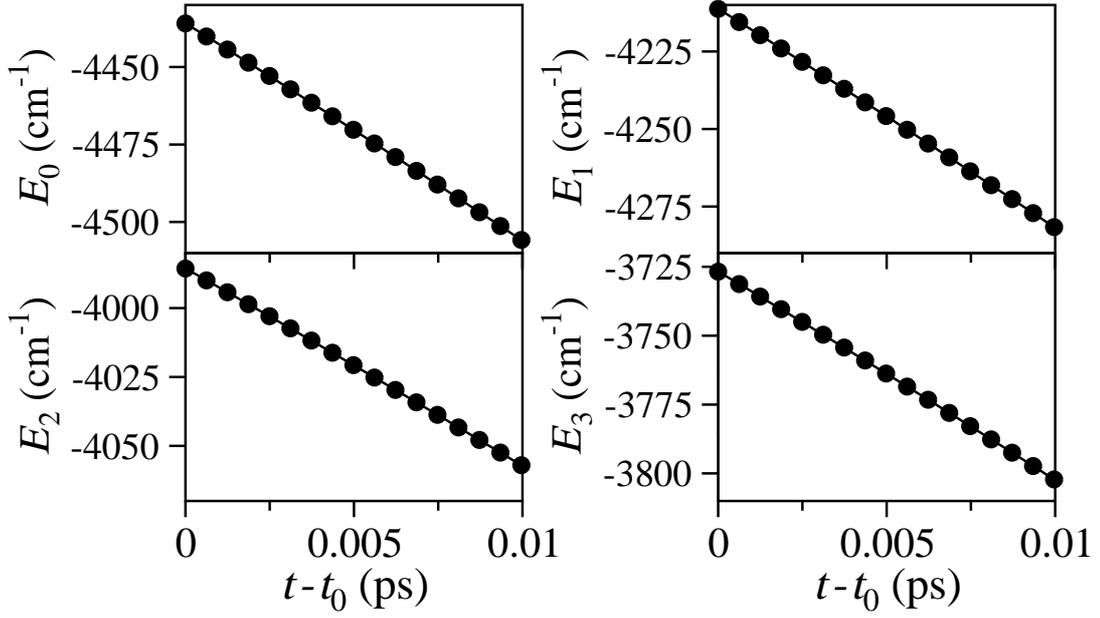


FIGURA 3.5: Evolución temporal de los niveles de energía vibracional adiabáticos durante un paso de integración para  $I_2$  inicialmente excitado en el estado  $v = 3$  en xenón líquido ( $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ), obtenidas en una simulación MF-ITA de 1 trayectoria. Los círculos corresponden a los datos obtenidos en la simulación, mientras que la línea continua corresponde al ajuste a una parábola.

acusada que para los acoplamientos. En estos términos, igualmente se pueden aproximar los niveles energéticos adiabáticos a una curva del tipo

$$E_j = A'_j + B'_j \cdot (t - t_0) + C'_j \cdot (t - t_0)^2 \quad (3.121)$$

La variación parabólica con el tiempo observada en los elementos de matriz  $D_{jk}$  y en los niveles energéticos vibracionales adiabáticos puede justificarse mediante la aplicación de un tratamiento perturbativo en el que el potencial intermolecular entre el yodo y los átomos del líquido se considera una perturbación dentro del hamiltoniano del subsistema cuántico descrito en la Ecuación (3.114)

$$\hat{H}_q = \hat{H}_{I_2}^{\text{vib}} + \hat{H}_{I_2}^{\text{rot}} + \hat{V}_{I_2/\text{Xe}} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}' \quad (3.122a)$$

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_{I_2}^{\text{vib}} + \hat{H}_{I_2}^{\text{rot}} \quad (3.122b)$$

$$\hat{H}' = \hat{V}_{I_2/\text{Xe}} \quad (3.122c)$$

siendo  $\lambda$  el parámetro perturbativo. De este modo, las funciones propias que describen el subsistema cuántico, que son las funciones adiabáticas, y sus correspondientes niveles energéticos se pueden escribir como

$$\phi_j = \phi_j^{(0)} + \phi_j^{(1)}\lambda + \phi_j^{(2)}\lambda^2 + \dots \quad (3.123a)$$

$$E_j = E_j^{(0)} + E_j^{(1)}\lambda + E_j^{(2)}\lambda^2 + \dots \quad (3.123b)$$

siendo  $\phi_j^{(0)} = \phi_j^d$  y  $E_j^{(0)} = E_j^d$ , ya que las funciones diabáticas son funciones propias del hamiltoniano sin perturbar. Las correcciones de primer orden para la función de onda y para los niveles energéticos, según la teoría de perturbaciones, se pueden calcular mediante las siguientes expresiones

$$\phi_j^{(1)} = \sum_{n \neq j} \frac{\langle \phi_n^d | \hat{V}_{I_2/Xe} | \phi_j^d \rangle}{E_j^d - E_n^d} \phi_n^d \quad (3.124a)$$

$$E_j^{(1)} = \langle \phi_j^d | \hat{V}_{I_2/Xe} | \phi_j^d \rangle \quad (3.124b)$$

donde  $\langle \phi_n^d | \hat{V}_{I_2/Xe} | \phi_j^d \rangle$  son los elementos de matriz de acoplamiento no diabático,  $V_{nj}(\mathbf{R}(t))$ , dependiente del tiempo a través de la variación del potencial intermolecular con la posición de los átomos de xenón. Si se aproximan tanto las funciones adiabáticas como los niveles energéticos hasta las correcciones de primer orden y se sustituyen sus expresiones aproximadas en las Ecuaciones (3.62) y (3.123) obtenemos

$$\begin{aligned} D_{kj}(t + \sigma/2) &\approx \frac{1}{2\sigma} (\langle \phi_k^d + \phi_k^{(1)}(t) | \phi_j^d + \phi_j^{(1)}(t + \sigma) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_k^d + \phi_k^{(1)}(t + \sigma) | \phi_j^d + \phi_j^{(1)}(t) \rangle) \end{aligned} \quad (3.125)$$

$$E_j(t) \approx E_j^d + E_j^{(1)}(t) \quad (3.126)$$

y sustituyendo las Ecuaciones (3.124) para las correcciones de primer orden

$$\begin{aligned} D_{kj}(t + \sigma/2) &\approx \frac{1}{2\sigma} \left( \left\langle \phi_k^d + \sum_{m \neq k} \frac{V_{mk}(t)}{E_k^d - E_m^d} \phi_m^d \middle| \phi_j^d + \sum_{n \neq j} \frac{V_{nj}(t + \sigma)}{E_j^d - E_n^d} \phi_n^d \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \phi_k^d + \sum_{m \neq k} \frac{V_{mk}(t + \sigma)}{E_k^d - E_m^d} \phi_m^d \middle| \phi_j^d + \sum_{n \neq j} \frac{V_{nj}(t)}{E_j^d - E_n^d} \phi_n^d \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (3.127)$$

$$E_j(t) \approx E_j^d + \langle \phi_j^d | \hat{V}_{I_2/Xe} | \phi_j^d \rangle \quad (3.128)$$

Si desarrollamos la expresión deducida para los elementos de matriz de acoplamiento no adiabático obtenemos

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_k^d + \sum_{m \neq k} \frac{V_{mk}(t)}{E_k^d - E_m^d} \phi_m^d \middle| \phi_j^d + \sum_{n \neq j} \frac{V_{nj}(t + \sigma)}{E_j^d - E_n^d} \phi_n^d \right\rangle &= \delta_{kj} + \sum_{m \neq k} \frac{V_{mk}(t)}{E_k^d - E_m^d} \delta_{mj} \\ &+ \sum_{n \neq j} \frac{V_{nj}(t + \sigma)}{E_j^d - E_n^d} \delta_{kn} + \sum_{m \neq k} \sum_{n \neq j} \frac{V_{mk}(t)}{E_k^d - E_m^d} \frac{V_{nj}(t + \sigma)}{E_j^d - E_n^d} \delta_{mn} \end{aligned} \quad (3.129)$$

$$\begin{aligned}
 \left\langle \phi_k^d + \sum_{m \neq k} \frac{V_{mk}(t + \sigma)}{E_k^d - E_m^d} \phi_m^d \middle| \phi_j^d + \sum_{n \neq j} \frac{V_{nj}(t)}{E_j^d - E_n^d} \phi_n^d \right\rangle &= \delta_{kj} + \sum_{m \neq k} \frac{V_{mk}(t + \sigma)}{E_k^d - E_m^d} \delta_{mj} \\
 &+ \sum_{n \neq j} \frac{V_{nj}(t)}{E_j^d - E_n^d} \delta_{kn} + \sum_{m \neq k} \sum_{n \neq j} \frac{V_{mk}(t + \sigma)}{E_k^d - E_m^d} \frac{V_{nj}(t)}{E_j^d - E_n^d} \delta_{mn} \quad (3.130)
 \end{aligned}$$

Despreciando el último término, ya que supone el producto de correcciones de primer orden, y teniendo en cuenta que tanto los elementos de matriz no diabáticos como los niveles energéticos diabáticos no dependen de la coordenada vibracional, las integrales de solapamiento de la Ecuación (3.62) quedan

$$\langle \phi_k(t) | \phi_j(t + \sigma) \rangle \approx \frac{V_{jk}(t)}{E_k^d - E_j^d} + \frac{V_{kj}(t + \sigma)}{E_j^d - E_k^d} \quad (3.131a)$$

$$\langle \phi_k(t + \sigma) | \phi_j(t) \rangle \approx \frac{V_{jk}(t + \sigma)}{E_k^d - E_j^d} + \frac{V_{kj}(t)}{E_j^d - E_k^d} \quad (3.131b)$$

Si se sustituyen las Ecuaciones (3.131) en la Ecuación (3.62) se obtiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
 D_{kj}(t + \sigma/2) \approx \frac{1}{2\sigma} \left[ \frac{1}{E_k^d - E_j^d} \left( \langle \phi_j^d | \hat{V}_{I_2/Xe}(t) | \phi_k^d \rangle - \langle \phi_j^d | \hat{V}_{I_2/Xe}(t + \sigma) | \phi_k^d \rangle + \right. \right. \\
 \left. \left. \langle \phi_k^d | \hat{V}_{I_2/Xe}(t) | \phi_j^d \rangle - \langle \phi_k^d | \hat{V}_{I_2/Xe}(t + \sigma) | \phi_j^d \rangle \right) \right] \quad (3.132)
 \end{aligned}$$

Como anteriormente se definió en la Ecuación (3.122c), el hamiltoniano que representa la perturbación,  $\hat{H}'$ , equivale al potencial intermolecular entre la molécula de yodo y el líquido,  $V_{I_2/Xe}$ . Este potencial, que depende tanto de las coordenadas del subsistema cuántico como del clásico, puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor en torno a la coordenada vibracional de  $I_2$

$$V_{I_2/Xe} = V(r_e) + \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=r_e} (r - r_e) + \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (3.133)$$

Si el potencial intermolecular se aproxima considerando únicamente hasta el término lineal del desarrollo, y se sustituye en la Ecuación (3.132) obtenemos

$$D_{kj}(t + \sigma/2) \approx \frac{1}{\sigma(E_k^d - E_j^d)} \left[ \langle \phi_k^d | r - r_e | \phi_j^d \rangle \left( F(\mathbf{R}(t)) - F(\mathbf{R}(t + \sigma)) \right) \right] \quad (3.134)$$

donde

$$F(\mathbf{R}(t)) = \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=r_e} \quad (3.135)$$

Si se expresa  $F(\mathbf{R}(t))$  a través de un desarrollo en serie de Taylor en torno a  $\mathbf{R}(t)$  y se vuelve a aproximar hasta el término lineal

$$F(\mathbf{R}(t)) \approx F(\mathbf{R}_e) + (\nabla_{\mathbf{R}} F)_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_e} \cdot (\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}_e) \quad (3.136)$$

se puede entonces sustituir esta expresión en la Ecuación (3.134)

$$D_{kj}(t + \sigma/2) \approx \frac{(\nabla_{\mathbf{R}} F)_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_e} \langle \phi_k^d | r - r_e | \phi_j^d \rangle}{\sigma(E_k^d - E_j^d)} [\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t + \sigma)] \quad (3.137)$$

De esta forma, los elementos de matriz de acoplamiento no adiabático son directamente proporcionales a las coordenadas del subsistema clásico. Y dado que el cálculo de las coordenadas clásicas se realiza mediante el algoritmo *leap-frog*

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{v}(t - \Delta t/2)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (3.138)$$

siendo  $\mathbf{F}(t)$  la fuerza total ejercida sobre la partícula clásica en el instante  $t$  y  $m$  la masa de la partícula clásica, queda justificado el comportamiento parabólico de los elementos de matriz de acoplamiento no adiabático para intervalos de tiempo pequeños. En cuanto a los niveles energéticos adiabáticos, si sustituimos la Ecuación (3.133), aproximando el valor del potencial intermolecular hasta el término lineal, en la Ecuación (3.128)

$$E_j \approx E_j^d + \langle \phi_j^d | r - r_e | \phi_j^d \rangle F(\mathbf{R}) \quad (3.139)$$

y ahora la Ecuación (3.136) se sustituye en la Ecuación (3.139)

$$E_j \approx E_j^d + \langle \phi_j^d | r - r_e | \phi_j^d \rangle [F(\mathbf{R}_e) + (\nabla_{\mathbf{R}} F)_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_e} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_e)] \quad (3.140)$$

se demuestra que también los niveles energéticos adiabáticos poseen una dependencia lineal con respecto a las coordenadas vibracionales y que, por lo tanto, de acuerdo con la Ecuación (3.138) poseen un comportamiento parabólico a intervalos de tiempo pequeños.

Para ajustar los parámetros que determinan la variación de los acoplamientos y la energía adiabática (*véanse* las Ecuaciones (3.120) y (3.121)) basta con calcular en tres puntos distintos del paso de integración los elementos de acoplamiento  $D_{kj}$  y los niveles energéticos vibracionales. Aunque se pueden escoger tres puntos cualesquiera, resulta matemáticamente más sencillo utilizar, por ejemplo, los valores de tiempo correspondientes al inicio, a la mitad y al final del paso de integración, de modo que las tres ecuaciones que resultan son

$$D_{kj}(0) = A_{kj} \quad (3.141a)$$

$$D_{kj}(\Delta t/2) = A_{kj} + B_{kj} \cdot (\Delta t/2) + C_{kj} \cdot (\Delta t/2)^2 \quad (3.141b)$$

$$D_{kj}(\Delta t) = A_{kj} + B_{kj} \cdot \Delta t + C_{kj} \cdot (\Delta t)^2 \quad (3.141c)$$

siendo  $\Delta t$  el valor del paso de integración utilizado en la simulación. A partir de la Ecuación (3.141a), obtenemos directamente el valor del primer coeficiente  $A_{kj}$ . Para obtener el coeficiente del término lineal, multiplicamos la Ecuación (3.141b) por cuatro y la restamos a la Ecuación (3.141c), quedando la siguiente expresión

$$B_{kj} = \frac{4D_{kj}(\Delta t/2) - D_{kj}(\Delta t) - 3D_{kj}(0)}{\Delta t} \quad (3.142)$$

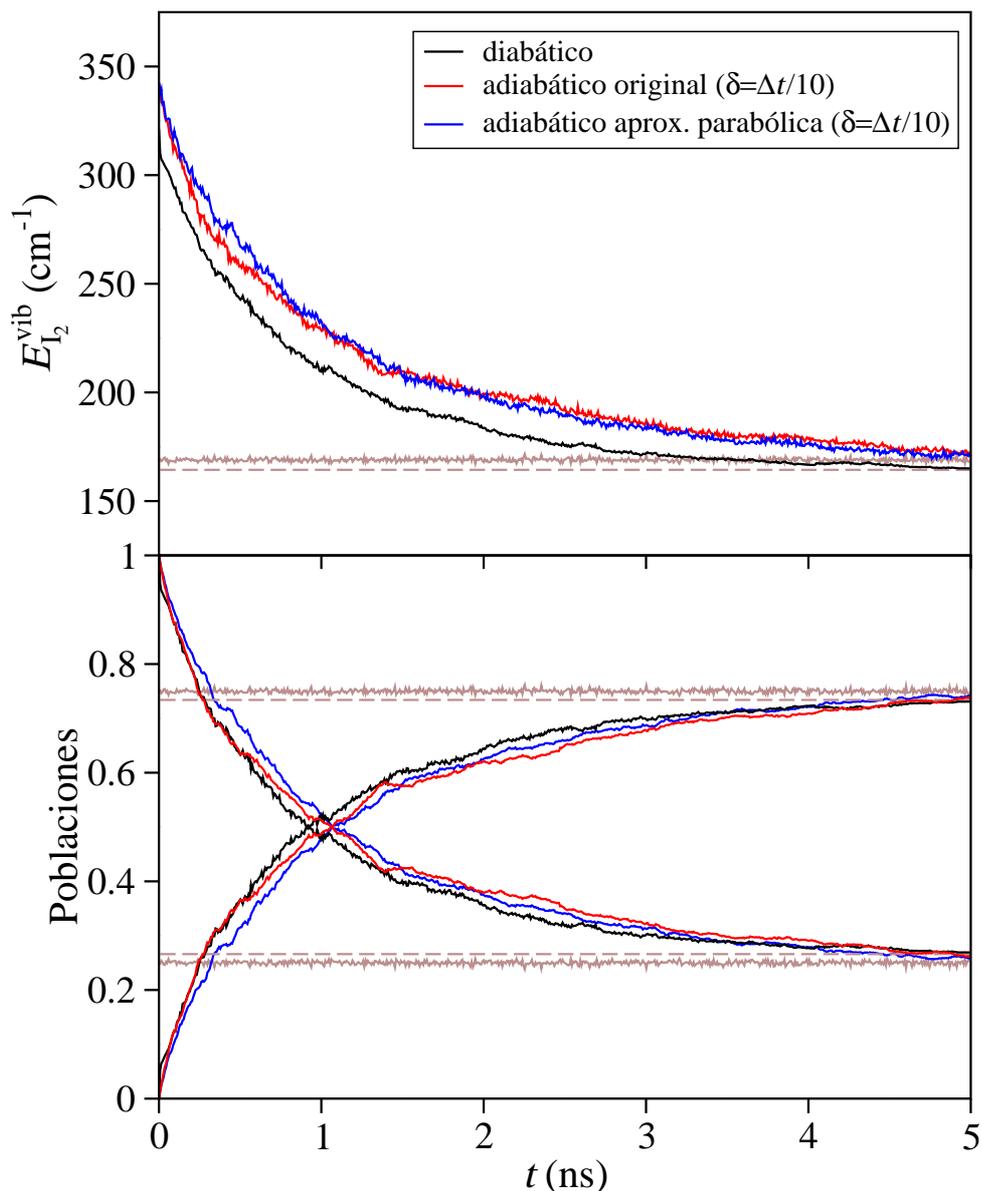


FIGURA 3.6: Evolución temporal de la energía vibracional y de las poblaciones de los estados vibracionales  $v = 0$  y  $1$  para  $I_2$  inicialmente excitado en el estado  $v = 1$  en xenón líquido ( $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ), obtenidas en una simulación MF-ITA de 150 trayectorias. Las líneas continuas y discontinuas marrones corresponden a los valores de equilibrio de Boltzmann adiabáticos y diabáticos, respectivamente.

Por otra parte, podemos calcular el coeficiente del término cuadrático si restamos la Ecuación (3.141b) multiplicada por dos y la Ecuación (3.141c), obteniendo

$$C_{kj} = \frac{D_{kj}(\Delta t) - 2D_{kj}(\Delta t/2) + D_{kj}(0)}{(\Delta t)^2/2} \quad (3.143)$$

Las ecuaciones para calcular los parámetros del ajuste de los niveles energéticos adia-

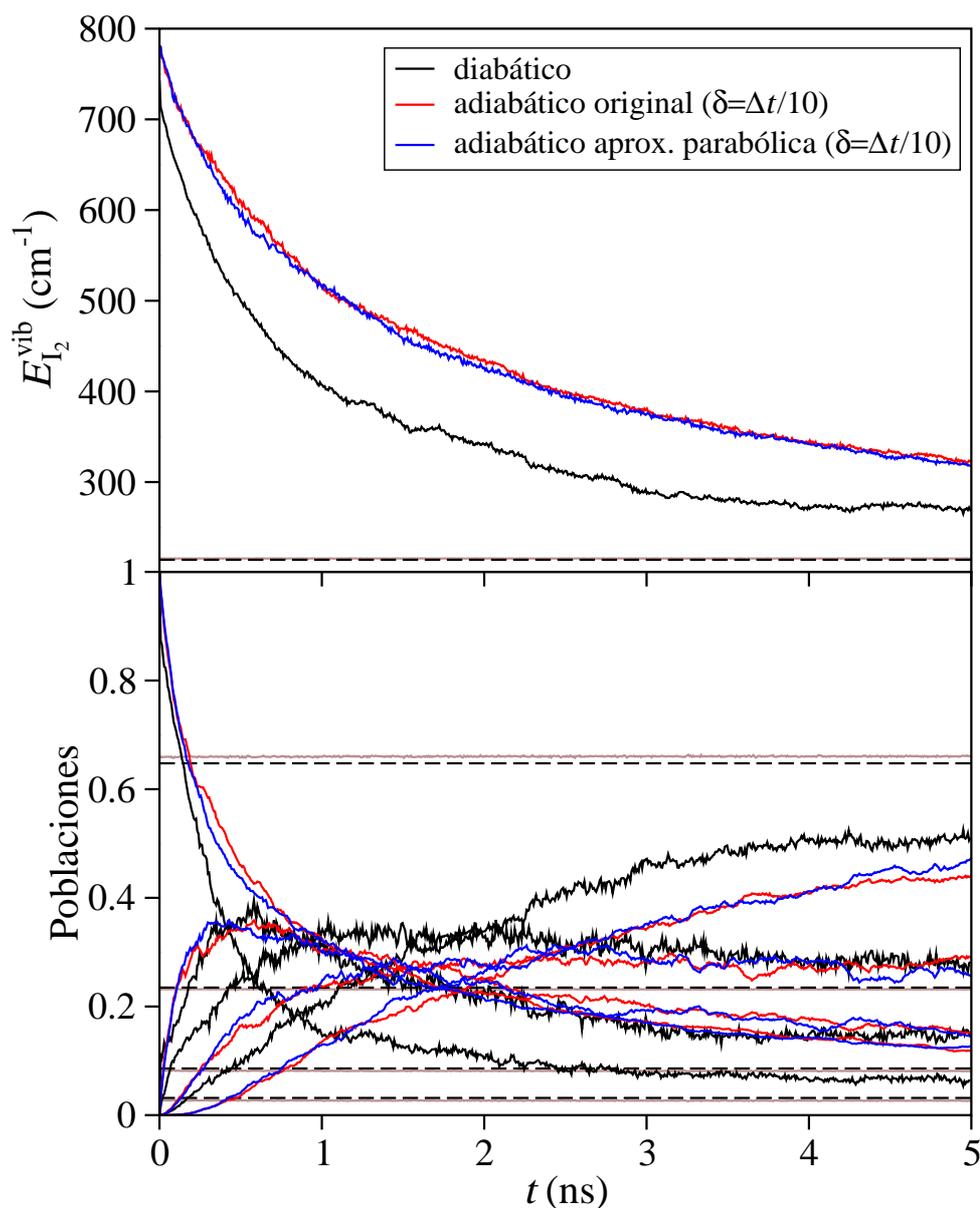


FIGURA 3.7: Evolución temporal de la energía vibracional y de las poblaciones de los estados vibracionales  $v = 0, 1, 2$  y  $3$  para  $I_2$  inicialmente excitado en el estado  $v = 3$  en xenón líquido ( $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ), obtenidas en una simulación MF-ITA de 150 trayectorias. Las líneas continua marrón y discontinua negra corresponden a los valores de equilibrio de Boltzmann adiabáticos y diabáticos, respectivamente.

báticos se pueden deducir de forma análoga. En la Figuras 3.6 y 3.7 se representan las curvas de relajación de energía vibracional y las poblaciones de la molécula de  $I_2$  inicialmente excitada en  $v = 1$  y  $v = 3$ , respectivamente, obtenidas utilizando las ecuaciones de segundo grado para calcular los elementos de acoplamiento y las energías adiabáticas, com-

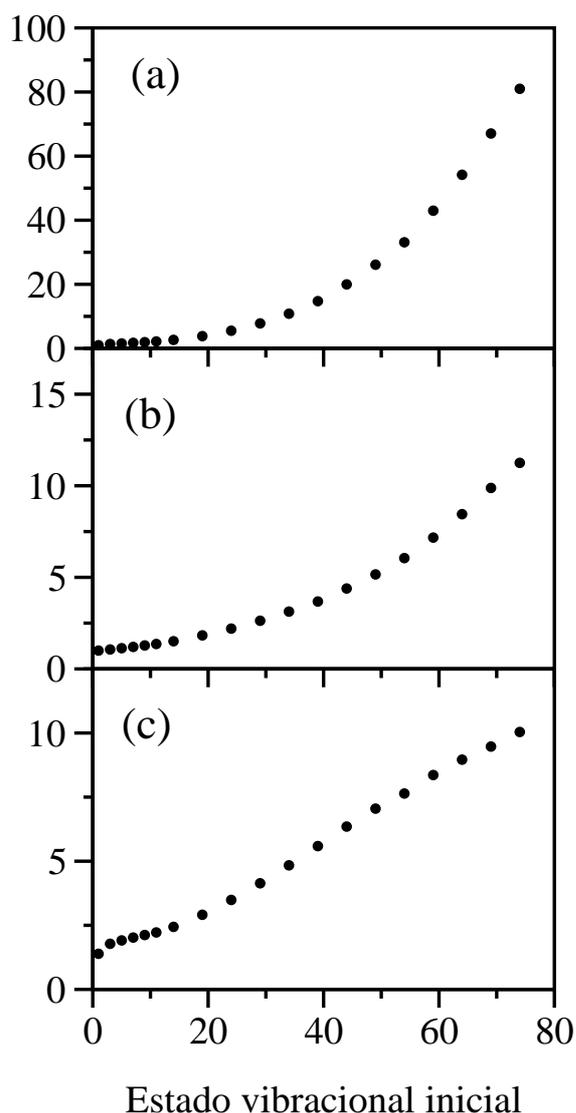


FIGURA 3.8: Tiempos de ejecución de las simulaciones a diferentes estados vibracionales iniciales,  $v$ , relativos al tiempo requerido en la simulación  $v = 1$ , cuando se evalúan los acoplamientos no adiabáticos y las energías adiabáticas (a) de forma precisa y (b) utilizando la aproximación parabólica. La figura (c) corresponde a la relación entre tiempos computacionales para idénticas simulaciones llevadas a cabo sin y con aproximación parabólica.

paradas con las ya obtenidas anteriormente para las simulaciones diabáticas y adiabáticas, que calculan de manera exacta los acoplamientos y las energías vibracionales. Observando ambas figuras, se puede afirmar que la coincidencia en el comportamiento de las curvas para ambas simulaciones es excelente.

Si la obtención de las ecuaciones de segundo grado se implementa antes de la llamada al integrador que propaga los coeficientes cuánticos y se utilizan las ecuaciones de segundo grado dentro de la subrutina utilizada por el integrador, el ahorro temporal puede resultar

TABLA 3.1: Tiempos de ejecución absolutos (minutos/trayectoria) y relativos al obtenido para  $v = 1$  de las simulaciones realizadas con la evaluación de  $E_k$  y  $D_{kj}$  exactas y mediante la aproximación parabólica, utilizando  $\delta = \Delta t/10$ .

$v^a$	Aprox. parabólica		Original		Relac. Orig/Aprox.
	Tiempo	$v = i/v = 1$	Tiempo	$v = i/v = 1$	
1	24.83	1.00	34.63	1.00	1.39
3	26.36	1.06	46.96	1.36	1.78
5	28.08	1.13	53.57	1.55	1.91
7	29.82	1.20	60.33	1.74	2.02
9	31.81	1.28	67.60	1.95	2.12
11	33.87	1.36	75.26	2.17	2.22
14	37.54	1.51	91.66	2.65	2.44
19	45.57	1.83	132.49	3.83	2.91
24	54.66	2.20	191.05	5.52	3.49
29	65.24	2.63	270.14	7.80	4.14
34	77.61	3.13	375.51	10.84	4.84
39	91.31	3.68	510.33	14.74	5.59
44	108.92	4.39	691.83	19.98	6.35
49	128.21	5.16	904.46	26.12	7.05
54	150.12	6.05	1147.09	33.12	7.64
59	177.96	7.17	1488.57	42.98	8.36
64	209.69	8.45	1871.79	54.05	8.93
69	245.29	9.88	2316.98	66.91	9.45
74	279.40	11.25	2804.09	80.97	10.04

<sup>a</sup>  $v$  se refiere al estado cuántico vibracional inicial de la molécula de  $I_2$ .

considerable. Para cuantificar el ahorro computacional hemos medido los tiempos de cálculo requeridos para propagar una trayectoria de un nanosegundo comenzando en diferentes estados vibracionales excitados  $v$  de la molécula de yodo, evaluando los acoplamientos no adiabáticos y las energías adiabáticas de manera precisa a cada instante de tiempo y mediante la aproximación parabólica. En la Figura 3.8 representamos los tiempos computacionales, respecto del tiempo consumido por la correspondiente trayectoria  $v = 1$ , frente al estado vibracional inicial, y en la Tabla 3.1 detallamos los tiempos absolutos y relativos con respecto a la trayectoria iniciada en  $v = 1$  obtenidos mediante ambos métodos. Tal y como se observa, en ambos casos el tiempo computacional aumenta de manera aproximadamente cuadrática con el estado vibracional inicial  $v$ . Este resultado era de esperar, ya que el número de elementos de matriz a calcular aumenta proporcionalmente con el cuadrado del tamaño de la base utilizada. Sin embargo, el incremento del tiempo computacional es más lento cuando se utiliza la aproximación parabólica. En la Figura 3.8 hemos representado el tiempo empleado cuando la simulación se lleva a cabo de manera precisa, relativo al tiempo consumido utilizando la aproximación parabólica y en la Tabla 3.1 detallamos

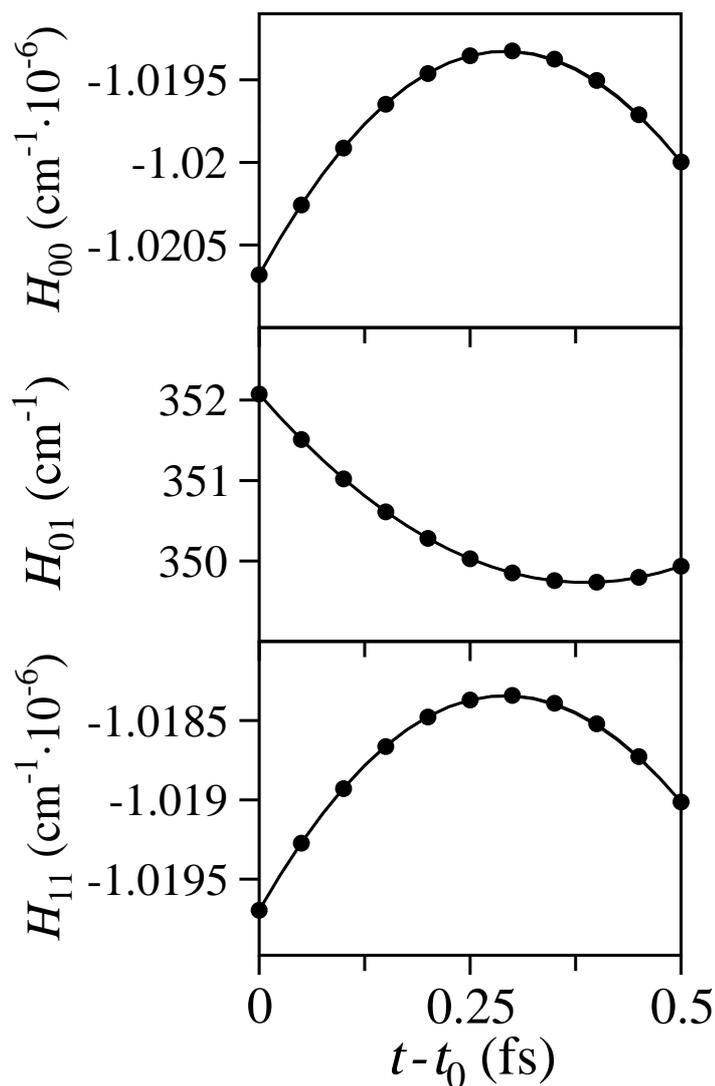


FIGURA 3.9: Evolución temporal de los elementos de matriz de acoplamiento no diabático durante un paso de integración para el modo amida I de la NMAD inicialmente excitado en el estado  $v = 1$  en  $\text{D}_2\text{O}_{(1)}$ , obtenidos en una simulación MF-ITA de 1 trayectoria. Los círculos corresponden a los datos obtenidos en la simulación, mientras que la línea continua corresponde al ajuste a una parábola.

estos valores. Como podemos observar, la reducción temporal lograda cuando utilizamos la aproximación parabólica crece prácticamente de manera casi lineal para  $v \geq 20$  y aumenta en un orden de magnitud para el estado vibracional inicial más alto considerado. Puesto que el estudio estadístico utilizado con este tipo de simulaciones puede requerir varios días de cálculo, esta reducción de tiempo puede resultar computacionalmente muy valiosa.

### 3.2.4. Evaluación de los acoplamientos no diabáticos

Por último, hemos estudiado la evolución de los acoplamientos no diabáticos del sistema N-metilacetamida deuterada en el hidrógeno amídico en  $D_2O_{(l)}$ . Siguiendo la misma metodología que en el estudio anterior, en la Figura 3.9 representamos la evolución de los acoplamientos no diabáticos en el intervalo de un paso de integración para la relajación del modo amida I de la NMAD desde el nivel  $v = 1$ . Según observamos existe una clara dependencia temporal parabólica de estos acoplamientos por lo que hemos propuesto su ajuste mediante una expresión equivalente a la Ecuación (3.120)

$$H_{kj} = A''_{kj} + B''_{kj} \cdot (t - t_0) + C''_{kj} \cdot (t - t_0)^2 \quad (3.144)$$

siendo  $A''_{kj}$ ,  $B''_{kj}$ ,  $C''_{kj}$ , parámetros ajustables que definen la forma de la parábola. Para hallar estos parámetros hemos utilizado un método de colocación similar al que hemos definido en las Ecuaciones (3.141). En la Figura 3.9 presentamos las curvas obtenidas tras el ajuste para el mismo intervalo temporal. Tal y como se puede comprobar, la similitud entre las curvas calculadas de manera exacta y las obtenidas a partir de la aproximación cuadrática es notable, y al igual que en el caso adiabático anteriormente discutido, la aplicación de la aproximación parabólica produce un notable ahorro computacional.

## 3.3. CÁLCULO DE LOS VALORES ESPERADOS.

### 3.3.1. Cálculo de los valores esperados de las fuerzas.

Habitualmente la evaluación de los promedios cuánticos sobre la fuerza, que aparecen en la Ecuación (3.31), se realiza mediante métodos de cuadratura numérica. Este tipo de métodos implican evaluar el integrando en una rejilla de valores de la coordenada cuántica. Sin embargo, en nuestro caso el integrando son las fuerzas que actúan sobre las coordenadas clásicas, cuya evaluación resulta costosa computacionalmente. Por eso, resulta fundamental disponer de un método que nos permita calcularlas de una forma más eficiente. En primer lugar, hemos estudiado la dependencia de las fuerzas sobre las variables clásicas con el modo normal de equilibrio que se propaga en el subsistema cuántico. En la Figura 3.10 presentamos el comportamiento representativo de las fuerzas sobre las coordenadas clásicas de la molécula NMAD y de una de las moléculas de  $D_2O$  en el intervalo delimitado por los puntos de retorno armónicos de la coordenada cuántica, que en nuestro sistema es el modo normal de equilibrio amida I. Como se puede observar, el comportamiento del torque sobre la molécula de soluto y de las fuerzas sobre los ENM de la NMAD con respecto a la coordenada cuántica dista en general de ser lineal aproximándose a una función cuadrática. Por otra parte, las fuerzas sobre las coordenadas cartesianas del disolvente y sobre el centro de masas del soluto presentan generalmente un comportamiento más lineal

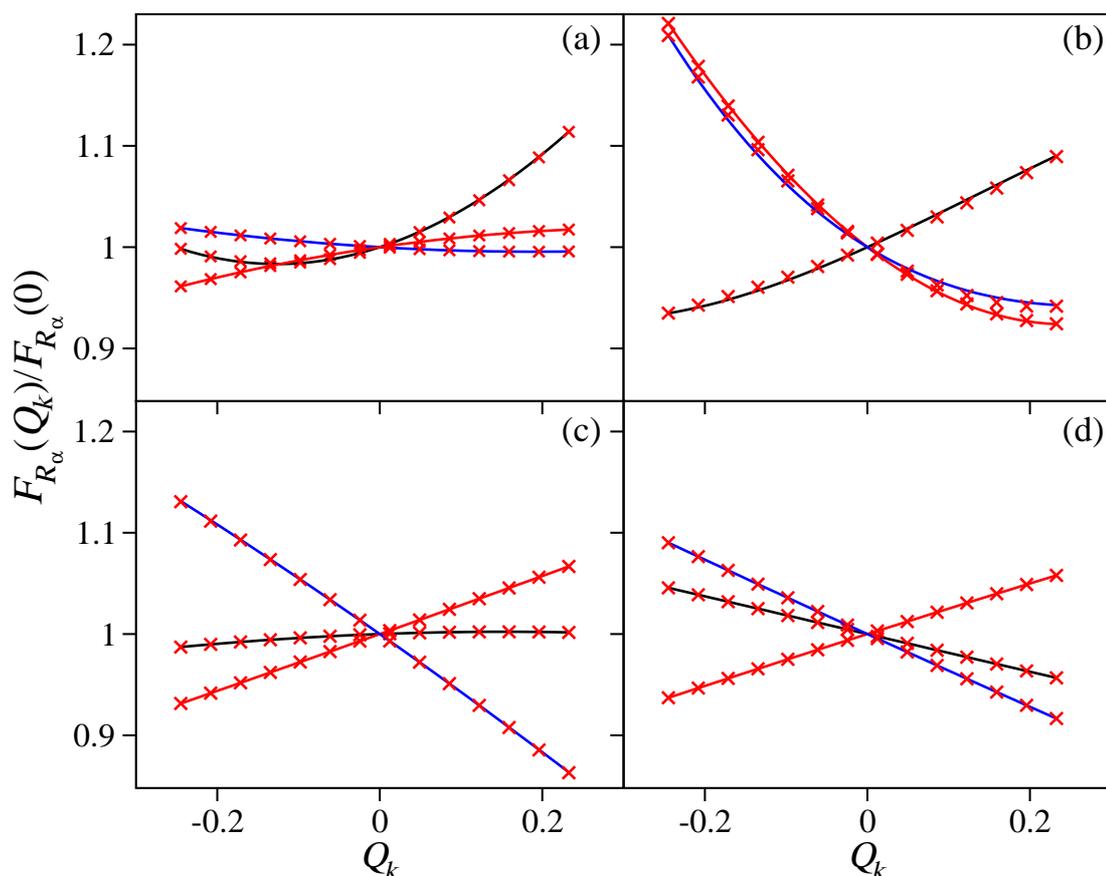


FIGURA 3.10: Comportamiento de las fuerzas sobre las coordenadas clásicas, relativas a su valor cuando  $Q_k = 0$ , frente al valor del ENM amida I,  $Q_k$ , (en  $\text{\AA}(\text{g/mol})^{1/2}$ ) durante la relajación vibracional del modo amida I de la NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$ , para una trayectoria. (a) Fuerzas sobre los ENM 4 (línea negra), 21 (línea roja) y 26 (línea azul). (b) Componentes del torque sobre la molécula de soluto (de aquí en adelante, las componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$  de las fuerzas se representan en líneas continuas negra, roja y azul, respectivamente). (c) Componentes de la fuerza sobre el centro de masas de la NMAD. (d) Componentes de la fuerza sobre el oxígeno de una de las moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$ . Para todas las curvas, se muestra mediante cruces rojas el ajuste de las fuerzas mediante la aproximación parabólica (Ecuación (3.145)).

y tan sólo ocasionalmente aparecen comportamientos cuadráticos. Por lo tanto, podemos aproximar las fuerzas sobre las coordenadas clásicas a una función polinómica de grado dos dependiente del ENM amida I,  $Q_k$ , según la expresión

$$\hat{F}_{R_\alpha}(Q_k) = A_{R_\alpha} + B_{R_\alpha}\hat{Q}_k + C_{R_\alpha}\hat{Q}_k^2 \quad \alpha = x, y, z \quad (3.145)$$

donde  $\hat{F}_{R_\alpha}$  representan el operador de las fuerzas sobre las coordenadas clásicas y  $A_{R_\alpha}$ ,  $B_{R_\alpha}$  y  $C_{R_\alpha}$  son tres parámetros independientes que definen la forma de la parábola. Para calcular estos tres coeficientes podemos utilizar el método de colocación, calculando las

fuerzas sobre las coordenadas clásicas para tres valores distintos del ENM cuántico

$$F_{R_\alpha}(-Q_k^{\text{pr}}) = A_{R_\alpha} - B_{R_\alpha} Q_k^{\text{pr}} + C_{R_\alpha} (-Q_k^{\text{pr}})^2 \quad (3.146a)$$

$$F_{R_\alpha}(0) = A_{R_\alpha} \quad (3.146b)$$

$$F_{R_\alpha}(Q_k^{\text{pr}}) = A_{R_\alpha} + B_{R_\alpha} Q_k^{\text{pr}} + C_{R_\alpha} (Q_k^{\text{pr}})^2 \quad (3.146c)$$

donde  $Q_k^{\text{pr}}$  es el valor del modo normal de equilibrio tratado cuánticamente en el punto de retorno clásico para el nivel excitado  $v = 1$ , que se define como

$$Q_k^{\text{pr}} = \left( \frac{3\hbar\omega_k}{\lambda_k} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.147)$$

A partir de la Ecuación (3.146b), obtenemos directamente el valor del primer coeficiente  $A_{R_\alpha}$ . Para obtener el coeficiente del término lineal, restamos las Ecuaciones (3.146b) y (3.146c), quedando la siguiente expresión

$$B_{R_\alpha} = \frac{F_{R_\alpha}(Q_k^{\text{pr}}) - F_{R_\alpha}(-Q_k^{\text{pr}})}{2Q_k^{\text{pr}}} \quad (3.148)$$

Por otra parte, podemos calcular el coeficiente del término cuadrático si sumamos las Ecuaciones (3.146b) y (3.146c), obteniendo

$$C_{R_\alpha} = \frac{F_{R_\alpha}(Q_k^{\text{pr}}) + F_{R_\alpha}(-Q_k^{\text{pr}}) - 2F_{R_\alpha}(0)}{(2Q_k^{\text{pr}})^2} \quad (3.149)$$

En la Figura 3.10 hemos incluido las fuerzas sobre las coordenadas clásicas, calculadas a partir de la Ecuación (3.145), frente a la coordenada cuántica. Tal y como se puede observar, la concordancia entre los valores ajustados y exactos es excelente. Por lo tanto, podemos utilizar la Ecuación (3.145) para calcular los valores esperados de las fuerzas sobre las coordenadas clásicas

$$\langle \psi | \hat{F}_{R_\alpha}(Q_k) | \psi \rangle = A_{R_\alpha} + B_{R_\alpha} \langle \psi | \hat{Q}_k | \psi \rangle + C_{R_\alpha} \langle \psi | \hat{Q}_k^2 | \psi \rangle \quad (3.150)$$

La ventaja de esta ecuación es que nos permite evaluar los promedios a partir de conocer la fuerza sobre la coordenada clásica en tan solo tres valores de la coordenada cuántica.

De forma equivalente, hemos estudiado el comportamiento de la energía potencial total del sistema,  $\hat{V}$ , y la energía potencial intramolecular de la NMAD,  $\hat{V}_{s-s}$ . En la Figura 3.11 mostramos el comportamiento cuadrático de ambos potenciales con respecto al modo normal de equilibrio cuántico, así como el resultado obtenido utilizando expresiones equivalentes a la de la Ecuación (3.145) para el cálculo del potencial

$$\hat{V}_\alpha(Q_k) = A_{V_\alpha} + B_{V_\alpha} \hat{Q}_k + C_{V_\alpha} \hat{Q}_k^2 \quad (3.151)$$

donde  $\hat{V}_\alpha$  puede ser tanto el operador energía potencial total,  $\hat{V}$ , como el operador energía potencial intramolecular,  $\hat{V}_{s-s}$ , y  $A_{V_\alpha}$ ,  $B_{V_\alpha}$  y  $C_{V_\alpha}$  son los respectivos parámetros a ajustar. La similitud que encontramos entre las curvas obtenidas de forma precisa y aproximada

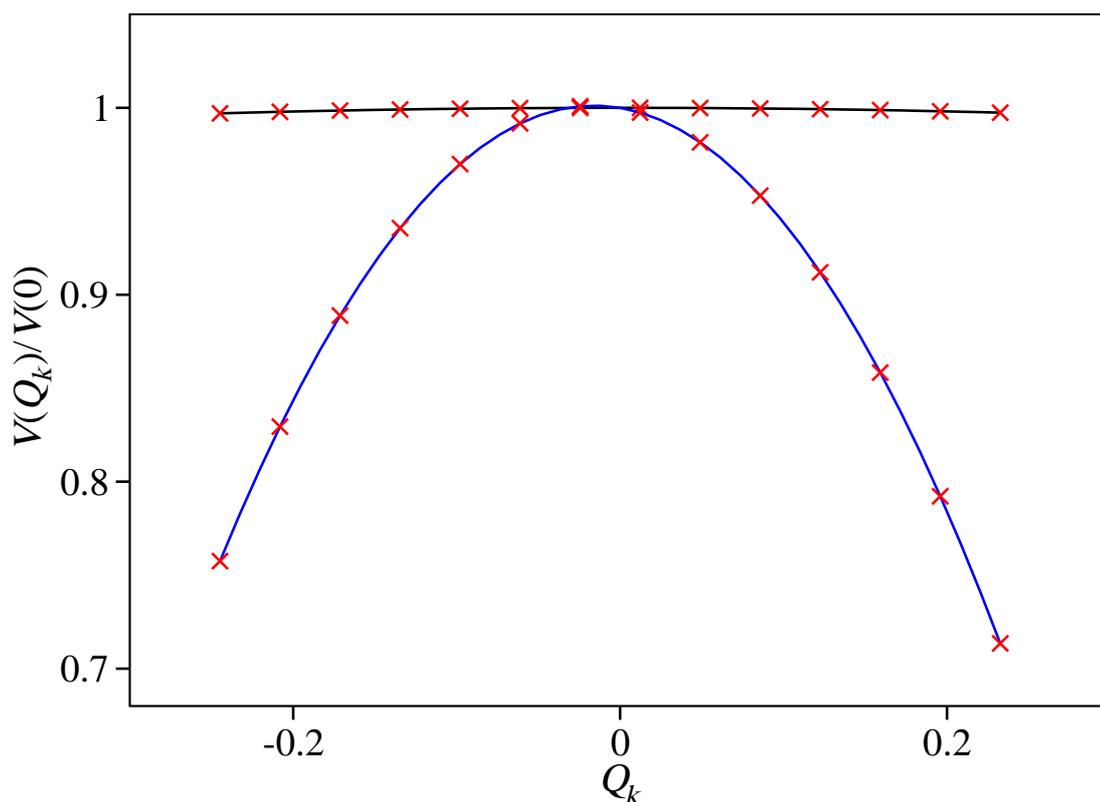


FIGURA 3.11: Energía potencial total, relativa a su valor cuando  $Q_k = 0$ , frente al valor del ENM amida I,  $Q_k$ , (en  $\text{\AA}(\text{g/mol})^{1/2}$ ) durante la relajación vibracional del modo amida I de la NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$ , para una trayectoria. Representamos mediante líneas continuas la energía potencial total del sistema (negro) y la energía potencial intramolecular del soluto (azul), mientras que las cruces rojas representan los valores obtenidos utilizando la Ecuación (3.151).

nos garantiza la posibilidad de utilizar también esta aproximación para el cálculo de las energías potenciales total e intramolecular del soluto, y por tanto en la evaluación de los elementos de acoplamiento no diabático, que aparecen en las ecuaciones de propagación de los coeficientes cuánticos (véase las Ecuaciones (3.48) y (3.49)), según la expresión

$$\langle \psi | \hat{V}_\alpha(Q_k) | \psi \rangle = A_{V_\alpha} + B_{V_\alpha} \langle \psi | \hat{Q}_k | \psi \rangle + C_{V_\alpha} \langle \psi | \hat{Q}_k^2 | \psi \rangle \quad (3.152)$$

### 3.3.2. Cálculo de la energía vibracional de los INM

En la Subsección 2.3.1 presentamos el desarrollo teórico de los INM a partir de los ENM en simulaciones de Dinámica Molecular clásica. En una descripción híbrida clásico-cuántica, existen ciertas diferencias que modifican sensiblemente la definición de los INM de la molécula de soluto respecto a una descripción clásica. Al tratar ahora uno de los modos normales de equilibrio de la NMAD,  $Q_k$ , de forma cuántica, cada INM es una mezcla de los ENM clásicos y del ENM  $Q_k$  cuántico. Por tanto, los INM no tienen valores instantáneos,

sino que para evaluar cualquier magnitud dependiente de ellos hay que promediar sobre la función de estado del subsistema cuántico. Así, definimos el operador mecanocuántico de las coordenadas de los INM, así como su momento, a partir de las Ecuaciones (2.152) y (2.153), respectivamente, según

$$\hat{Q}_i^{\text{INM}} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N_v} l_{ji}^{\text{INM}} (Q_j - Q_j(t_0)) + l_{ki}^{\text{INM}} \hat{Q}_k \quad (3.153)$$

$$\hat{P}_i^{\text{INM}} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N_v} l_{ji}^{\text{INM}} \dot{Q}_j + l_{ki}^{\text{INM}} \hat{P}_k \quad i = 1, \dots, N_v \quad (3.154)$$

donde  $\hat{Q}_k$  y  $\hat{P}_k$  son los operadores mecanocuánticos coordenada y momento, mientras que  $l_{ji}^{\text{INM}}$  y  $l_{ki}^{\text{INM}}$  son los elementos de la matriz de autovalores,  $\mathbf{L}^{\text{INM}}$ , que es ortonormal y diagonaliza la matriz hessiana  $\mathbf{K}$  según la Ecuación (2.150). Por tanto, el valor esperado de los modos normales instantáneos, así como el de los momentos normales instantáneos, se define como

$$\langle \psi | \hat{Q}_i^{\text{INM}} | \psi \rangle = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N_v} l_{ji}^{\text{INM}} (Q_j - Q_j(t_0)) + l_{ki}^{\text{INM}} \langle \psi | Q_k | \psi \rangle \quad (3.155)$$

$$\langle \psi | \hat{P}_i^{\text{INM}} | \psi \rangle = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N_v} l_{ji}^{\text{INM}} \dot{Q}_j + l_{ki}^{\text{INM}} \frac{\hbar}{i} \langle \psi | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \psi \rangle \quad i = 1, \dots, N_v \quad (3.156)$$

donde hemos sustituido el operador  $\hat{P}_k$  por su expresión mecanocuántica.

Para evaluar la energía potencial, podemos realizar un desarrollo en serie de Taylor, aproximando hasta el término cuadrático, en torno a los modos normales clásicos a tiempo  $t_0$  y al modo normal cuántico en su posición de equilibrio,  $Q_k^e = 0$ , de forma que

$$\begin{aligned} \hat{V}_s^{\text{vib}}(Q_i, Q_k) &\simeq V(Q_i(t_0), Q_k^e) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_v} K_i (Q_i - Q_i(t_0)) + K_k \hat{Q}_k \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_v} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N_v} K_{ij} (Q_i - Q_i(t_0)) (Q_j - Q_j(t_0)) + \frac{1}{2} K_{kk} \hat{Q}_k^2 \\ &+ \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_v} K_{ik} (Q_i - Q_i(t_0)) \hat{Q}_k \end{aligned} \quad (3.157)$$

Los coeficientes que acompañan a los términos lineales y cuadráticos se definen según

$$K_i = \left( \frac{\partial V}{\partial Q_i} \right)_{\text{ins.}} \quad (3.158a)$$

$$K_{ij} = K_{ji} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{\text{ins.}} \quad (3.158b)$$

donde el subíndice ins. indica que las derivadas se evalúan en  $(Q_{i \neq k}(t_0), Q_k^e)$ . Los coeficientes de la Ecuación (3.158b) son los elementos de la matriz hessiana,  $\mathbf{K}$ . De forma similar a la Ecuación (2.157) podemos expresar la energía potencial vibracional en función de los INM

$$\hat{V}_s^{\text{vib}}(Q_i, Q_k) \simeq V'_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i (\hat{Q}_i^{\text{INM}} + a_i)^2 \quad (3.159)$$

donde  $a_i$  es la coordenada de desplazamiento, equivalente a la expresión dada por la Ecuación (2.156),

$$a_i(Q_i(t_0), Q_k^e) = \frac{1}{\lambda_i} \sum_{j=1}^{N_v} K_j l_{ji} \quad (3.160)$$

y  $V'_0$ , de acuerdo con la Ecuación (2.159), es el potencial de equilibrio corregido

$$V'_0 = V(Q_i(t_0), Q_k^e) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i a_i^2 \quad (3.161)$$

Por tanto, el valor esperado de la energía potencial viene dado por la siguiente expresión

$$\langle \psi | \hat{V}_s^{\text{vib}}(Q_i, Q_k) | \psi \rangle \simeq V'_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i \langle \psi | (\hat{Q}_i^{\text{INM}} + a_i)^2 | \psi \rangle \quad (3.162)$$

Utilizando la definición del operador momento del INM dada por la Ecuación (3.154) expresamos la energía cinética vibracional en función de los INM y utilizando la expresión del promedio de la energía potencial dada por la Ecuación (3.162) podemos obtener una expresión equivalente a la deducida en el sistema clásico (véase Subsección 2.3.1) para el valor esperado de la energía vibracional

$$E_s^{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{N_v} \langle \psi | \hat{H}_i^{\text{vib}} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \langle \psi | (\hat{P}_i^{\text{INM}})^2 | \psi \rangle + V'_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \lambda_i \langle \psi | (\hat{Q}_i^{\text{INM}} + a_i)^2 | \psi \rangle \quad (3.163)$$

donde el primer término corresponde al valor esperado de la energía cinética vibracional,  $\langle \psi | T_s^{\text{vib}} | \psi \rangle$ . Podemos entonces definir el valor esperado de la energía vibracional del INM  $i$ , de forma equivalente a la Ecuación (2.164),

$$E_i^{\text{INM}} = \langle \psi | \hat{H}_i^{\text{vib}} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi | (\hat{P}_i^{\text{INM}})^2 | \psi \rangle + \frac{1}{2} \lambda_i \langle \psi | (\hat{Q}_i^{\text{INM}} + a_i)^2 | \psi \rangle \quad (3.164)$$

donde el primer término corresponde al valor esperado de la energía cinética vibracional del INM  $i$ , mientras que el segundo término define el valor esperado de su energía potencial vibracional. Por claridad vamos a tratar estas dos integrales por separado. Desarrollamos, en primer lugar, la expresión de la energía cinética vibracional del INM  $i$

$$\langle \psi | \hat{T}_i^{\text{INM}} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi | (\hat{P}_i^{\text{INM}}(t))^2 | \psi \rangle \quad (3.165)$$

Sustituyendo la definición de los momentos de los INM dada en la Ecuación (3.154)

$$\begin{aligned}
 \langle \psi | \hat{T}_i^{\text{INM}} | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \left\langle \psi \left| \left( \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N_v} l_{ji} \dot{Q}_j + l_{ki} \hat{P}_k \right)^2 \right| \psi \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \left( \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N_v} l_{ji} \dot{Q}_j \right)^2 - l_{ki} \frac{\hbar^2}{2} \langle \psi | \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} | \psi \rangle + l_{ki} \frac{\hbar}{i} \langle \psi | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \psi \rangle \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N_v} l_{ji} \dot{Q}_j \quad (3.166)
 \end{aligned}$$

El primer término de la Ecuación (3.166) incluye la contribución a la energía cinética vibracional del INM  $i$  que proviene únicamente los ENM clásicos,  $T_i^{\text{INM},c}$ . El segundo término corresponde al valor esperado de la energía cinética de la coordenada cuántica, que se puede calcular como diferencia de la energía vibracional del ENM cuántico y el valor esperado de la energía potencial vibracional

$$\langle \psi | \hat{T}_q | \psi \rangle = \frac{-\hbar^2}{2} \langle \psi | \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H}_q | \psi \rangle - \frac{1}{2} \lambda_k \langle \psi | Q_k^2 | \psi \rangle \quad (3.167)$$

El último término corresponde al producto cruzado de los momentos clásicos de los ENM y el valor esperado del momento normal de equilibrio cuántico, cuya expresión podemos desarrollar sustituyendo la función de onda dependiente del tiempo por la combinación lineal de los estados de la base diabática

$$\begin{aligned}
 \langle \psi | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \psi \rangle &= \sum_{j=1}^{N_\varphi} \rho_j e^{-i\alpha_j} \sum_{l=1}^{N_\varphi} \rho_l e^{i\alpha_l} \langle \varphi_j | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_l \rangle \\
 &= \sum_{j=1}^{N_\varphi} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq j}}^{N_\varphi} \rho_j \rho_l e^{i(\alpha_l - \alpha_j)} \langle \varphi_j | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_l \rangle \\
 &= \sum_{j=1}^{N_\varphi} \sum_{\substack{l=1 \\ l > j}}^{N_\varphi} \rho_j \rho_l \left( e^{i(\alpha_l - \alpha_j)} - e^{i(\alpha_j - \alpha_l)} \right) \langle \varphi_j | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_l \rangle \\
 &= \sum_{j=1}^{N_\varphi} \sum_{\substack{l=1 \\ l > j}}^{N_\varphi} \rho_j \rho_l (2i \operatorname{sen}(\alpha_l - \alpha_j)) \langle \varphi_j | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_l \rangle \quad (3.168)
 \end{aligned}$$

donde hemos tenido en cuenta la propiedad de antisimetría de la integral  $\langle \varphi_j | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_l \rangle$  (véase la Ecuación (3.73)). Si sustituimos esta expresión en la Ecuación (3.166) podemos escribir el valor esperado de la energía cinética del INM  $i$  como

$$\langle \psi | \hat{T}_i^{\text{INM}} | \psi \rangle = T_i^{\text{INM},c} + \langle \psi | \hat{T}_q | \psi \rangle + 2l_{ki} \hbar P_i^{\text{INM},c} \left( \sum_{j=1}^{N_\varphi} \sum_{\substack{l=1 \\ l > j}}^{N_\varphi} \rho_j \rho_l \operatorname{sen}(\alpha_l - \alpha_j) \langle \varphi_j | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_l \rangle \right) \quad (3.169)$$

A continuación vamos a desarrollar el segundo término de la Ecuación (3.164), que corresponde a la energía potencial vibracional de los INM. Si sustituimos la definición del operador posición de los INM dada por la Ecuación (3.155) en la expresión de la energía potencial del INM  $i$  obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V}_i^{\text{INM}} | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \lambda_i \langle \psi | (Q_i^{\text{INM}} + a_i)^2 | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} \lambda_i \left\langle \psi \left| \left( \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N_v} l_{ji} (Q_j - Q_j(t_0)) + l_{ki} \hat{Q}_k + a_i \right)^2 \right| \psi \right\rangle \end{aligned} \quad (3.170)$$

Si evaluamos esta expresión al inicio del intervalo, es decir, a  $t_0$ , el valor esperado de la energía potencial del INM  $i$  queda como

$$\langle \psi | \hat{V}_i^{\text{vib}} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \lambda_i a_i^2 + \lambda_i a_i l_{ki} \langle \psi | Q_k | \psi \rangle + \frac{1}{2} \lambda_i l_{ki}^2 \langle \psi | Q_k^2 | \psi \rangle \quad (3.171)$$

Las expresiones deducidas permiten conocer la energía vibracional que almacena cada INM durante el proceso de relajación del modo amida I. Como las definiciones de los INM evolucionan en el tiempo, utilizaremos el criterio de asignación descrito en la Subsección 2.3.3 para establecer la conexión entre los INM calculados a distintos tiempos con el fin de analizar los flujos de energía.



# Relajación vibracional de N-metilacetamida en $D_2O_{(l)}$

---

En este capítulo aplicamos los conceptos teóricos desarrollados en los dos capítulos anteriores para describir la relajación vibracional de la molécula N-metilacetamida deuterada en el hidrógeno amídico (NMAD) en  $D_2O_{(l)}$ . Con este propósito comenzamos en la Sección 4.1 realizando un estudio de la estabilidad de la molécula N-metilacetamida (NMA) aislada y determinando los campos de fuerza más apropiados para la descripción de las moléculas NMA y  $D_2O$ . En la Sección 4.2 y 4.3 detallamos el estudio realizado sobre la relajación vibracional de los modos amida I y tensión simétrica de los grupos metilo,  $\nu_s(CH_3)$ , de la molécula de NMAD en  $D_2O_{(l)}$ , respectivamente, mediante Dinámica Molecular clásica. Completamos el capítulo con la Sección 4.4 dedicada a la descripción de la relajación del modo amida I mediante el tratamiento híbrido de Ehrenfest con correcciones cuánticas.

---

### 4.1. ELECCIÓN DEL CAMPO DE FUERZAS.

---

Toda aproximación teórica ha de comenzar por la determinación de un campo de fuerzas realista de los sistemas a estudiar, un problema en si mismo de envergadura, dado el tamaño de las moléculas consideradas y el hecho de que las medidas experimentales se realizan en disolución. En este sentido se han realizado estudios ab initio [Mirkin 96] y DFT (Density Functional Theory) [Cuevas 02] para la molécula NMA e isótopos deuterados aislados cuya fiabilidad ha sido contrastada mediante la comparación con las frecuencias vibracionales derivadas experimentalmente. Sin embargo, son los campos de fuerza empíricos desarrollados para la NMA [Gregurick 02] los que ofrecen un compromiso más adecuado entre representatividad y eficiencia computacional con vistas a su utilización en estudios de Dinámica Molecular. Trabajos posteriores [Nguyen 03] han validado el uso de los habituales

campos de fuerza empíricos, tales como AMBER [Cornell 95], CHARMM [MacKerell 98], GROMOS [van Gunsteren 96] y OPLS [Jorgensen 96].

#### 4.1.1. Estudio de la molécula N-metilacetamida

La molécula N-metilacetamida es el modelo más simple de péptido que pueda poseer un grupo amida. Como este grupo es plano, puede adoptar dos geometrías distintas, *trans*-NMA y *cis*-NMA, de acuerdo a la disposición del oxígeno carbonílico y el hidrógeno amídico en distinto o en el mismo lado (véase la Figura 4.1), siendo la geometría *trans*-NMA la más estable termodinámicamente [Guo 92]. Además, teniendo en cuenta la disposición de los

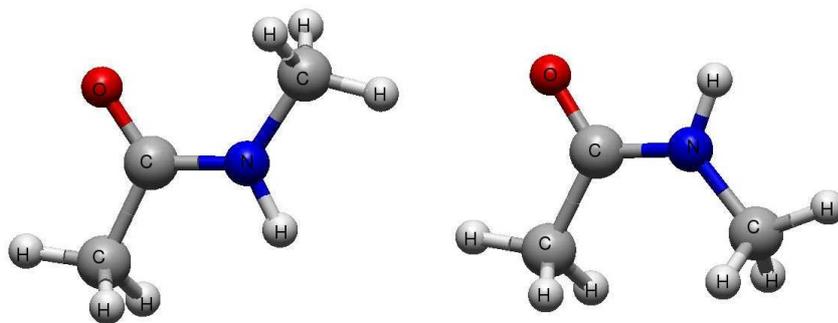


FIGURA 4.1: Dibujo de las geometrías de *trans*-N-metilacetamida (izquierda) y *cis*-N-metilacetamida.

hidrógenos de los dos grupos metílicos existen cuatro posibles conformeros de *trans*-NMA, *cis* y *trans* en relación con los grupos CO y NH de la molécula (véase la Figura 4.2).

En lo que respecta a la elección de la energía potencial a utilizar, hemos limitado nuestra búsqueda a los distintos tipos de campos de fuerzas moleculares empíricos existentes para la descripción de proteínas, obviando cualquier método de cálculo semiempírico o *ab initio*, y, en concreto, nos hemos centrado en el campo de fuerzas desarrollado por el grupo de Kollman [Cornell 95], denominado AMBER, que posee parámetros para ácidos nucleicos, proteínas y algunas pequeñas moléculas orgánicas, como la N-metilacetamida, puesto que las frecuencias de los modos normales de la *trans*-N-metilacetamida aislada calculadas con este campo de fuerzas muestran un razonable acuerdo con los valores experimentales de la molécula en fase gas [Cornell 95]. El campo de fuerzas AMBER y todas sus posteriores revisiones (denominados AMBER94 [Cornell 95], AMBER96 [Kollman 97], AMBER98 [Cheatham 99] y AMBER99 [Wang 00] de acuerdo al año en que fueron realizados) se encuentran implementados en el paquete de programas de modelización molecular denominado TINKER [Pappu 98] que ha servido de base para el desarrollo de

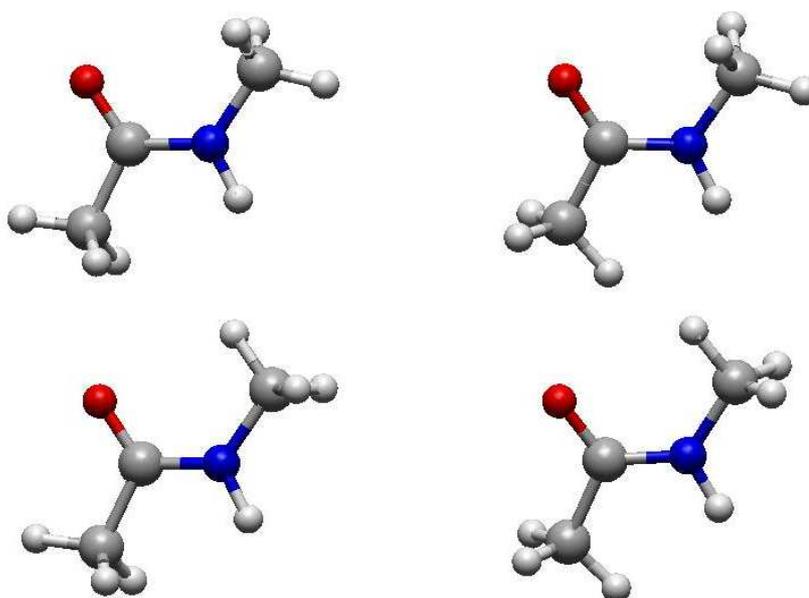


FIGURA 4.2: Dibujo de las geometrías de *trans-cc*-N-metilacetamida (arriba izquierda), *trans-ct*-N-metilacetamida (arriba derecha), *trans-tc*-N-metilacetamida (abajo izquierda) y *trans-tt*-N-metilacetamida.

los programas elaborados en la presente tesis. Haciendo uso del programa *optimize* de TINKER que utiliza procedimientos de minimización métrica variable condicionada hemos obtenido la estructura de mínima energía para los cuatro conformeros, encontrando que el conformero *trans-cc*-NMA es el más estable. En la Tabla 4.1 detallamos las energías potenciales relativas de cada estructura y en la Tabla 4.2 mostramos las frecuencias normales vibracionales para la conformación más estable, así como los valores obtenidos por Cornell y colaboradores [Cornell 95] y los valores experimentales obtenidos por Ataka et al., a partir de NMA depositada en una matriz de  $N_2$  a una temperatura de 20 K [Ataka 84], y por Pivcová et al., a partir de NMA pura en fase líquida a temperatura ambiente [Pivcová 64, Schneider 65, Pivcová 65].

TABLA 4.1: Valores de energía potencial relativos (en Kcal/mol) para los cuatro conformeros de la *trans*-NMA y para el conformero más estable de la *cis*-NMA.

Geometría NMA	$E_{\text{pot}}$
<i>trans-cc</i> -NMA	0.00
<i>trans-ct</i> -NMA	0.31
<i>trans-tc</i> -NMA	0.24
<i>trans-tt</i> -NMA	0.55
<i>cis</i> -NMA	2.68

TABLA 4.2: Frecuencias de los modos normales vibracionales (en cm<sup>-1</sup>) en la conformación *trans-cc-NMA*.

Modos Normales	AMBER94	AMBER99	Cornell <sup>a</sup>	Experimental 1 <sup>b</sup>	Experimental 2 <sup>c</sup>
1	51	53	44		
2	72	116	97		
3	182	183	184	192	
4	284	294	286	289	279
5	439	442	440	439	391
6	587	591	587	600	439
7	589	593	591	628	626
8	688	699	696	725	658
9	800	806	801	883	857
10	961	973	963	991	990
11	1026	1045	1037	1044	
12	1047	1047	1046		1037
13	1079	1074	1075	1114	1089
14	1080	1086	1082	1161	1181
15	1204	1316	1209	1300	1265
16	1396	1398	1395	1374	1370
17	1399	1399	1398	1414	1419
18	1404	1408	1402	1441	1432
19	1411	1412	1407	1451	1446
20	1420	1502	1428	1458	1446
21	1509	1514	1516	1471	1472
22	1608	1675	1614	1569	1511
23	1694	1768	1693	1660	1708
24	2866	2866	2868	2935	2915
25	2869	2869	2869	2935	2958
26	2980	2980	2980	2981	2973
27	2982	2982	2982	2981	3008
28	2983	2983	2982	2994	2978
29	2983	2984	2983	2994	3008
30	3304	3304	3304	3307	3498

<sup>a</sup> Referencia [Cornell 95]<sup>b</sup> Referencia [Schneider 65, Pivcová 65]<sup>c</sup> Referencia [Ataka 84]

Los valores de las frecuencias de los modos normales para el campo de fuerzas AMBER94 son similares a los obtenidos por Cornell y, aunque en principio deberían ser iguales, puesto que sus valores también han sido calculados con el mismo campo de fuerzas, las pequeñas diferencias observadas pueden deberse a la utilización de distintos métodos de minimización. Conviene destacar que las revisiones AMBER96 y AMBER98 no actualizan los parámetros de la molécula de NMA, mientras que en la última revisión realizada, el campo de fuerzas AMBER99, sí se han modificado dichos parámetros, si bien no se aprecia una mejora sistemática de las frecuencias respecto a las experimentales. Además, las diferencias entre los dos conjuntos de valores experimentales [Schneider 65, Pivcová 65, Ataka 84] es superior a la diferencias encontradas entre los resultados obtenidos utilizando los campos AMBER94 y AMBER99 para la mayor parte de los modos de baja y media frecuencia.

Pese a que hemos obtenido la conformación *trans-cc*-NMA como la más estable, algunos cálculos ab initio establecen que el mínimo absoluto de energía se encuentra en el confórmero *trans-ct*-NMA [Guo 92]. Para solventar esta contradicción, hemos extendido el análisis vibracional al resto de confórmeros, utilizando el campo de fuerzas AMBER94, para comparar las frecuencias obtenidas con datos anteriormente publicados. En concreto, Gerber y colaboradores [Gregurick 02] aportan valores de frecuencias normales del confórmero *trans-ct*-NMA para dos campos de fuerza moleculares, uno basado en el campo de fuerzas del grupo de Kollman [Cornell 95] y otro ajustado a partir de éste utilizando datos experimentales, para compararlas posteriormente con valores experimentales y las obtenidas mediante cálculos ab initio. En la Tabla 4.3 presentamos los valores de las frecuencias de los modos normales para los cuatro confórmeros comparados con los obtenidos por Gerber y colaboradores. En principio, ninguno de los cuatro confórmeros obtenidos poseen valores de las frecuencias de los modos normales vibracionales similares a los obtenidos por Gerber para los dos tipos de campos de fuerza molecular utilizados. Además, observamos que las diferencias entre los valores de las frecuencias de los confórmeros son más pequeñas que las existentes entre los resultados experimentales, por lo que podemos decir que no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos para cada confórmero. Por otra parte, los valores obtenidos mediante cálculos ab initio MP2/DZP son algo más similares a nuestros datos, sobre todo a bajas frecuencias, que los obtenidos por Gerber utilizando campos de fuerza moleculares. Por lo tanto, teniendo en cuenta que nuestros resultados presentan buenas similitudes con los valores de Cornell y colaboradores, con los obtenidos por el grupo de Gerber mediante cálculos ab initio y con los valores experimentales, creemos aceptable escoger el campo de fuerzas molecular AMBER94 así como el confórmero más estable *trans-cc*-NMA como la geometría inicial del soluto para las simulaciones de Dinámica Molecular en agua.

TABLA 4.3: Frecuencias de los modos normales vibracionales (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de la molécula *trans*-NMA.

Modo normal	<i>T-cc</i> -NMA	<i>T-ct</i> -NMA	<i>T-tt</i> -NMA	<i>T-tc</i> -NMA	<i>T-ct</i> -NMA <sup>a</sup>	<i>T-ct</i> -NMA (ajust.) <sup>a</sup>	<i>T-ct</i> -NMA (ab initio) <sup>a</sup>	Experimental 1 <sup>b</sup>	Experimental 2 <sup>c</sup>
1	51				351	351	53		
2	72	52		72	361	360	68		
3	182	182	181	182	217	219	153	192	
4	284	288	313	308	295	272	270	289	279
5	439	446	455	449	575	569	362	439	391
6	587	578	582	590	437	399	428	600	439
7	589	587	589	591	661	659	624	628	626
8	688	685	688	691	793	780	634	725	658
9	800	797	799	801	903	903	890	883	857
10	962	973	972	961	927	922	1020	991	990
11	1026	1043	1042	1026	968	952	1074	1044	
12	1047	1049	1051	1047	984	984	1133		1037
13	1079	1059	1059	1079	1021	1010	1173	1114	1089
14	1080	1081	1104	1103	1134	1132	1208	1161	1181
15	1204	1203	1203	1203	1218	1169	1309	1300	1265
16	1396	1395	1396	1396	1380	1359	1438	1374	1370
17	1399	1398	1397	1403	1465	1464	1484	1414	1419
18	1404	1399	1403	1405	1453	1453	1508	1441	1432
19	1411	1403	1405	1411	1453	1453	1520	1451	1446
20	1420	1434	1436	1421	1457	1457	1526	1458	1446
21	1509	1514	1525	1521	1447	1447	1548	1471	1472
22	1608	1609	1612	1611	1597	1567	1584	1569	1511
23	1694	1695	1697	1696	1679	1666	1780	1660	1708
24	2866	2866	2867	2866	2975	2875	3133	2935	2915
25	2869	2869	2869	2869	2878	2878	3124	2935	2958
26	2980	2980	2980	2980	2992	2992	3225	2981	2973
27	2982	2982	2981	2981	2991	2991	3245	2981	3008
28	2983	2982	2982	2983	2992	2992	3248	2994	2978
29	2983	2984	2984	2983	2992	2992	3261	2994	3008
30	3304	3304	3304	3304	3316	3316	3751	3307	3498

<sup>a</sup> Referencia [Gregurick 02]. <sup>b</sup> Referencia [Schneider 65, Pivcová 65]. <sup>c</sup> Referencia [Ataka 84].

### 4.1.2. Estudio de la molécula D<sub>2</sub>O

En lo que respecta a la elección del campo de fuerzas para el disolvente, en la Tabla 4.4 presentamos los resultados de las frecuencias de los modos normales de equilibrio de las moléculas de H<sub>2</sub>O y de D<sub>2</sub>O, obtenidas utilizando los campos de fuerza AMBER94 [Cornell 95] y CHARMM22 [MacKerell 98], basados en el modelo TIP3P rígido modificado por Brooks III [Price 04], y los valores para el modelo flexible TIP3P/Fs propuesto por Voth [Wu 06]. Estos resultados se comparan con los obtenidos experimentalmente tanto en fase gas [Bernath 02] como en fase líquida [Venyaminov 97].

TABLA 4.4: Descripción y frecuencias (en cm<sup>-1</sup>) de los modos normales de equilibrio de las moléculas H<sub>2</sub>O y D<sub>2</sub>O para distintos campos de fuerza basados en el modelo rígido TIP3P comparados con las frecuencias obtenidas experimentalmente en fase gas y líquida.

Modos normales	Descripción <sup>a</sup>	AMBER	CHARMM	TIP3P/Fs	Datos experimentales	
					Fase gas <sup>b</sup>	Fase líquida <sup>c</sup>
$\nu_2$ (H <sub>2</sub> O)	HOHb	2340.8	1736.8	1362.8	1594.7	1643.5
$\nu_2$ (D <sub>2</sub> O)	DODb	1703.3	1264.7	993.3	1178.4	1209.4
$\nu_1$ (H <sub>2</sub> O)	HOHss	3685.1	3322.6	3594.7	3657.0	3404.0
$\nu_1$ (D <sub>2</sub> O)	DODss	2673.6	2405.8	2600.5	2669.4	2504.0
$\nu_3$ (H <sub>2</sub> O)	HOHas	3736.0	3370.2	3647.5	3755.9	3404.0
$\nu_3$ (D <sub>2</sub> O)	DODas	2738.3	2468.6	2671.7	2787.9	2504.0

<sup>a</sup> b: angular; ss: tensión simétrica; as: tensión asimétrica

<sup>b</sup> Referencia [Bernath 02]

<sup>c</sup> Referencia [Venyaminov 97]

A tenor de estos resultados, los valores de las frecuencias de los modos normales de equilibrio del agua y del agua deuterada ofrecidos por AMBER94 son los que más se desvían de los datos experimentales en fase líquida, mientras que los resultados obtenidos utilizando el campo de fuerzas CHARMM22 son los que más se acercan a ellos. En conclusión, junto con los parámetros del campo de fuerzas AMBER94 que describen la molécula de NMA, hemos escogido los parámetros TIP3P del campo de fuerzas CHARMM22 para la descripción del disolvente .

---

## 4.2. SIMULACIÓN CLÁSICA DE LA RELAJACIÓN DEL MODO AMIDA I

---

La energía total del sistema NMAD/D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> puede expresarse como la suma de tres términos

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{NMAD}} + E_{\text{D}_2\text{O}_{(l)}} + V_{\text{NMAD/D}_2\text{O}_{(l)}} \quad (4.1)$$

La energía  $E_{\text{NMAD}}$  incluye todas las contribuciones dependientes solo de las coordenadas de la molécula NMAD que, como ya describimos en la Sección 2.2, están compuestas por

el vector de posición del centro de masas ( $\mathbf{R}_{\text{CM}}$ ), los cuaterniones ( $\mathbf{q} = q_0, q_1, q_2, q_3$ ) y los modos normales de equilibrio ( $Q_i, i = 1, \dots, N_{\text{vib}} = 30$ ), obtenidos en la geometría de mínima energía de la molécula aislada. La energía del soluto se puede expresar como la suma de tres contribuciones

$$E_{\text{NMAD}} = E_{\text{NMAD}}^{\text{tras}} + E_{\text{NMAD}}^{\text{rot}} + E_{\text{NMAD}}^{\text{vib}} \quad (4.2)$$

donde hemos asumido que la molécula de NMAD se comporta como un rotor rígido, eliminando con ello los acoplamiento rotación-vibración (*véase* la Sección 2.2). La energía traslacional viene dada por la Ecuación (2.74), la energía rotacional se expresa en términos de la matriz de inercia y la velocidad angular según la Ecuación (2.94), mientras que la energía vibracional contiene las contribuciones cinética y potencial intramolecular y está dada por la Ecuación (2.140). La energía  $E_{\text{D}_2\text{O}_{(l)}}$  en la Ecuación (4.1) da cuenta de los términos que dependen únicamente de las coordenadas del disolvente. Como veremos posteriormente, las vibraciones de las moléculas de agua no juegan un papel esencial en los caminos de relajación, de modo que hemos considerado que es más simple describir dichas moléculas utilizando las coordenadas cartesianas de cada átomo. El último término de la Ecuación (4.1) es el potencial intermolecular entre la molécula NMAD y las moléculas de disolvente. Por otra parte, a partir del análisis de los modos normales instantáneos descrito en la Subsección 2.3.1 podemos expresar la energía vibracional de la molécula de soluto como suma de las contribuciones individuales de los INM, tal y como viene dada en la Ecuación (2.163).

Hemos desarrollado simulaciones de Dinámica Molecular de la molécula NMAD ( $\text{H}_3\text{C-COND-CH}_3$ ) y 251 moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$  en una caja cúbica de densidad  $\rho = 1.10436 \text{ g/cm}^3$  [Nakamura 95] con condiciones de contorno periódicas. La elección del sistema deuterado se justifica si tenemos en cuenta los impedimentos experimentales [Zanni 01] que supone estudiar la relajación vibracional de la amida I de la NMA en  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , ya que la intensa banda del modo angular del disolvente ( $1643.5 \text{ cm}^{-1}$  [Venyaminov 97]) coincide en el espectro con la región de frecuencias del modo amida I de la molécula de soluto (*véase* la Tabla 4.1) cuya banda puede ocultar. Por el contrario, el agua deuterada presenta una frecuencia angular ( $1209.4 \text{ cm}^{-1}$  [Venyaminov 97]) que no interfiere en la observación de la banda amida I. Cuando disolvemos la NMA en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$  el protón N-H alcanza el equilibrio con el disolvente con rapidez de modo que debe considerarse deuterado [Zanni 01, DeCamp 05]. En nuestro programa se han utilizado diversas subrutinas del paquete de programas TINKER [Pappu 98] y en particular las que permiten evaluar las fuerzas y los potenciales empíricos. Hemos empleado el campo de fuerzas AMBER94 [Cornell 95] para modelar el soluto NMAD y el modelo flexible de agua TIP3P [MacKerell 98] utilizando el doble de la masa de hidrógeno para el modelado de las moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$ . Hemos empleado el algoritmo *leap-frog* [Allen 87, Frenkel 96, Hockney 88] con un paso temporal de 0.5 fs para integrar las ecuaciones de movimiento. En el caso del movimiento rotacional del cuerpo rígido de la molécula de NMAD hemos utilizado el algoritmo rotacional *leap-frog* explícito de paso medio [Svanberg 97]. Hemos aplicado una distancia de corte de 10 Å y un suavizado de potencial de 9 Å a las interacciones no enlazantes.

Los ENM de la molécula de soluto se han obtenido a partir de la geometría optimizada de la *trans-cc*-NMAD aislada. Las coordenadas y momentos iniciales para las dinámicas de relajación vibracional se generaron a partir de 16 simulaciones de equilibrado previas de 1250 ps a 300 K. Los últimos 500 ps se utilizaron para exportar los datos de las variables a intervalos de 20 ps. En las simulaciones se mantuvo la temperatura constante a un valor medio de 300 K mediante un termostato [Berendsen 84] con una constante temporal de 0.1 ps. En total, se almacenaron 400 trayectorias para las respectivas simulaciones de relajación vibracional de no equilibrio.

Las simulaciones del proceso de relajación se desarrollaron a energía constante con el fin de evitar cualquier influencia del escalado de la velocidad en los resultados. Para estudiar la relajación de energía vibracional del modo amida I de la NMAD, se ejecutaron 400 trayectorias diferentes de 40 ps de duración. Los valores presentados se obtuvieron como media de los resultados de estas trayectorias para así presentar valores estadísticamente fiables. A  $t = 0$  se introduce el exceso de energía correspondiente a un cuanto vibracional en la NMAD desplazando el INM 23, correspondiente al modo amida I, hasta que el incremento de energía alcanza el valor equivalente a la excitación de un cuanto (véase la Subsección 2.3.1).

Nuestra primera fase del estudio concierne a la validez de la Ecuación (2.163) que expresa la energía vibracional de la molécula de NMAD como suma de las contribuciones individuales de cada INM. Como ya hemos comentado en la Subsección 2.3.2, el principal problema a la hora de calcular la energía vibracional de determinados INM es que el factor de desplazamiento,  $a_i$ , depende del valor inverso de la constante de fuerza armónica,  $\lambda_i$ . Por consiguiente, cuando un  $\lambda_i$  dado se acerca a cero, lo que resulta muy frecuente para algunos de los modos de más baja frecuencia, aparecen grandes incertidumbres numéricas. A fin de evitar este problema numérico hemos comprobado (véase la Subsección 2.3.2) que el teorema del virial,  $E^{\text{vib}} = 2T^{\text{vib}}$ , es suficientemente preciso para los modos de media y alta frecuencias y, a continuación, lo hemos aplicado al resto de niveles. Como la energía cinética está libre de singularidades es posible calcular de forma segura la energía vibracional de los INM problemáticos utilizando este método. En la Figura 4.3 presentamos la energía vibracional total de la molécula NMAD calculada de forma precisa utilizando la Ecuación (2.147) en términos de los ENM y calculada a partir de la energía cinética de los INM

$$T_s^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} (\dot{Q}_i^{\text{inst}})^2 \quad (4.3)$$

en donde asumimos que se cumple la igualdad que establece el teorema del virial (Ecuación (2.170)). Es necesario aclarar que, debido a que la excitación en el modo amida I se introduce exclusivamente como energía de tipo potencial, la rápida transferencia de energía entre las componentes energéticas potencial y cinética que se produce posteriormente durante el período inicial de la simulación provoca notables oscilaciones en ambas componentes. Por ello, en la Figura 4.3 se representa una convolución de 10 fs de la energía cinética vibracional de la molécula. Tal y como observamos, el acuerdo entre ambos resultados es excelente. Por lo tanto, queda validado el uso de los INM para analizar los caminos de

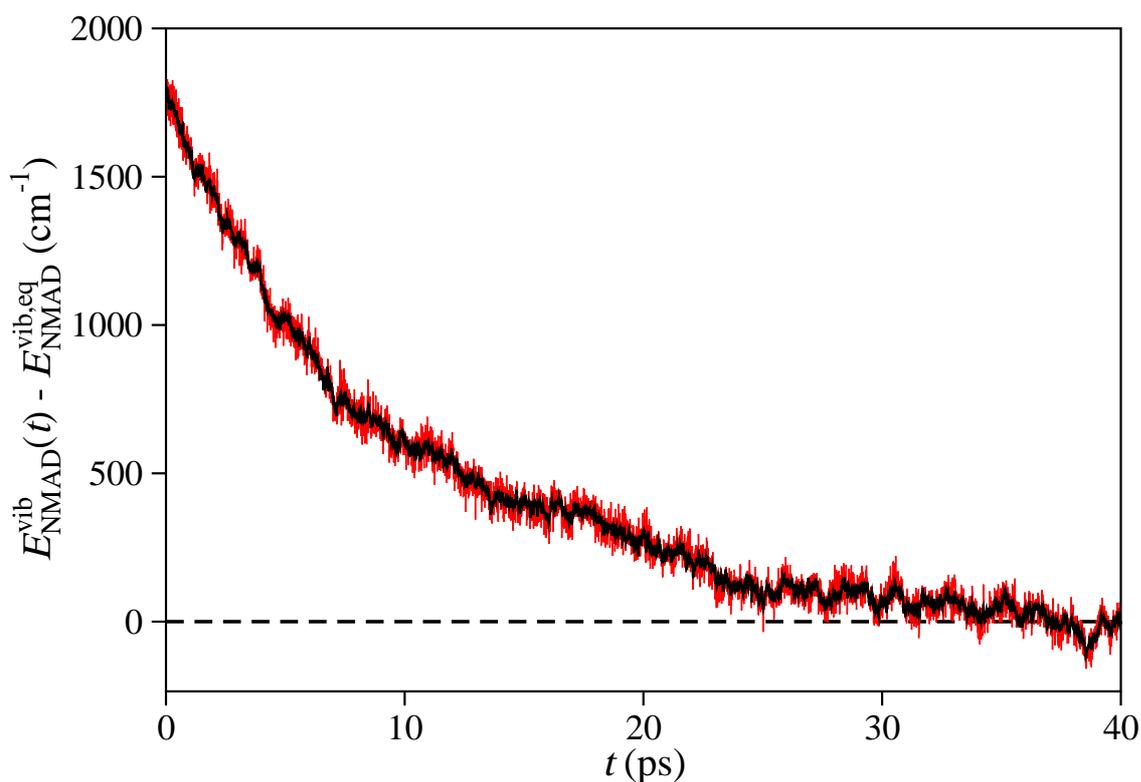


FIGURA 4.3: Energía vibracional total de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  respecto a su valor de equilibrio, calculada a partir de los ENM (negro), cuyos datos se han exportado cada 10 fs, y a partir de una convolución de 10 fs de los INM (rojo), cuyos datos se han exportado a cada paso.

relajación.

Ambas curvas se pueden reproducir correctamente mediante una función exponencial del tipo

$$\frac{E_{\text{NMAD}}^{\text{vib}}(t) - E_{\text{NMAD}}^{\text{vib,eq}}}{E_{\text{NMAD}}^{\text{vib}}(0) - E_{\text{NMAD}}^{\text{vib,eq}}} = e^{-t/\tau_1} \quad (4.4)$$

donde el superíndice eq indica el valor de equilibrio de la energía vibracional de la NMAD y  $\tau_1$  es el tiempo de relajación, definido como la inversa de la constante de velocidad del proceso de relajación,  $\tau_1 = 1/k_1$ . El ajuste para la curva calculada a partir de los ENM se realizó hasta los 34 ps, ya que a tiempos posteriores el exceso de energía vibracional que queda en la molécula se encuentra por debajo del 5% de la cantidad inicial, cantidad menor que la desviación estándar de la curva de energía vibracional. En el caso de la curva calculada a partir de los INM se limitó el ajuste hasta los primeros 25 ps, donde el exceso es algo mayor del 5%, por la mayor desviación estándar que presenta la correspondiente curva de energía vibracional. En las Figuras 4.4 y 4.5 hemos representado los respectivos ajustes que proporcionan un tiempo de relajación para ambas curvas de  $\tau_1 = 9.6$  ps. Este valor es aproximadamente el doble del determinado por Dlott y colaboradores [Fang 09] ( $\sim 5$  ps) en su reciente estudio de espectroscopía infrarroja-Raman ultrarrápida de la

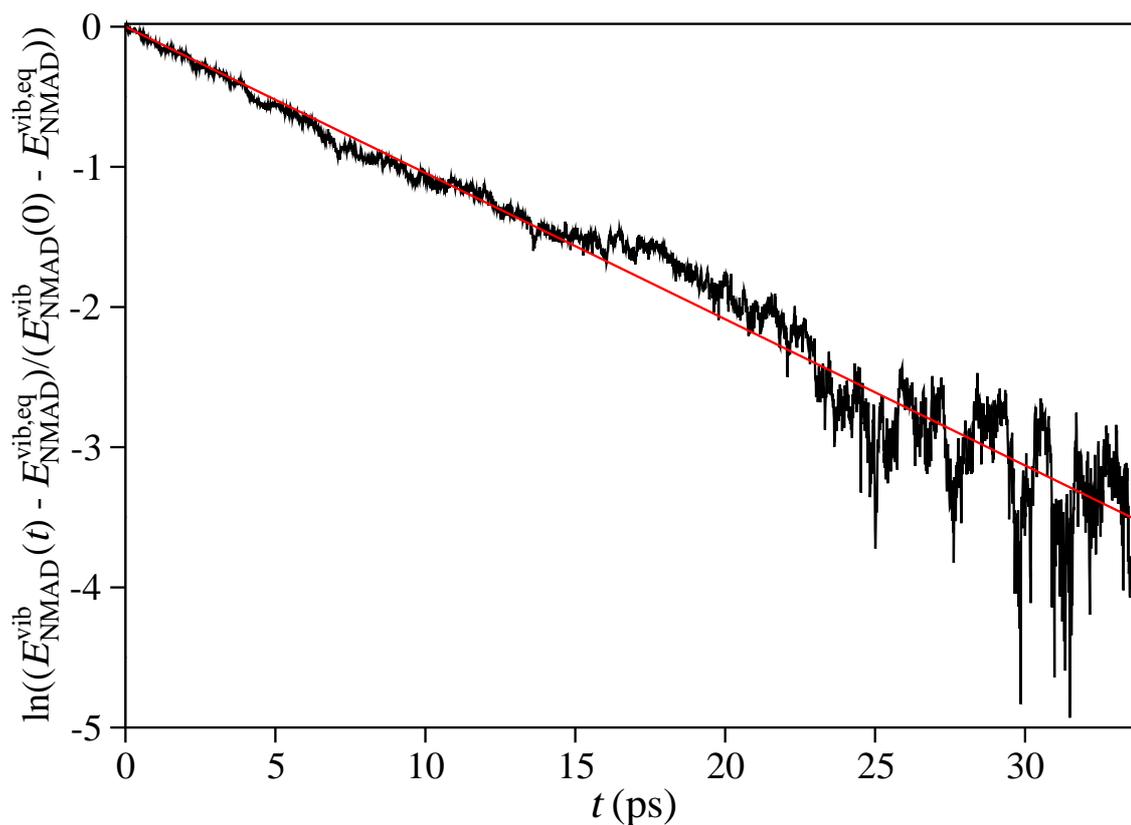


FIGURA 4.4: Transformación de la curva de relajación de la energía vibracional total de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  calculada a partir de los ENM (negro) y su correspondiente ajuste a una función monoexponencial (rojo).

relajación del modo  $\nu_s(\text{CH}_3)$  de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$ . Es difícil asegurar si la diferencia entre las velocidades de relajación experimental y teórica es debida a los diferentes modos inicialmente excitados. Por ello, al menos es posible afirmar que la escala temporal de la relajación de la energía vibracional de la molécula proporcionada por nuestras simulaciones se encuentra en el mismo orden que los datos experimentales.

La siguiente cuestión a resolver es acerca de la participación del disolvente en el proceso de relajación. La frecuencia media del modo amida I que corresponde al INM 23 posee un valor de  $1692 \text{ cm}^{-1}$  (véase la Tabla 2.2), de modo que cabe la posibilidad de que la energía se transfiera a través de un proceso intermolecular vibración-vibración (VV) al modo angular de la molécula de agua en fase líquida, cuya frecuencia medida experimentalmente [Venyaminov 97] es  $\omega_b = 1209.4 \text{ cm}^{-1}$ , siendo el exceso de energía depositado en los movimientos libracionales, cuyas frecuencias experimentales [Zelmann 95] son  $L_1 = 315$  y  $L_2 = 520 \text{ cm}^{-1}$  con una anchura de banda en torno a  $100 \text{ cm}^{-1}$ . En este sentido es importante utilizar un modelo flexible realista para la molécula de  $D_2O_{(l)}$  (véase la Subsección 4.1.2). Por el contrario, las frecuencias de los modos de tensión de  $D_2O_{(l)}$  [Venyaminov 97] ( $\omega_s = 2500 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) son demasiado elevadas como para poder excitarse por la re-

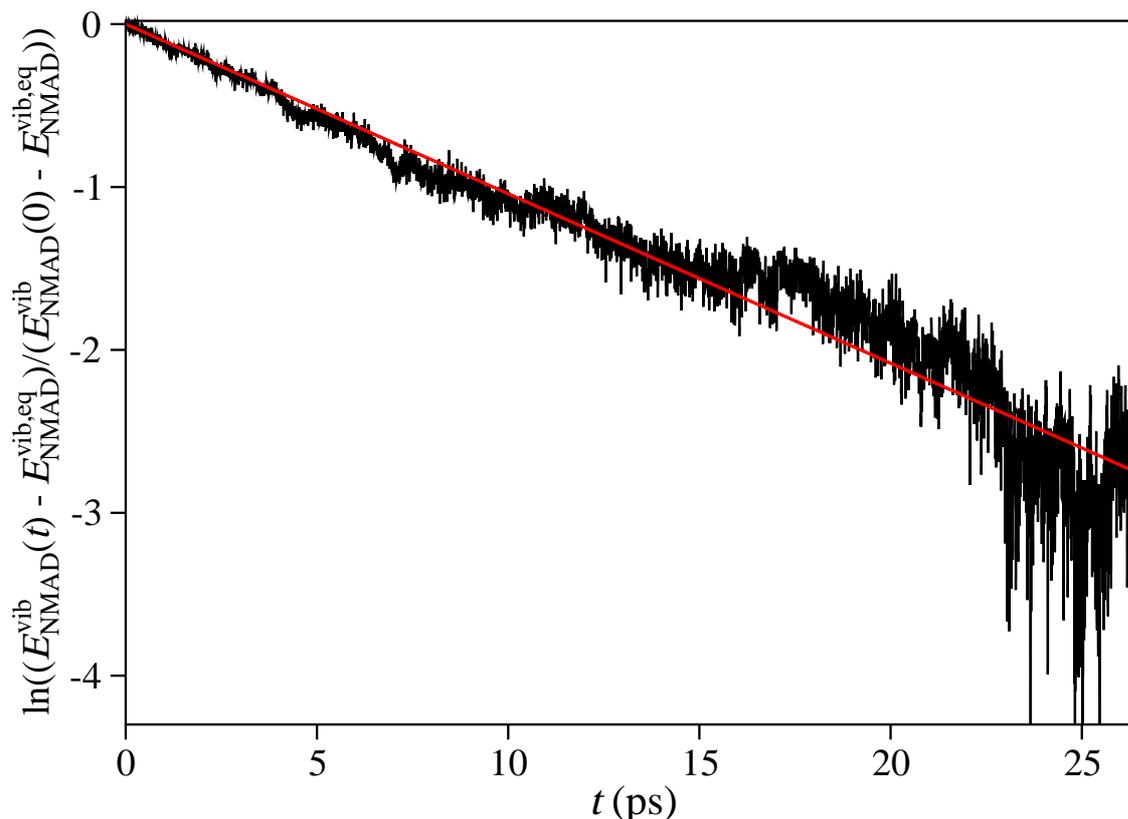


FIGURA 4.5: Transformación de la curva de relajación de la energía vibracional total de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  calculada a partir de los INM y su correspondiente ajuste a una función monoexponencial (rojo).

lajación del modo amida I. Para comprobar si la transferencia de energía vibracional de la molécula de soluto hacia el disolvente se produce a través de un mecanismo VV hemos realizado simulaciones de relajación de energía vibracional del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  en las mismas condiciones de equilibrado que las simulaciones anteriores, pero manteniendo congelados los tres modos vibracionales de las moléculas de  $D_2O$  mediante el algoritmo SHAKE [Ryckaert 77] que fija las posiciones relativas de los átomos de la molécula. En la Figura 4.6 comparamos las curvas de relajación de energía vibracional total de la molécula de NMAD obtenidas permitiendo o congelando el movimiento vibracional de las moléculas de  $D_2O$ . Como se puede observar, ambas curvas de relajación son similares y el tiempo de relajación obtenido para la curva correspondiente a las simulaciones utilizando SHAKE,  $\tau_1 = 9.7$  ps, es prácticamente idéntico al obtenido anteriormente para las simulaciones en las que se utilizaron el modelo flexible de disolvente. Estos resultados confirman que la velocidad de relajación de la NMAD en la disolución apenas se ve afectada por la congelación de los modos vibracionales del disolvente y que, por lo tanto, la transferencia de la energía desde el modo inicialmente excitado al disolvente no se produce a través de un mecanismo de transferencia vibracional intermolecular.

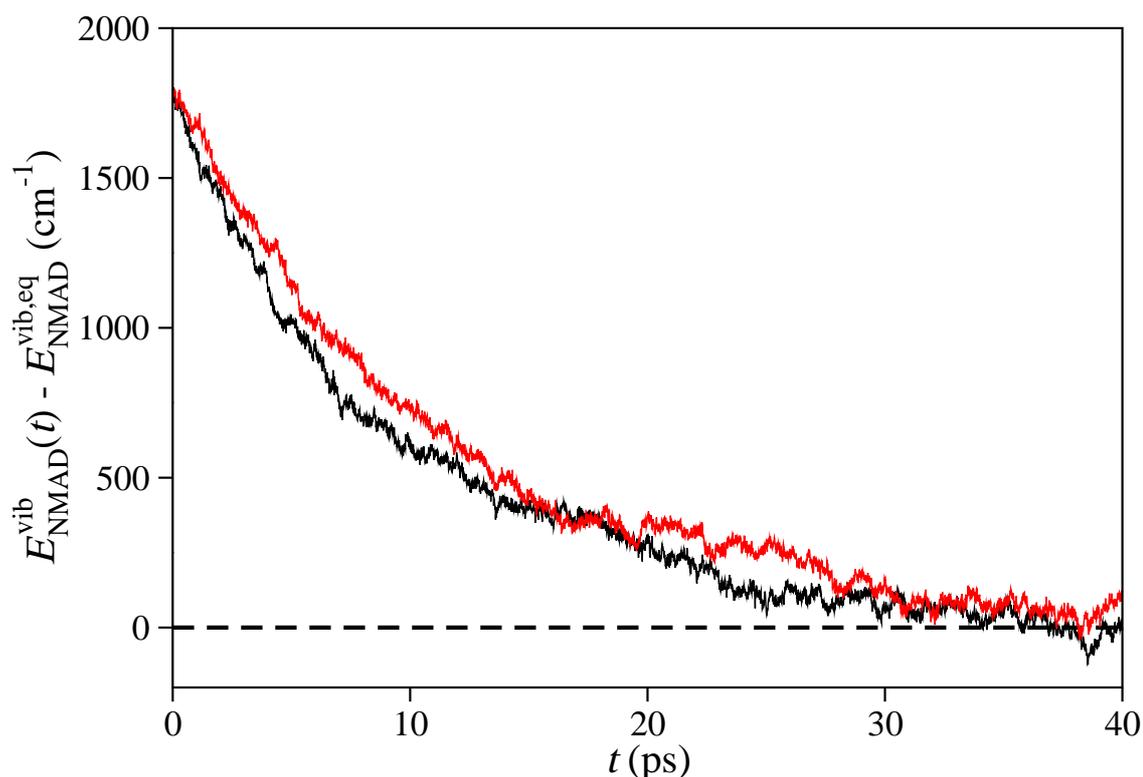


FIGURA 4.6: Comparación entre las curvas de energía vibracional total de la NMAD obtenidas en las simulaciones con los grados de libertad vibracionales del disolvente congelados (rojo) y sin restricción alguna (negro).

A continuación, consideramos la relajación del modo amida I cuya energía vibracional se muestra en la Figura 4.7. Como podemos comprobar, en torno a los 10 ps la amida I ha perdido prácticamente todo el exceso de energía vibracional alcanzando su valor de equilibrio (aproximadamente  $210 \text{ cm}^{-1}$ ). Habitualmente la curva de relajación se ajusta a una caída exponencial según la Ecuación (4.4). Sin embargo, cuando representamos el logaritmo de la energía depositada en el modo amida I (véase la Figura 4.8) observamos la presencia de dos pendientes claramente diferenciadas, lo que indica que en la relajación vibracional de la amida I existen dos procesos cinéticos distintos, tal y como se afirma en anteriores trabajos experimentales [Hamm 98, Zanni 01, DeFlores 06] y teóricos [Nguyen 03, DeCamp 05, Fujisaki 08]. Podemos entonces ajustar la curva de energía vibracional a una función biexponencial del tipo

$$\frac{E_{\text{vib}}(t) - E_{\text{eq}}}{E_{\text{vib}}(0) - E_{\text{eq}}} = c_1 e^{-t/\tau_1} + c_2 e^{-t/\tau_2} \quad (4.5)$$

donde  $c_1$  y  $c_2$  son constantes que especifican el peso o amplitud de cada exponencial en la curva de relajación y que, por lo tanto, cumplen que  $c_1 + c_2 = 1$ . Al proceder al ajuste de las curvas encontramos mucha incertidumbre en los parámetros a ajustar, pues existen distintos conjuntos de valores de  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  y  $c_1$  que permiten ajustes de similar calidad.

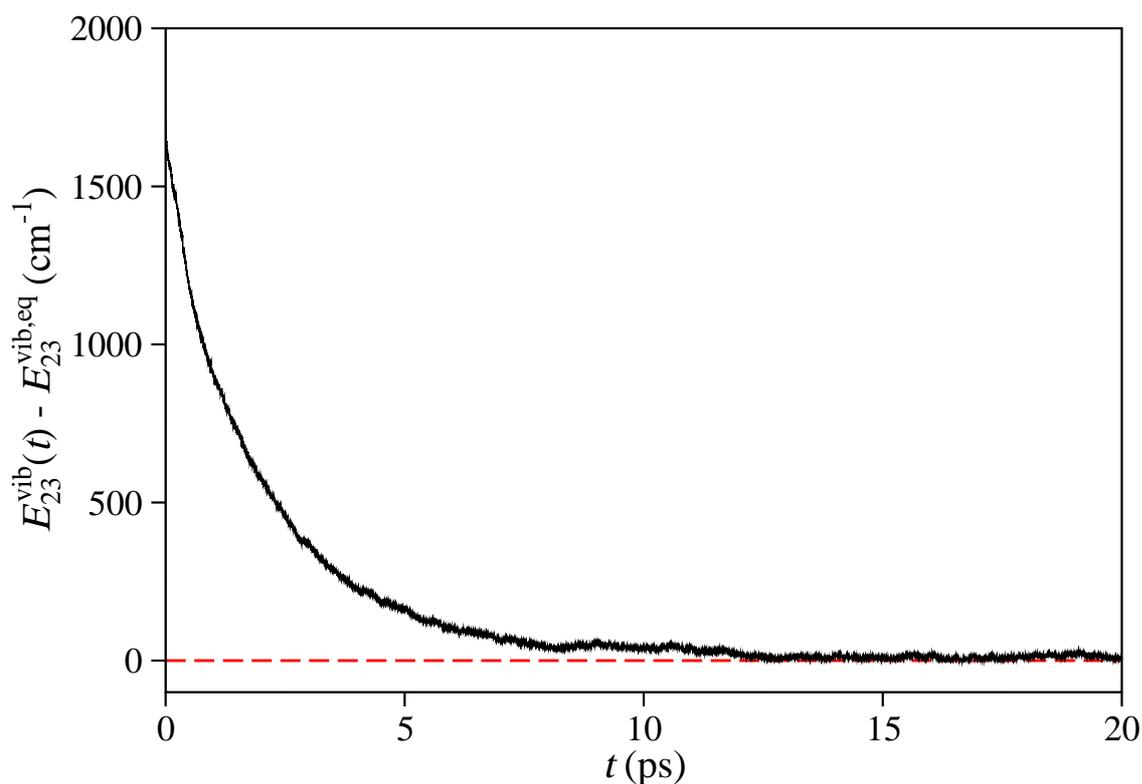


FIGURA 4.7: Energía vibracional del modo amida I (INM 23) de la NMAD en D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> en función del tiempo.

Por este motivo, hemos tomado los valores de los pesos  $c_1$  y  $c_2$  obtenidos experimentalmente por Hochstrasser y colaboradores [Zanni 01] (0.8-0.2) y por el grupo de Tokmakoff [DeCamp 05] (0.55-0.45). En la Figura 4.8 se muestran ambas curvas ajustadas hasta los primeros 7 ps, pues a ese tiempo queda menos de un 5% del exceso de energía inicial. En la Tabla 4.5 detallamos los tiempos de relajación obtenidos, así como la contribución de cada proceso, comparados con los resultados teóricos previos [Nguyen 03, Fujisaki 08] y los obtenidos experimentalmente [Zanni 01, DeCamp 05]. Al comparar entre sí ambos ajustes observamos que los tiempos de relajación resultantes difieren significativamente, siendo menores los obtenidos a partir de los pesos de Tokmakoff. Sin embargo, las curvas de relajación ajustadas a partir de ambos conjuntos de pesos que se muestran en la Figura 4.8 son apenas distinguibles, siendo la desviación cuadrática media de la curva ajustada con los valores del grupo de Hochstrasser ligeramente menor. Por tanto, debemos tener cuidado con el uso que hacemos de los valores de los tiempos de relajación resultantes debido a su fuerte dependencia con el conjunto de amplitudes utilizadas, a pesar de las diferencias mínimas observadas en la calidad de los ajustes. En este sentido, hemos encontrado útil evaluar el tiempo de relajación medio, que se define como

$$\bar{T}_1 = \left( \frac{c_1}{\tau_1} + \frac{c_2}{\tau_2} \right)^{-1} \quad (4.6)$$

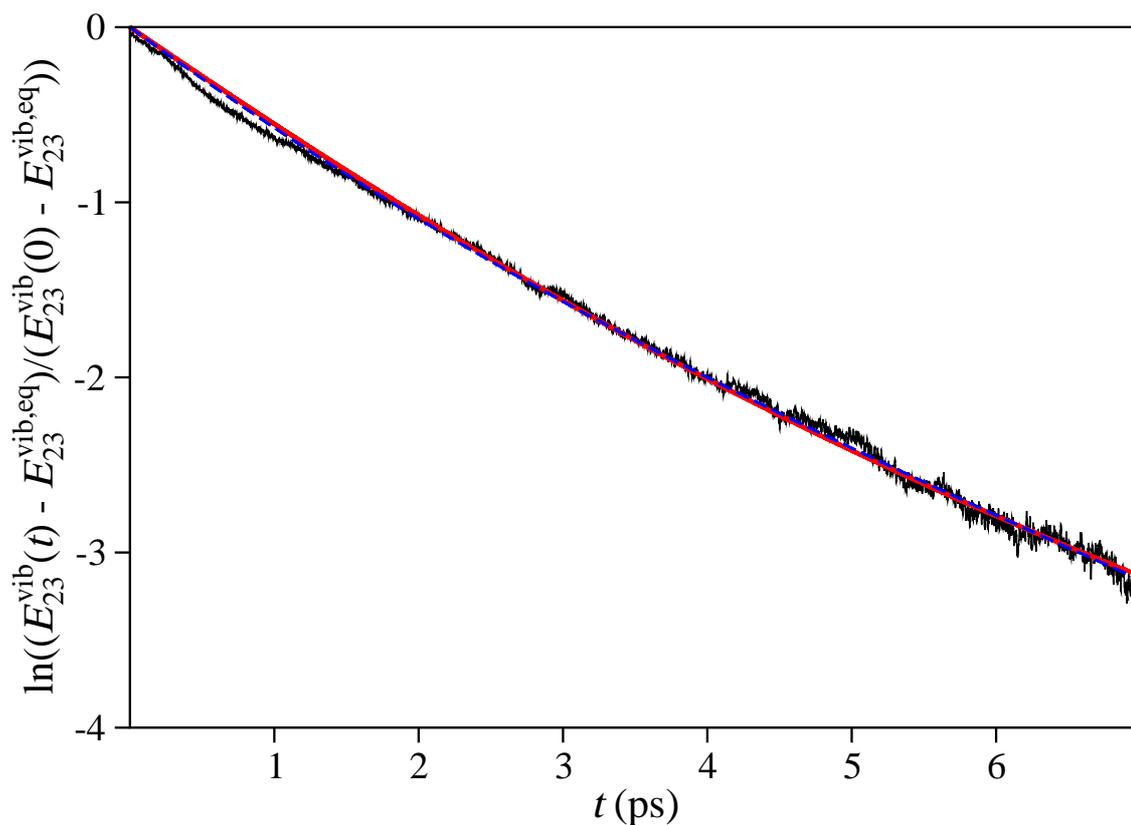


FIGURA 4.8: Transformación de la curva de relajación de la energía vibracional del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  presentada en la Figura 4.7 según la Ecuación (4.5) en función del tiempo y los ajustes a una función biexponencial utilizando los pesos obtenidos por Hochstrasser [Zanni 01] (rojo) y por Tokmakoff [DeCamp 05] (azul discontinua).

y nos permite caracterizar la velocidad del proceso de relajación completo de forma más inequívoca. A partir de los valores de  $\bar{T}_1$  presentados en la Tabla 4.5 encontramos que los ajustes de nuestros resultados para los dos conjuntos de amplitudes experimentales proporcionan valores similares. Por otra parte, si comparamos los resultados obtenidos con los datos experimentales, observamos, en primer lugar, que los tiempos de relajación experimentales obtenidos por Tokmakoff y colaboradores son sustancialmente más cortos que los medidos por el grupo de Hochstrasser y todos los resultados de Dinámica Molecular proporcionan valores mayores aunque pueden destacarse algunas diferencias entre ellos. Así, los tiempos de relajación obtenidos utilizando nuestro método MD-INM son más cortos, y cercanos a los datos experimentales, que los obtenidos previamente por Nguyen y Stock [Nguyen 03] utilizando también simulaciones de Dinámica Molecular y considerando el efecto de la energía en el punto cero en las simulaciones. Estas diferencias pueden deberse probablemente más a los diferentes campos de fuerza utilizados para describir el sistema NMAD/ $D_2O_{(l)}$  que a la utilización de diferentes métodos de asignación, ya que el modo amida I es un INM muy puro con una contribución del correspondiente ENM del 91 % (véa-

TABLA 4.5: Tiempos de relajación vibracional del modo amida I, en ps, obtenidos considerando las caídas mono o biexponencial (*véase* las Ecuaciones (4.4) y (4.5)).

			$\tau_1$ ( $c_1$ )	$\tau_2$ ( $c_2$ )	$\overline{T}_1$
MD	Resultados	Sin restricciones	1.55 (0.80)	4.01 (0.20)	1.77
			1.24 (0.55)	2.90 (0.45)	1.67
		SHAKE en D <sub>2</sub> O	1.52 (0.80)	4.26 (0.20)	1.74
		Sin disolvente	1.41 (0.80)	7.96 (0.20)	1.69
		Q <sub>7</sub> congelado	2.10 (0.80)	6.38 (0.20)	2.43
Nguyen y Stock <sup>a</sup>			1.90 (0.80)	13.3 (0.20)	2.29
Teoría de perturbaciones de segundo orden <sup>b</sup>			0.43 (1.00) <sup>c</sup>		
			0.60 (1.00) <sup>d</sup>		
			0.54 (1.00) <sup>e</sup>		
			0.93 (1.00) <sup>f</sup>		
Experiment.	Hochstrasser <sup>g</sup>		0.45 (0.80)	4.00 (0.20)	0.53
	Tokmakoff <sup>h</sup>		0.20 (0.55)	0.86 (0.45)	0.31

*a.*- Referencia [Nguyen 03]

*b.*- Referencia [Fujisaki 08]

*c.*- INM con minimización parcial de energía y media no homogénea.

*d.*- INM con minimización parcial de energía y media dinámica.

*e.*- INM sin minimización parcial de energía y media no homogénea.

*f.*- INM sin minimización parcial de energía y media dinámica.

*g.*- Referencia [Hamm 98]

*h.*- Referencia [DeCamp 05]

*se* la Subsección 2.3.3). Si comparamos los resultados obtenidos en el ajuste (80 %-20 %) con los datos experimentales, observamos que a pesar de obtener un valor de  $\tau_1$  tres veces mayor, los valores de  $\tau_2$  son muy similares, indicando con ello la buena descripción teórica de esta segunda fase del proceso de relajación. Para el ajuste (55 %-45 %) las diferencias entre nuestros tiempos de relajación y los medidos experimentalmente son significativamente mayores. Recientemente, a partir de cálculos perturbativos cuánticos se han obtenido valores de  $\tau_1$  que se encuentran en mejor consonancia con los experimentales (*véase* la Tabla 4.5). Por tanto, la componente rápida de la curva de relajación está mejor reproducida cuando se considera la naturaleza cuántica de las vibraciones. Desafortunadamente, el tratamiento perturbativo no permite estudiar la segunda fase del proceso de relajación y, por consiguiente, obtener un valor para  $\tau_2$ . De acuerdo con estos resultados, consideramos que las simulaciones MD-INM poseen un acuerdo razonable con los resultados experimentales aunque parece aconsejable la futura utilización de la descripción cuántica de algún modo vibracional a través de las simulaciones híbridas clásico-cuánticas (*véase* la Sección 4.4).

A continuación, centramos nuestra atención en el estudio de los caminos de relajación vibracional. El método de asignación propuesto en esta tesis nos permite observar los flujos

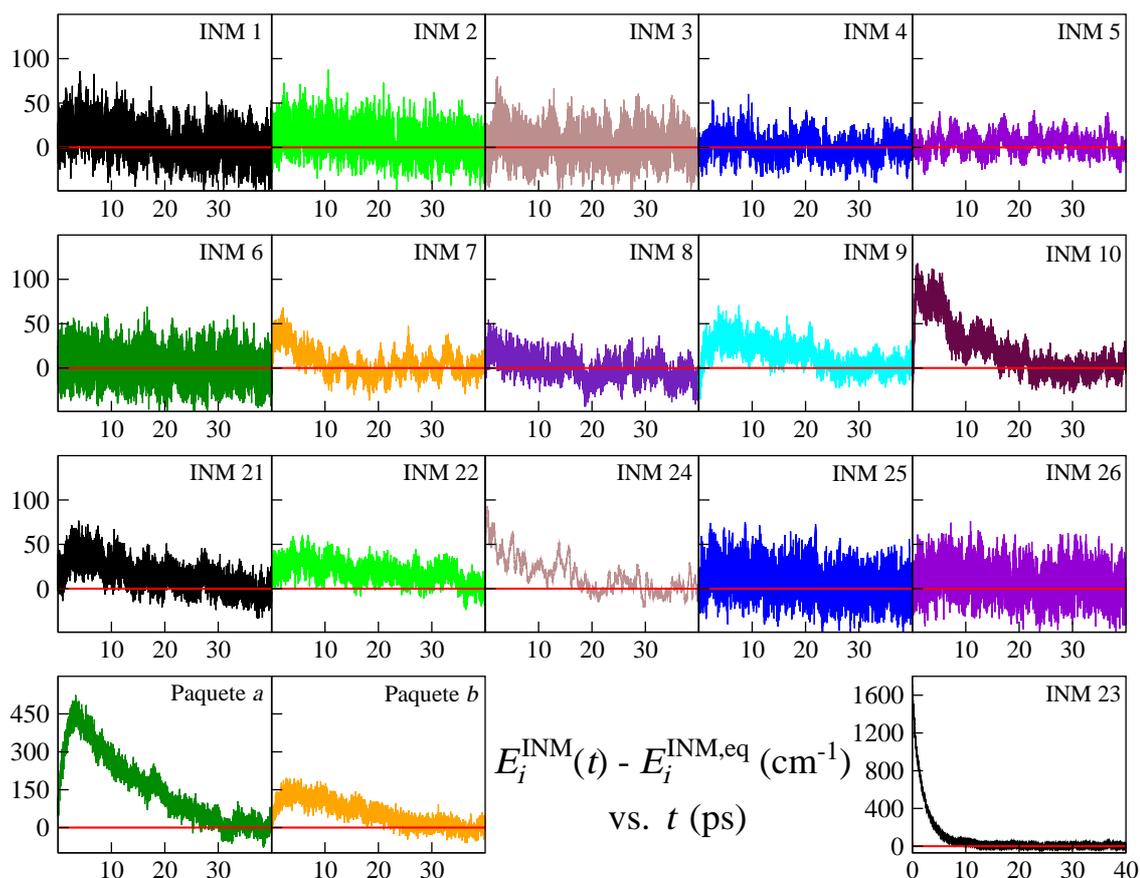


FIGURA 4.9: Energía vibracional de los INM de la NMAD en  $D_2O_{(1)}$  respecto a sus valores de equilibrio ( $E_{i,eq}^{INM} = 300 \text{ K} \sim 208.5 \text{ cm}^{-1}$ ) representados mediante líneas rojas.

de energía a través de los INM durante el proceso de relajación, como se muestra en la Figura 4.9. Debemos comentar, tal como estudiamos en la Subsección 2.3.2, que la energía vibracional de los INM 1, 2, 3, 6, 25 y 26 se ha calculado a partir del doble de sus respectivos valores de la energía cinética, tal y como establece el teorema del virial. Como se puede observar, el proceso de relajación no es estadístico, ya que la energía depositada en los diferentes INM varía significativamente. Así, la energía de los INM 1-6, 8, 25 y 26 se desvía solo ligeramente de su valor de equilibrio durante todo el proceso de relajación. Para los INM 7, 9, 21, 22 y 24 encontramos un mayor grado de excitación vibracional, de forma que estos modos solo recuperan sus valores de equilibrio después de 20-30 ps. La excitación más pronunciada se encuentra en el INM 10, asociado al modo amida III, y los paquetes *a* y *b*. A primera vista, resulta sorprendente la excitación observada en el paquete *b*, formado por los cuatro INM más energéticos de la NMAD. Sin embargo, como ya discutimos en la Subsección 2.3.3, los INM que forman los paquetes *a* y *b* comparten contribuciones significativas de algunos ENM correspondientes a movimientos de los grupos metilo, facilitando la transferencia de energía entre ellos. Conceptualmente, diversos

TABLA 4.6: Principales candidatos a resonancia para la relajación vibracional del modo amida I. Las variables con superrayados denotan valores medios y el símbolo  $\Delta$  se utiliza para las desviaciones estándar. Todos los valores se expresan en  $\text{cm}^{-1}$ .

$\alpha + \beta$	$\bar{\omega}_\alpha + \bar{\omega}_\beta$	$\bar{\omega}_{P\alpha\beta}$	$\Delta\omega_{P\alpha\beta}$
7 + 14	1687.6	4.3	34.6
8 + 13	1707.6	15.7	53.3
4 + 17	1711.1	17.4	76.4
10 + 10	1665.5	26.4	55.1
6 + 15	1649.3	42.6	64.1
9 + 11	1738.0	-46.1	55.0

autores apoyan la idea de que los modos normales de equilibrio de una molécula de soluto en disolución que se estudian experimentalmente son en realidad una combinación de los estados propios del hamiltoniano armónico en su estado de mínimo absoluto energético [Bigwood 95, Gruebele 03, Gruebele 07, Leitner 08]. Además, en un cálculo de dinámica clásica, la energía puede fluir por resonancia desde un modo vibracional inicialmente excitado a otro con el doble del valor de frecuencia del primero, incluso teniendo en cuenta que el modo inicialmente excitado contiene sólo la energía de un único cuanto vibracional. Este comportamiento ya se ha descrito recientemente en el caso de la excitación vibracional del modo amida II que transfiere su energía a los modos de tensión C-H [Fujisaki 09]. Por lo tanto, la energía observada en el paquete  $b$  es tan solo una consecuencia de la transferencia de la energía almacenada en el paquete  $a$ . En este sentido, la excitación del INM 24, que corresponde al modo amida A, debe estar provocado por su acoplamiento vibracional con el modo amida I. Esta explicación está de acuerdo con resultados experimentales previos, obtenidos utilizando espectroscopía infrarroja de femtosegundo bombeo-sonda (*pump-probe*) 2D, que informan de un acoplamiento amida A/amida I dependiente del tiempo durante la relajación vibracional [Rubtsov 03].

La cuestión entonces a resolver es porqué los flujos energéticos parecen concentrarse en el INM 10 y el paquete  $a$ . Estudios perturbativos híbridos previos [Fujisaki 08] han mostrado que los caminos de relajación parecen estar gobernados por condiciones simples de resonancia. Siguiendo estos argumentos, hemos estudiado la diferencia de frecuencias entre el modo amida I, que nombramos como  $P$  (*parent*), y la suma de otros dos INM,  $\alpha$  y  $\beta$ ,

$$\omega_{P\alpha\beta}(t) = \omega_P(t) - \omega_\alpha(t) - \omega_\beta(t) \quad (4.7)$$

Valores bajos de  $|\omega_{P\alpha\beta}|$  implican una transferencia de energía eficiente entre los INM involucrados. En la Tabla 4.6 presentamos la media de las sumas de frecuencias para las parejas de modos  $\alpha$  y  $\beta$  más cercanas a satisfacer la condición de resonancia. Incluimos además la diferencia media de frecuencias  $\bar{\omega}_{P\alpha\beta}$  y la correspondiente desviación estándar que mide las oscilaciones medias de estas diferencias. Como podemos observar, los cinco mejores candidatos a resonancia (7,14), (8,13), (4,17), (6,15) y (9,11) involucran INM

incluidos en el paquete  $a$  mientras que el sexto corresponde a una resonancia 2:1 con el INM 10, lo que concuerda con los perfiles energéticos descritos anteriormente. Sin embargo, la falta de excitación de los INM 4, 6 y 8 y la pequeña cantidad de energía almacenada en los INM 7 y 9 según observamos en la Figura 4.9 parece contradecir el presente análisis. Este hecho puede explicarse si tenemos en cuenta que los perfiles de energía vibracional de cualquier INM dependen de un proceso de excitación vibracional y de otro de relajación que compiten entre sí. Es interesante observar que las frecuencias 4, 6, 7 y 8 ( $335.1$ ,  $510.2$ ,  $592.9$  y  $649.9$   $\text{cm}^{-1}$ ) solapan bastante bien con las bandas de libración medidas de agua deuterada líquida [Zelmann 95] centradas en  $315$  y  $520$   $\text{cm}^{-1}$  con unas anchuras de bandas de  $104$  y  $124$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Aunque estos valores corresponden a medidas a  $0^\circ\text{C}$ , su dependencia con la temperatura es suave. Por ello, cabe esperar que la transferencia de energía intermolecular entre los INM 4, 6, 7 y 8 de la NMAD y las libraciones del disolvente sea muy rápida, explicando de este modo porqué no encontramos excitaciones significativas de estos modos. La frecuencia 9 ( $776.6$   $\text{cm}^{-1}$ ) parece tener un valor demasiado alto, comparado con las frecuencias de las libraciones y por tanto la ausencia de excitación en este modo indica su limitada participación en los caminos de relajación de la amida I. Además, hemos de destacar que este modo proporciona la peor condición de resonancia de todos los que se incluyen en la Tabla 4.6.

Sin embargo, esta no es la única interpretación posible de los resultados mostrados. El modo amida I podría también entrar en resonancia directa con el paquete  $a$  y las libraciones del disolvente, obviando el papel de los INM de baja frecuencia. Con el fin de comprobar esta posibilidad hemos llevado a cabo otra serie de simulaciones independientes en donde el disolvente está ausente durante el proceso de relajación. Así, la molécula de NMAD aislada, pero equilibrada anteriormente en el medio acuoso, inicia un proceso de relajación vibracional basado únicamente en un mecanismo de redistribución intramolecular de energía vibracional hacia el resto de INM. En este caso, la energía de equilibrio final almacenada por cada modo es  $265.3$   $\text{cm}^{-1}$ , de acuerdo con la distribución equitativa del exceso de energía entre todos los INM. En la Figura 4.10 presentamos las curvas de energía vibracional para los INM de la NMAD. Mientras que para la mayoría de los INM el incremento de sus energías se produce de forma monótona, los INM 4, 7 y 8 exhiben excitaciones por encima del valor de equilibrio hacia el que posteriormente acaban relajándose. Por lo tanto, parece claro que, aunque todos los modos finalizan con un exceso de energía vibracional equivalente, el proceso de relajación no es estadístico, ya que no todos los INM reciben inicialmente la misma cantidad de energía. Además, si la relajación del modo amida I fuera a través de un proceso de resonancia con la participación de las libraciones del disolvente, la ausencia de las moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$  debería producir un incremento en el tiempo de relajación del modo amida I. Por ello, en la Figura 4.11 comparamos las curvas de relajación del modo amida I transformadas según la Ecuación (4.5) con y sin disolvente para su ajuste a una función biexponencial, y en la Tabla 4.5 presentamos los valores de los tiempos de relajación obtenidos para estas simulaciones. Las simulaciones sin disolvente proporcionan un tiempo de relajación media,  $\overline{T}_1$ , para el modo amida I similar al obtenido cuando el disolvente está presente. Sin embargo, si comparamos los tiempos

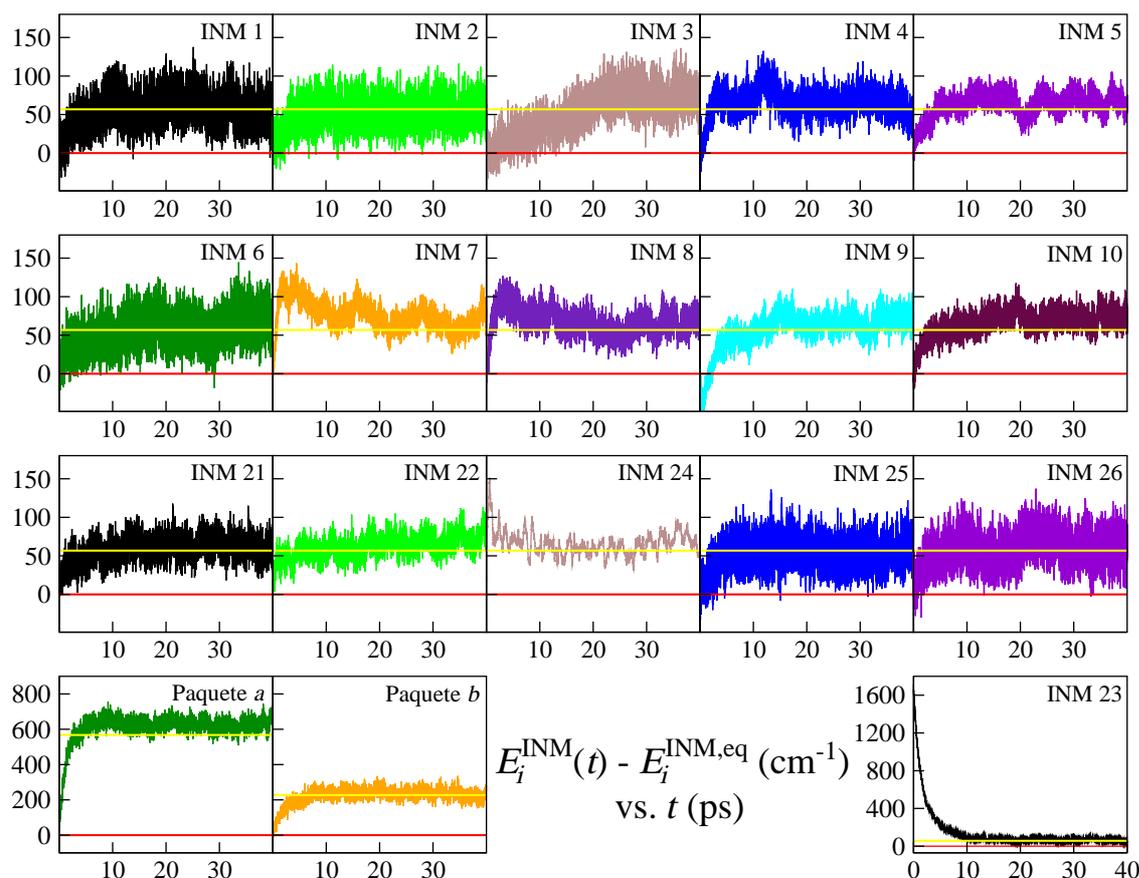


FIGURA 4.10: Energía vibracional de los INM de la NMAD en disolución respecto a su valor de equilibrio, eliminando las moléculas de disolvente en el momento de excitar la molécula de soluto. Las líneas rojas y amarillas corresponden a los respectivos valores de equilibrio antes y después de la excitación.

de relajación rápido ( $\tau_1$ ) y lento ( $\tau_2$ ) obtenidos, podemos observar que la desaparición del disolvente apenas afecta al tiempo rápido mientras que  $\tau_2$  dobla su valor. Este efecto también es notorio en la curva (naranja) representada en la Figura (4.11). Por lo tanto, podemos concluir que la componente de relajación más lenta de la amida I está relacionada con la participación de las moléculas de disolvente. Como discutimos anteriormente, las vibraciones de las moléculas de D<sub>2</sub>O no juegan un papel importante en la relajación de la molécula de NMAD. Si observamos la Figura 4.11, que incluye la curva de relajación de la amida I para las simulaciones en que se congelaron las vibraciones del disolvente, y los valores de los tiempos de relajación obtenidos del ajuste, que se muestran en la Tabla 4.5, podemos comprobar que esta afirmación también se cumple específicamente para la relajación del modo amida I, ya que los tiempos de relajación obtenidos en las simulaciones con moléculas de disolvente flexibles o rígidas son similares. Por tanto, la participación del disolvente debe ser a través de sus movimientos libracionales. Estos resultados confirman que la etapa inicial de la relajación de la amida I está dominada por IVR con una pequeña

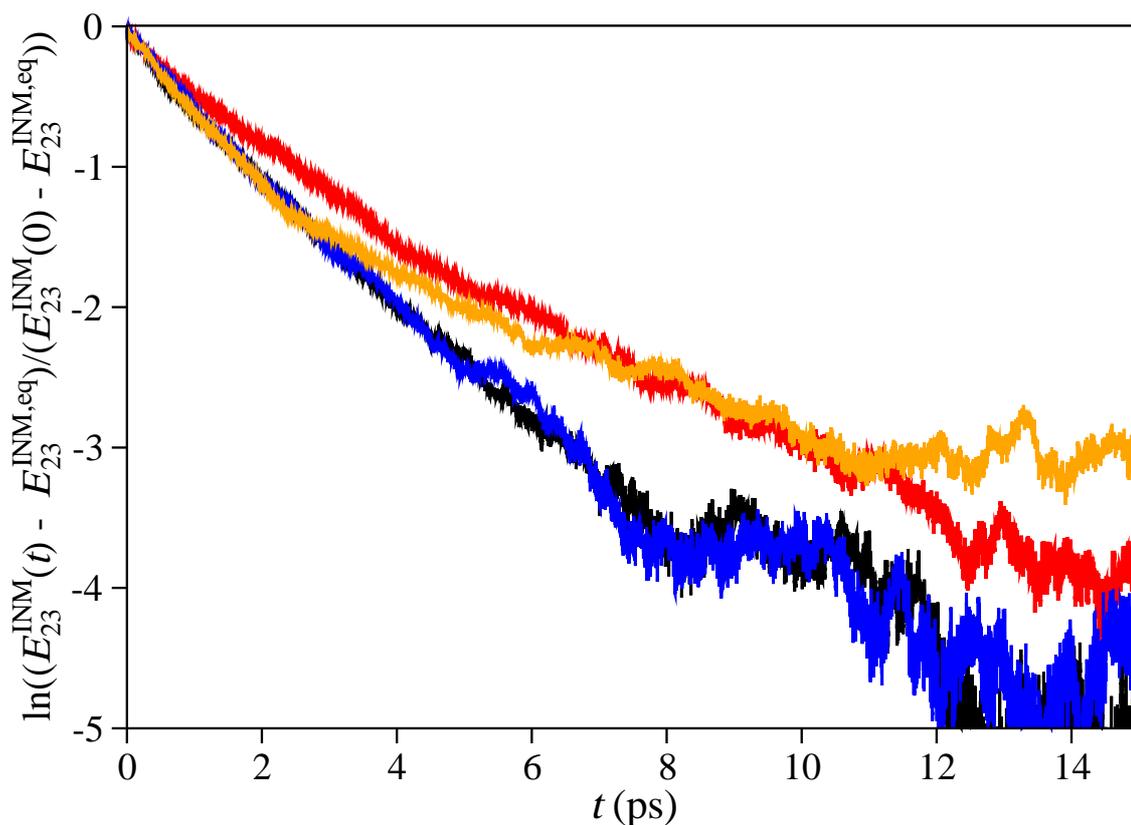


FIGURA 4.11: Transformación de las curvas de relajación de la energía vibracional del modo amida I de la NMAD según la Ecuación (4.5) en función del tiempo para las simulaciones en  $D_2O_{(l)}$  estándar (negro), utilizando SHAKE para evitar la vibración de las moléculas de  $D_2O$  (azul), en ausencia de moléculas de disolvente (naranja) y congelando el ENM 7 (rojo).

contribución de las moléculas de agua, de acuerdo con estudios experimentales [Hamm 98] y teóricos [Fujisaki 06] previos.

Otra prueba interesante consiste en congelar uno de los INM de baja frecuencia. Puesto que el INM 7, asociado con el modo amida IV, es el más puro de acuerdo con los datos incluidos en la Tabla 2.3 y participa en la resonancia más cercana, tal y como mostramos en la Tabla 4.6, hemos establecido  $\dot{Q}_7^e = 0$  en otro conjunto de simulaciones independientes, con el objetivo de mantener el ENM 7 constante en su valor de equilibrio durante el proceso de relajación, impidiendo con ello que almacene energía. Como puede observarse en la Figura 4.11 la curva de relajación del modo amida I se ve afectada notablemente por la ausencia del ENM 7 como receptor de energía, obteniéndose tiempos de relajación  $\tau_1$  y  $\tau_2$  sensiblemente mayores comparados con los obtenidos en las simulaciones en las que participa el ENM 7 (véase la Tabla 4.5), lo que corrobora el importante papel desempeñado por este modo en las dos fases del proceso de relajación, anteriormente discutidas. Es interesante destacar que el canal IVR transcurre a través de un acoplamiento de tercer orden mientras que el canal alternativo implica la participación de modos de baja frecuencia (como el INM

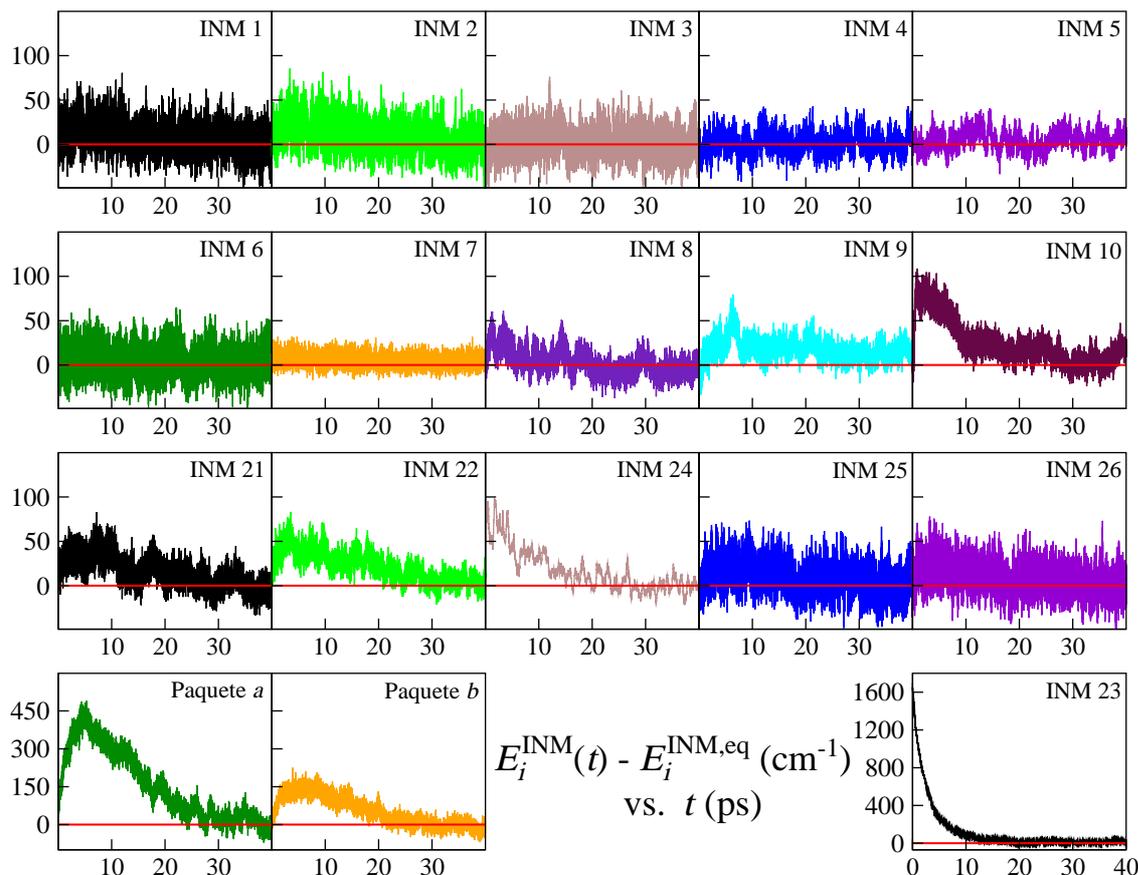


FIGURA 4.12: Energía vibracional de los INM de la NMA en  $D_2O_{(l)}$  respecto a su valor de equilibrio, manteniendo congelado el ENM 7 del soluto. Las líneas rojas corresponden a los respectivos valores de equilibrio ( $E_{i,eq}^{INM} = 300 \text{ K} \sim 208.5 \text{ cm}^{-1}$ ).

7) y modos libracionales del disolvente, de modo que las condiciones de resonancia solo pueden cumplirse mediante un acoplamiento de cuarto orden. Esto explicaría las diferentes escalas temporales para estos dos caminos de relajación.

En la Figura 4.12 presentamos los perfiles de energía vibracional media de todos los INM durante el proceso de relajación de la amida I en las simulaciones en las que se mantiene constante el ENM 7. Si comparamos las curvas de energía de las Figuras 4.9 y 4.12, observamos que la curva de energía vibracional del INM 10 no se ve afectada por la congelación del ENM 7, tal y como era de esperar, ya que participa en una resonancia directa 2:1, donde el ENM amida IV no juega ningún papel. Por el contrario la energía del paquete *a* resulta ser la más afectada por la congelación del ENM 7, disminuyendo su almacenamiento de energía. En la Figura 4.13 presentamos las energías vibracionales del paquete *a* para las simulaciones sin restricción alguna y manteniendo el ENM 7 congelado. Este resultado concuerda con el estudio de resonancias realizado anteriormente, pues la pareja de frecuencias formada por el INM 7 y uno de los INMs del paquete *a* (7,14) era

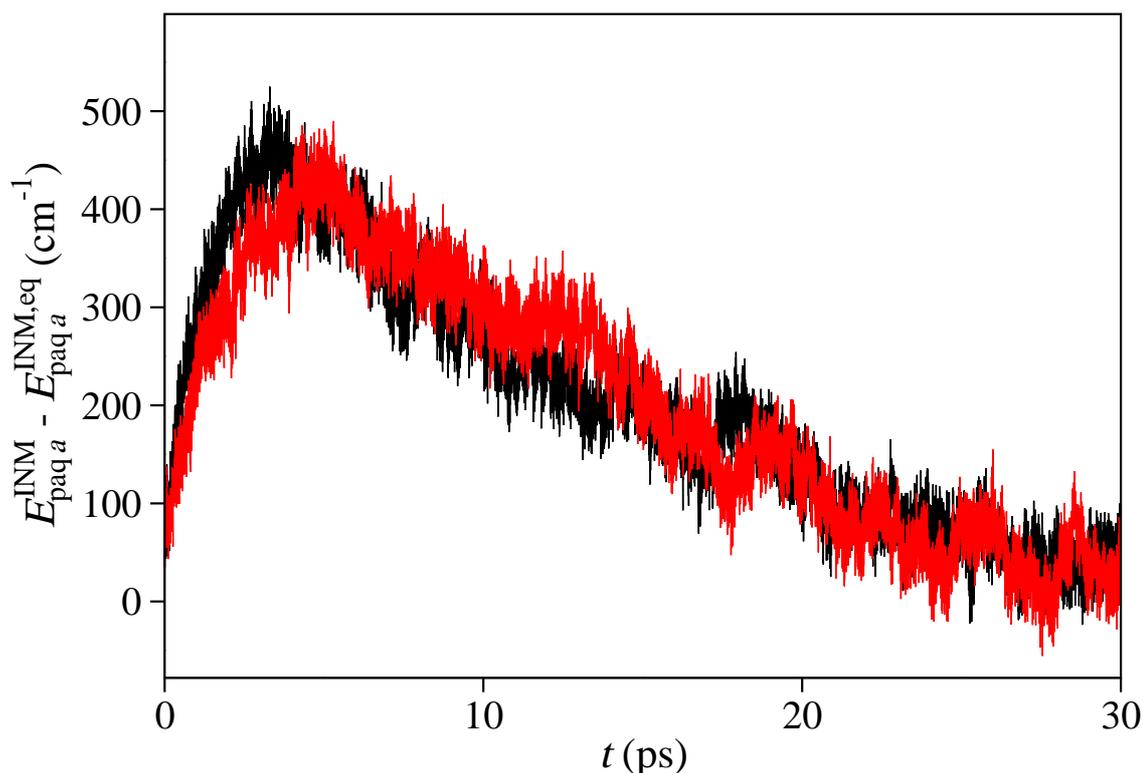


FIGURA 4.13: Comparación entre las curvas de energía vibracional del paquete  $a$  de la NMAD en disolución con todos los grados de libertad libres y manteniendo el ENM 7 congelado.

una de las firmes candidatas a resonancia. Por lo tanto, podemos concluir que los INM de baja frecuencia 4, 7 y 8 asociados a los modos  $\delta(\text{CNC})$  angular, amida IV y amida VI respectivamente, participan directamente en la relajación del modo amida I y actúan como puertas de salida para la transferencia del exceso de energía hacia las libraciones del disolvente.

Es interesante relatar la relación entre los resultados de nuestro análisis y el modelo teórico de tres etapas propuesto recientemente por Dlott y colaboradores [Fang 09], similar a un proceso en cascada (*vibrational cascade*) [Iwaki 01] del tipo  $P \rightarrow M \rightarrow L$ , donde  $P$  (*parent*) es el modo excitado inicialmente  $M$  (*medium*) son los modos vibracionales cuyas frecuencias se encuentran en la parte media del espectro (típicamente en la región  $1200\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $L$  (*low*) son los modos de baja energía (por debajo de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ). Además, los autores definen el baño como un continuo de baja energía de las excitaciones colectivas del soluto y el medio acuoso. Después de la excitación de la molécula, el modo  $P$  decae vía IVR. El proceso IVR conlleva poca o ninguna disipación de energía hacia el baño. En su lugar, el modo  $P$  excita diversas vibraciones de media  $M$  y baja  $L$  frecuencia. En una segunda etapa, las vibraciones  $M$  decaen excitando las vibraciones  $L$  y el baño, mientras que las vibraciones de baja frecuencia  $L$  decaen excitando solo el baño. En la última etapa, las energías de las vibraciones  $L$  que permanecen excitadas decaen hacia el baño. Si en

nuestro caso identificamos las vibraciones  $P$  con el modo amida I, las vibraciones de rango medio con el paquete  $a$ , los niveles de baja frecuencia con los INM 4, 7 y 8 y el baño con las libraciones del disolvente, resulta sorprendente como el modelo describe las principales rutas de relajación encontradas en nuestras simulaciones. Por supuesto, el modelo no da cuenta de la excitación del INM 10 ya que se debe a una resonancia de Fermi 2:1 casual.

Es también interesante discutir la conexión de los presentes resultados con los obtenidos por Fujisaki y colaboradores [Fujisaki 06, Fujisaki 07, Fujisaki 09] utilizando diferentes esquemas perturbativos. Debido a la variedad de los campos de fuerza utilizados y las diferentes definiciones de los modos normales empleadas no es posible realizar una identificación biunívoca con los INMs utilizados en este trabajo. Sin embargo, los resultados de estos estudios muestran que los modos que contribuyen principalmente a la relajación del modo amida I se encuentran bien localizados en torno a la molécula de NMAD. Además, esta relajación se produce principalmente a través de una combinación  $M + L$  o una resonancia de Fermi 2:1, aunque las contribuciones relativas de las diferentes rutas pueden variar sustancialmente [Fujisaki 06, Fujisaki 07, Fujisaki 09]. Por tanto, consideramos que el acuerdo entre nuestro estudio y estos trabajos es satisfactorio. Sin embargo, aclaramos que existen otros estudios de la relajación del modo amida I de la molécula NMAD en clústers [Zhang 09] y en agua deuterada líquida [Dijkstra 07, Bloem 08] que proponen que el principal canal de relajación se produzca a través del modo amida II y el exceso de energía remanente sea transferido directamente a las moléculas de disolvente.

Por último, analizamos la velocidad del proceso IVR. Siguiendo el mecanismo previamente detallado, consideramos la cinética de las curvas de energía del paquete de INM  $a$  y del INM 10. Además, hemos incluido en el presente estudio el paquete  $b$ , ya que, tal y como afirmamos anteriormente, comparte su carácter ENM con el del paquete  $a$ . Hemos analizado utilizando la expresión cinética para la especie intermedia  $B$  en una reacción consecutiva del tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$  dada por

$$\frac{E_i^{\text{INM}}(t) - E_{i,\text{eq}}^{\text{INM}}}{E_i^{\text{INM}}(0) - E_{i,\text{eq}}^{\text{INM}}} = \alpha \left( e^{-t/\tau_{\text{rel}}} - e^{-t/\tau_{\text{exc}}} \right) \quad (4.8)$$

donde  $\tau_{\text{exc}}^{-1}$  es la correspondiente velocidad de excitación para la etapa  $A \rightarrow B$ ,  $\tau_{\text{rel}}^{-1}$  es la velocidad de relajación asociada a la etapa  $B \rightarrow C$  y  $\alpha$  es el parámetro relacionado con el valor máximo de la curva. Con el objetivo de minimizar el número de constantes a ajustar, hemos mantenido constante la velocidad de excitación en  $\tau_{\text{exc}} = 1.55$  ps, que es el valor del principal tiempo de relajación de la amida I para los ajustes (0.8-0.2) (véase la Tabla 4.5). En la Figura 4.14 se muestran las curvas de energía del INM 10 y de los paquetes  $a$  y  $b$ , así como sus respectivos ajustes. Los tiempos de relajación obtenidos para el INM 10 ( $\tau_{\text{rel}} = 5.8$  ps) son sustancialmente más cortos que aquellos obtenidos para los paquetes  $a$  y  $b$  ( $\tau_{\text{rel}} = 10.7$  ps and  $\tau_{\text{rel}} = 12.5$  ps respectivamente). Estos resultados resultan lógicos si tenemos en cuenta que la frecuencia del INM 10 se encuentra más cerca de los modos de baja frecuencia y, por tanto, se facilita la relajación del modo. Podemos además destacar que los tiempos de relajación de los paquetes  $a$  y  $b$  son similares a los de la energía vibracional total de la molécula NMAD. Por lo tanto, todo parece indicar

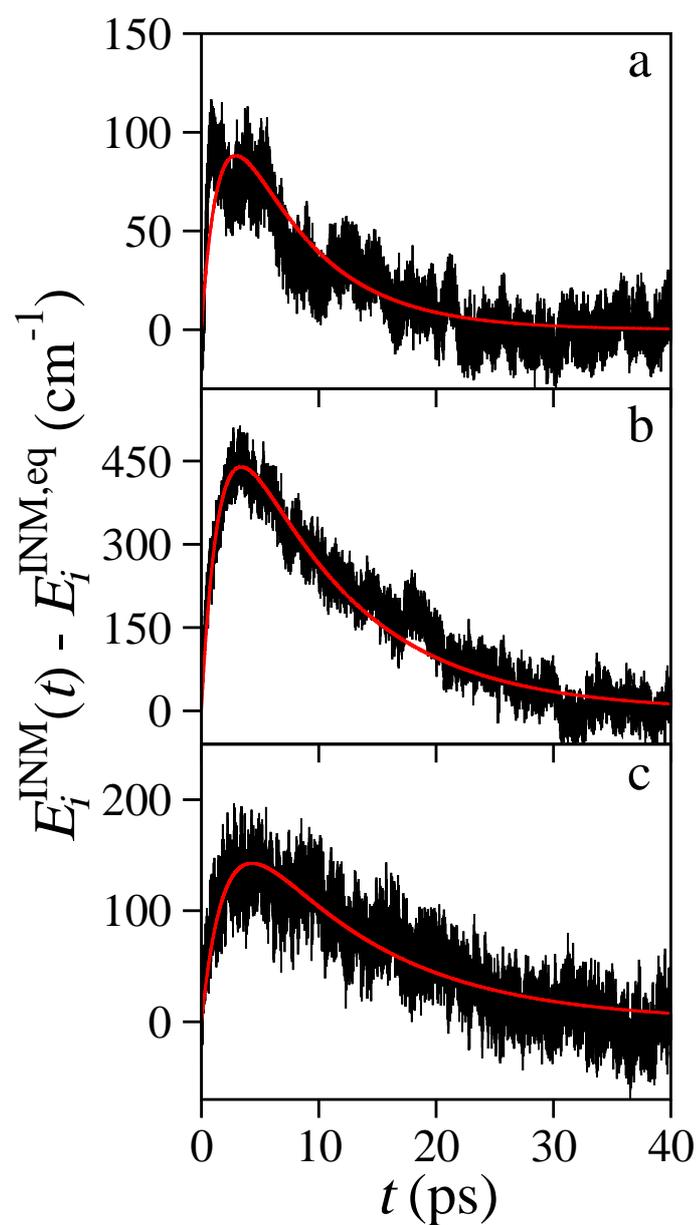


FIGURA 4.14: Energía vibracional respecto a su valor de equilibrio de los (a) INM 10, (b) paquete *a* y (c) paquete *b* de la NMAD en  $\text{D}_2\text{O}$  y el ajuste a la función temporal de la especie intermedia de una reacción consecutiva.

que esta es la etapa cinética limitante en las rutas de relajación del modo amida I de la molécula NMAD en  $\text{D}_2\text{O}$ .

---

### 4.3. RELAJACIÓN CLÁSICA DE LOS MODOS DE TENSIÓN $\nu_s(\text{CH}_3)$ DE LA NMAD

---

Recientemente el grupo de Dlott [Fang 09] ha publicado un interesante estudio experimental en el que se detalla por primera vez la evolución temporal de la población de un cierto número de modos vibracionales activos en Raman tras la excitación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  de la molécula de NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$  mediante un pulso de IR. Este trabajo supone una excelente oportunidad para analizar la capacidad de la metodología desarrollada en la presente Tesis para establecer un marco teórico adecuado que ayude a la interpretación de las medidas experimentales.

#### 4.3.1. Algoritmo restringido de asignación de los INM

Aunque la aplicación del algoritmo de Mínimo Coste asegura la mejor asignación global de los INM en términos de los ENM, pueden producirse asignaciones concretas manifiestamente erróneas cuando existan grupos de INM que compartan contribuciones importantes de ciertos ENM presentando, sin embargo, frecuencias muy distantes. Según detallamos en la Subsección 2.3.2 es el caso concreto de los INM 1, 2, 25 y 26 para los que no es posible el cálculo directo de la energía potencial vibracional y se hace necesaria su aproximación mediante el teorema del virial. El inconveniente de esta aproximación surge cuando excitamos inicialmente los INM 25 y 26, puesto que, como la introducción del cuanto a  $t = 0$  se realiza a través de la energía potencial vibracional, no disponemos del valor real de la energía vibracional de los INM 25 y 26 al inicio de la simulación. Además, la asignación continuada entre INM lejanos en el espectro puede acabar afectando significativamente al valor medio de sus frecuencias. En la Figura 4.15 representamos los valores medios de las frecuencias de los INM para las simulaciones en las que se utilizó el algoritmo de Mínimo Coste para asignar los INM (círculos rojos) y en las que se empleó el criterio de orden creciente de frecuencias (círculos negros). Como podemos comprobar los resultados obtenidos en ambas simulaciones son bien diferentes, pues los valores medios de frecuencias para los INM 1, 2, 25 y 26 asignados mediante el algoritmo de Mínimo Coste se han desplazado a la región media del espectro ( $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ ). En estas condiciones, la asignación repetida de los INM 25 y 26 a los dos modos de baja frecuencia supone un problema si tratamos de llevar a cabo el estudio de su relajación vibracional, puesto que se produce un almacenamiento ficticio de energía en los INM 1 y 2. La solución que proponemos para resolver este problema consiste en la aplicación de una ventana de frecuencias a cada INM que limite la aplicación del algoritmo de Mínimo Coste únicamente a las frecuencias de los INM que estén dentro de la ventana. Para aplicar esta restricción realizamos lo siguiente: dado el INM  $i$ , con un valor de frecuencia  $\omega_i$ , definimos una ventana de frecuencias, de anchura  $\Delta\omega$  común para todos los INM, centrada en el valor de la frecuencia del ENM  $i$ ,  $\omega_i^e$ . A continuación, buscamos todos los INM  $j$  (donde  $j = 1, N_v$ ) que no cumplan

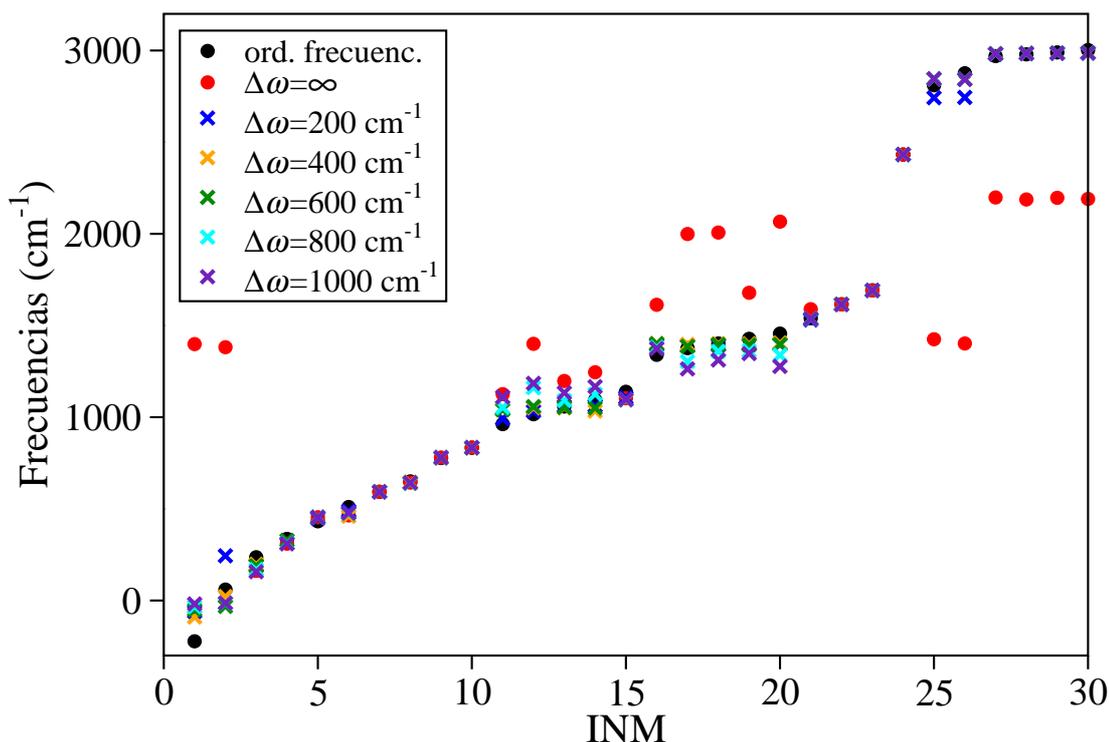


FIGURA 4.15: Frecuencias medias de los INM de la NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(1)}$  obtenidas utilizando el algoritmo de Mínimo Coste con distintos tamaños de ventana y mediante la asignación por orden creciente de frecuencia, obtenidas a partir de 50 trayectorias.

$\omega_i^e - \Delta\omega/2 < \omega_j < \omega_i^e + \Delta\omega/2$  y modificamos el valor de  $l_{ji}^2$  que utiliza el algoritmo de Mínimo Coste (véase la Subsección 2.3.3) a un número negativo de alto valor, eliminando con ello la posibilidad de que el INM  $i$  pueda ser asignado a la columna  $j$ . Para determinar la anchura de la ventana  $\Delta\omega$  existen dos criterios a tener en cuenta. En primer lugar, el valor de la contribución máxima media debe disminuir lo menos posible con respecto al obtenido utilizando el algoritmo de Mínimo Coste original, puesto que es el valor máximo obtenido sin restricciones. Por lo tanto, es de esperar que cuanto mayor sea la anchura de la ventana, más nos acercaremos a los valores de las contribuciones máximas dadas por el algoritmo de Mínimo Coste sin restricción de ventana. En segundo lugar, debemos tener en cuenta que grandes dimensiones de ventana posibilitan la asignación errónea de INM a frecuencias muy alejadas en el espectro, por lo que desde ese punto de vista nos interesa una ventana con una anchura de frecuencia pequeña. Teniendo en cuenta el compromiso establecido entre estos dos criterios, hemos realizado simulaciones utilizando distintos tamaños de ventana para determinar la más idónea para el sistema NMAD/ $\text{D}_2\text{O}_{(1)}$ . Así, en la Figura 4.15 incluimos los valores medios de las frecuencias de los INM obtenidos utilizando el algoritmo de Mínimo Coste con ventanas de 200, 400, 600 y 800  $\text{cm}^{-1}$ . En general, observamos que para las simulaciones con restricción de ventana se obtienen valores medios de frecuencias más cercanos a los obtenidos en las simulaciones en las que se

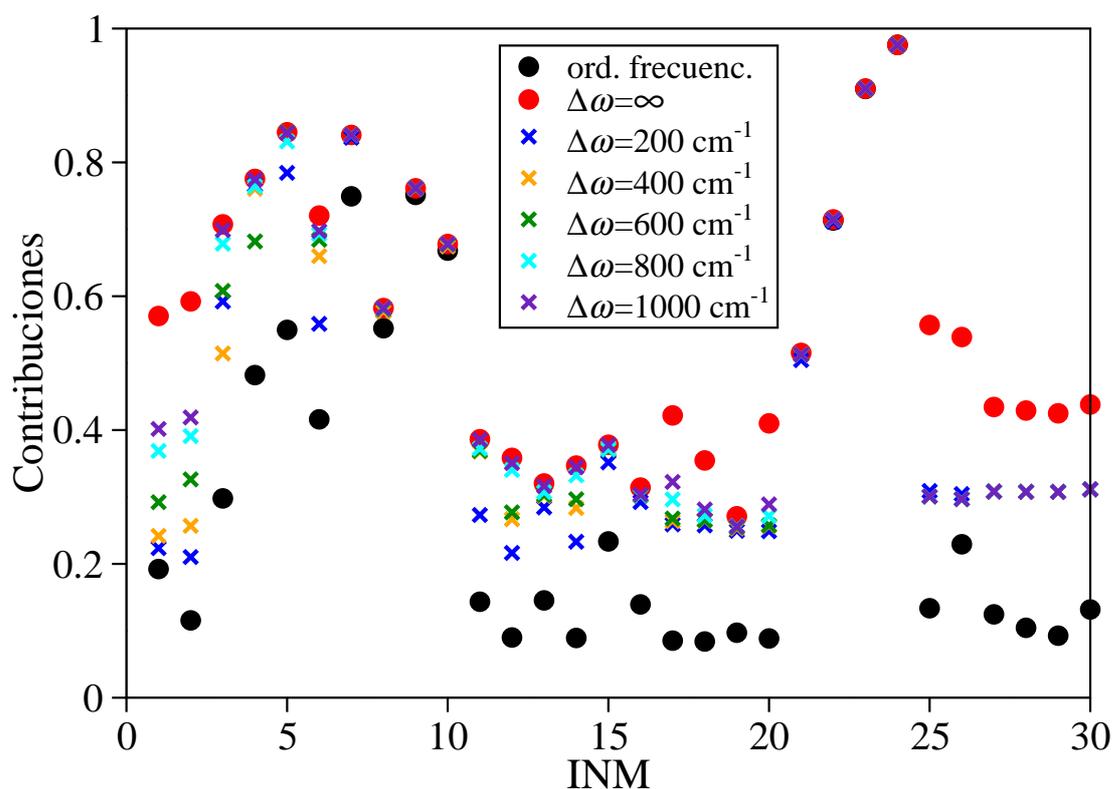


FIGURA 4.16: Contribución media de los ENM diagonales a sus respectivos INM de la molécula de NMAD en  $D_2O_{(l)}$  utilizando el algoritmo de Mínimo Coste con distintos tamaños de ventana y ordenados según sus valores de frecuencia, obtenida a partir de 50 trayectorias.

ordenan por orden creciente de frecuencias que las obtenidas en las simulaciones utilizando el algoritmo de Mínimo Coste original (que equivale a aplicar una ventana de tamaño infinito). Si comparamos entre sí los resultados para las simulaciones con restricción de ventana encontramos que, aunque aparecen ciertas desviaciones en los valores medios de algunas frecuencias cuando se utiliza la ventana más pequeña de  $200\text{ cm}^{-1}$  (por ejemplo los INM 2, 25 y 26) o las ventanas de mayores dimensiones (algunos de los modos del paquete  $a$ , para las ventanas de  $800$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), en general la modificación de los valores medios de las frecuencias por el cambio en el tamaño de la ventana es pequeña. En la Figura 4.16 presentamos los valores medios de las contribuciones de los ENM asignados a los INM obtenidos utilizando el algoritmo de Mínimo Coste con ventanas de  $200$ ,  $400$ ,  $600$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , el de Mínimo Coste original y ordenando los INM de forma ascendente según sus valores de frecuencia. Según observamos, existe una tendencia general creciente de los valores medios de las contribuciones con el aumento de las dimensiones de la ventana de frecuencias, si bien algunos INM muestran contribuciones que apenas varían (INM 7-10 y 21-30). En la Tabla 4.7 presentamos el valor medio de las contribuciones de los ENM a los INM para los distintos tipos de asignación. Según observamos las contribuciones medias aumentan conforme aumenta el tamaño de la ventana acercándose al valor límite que se obtiene con

TABLA 4.7: Valores medios de las contribuciones de los ENM a los INM de la molécula de NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(1)}$  a partir de 50 trayectorias

Tipo de asignación	Contribución
$\Delta\omega = \infty$	0.55
$\Delta\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$	0.50
$\Delta\omega = 800 \text{ cm}^{-1}$	0.49
$\Delta\omega = 600 \text{ cm}^{-1}$	0.47
$\Delta\omega = 400 \text{ cm}^{-1}$	0.47
$\Delta\omega = 200 \text{ cm}^{-1}$	0.45
Orden de frecuencia	0.32

el algoritmo de Mínimo Coste original. Sin embargo, también observamos que la variación de los valores medios de las contribuciones con el tamaño de la ventana es relativamente lenta, pues una modificación de la anchura de la ventana desde 200 a  $1000 \text{ cm}^{-1}$  solo supone un aumento en la contribución media de 0.05. De hecho, obtenemos valores medios de contribución de los ENM a los INM similares cuando se utilizan ventanas de 400 y  $600 \text{ cm}^{-1}$ . A partir de estos resultados, consideramos que la utilización de una ventana de  $400 \text{ cm}^{-1}$  proporciona el mejor compromiso entre el margen de frecuencias tolerable y el valor medio de las contribuciones de los ENM a los INM. En la Tabla 4.8 mostramos los valores medios de las frecuencias de los INM asignados mediante el algoritmo de Mínimo Coste con una ventana de  $400 \text{ cm}^{-1}$  obtenidas de 400 trayectorias. Según observamos, tanto en la presente tabla como en la Figura 4.15 los valores medios de las frecuencias de los INM del paquete  $a$  (INM 11-20) se separan en dos grupos bien definidos, 11-15 y 16-20, cuando aplicamos la restricción de la ventana de frecuencias. Además, para ambos subgrupos, a los que llamaremos de ahora en adelante paquete  $a_1$  y paquete  $a_2$ , los valores medios de frecuencia que presentan sus respectivos INM son semejantes. Así, según la Tabla 4.8, los INM del paquete  $a_1$  (INM 10-15) presentan valores medios de frecuencia cercanos a  $1050 \text{ cm}^{-1}$ , los del paquete  $a_2$  (INM 16-20) poseen valores medios de frecuencia cercanos a  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento se repite para los INM del paquete  $b$  (INM 27-30), cuyos valores medios de frecuencia se encuentran en torno a  $2850 \text{ cm}^{-1}$ . Estas semejanzas nos indican que dentro de cada paquete los INM se están entrecruzando en todo momento, tal y como habíamos visto anteriormente (véase la Subsección 2.3.3), por lo que obtenemos un valor medio de frecuencia similar para todos los INM del paquete. Por otra parte, los INM 25 y 26, que corresponden a los modos  $\nu_s(\text{CH}_3)$  que hemos de excitar, también muestran valores medios de frecuencia similares ( $2845.2$  y  $2842.1 \text{ cm}^{-1}$ ). En la Figura 4.17 mostramos un histograma de frecuencias en el que podemos apreciar claramente como al asignar con el algoritmo modificado la distribución de frecuencias de ambos INM es prácticamente idéntica. Por lo tanto, al excitar a cualquiera de ellos la energía se va a distribuir entre ambos modos de forma conjunta. Por esta razón, resulta lógico que los INM 25 y 26 se traten dentro de un mismo paquete de INM. Siguiendo la misma metodología denominamos

TABLA 4.8: Valores medios de las frecuencias de los INM asignados mediante el algoritmo de Mínimo Coste con una ventana de frecuencia de 400 cm<sup>-1</sup> y sus correspondientes desviaciones estándar en cm<sup>-1</sup>.

INM	Frecuencia	INM	Frecuencia
1 <sup>a</sup>	-94.4 ± 286.9	16	1401.9 ± 48.4
2 <sup>a</sup>	19.7 ± 308.1	17	1397.0 ± 47.3
3 <sup>a</sup>	196.2 ± 126.8	18	1401.1 ± 51.8
4	311.9 ± 31.4	19	1400.5 ± 49.4
5	453.9 ± 14.7	20	1404.9 ± 52.5
6	457.4 ± 178.2	21	1537.7 ± 44.4
7	592.6 ± 10.6	22	1614.9 ± 22.4
8	646.3 ± 42.3	23	1691.8 ± 8.0
9	778.6 ± 21.8	24	2432.5 ± 7.1
10	831.2 ± 33.1	25	2845.2 ± 40.3
11	1040.2 ± 71.0	26	2842.1 ± 42.9
12	1050.2 ± 78.3	27	2982.2 ± 20.1
13	1050.8 ± 66.3	28	2984.2 ± 15.8
14	1033.4 ± 78.7	29	2985.7 ± 19.4
15	1093.2 ± 43.4	30	2987.2 ± 18.5

a.- Los valores imaginarios de frecuencias se toman como negativos [Stratt 01].

paquete  $b_1$  y paquete  $b_2$  al conjunto de INM 25-26 y 27-30, respectivamente.

### 4.3.2. Resultados y discusión

Hemos realizado simulaciones de Dinámica Molecular del sistema NMAD/D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> utilizando las mismas condiciones descritas en la Sección 4.2. Los resultados presentados se obtuvieron a partir de 400 trayectorias en equilibrio y cada trayectoria de relajación se propagó durante 50 ps. La energía correspondiente a la excitación de un cuanto vibracional del modo de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  se introduce desplazando los INM 25 o 26 respecto a su valor de equilibrio (*véase* la Subsección 2.3.1). En total 200 trayectorias corresponden a la excitación inicial del INM 25 y las otras 200 a la del INM 26.

En primer lugar, estudiamos la relajación vibracional de la molécula de NMAD. En la Figura 4.18 mostramos las curvas de energía vibracional de la NMAD obtenidas a partir de los ENM (Ecuación (2.147)) y de las contribuciones individuales de los INM. Para el cálculo de la curva a partir de los INM hemos empleado los valores de energía cinética vibracional, haciendo uso del teorema del virial, tal y como detallamos en la Sección 4.2, realizando una posterior convolución de los datos de 40 fs. Como podemos observar, también se confirma para este estudio que el acuerdo entre ambas curvas es excelente, validando una vez más el uso de los INM para el análisis de los caminos de relajación. Hemos ajustado

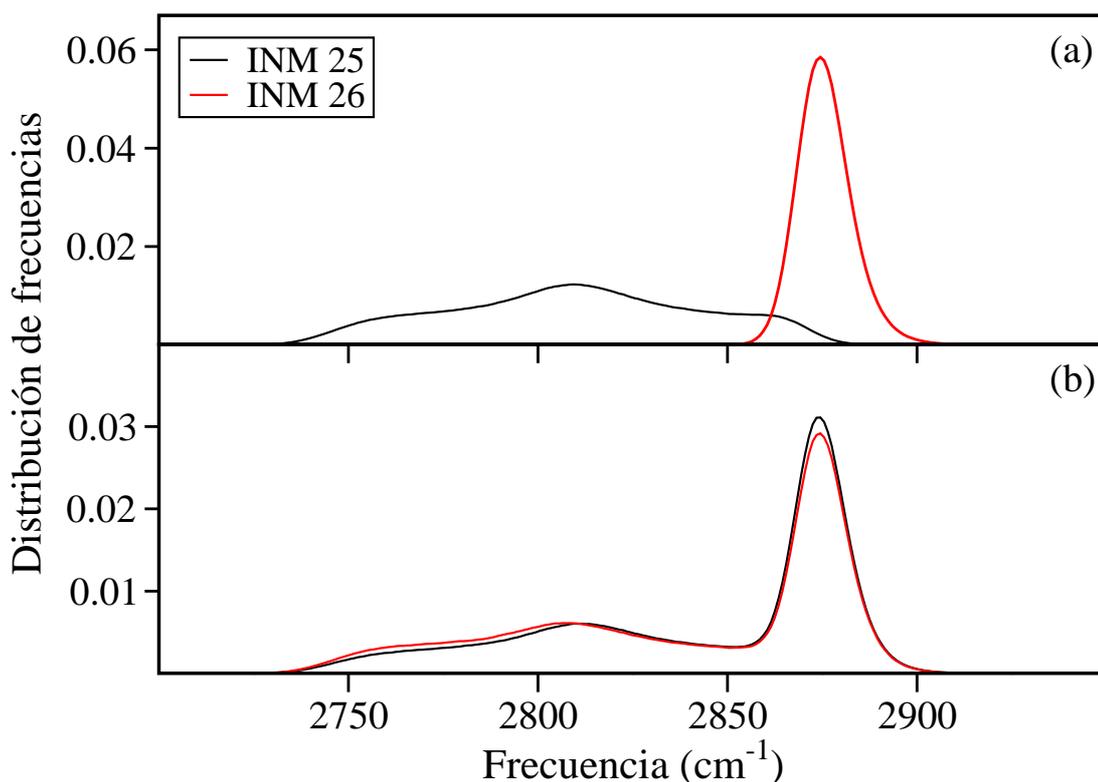


FIGURA 4.17: Histogramas de frecuencias de los INM 25 y 26, obtenidas asignando los INM mediante (a) el orden creciente de frecuencias y (b) el algoritmo de Mínimo Coste con una ventana de  $400 \text{ cm}^{-1}$ , obtenidos a partir de una media de 400 trayectorias.

las curvas de relajación de energía vibracional de la NMAD a la función monoexponencial decreciente dada por la Ecuación (4.4), obteniendo un tiempo de relajación para ambas curvas de  $\tau_1 = 12.2 \text{ ps}$ , el cual es ligeramente superior al tiempo de relajación obtenido en las simulaciones de relajación del modo amida I (véase la Sección 4.2). Aunque existen diferencias sustanciales en el nivel de excitación y la naturaleza de los modos excitados, parece que estos factores no afectan fundamentalmente a la velocidad de relajación de la molécula de NMAD. En todo caso resulta interesante observar que la relajación ligeramente más lenta corresponde a la relajación del modo de más alta frecuencia.

Conviene analizar a continuación el papel que tiene el disolvente en el proceso de relajación. Las frecuencias medias de los INM del paquete  $b_1$ , asociados a los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , se encuentran en torno a  $2843 \text{ cm}^{-1}$  (véase la Tabla 4.8) y en principio se podría transferir energía mediante un proceso intermolecular de vibración a vibración (VV) hacia los modos de tensión del  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$ , cuya frecuencia media se encuentra en torno a  $\omega_s = 2500 \text{ cm}^{-1}$  [Venyaminov 97] depositándose el exceso de energía en los movimientos de libración cuyas principales bandas están centradas en  $L_1 = 315$  y  $L_2 = 520 \text{ cm}^{-1}$  con un ancho de  $100 \text{ cm}^{-1}$  [Zelmann 95]. También existe la posibilidad de que el modo angular del  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$  participe en la relajación, ya que el valor de su frecuencia,  $\omega_2 \simeq 1200 \text{ cm}^{-1}$

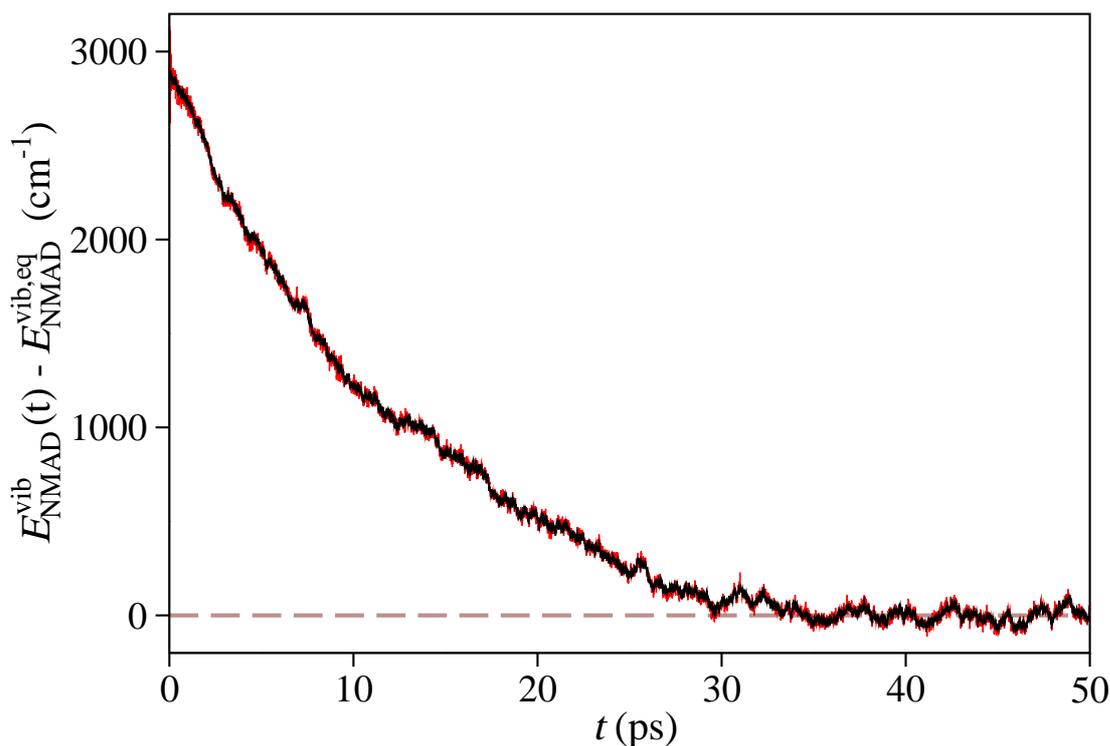


FIGURA 4.18: Energía vibracional de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  respecto a su valor de equilibrio, calculada a partir de los ENM (negro), cuyos datos se exportaron cada 10 fs, y a partir de una convolución lineal de 40 fs de los INM (rojo), cuyos datos se exportaron a cada paso.

[Venyaminov 97], permite su combinación con algún INM de la molécula de soluto, como por ejemplo el INM 22, asociado al modo amida II y cuyo valor medio de frecuencia es  $1615\text{ cm}^{-1}$ , para entrar en resonancia con los modos de tensión a través de un acoplamiento cúbico. Para corroborar la existencia de estos posibles canales de relajación, se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular manteniendo congelados los grados de libertad vibracionales de las moléculas de  $D_2O_{(l)}$  mediante el algoritmo SHAKE [Ryckaert 77]. En la Figura 4.19 se compara la curva de energía vibracional de la molécula de soluto obtenida con los resultados correspondientes a la relajación sin restricciones. Como podemos observar, la curva de energía vibracional de las simulaciones con los modos vibracionales del disolvente congelados posee desde el inicio una caída ligeramente más lenta. El ajuste de la curva a una función monoexponencial proporciona un tiempo de relajación de  $\tau_1 = 15.2$  ps, lo que confirma que la relajación se produce a una velocidad algo menor. Por otra parte, es interesante destacar que la separación entre ambas curvas ocurre desde el inicio y de forma constante, lo que parece indicar que la eliminación de los grados de libertad del disolvente afecta a todo el proceso de relajación por igual y no existe por tanto ningún tramo o etapa que se vea más afectada. Para averiguar específicamente cuáles son los modos vibracionales de las moléculas de  $D_2O$  que intervienen en el proceso de relajación hemos realizado simulaciones de Dinámica Molecular manteniendo congelados únicamente

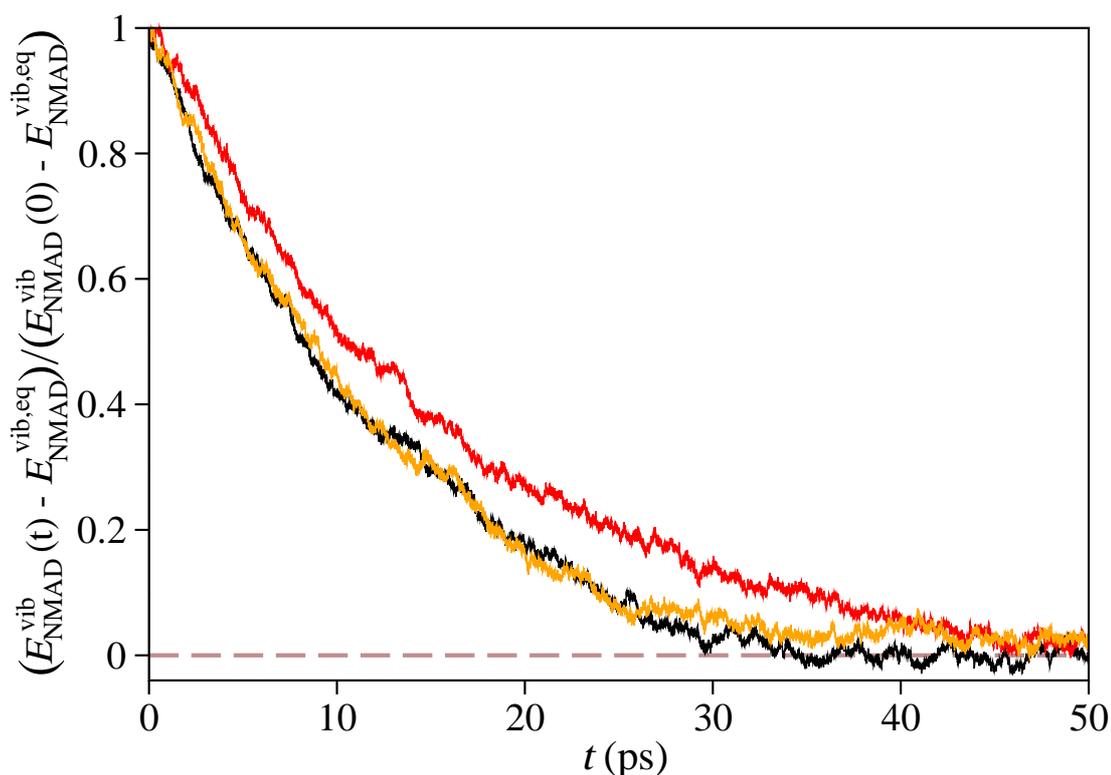


FIGURA 4.19: Curvas de energía vibracional total normalizadas de la molécula de NMAD obtenidas en las simulaciones con los grados de libertad vibracionales del disolvente congelados (rojo), con los modos de tensión OD del disolvente congelados (naranja) y sin restricción alguna (negro).

los modos de tensión OD del disolvente, dejando sin restringir por tanto los modos angulares. En la Figura 4.19 incluimos la curva de energía vibracional de la NMAD obtenida en estas simulaciones, observando la similitud existente entre las curvas con los modos de tensión de  $\text{D}_2\text{O}$  congelados y sin restricción, lo que nos indica por tanto que son los modos angulares del disolvente los únicos que intervienen en el proceso de relajación de la molécula de soluto.

Para comparar los resultados obtenidos en la simulación de la relajación de la NMAD con los medidos por Dlott y colaboradores [Fang 09], hemos de tener en cuenta el procedimiento experimental utilizado. La técnica de infrarrojo-Raman (IR-Raman) ultrarrápida se basa en el bombeo mediante un pulso IR (*pump pulse*) de corta duración que excita una determinada banda vibracional de la molécula de soluto, mientras que un segundo pulso (*probe pulse*) es utilizado a modo de sonda para generar la dispersión Raman. La precisión de esta técnica viene dada entonces por la anchura del pulso de bombeo, que determina la resolución temporal límite en el que se pueden observar los fenómenos que tienen lugar en el experimento. En el trabajo citado [Fang 09], la respuesta del láser se ajustaba bien a una función gaussiana con una anchura total a media altura (*Full Width at Half Maximum*, **FWHM**) de 1.4 ps. Así, hemos transformado los resultados de nues-

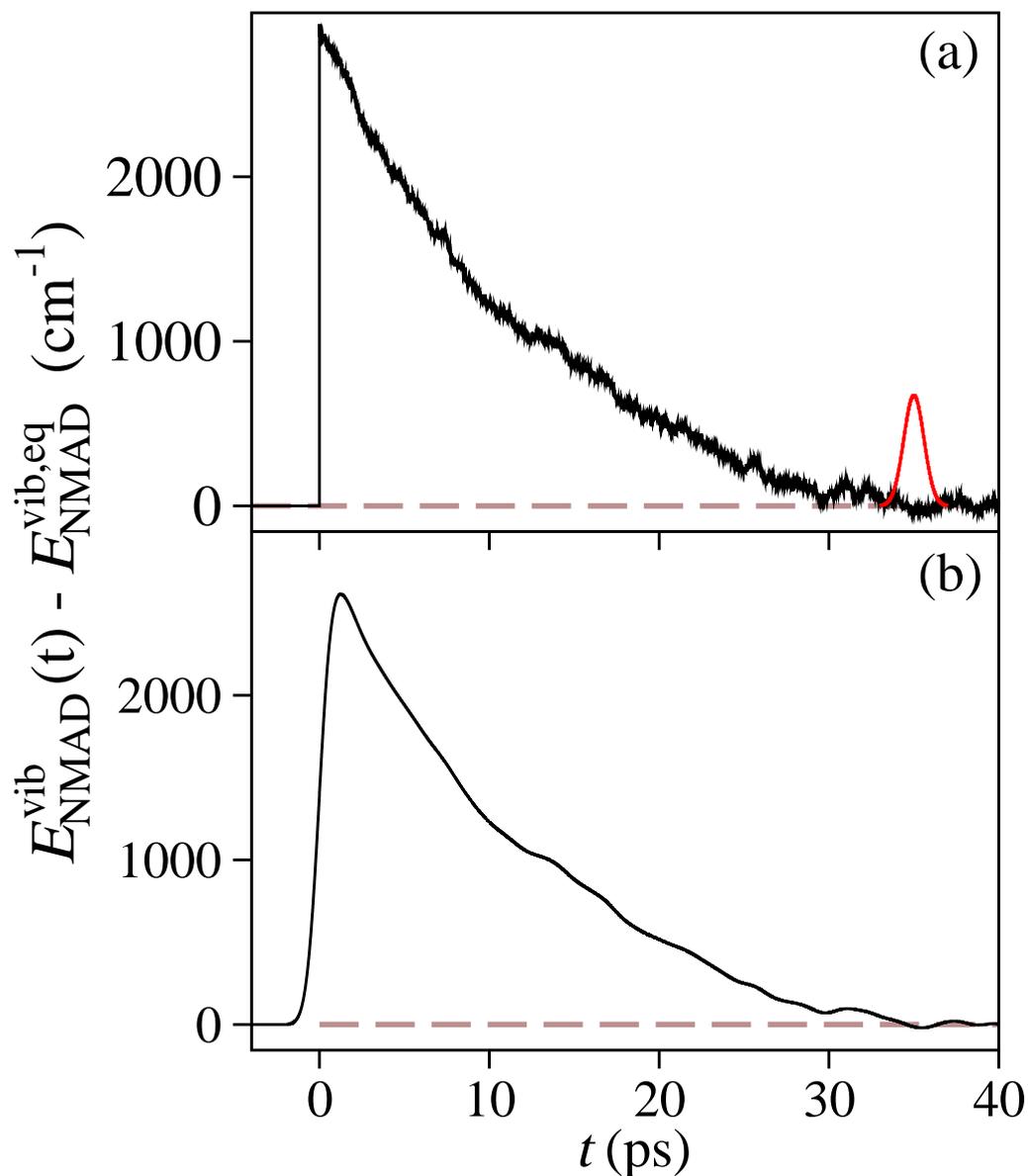


FIGURA 4.20: Curvas de energía vibracional de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  respecto a su valor de equilibrio, calculadas a partir de los ENM, (a) original y (b) transformada mediante una convolución gaussiana. En (a) añadimos la función Gaussiana (rojo) con FWHM de 1.4 ps utilizada para llevar a cabo la simulación. La altura de la función gaussiana se ha escogido a fin de observarla con claridad.

tras simulaciones mediante una convolución utilizando una función gaussiana con el mismo valor de FWHM. En la Figura 4.20 mostramos la energía vibracional de la molécula de NMAD original y la modificada mediante la convolución gaussiana. Como podemos observar, el máximo de la curva se desplaza a tiempos mayores desde  $t = 0$  a  $t \simeq 1.3$  ps y su valor disminuye aproximadamente  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Hemos ajustado la curva transformada a

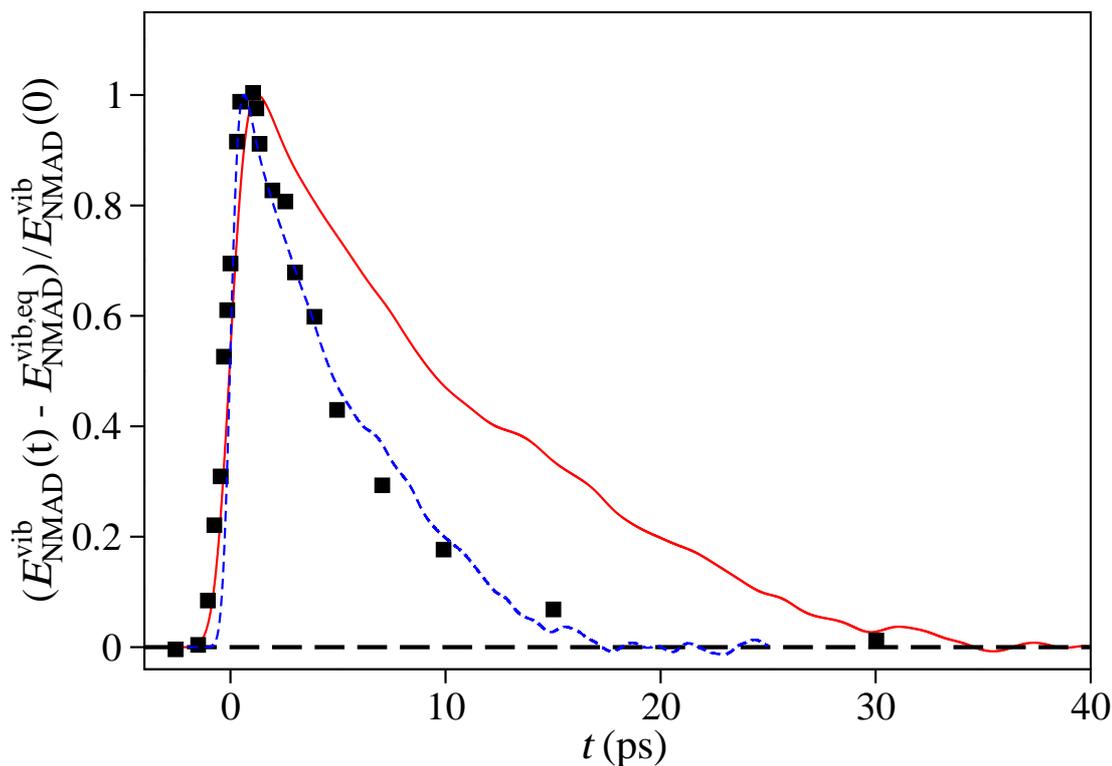


FIGURA 4.21: Comparación entre las curvas normalizadas de energía vibracional de la NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$  respecto a su valor de equilibrio, medida experimentalmente (cuadrados negros) y obtenida mediante convolución de los resultados de nuestras simulaciones (línea roja). La línea discontinua azul corresponde a los resultados teóricos escalados en el tiempo con un factor de 0.5.

una función monoexponencial, cuya expresión viene dada por la Ecuación (4.4), desde su máximo que se encuentra en  $t = 1.26$  ps, obteniendo un tiempo de relajación de 11.7 ps. Este resultado resulta ser algo más del doble del obtenido por Dlott *et al.* a partir de los datos experimentales [Fang 09] ( $\tau_1 = 5.2$  ps). En la Figura 4.21 comparamos la curva de energía vibracional de la molécula de soluto teórica con la obtenida experimentalmente. Según observamos la velocidad de excitación de ambas curvas es similar. Sin embargo, como ya anticipamos a partir de los tiempos de relajación obtenidos del ajuste, la relajación de la curva experimental es más rápida que la de la curva obtenida en nuestras simulaciones. En concreto, si escalamos la componente temporal de nuestra curva por un factor de 0.5 la similitud con la experimental es notable (véase la Figura 4.21).

A continuación nos centramos en el estudio de la relajación vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  y el análisis de los flujos de energía vibracional que tienen lugar. Comenzamos revisando el modelo cinético utilizado por Dlott *et al.* [Shigeto 07, Shigeto 08, Fang 09] y que ya introdujimos en la Sección 4.2. El modelo de tres etapas se basa en la división de los modos vibracionales de la molécula en tres grupos: el modo excitado inicialmente (*parent*,  $P$ ), los modos de rango medio ( $M$ ) y los modos de baja energía (*low*,  $L$ ). El baño

se define como un continuo de bajas frecuencias formado por las excitaciones colectivas del soluto y el medio acuoso. Típicamente [Nitzan 73] las vibraciones  $M$  de las moléculas orgánicas se encuentran en el rango 1700-1200  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que las  $L$  se encuentran por debajo de 1200  $\text{cm}^{-1}$ . La primera etapa es la relajación de la excitación  $P$ , producida por el bombeo del láser, hacia las vibraciones  $M$  y  $L$  vía IVR. Por tanto, durante esta etapa ninguna o una mínima parte de la energía se disipa hacia el baño. En la segunda etapa, los niveles  $M$  y  $L$  excitados decaen mediante dos mecanismos diferentes. Los niveles  $M$  disipan su energía excitando las vibraciones  $L$  y el baño, mientras que las vibraciones  $L$  excitadas decaen excitando solo el baño. En la última etapa, ninguna vibración de los niveles  $P$  y  $M$  permanece excitada y es el resto de niveles  $L$  excitados los que se relajan excitando al baño. En el modelo se asume que todas las vibraciones de un mismo grupo poseen el mismo tiempo de vida media. A este esquema cinético se añade un fenómeno adicional denominado *acoplamiento coherente* entre estados, con el que los autores describen las excitaciones vibracionales producidas mediante la interacción entre el estado excitado inicialmente y estados de menor energía acoplados de forma coherente mediante resonancias de Fermi que tienen lugar en tiempos menores que el desfase temporal del láser [Déak 98, Déak 00]. Por ello, este tipo de fenómenos se observan en el experimento como excitaciones instantáneas de estados de diferente energía a los del estado que se desea excitar y han de ser considerados mediante un factor en las ecuaciones cinéticas del modelo.

En la Figura 4.22 mostramos la evolución temporal de la energía vibracional del paquete  $b_1$  durante el proceso de relajación. Como podemos observar, el elemento más destacable es la abrupta caída de la energía vibracional que se produce durante los primeros  $\sim 0.2$  ps. de la simulación (véase la ampliación en la Figura 4.22) durante los cuales se produce la pérdida del 66 % del exceso de energía ( $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) depositada inicialmente en los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Posteriormente, el paquete  $b_1$  continúa su proceso de relajación cayendo a menor velocidad hasta alcanzar los valores de equilibrio ( $E_i^{\text{INM}} = 300 \text{ K} \sim 208.5 \text{ cm}^{-1}$ ) aproximadamente a los 25 ps. Hemos comprobado que la curva de relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  posee tres escalas temporales definidas y por lo tanto se puede ajustar bien a una función de decaimiento triexponencial del tipo

$$\frac{E_{\text{paq } b_1}^{\text{vib}}(t) - E_{\text{paq } b_1}^{\text{vib,eq}}}{E_{\text{paq } b_1}^{\text{vib}}(0) - E_{\text{paq } b_1}^{\text{vib,eq}}} = a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau_1'} + a_3 e^{-t/\tau_1''} \quad (4.9)$$

donde  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  son los coeficientes que determinan el peso de cada etapa de relajación y cumplen  $a_1 + a_2 + a_3 = 1$  y  $\tau_i$  son los correspondientes tiempos de relajación. En la Figura 4.23 mostramos la transformación de la curva de energía vibracional del paquete  $b_1$  y el respectivo ajuste a la Ecuación (4.9). En la Tabla 4.9 presentamos los tiempos y pesos que se obtienen del ajuste. Como podemos observar la primera etapa con un tiempo de relajación de 70 fs y un peso del 60 % corresponde a la ya comentada caída inicial que tiene lugar en los primeros instantes de la simulación. A continuación, comienza una segunda etapa, cuyo peso en el proceso de relajación es la mitad que el de la primera etapa y con un tiempo de relajación de 0.92 ps, y a partir de entonces la caída queda dominada

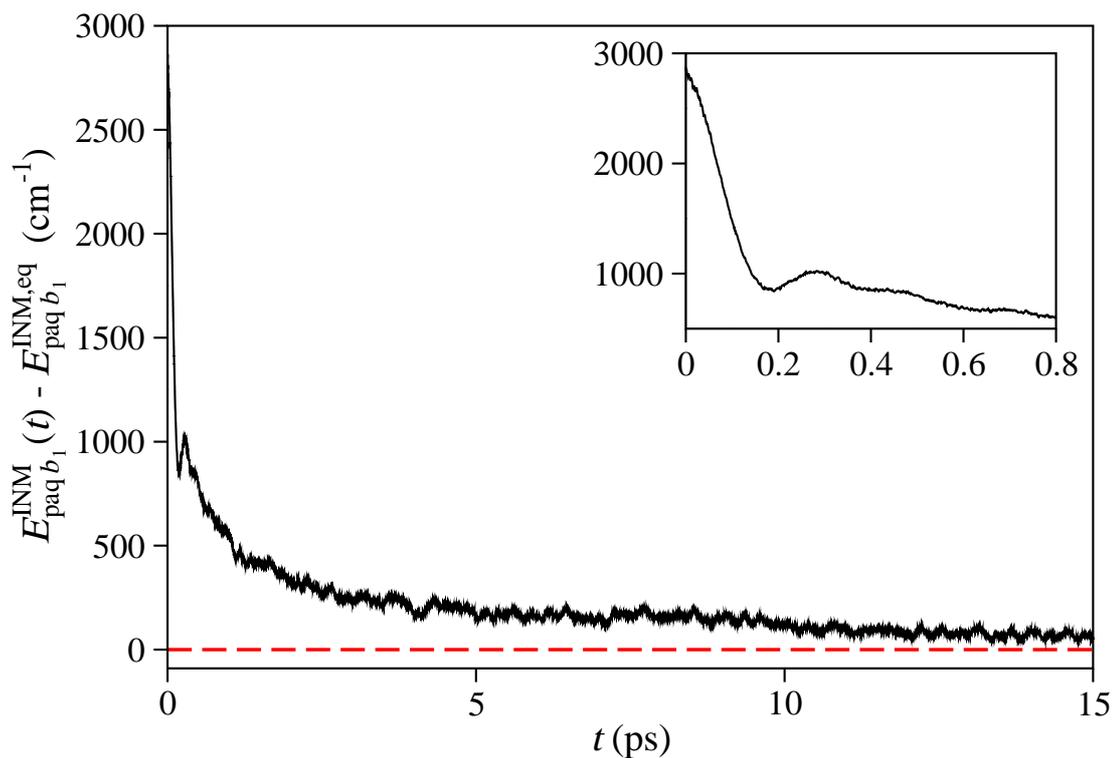


FIGURA 4.22: Energía vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  (paquete  $b_1$ ) de la NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$  en función del tiempo.

por la fase menos importante y más lenta, cuyo tiempo de relajación de 10.63 ps coincide aproximadamente con el de la molécula de NMAD y da cuenta del 10 % de la energía inicialmente almacenada en los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ .

Para analizar el papel que juegan las vibraciones del  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$  en el proceso de relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  hemos estudiado los resultados obtenidos de simulaciones de Dinámica Molecular en donde se congelaron todos los grados de libertad vibracionales del disolvente o bien únicamente los modos de tensión OD. Además, se realizaron simulaciones de relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  en donde se eliminaron las moléculas de disolvente en el instante en el que se excitó el paquete  $b_1$ . Así, comparando entre sí los resultados de las simulaciones con las vibraciones del disolvente congelado y sin disolvente podemos conocer la influencia de las libraciones de las moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$  en el proceso de relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . En la Figura 4.24 mostramos las curvas de energía vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  transformadas para las cuatro simulaciones comentadas. Hemos añadido además tres líneas verticales que ayudan a visualizar más claramente las regiones de las tres etapas de la relajación vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Hemos utilizado como criterio para delimitar las etapas el doble de cada tiempo de relajación, pues a ese tiempo ya se ha disipado aproximadamente el 90 % de la energía para cada etapa ( $e^{-2} \simeq 0.13$ ). Los resultados del ajuste de la curva de energía

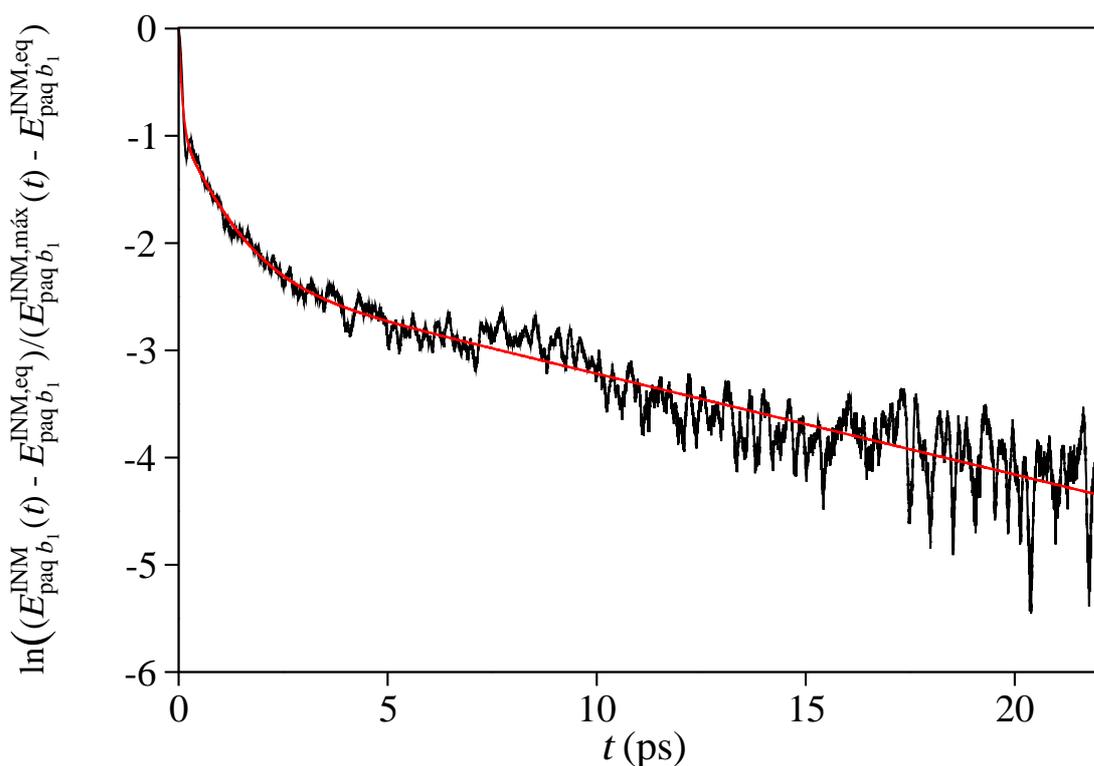


FIGURA 4.23: Transformación de la curva de relajación de la energía vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  presentada en la Figura 4.22. La línea roja es el ajuste a la función triexponencial dada por la Ecuación (4.9).

vibracional de las simulaciones con las vibraciones del disolvente congeladas a una función triexponencial, que se muestran en la Tabla 4.9, fueron calculados según la Ecuación (4.9), dejando constantes los pesos en los valores obtenidos del ajuste de la curva de energía vibracional de las simulaciones sin restricción. Para la curva de energía vibracional obtenida de las simulaciones sin disolvente observamos en cambio que se ajusta bien a una curva biexponencial, de modo que hemos calculado los tiempos de relajación a partir de la Ecuación (4.5). Comparando las cuatro curvas comprobamos, en primer lugar, que el tiempo de relajación de la primera etapa es idéntico para todas ellas. Por lo tanto, en esta primera etapa la relajación vibracional se produce únicamente mediante un mecanismo IVR. En cuanto a la segunda etapa, observamos que no hay diferencias entre las curvas sin restricciones y con los grados de libertad vibracionales del disolvente congelados. No hay, por tanto, participación de las vibraciones del disolvente en esta segunda etapa. Para la curva de energía vibracional obtenida de las simulaciones sin moléculas de  $D_2O$ , por el contrario, observamos que la velocidad de relajación de esta etapa disminuye apreciablemente si bien mantiene aproximadamente su peso relativo a la relajación total. Por tanto las libraciones del disolvente aceleran esta etapa pero no son fundamentales para que se produzca. Su papel debe de ser el de aumentar el acoplamiento entre los modos de tensión

TABLA 4.9: Tiempos de relajación (en ps) y pesos (en %) de las curvas de energía vibracional de los INM de la molécula de NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$ . El parámetro  $A$  se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{INM}] = a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau'_1} + a_3 e^{-t/\tau''_1}$	$\tau_1$	$a_1$	$\tau'_1$	$a_2$	$\tau''_1$	$a_3$
Paquete $b_1$ ( $\nu_s(\text{CH}_3)$ )	0.07	60	0.92	30	10.63	10
Paquete $b_1$ SHAKE $\text{D}_2\text{O}$	0.07	60	0.93	30	14.16	10
Paquete $b_1$ SHAKE $\nu(\text{DO})$	0.07	60	0.92	30	10.70	10
Paquete $b_1$ sin $\text{D}_2\text{O}$	0.07	70	1.93	30	—	—
$[\text{INM}] = A(a_1 e^{-t/\tau_{\text{rel}}} + a_2 e^{-t/\tau'_{\text{rel}}} - e^{-t/\tau_{\text{exc}}})$	$\tau_{\text{exc}}$	$\tau_{\text{rel}}$	$a_1$	$\tau'_{\text{rel}}$	$a_2$	$A$
Paquete $a_2$ ( $\delta(\text{CH}_3)$ )	0.07	0.92	50	10.63	50	1421.8
INM 21 ( $\delta_s(\text{NCH}_3)$ )	0.07	0.92	34	10.63	66	253.0
$[\text{INM}] = A(e^{-t/\tau_{\text{rel}}} - a_1 e^{-t/\tau_{\text{exc}}} - a_2 e^{-t/\tau'_{\text{exc}}})$	$\tau_{\text{exc}}$	$a_1$	$\tau'_{\text{exc}}$	$a_2$	$\tau_{\text{rel}}$	$A$
Paquete $b_2$ ( $\nu'(\text{CH}_3)$ )	0.07	20	0.92	80	10.63	693.5
INM 23 (amida I)	0.07	8	0.92	92	10.63	105.3
INM 22 (amida II)	0.07	12	0.92	88	10.63	190.6
Paquete $a_1$ ( $r(\text{CH}_3) + \nu_s(\text{NC})$ )	0.07	10	0.92	90	10.63	628.0
$[\text{INM}] = A(e^{-t/\tau_{\text{rel}}} - e^{-t/\tau_{\text{exc}}})$	$\tau_{\text{exc}}$	$\tau_{\text{rel}}$	$A$			
INM 24 (amida A)	2.03	10.63	142.7			
INM 10 (amida III)	3.35	10.63	135.3			
INM 9 (skel d)	3.35	10.63	140.0			

$\nu_s(\text{CH}_3)$  y los modos excitados tras su relajación a través de un proceso IVR sin participación alguna de las moléculas de disolvente. Por último también observamos diferencias importantes para la tercera etapa de las curvas de relajación. La congelación de todas las vibraciones del disolvente produce una ralentización significativa del tercer proceso de relajación que sin embargo mantiene su peso. Por tanto las vibraciones del disolvente no son indispensables en el proceso pero favorecen los acoplamientos entre los allí implicados. Además, comprobamos que son los modos angulares de las moléculas del disolvente los que influyen en esta etapa pues no hay diferencias significativas en los resultados cuando se congelan exclusivamente los modos de tensión. Es más en el resultado correspondiente a la eliminación de las moléculas de disolvente desaparece por completo la tercera etapa de la relajación lo que demuestra el papel fundamental que juegan las libraciones del disolvente en esta etapa. Podemos concluir entonces que el 90 % de la relajación, correspondiente a las dos primeras etapas, transcurre fundamentalmente mediante un proceso IVR mientras que solo hay una pequeña contribución, la tercera etapa, de transferencia intermolecular donde juega un papel fundamental las libraciones del disolvente. Este resultado está de acuerdo con las conclusiones del grupo de Dlott [Fang 09].

Una vez analizada la curva de energía vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ ,

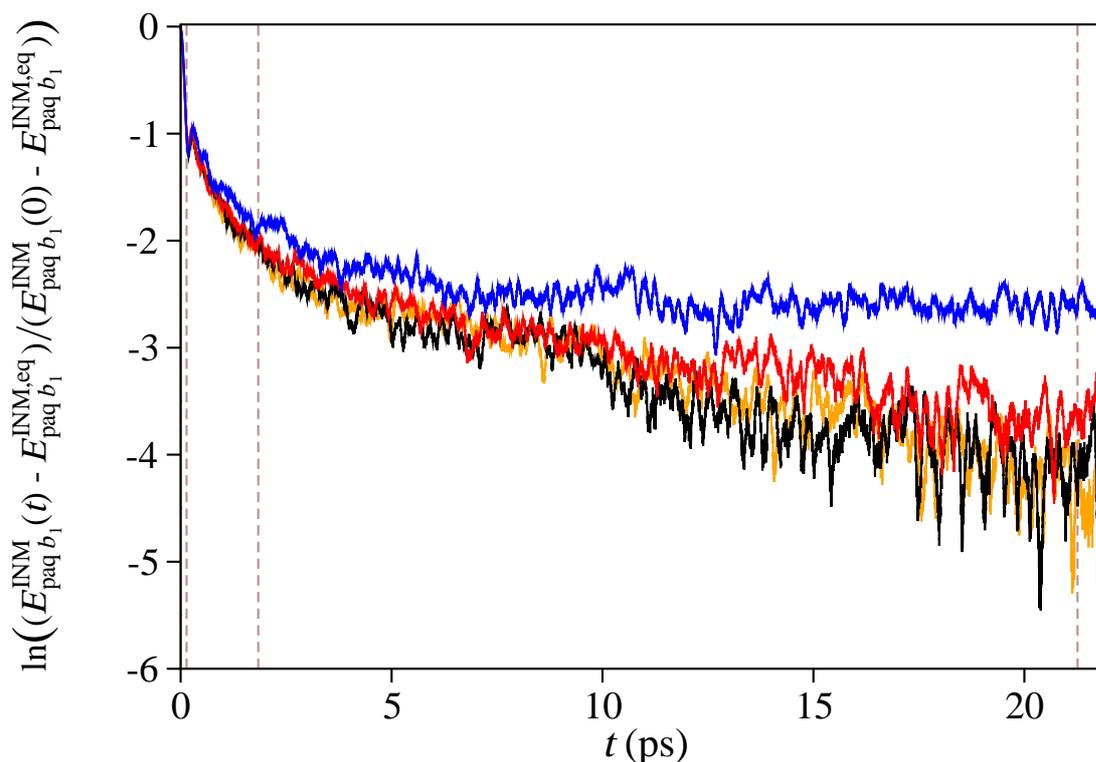


FIGURA 4.24: Transformación de las curvas de relajación de la energía vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  según la Ecuación (4.9), en función del tiempo para las simulaciones sin ninguna restricción (negro), con las vibraciones del disolvente congeladas (rojo), con los modos de tensión del disolvente congelados (naranja) y sin disolvente (azul). Las líneas discontinuas marrones verticales son guías visuales que delimitan las tres etapas de relajación y están situadas a los tiempos  $t = 2\tau_1$ ,  $2\tau_1'$  y  $2\tau_1''$ .

en la Figura 4.25 mostramos la evolución de la energía vibracional del resto de INM de la molécula de soluto. Debemos comentar que, como ya hicimos en la Sección 4.2, la energía vibracional de los INM 1, 2, 3 y 6 se calcula a partir del doble de los respectivos valores de la energía cinética, tal y como establece el teorema del virial. Como podemos observar, el proceso de relajación no es estadístico, ya que la energía depositada en los diferentes INM varía significativamente. Así, la energía de los INM 1-8 apenas se desvía de su valor de equilibrio durante todo el proceso de relajación. Para los INM 9, 10, 22-24 encontramos un mayor grado de excitación vibracional (hasta los  $100 \text{ cm}^{-1}$ ), de forma que estos modos solo recuperan sus valores de equilibrio después de 20-30 ps. Las excitaciones más pronunciadas se encuentran en el INM 21, asociado al modo angular  $\delta_s(\text{NCH}_3)$ , y los paquetes  $a_1$ ,  $a_2$  y  $b_2$ .

Para estudiar el proceso de relajación ultrarrápido que tiene lugar en los primeros femtosegundos de la relajación, en la Figura 4.26 representamos las curvas de energía vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , y los INM que almacenan energía durante la primera etapa de la relajación vibracional. Hemos agrupado los INM cuyas energías vibra-

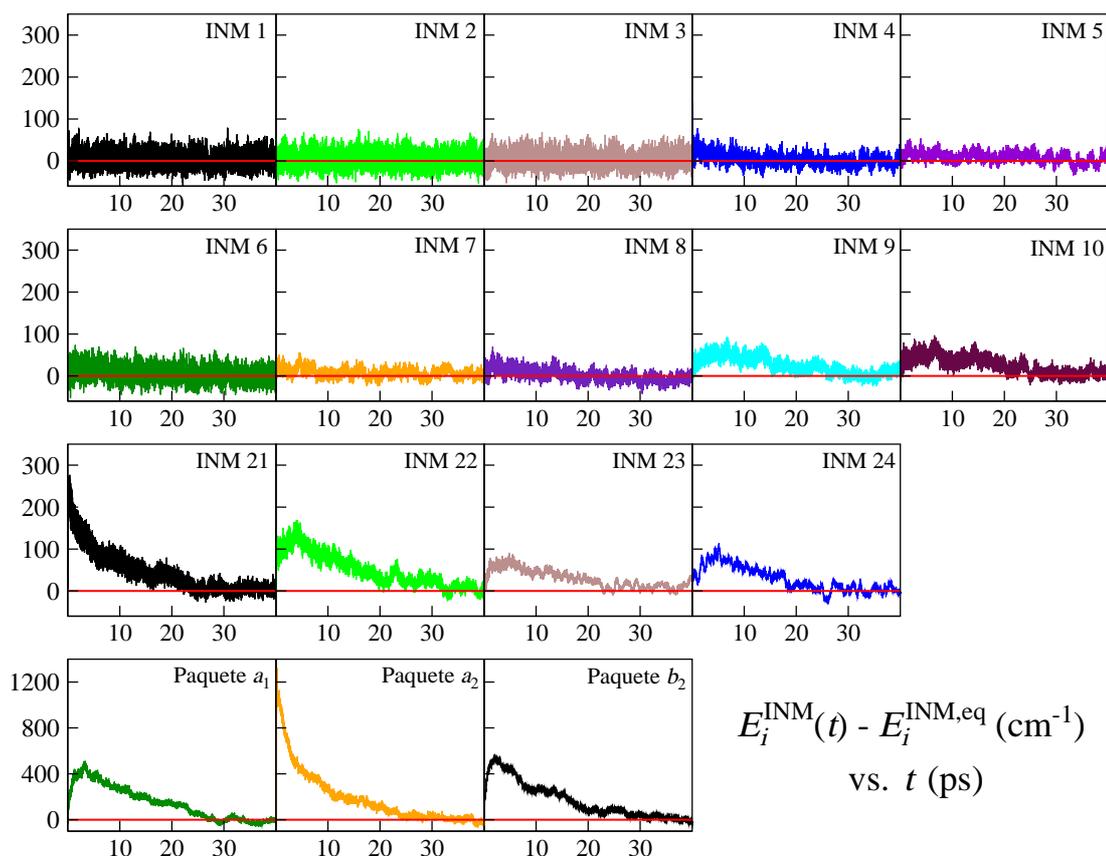


FIGURA 4.25: Energía vibracional de los INM de la NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$  respecto a sus valores de equilibrio (líneas rojas) ( $E_i^{\text{INM,eq}} = 300 \text{ K} \sim 208.5 \text{ cm}^{-1}$ ).

cionales muestran un comportamiento similar durante el proceso de relajación vibracional. Así, en la Figura 4.26(a) representamos el INM 21 y el paquete  $a_2$ , mientras que en la Figura 4.26(b) agrupamos los INM 22 y 23, asociados a los modos amida II y amida I respectivamente, y los paquetes  $a_1$ , que engloba los modos de balanceo de los metilos de la NMAD y el modo de tensión  $\nu_s(\text{NC})$ , y  $b_2$ , que contiene los cuatro modos de tensión de los metilos más energéticos. Observamos que los modos que almacenan más energía en esta etapa inicial son el INM 21 y el paquete  $a_2$ , los cuales alcanzan su máximo de excitación al finalizar la etapa. El máximo de energía almacenada en estos modos es aproximadamente  $240 \text{ cm}^{-1}$  para el INM 21 y  $1100 \text{ cm}^{-1}$  para el paquete  $a_2$ , cuya suma supone aproximadamente el 75 % de la cantidad de energía liberada por el paquete  $b_1$  en esta primera fase. Las siguientes excitaciones de mayor importancia aparecen en los paquetes  $a_1$  y  $b_2$ , que acumulan aproximadamente  $150 \text{ cm}^{-1}$  en este período. Por último, observamos excitaciones de menos importancia en los INM 22 ( $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$ ) y 23 ( $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ ) que completan aproximadamente el total de la energía disipada por los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  en esta etapa. A diferencia del INM 21 y el paquete  $a_2$ , los modos que agrupamos en la Figura 4.26(b) no alcanzan su máximo de excitación al finalizar la primera etapa, sino que

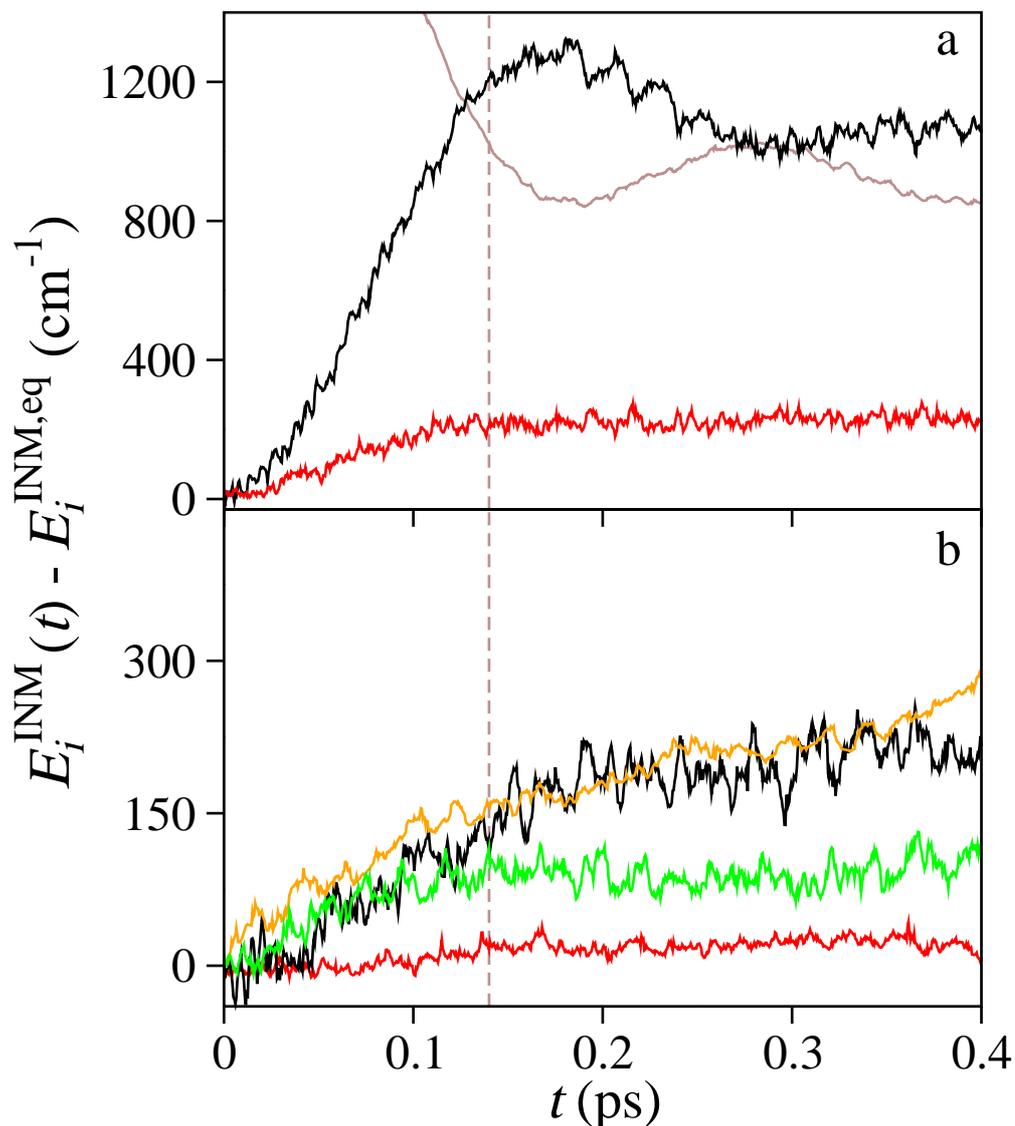


FIGURA 4.26: Evolución de las curvas de energía vibracional (a) del paquete  $a_2$  (negro) y el INM 21 (rojo) y (b) de los INM 23 (rojo), 22 (verde) y los paquetes  $a_1$  (negro) y  $b_2$  (naranja) durante los primeros 0.4 ps del proceso. En (a) se muestra en color marrón la curva de energía vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  a modo de referencia. Las líneas discontinuas verticales son guías visuales que delimitan la primera de la segunda etapa en la relajación de los modos de tensión.

continúan almacenando energía en la siguiente.

La aparición de esta alta excitación en los modos angulares de los metilos de la NMAD coincide en gran medida con los resultados de estudios anteriores del grupo de Dlott [Déak 98, Déak 99, Déak 00, Fang 09] y de otros autores [Alfano 72, Oxtoby 81, Seilmeier 88] que afirman que este tipo de caída inicial tan rápida se produce generalmente por la transferencia de energía mediante una resonancia de Fermi 2:1 desde los modos de

tensión  $\nu(\text{CH}_3)$  hacia modos angulares  $\delta(\text{CH}_3)$ . Incluso en un trabajo anterior del grupo de Dlott [Iwaki 00] sobre la relajación vibracional de metanol líquido se establecía que el proceso de intercambio de energía entre los niveles  $\delta_a(\text{CH})$  y  $\nu_a(\text{CH})$  tenía lugar a tiempos menores de 0.2 ps. Aunque se trata de un sistema diferente, el tiempo de relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  que hemos obtenido para esta caída se encuentra en ese mismo orden.

En la Figura 4.27 presentamos la evolución de la energía vibracional de los mismos INM representados en la Figura 4.26 hasta el fin de la segunda etapa de la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Según observamos durante la segunda etapa el INM 21 y el paquete  $a_2$  de la NMAD pierden energía vibracional de forma casi monótona, con la excepción de una recurrencia en el paquete  $a_2$  al comienzo de esta etapa, mientras que los INM 22 y 23 y los paquetes  $a_1$  y  $b_2$  continúan su proceso de excitación pero a una velocidad apreciablemente inferior a la observada en la primera etapa. Este cambio está asociado a la disminución de la velocidad de relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  anteriormente discutidos que también podemos observar en la figura. Así mismo observamos un cierto paralelismo entre las curvas de energía de los INM 23 y el paquete  $a_1$  lo que sugiere la participación conjunta de estos dos modos en un canal de relajación. En todo caso nuestros resultados muestran que los aceptores principales de la energía durante esta etapa son los INM 22 y 23 y los paquetes  $a_1$  y  $b_2$ .

Por último estudiamos la tercera etapa, que cuantitativamente es la menos importante de la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  de la NMAD. Así, en la Figura 4.28 mostramos los INM anteriormente representados en las Figuras 4.26 y 4.27, a los que añadimos los INM 9 (skel d), 10 (amida III) y 24 (amida A). Como podemos observar los modos angulares  $\delta(\text{CH}_3)$  prosiguen su proceso de relajación iniciado en la etapa anterior alcanzando sus valores de equilibrio en torno a 20 ps. Por el contrario los INM 22, 23 y los paquetes  $a_1$  y  $b_2$  alcanzan su máxima excitación al comienzo de esta etapa para a continuación comenzar su relajación. En la Figura 4.28(c) hemos representado aquellos modos con una excitación lenta y que durante la primera y segunda etapa de la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  apenas almacenan energía. Estos modos alcanzan además su máximo contenido energético en torno a 5 ps, muy posteriormente a los modos discutidos anteriormente. Mientras que la aparición de los INM 9 y 10 no nos puede sorprender pues son modos de baja frecuencia que pueden excitarse por relajación de los modos de media frecuencia previamente excitados, sí parece más sorprendente la aparición del modo INM 24. Sin embargo hemos de tener en cuenta que la diferencia de frecuencias entre los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  y el INM 24 coincide con una de las bandas principales de las libraciones del disolvente (*véase* la Tabla 4.8). Para comprobar esta posibilidad, en la Figura 4.29 comparamos las curvas de energía vibracional de los INM 24, 10 y 9 para las simulaciones con y sin disolvente. Como podemos observar, en las simulaciones sin disolvente los INM 9 y 10 muestran excitaciones significativas por encima de su valor de equilibrio, lo que nos indica que las libraciones del disolvente no intervienen especialmente en el proceso de almacenamiento de energía por parte de estos modos. Sin embargo, para el INM 24 la curva de excitación posee un perfil bien distinto, ya que se observa un lento

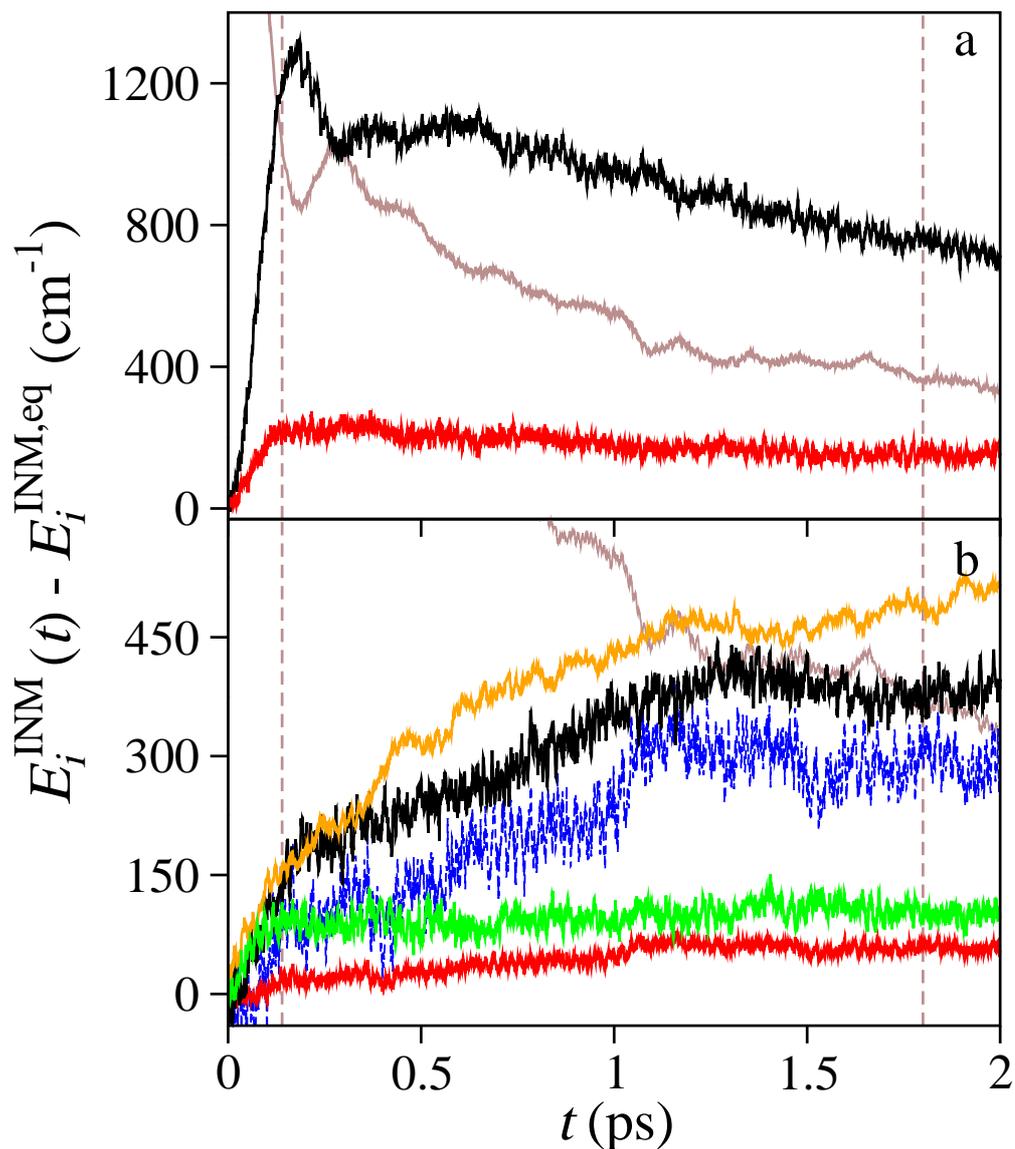


FIGURA 4.27: Evolución de las curvas de energía vibracional (a) del paquete  $a_2$  (negro) y el INM 21 (rojo) y (b) de los INM 23 (rojo), 22 (verde) y los paquetes  $a_1$  (negro) y  $b_2$  (naranja) durante los primeros 2 ps. Mediante la línea discontinua azul se representa la energía vibracional del INM 23 multiplicada por un factor de 5. Para ambas figuras se muestra en color marrón la curva de energía vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  a modo de referencia. Las líneas discontinuas verticales son guías visuales que delimitan las etapas en la relajación de los modos de tensión.

almacenamiento de la energía hasta alcanzar el valor de equilibrio, correspondiente a la distribución igualitaria del exceso de energía inicial en los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  hacia todos los INM de la molécula de NMAD. Por lo tanto, este resultado confirma la existencia de un canal minoritario a través del INM 24 y las libraciones del disolvente, lo que justifica su participación en el tercer proceso de la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ .

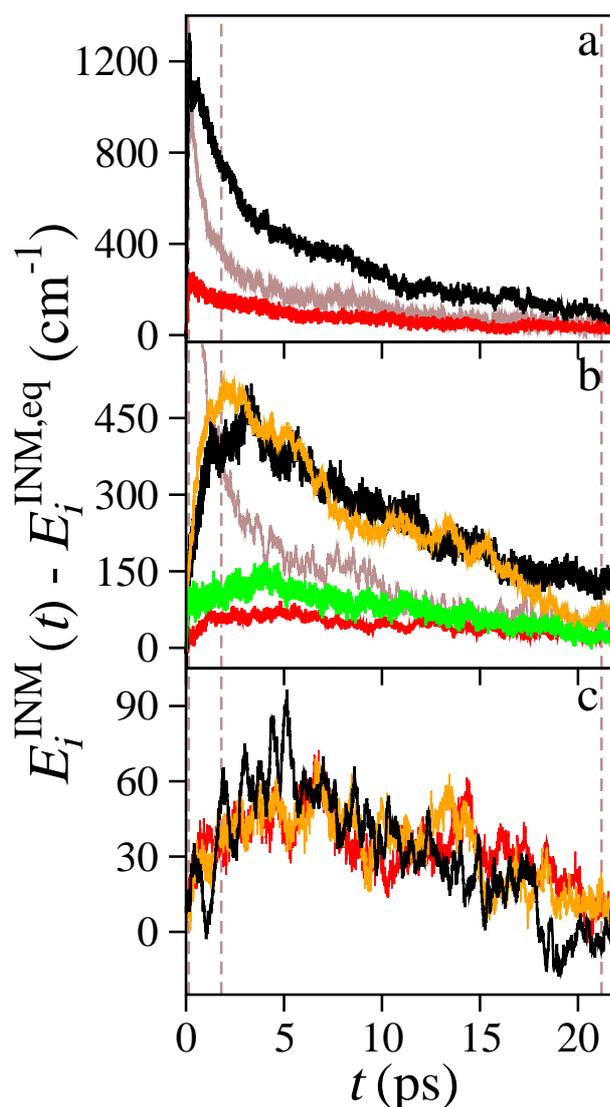


FIGURA 4.28: Evolución de las curvas de energía vibracional (a) del paquete  $a_2$  (negro) y el INM 21 (rojo), (b) de los INM 23 (rojo), 22 (verde) y los paquetes  $a_1$  (negro) y  $b_2$  (naranja) y (c) del INM 24 (negro) y las convoluciones lineales de 20 fs de los INM 10 (rojo) y 9 (naranja) hasta los 22 ps. En las figuras (a) y (b) se muestra en color marrón la curva de energía vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  a modo de referencia. Las líneas discontinuas verticales son guías visuales que delimitan las etapas en la relajación de los modos de tensión.

Veamos a continuación la influencia de las vibraciones de las moléculas de  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$  sobre los modos de la molécula de soluto que participan en la relajación. En la Figura 4.30 hemos representado la evolución de las energías vibracionales de los paquetes  $b_2$  y  $a_2$  y los INM 24, 23, 22 y 21 obtenidas de las simulaciones sin restricciones y de aquellas con los modos vibracionales del disolvente congelados. Según observamos las curvas de relajación apenas se ven afectadas por la congelación de las vibraciones del disolvente y tan solo en las

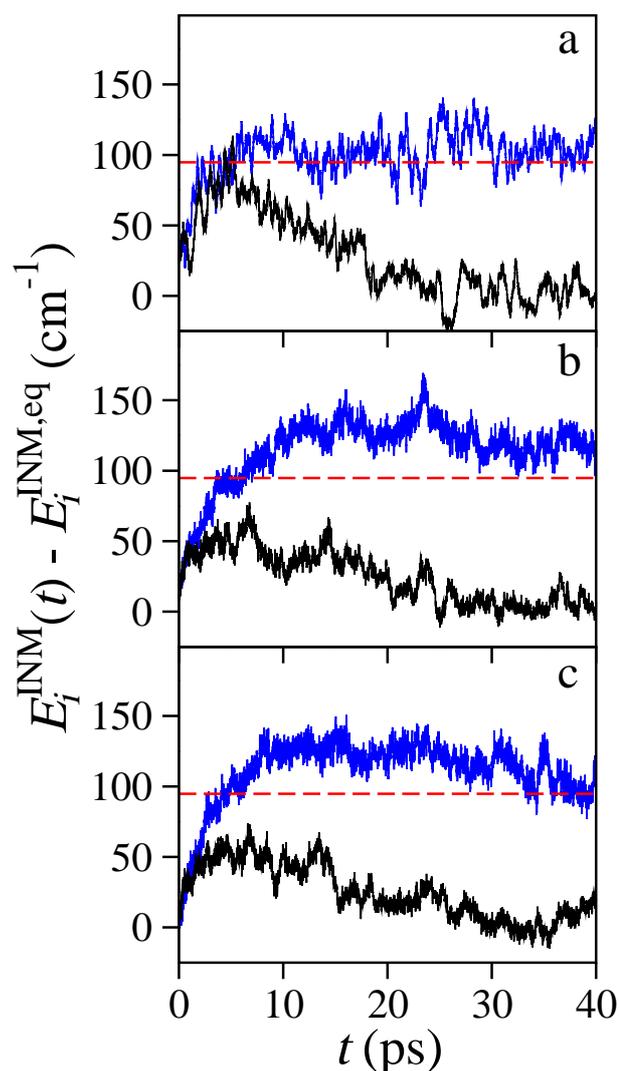


FIGURA 4.29: Evolución de la curva de energía vibracional (a) del INM 24 y de las convoluciones lineales de 20 fs de las curvas de energía vibracional (b) del INM 10 y (c) el INM 9 para las simulaciones sin restricciones (negro) y sin disolvente (azul). Las líneas rojas discontinuas indican el valor de equilibrio de la energía vibracional para las simulaciones sin disolvente ( $E_i^{\text{INM,eq}} = 94.8 \text{ cm}^{-1}$ ).

correspondientes al INM 24 y el paquete  $b_2$  podríamos intuir una cierta ralentización difícil de cuantificar por las oscilaciones estadísticas. Para estas dos figuras hemos añadido las correspondientes curvas de relajación obtenidas de las simulaciones en las que se congelaron únicamente los modos de tensión OD del disolvente. Estas curvas muestran una mayor similitud con respecto a las curvas obtenidas de las simulaciones sin restricción, por lo que se confirmaría también en este caso que los modos angulares son los que poseen un cierto grado de participación en la relajación. Por lo tanto, son los modos más energéticos de la molécula de NMAD, los paquetes  $b_2$  y  $b_1$  y el INM 24, los que presentan una cierta

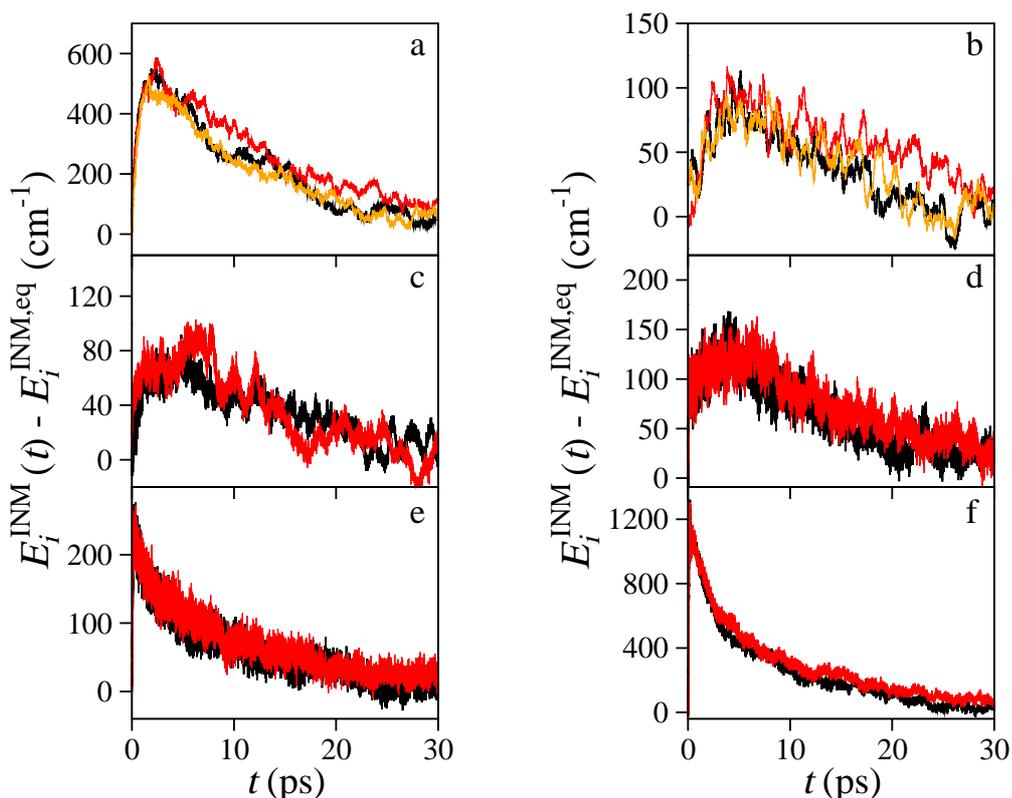


FIGURA 4.30: Comparación entre las curvas de energía vibracional del (a) paquete  $b_2$ , los INM (b) 24, (c) 23, (d) 22 y (e) 21 y (f) el paquete  $a_2$  obtenidas en las simulaciones con los grados de libertad vibracionales del disolvente congelados (rojo) y sin restricción alguna (negro). Las curvas naranjas que aparecen en (a) y (b) corresponden a las respectivas energías vibracionales obtenidas en las simulaciones con los modos de tensión de las moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$  congeladas.

interacción con las vibraciones angulares del disolvente, aunque hemos de subrayar que en cualquier caso la participación de las vibraciones de las moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$  en el proceso de relajación es pequeña.

Una vez descritas las tres etapas de relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  encontramos que, si obviamos las pequeñas diferencias propias de cada modo, podemos describir el proceso de relajación de los INM a partir de los tres tiempos de relajación obtenidos para el paquete  $b_1$ . Para ello, nos basamos en la función temporal de la especie intermedia de una reacción consecutiva de primer orden (*véase* la Ecuación (4.8)) para reproducir la excitación y posterior relajación de los modos. En las Figuras 4.31 y 4.32 presentamos los ajustes realizados para los INM que participan en la primera y segunda etapa de la relajación vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  durante los primeros 5 ps y 30 ps, respectivamente, a fin de observar con mayor claridad la fase de excitación y relajación de las curvas. En el caso del INM 21 y el paquete  $a_2$  (Figuras 4.32(a) y 4.32(b), respectivamente) hemos utilizado como tiempo de excitación el tiempo de relajación obtenido para la primera etapa de la relajación del paquete  $b_1$  (0.07 ps). Para la relajación de ambos modos

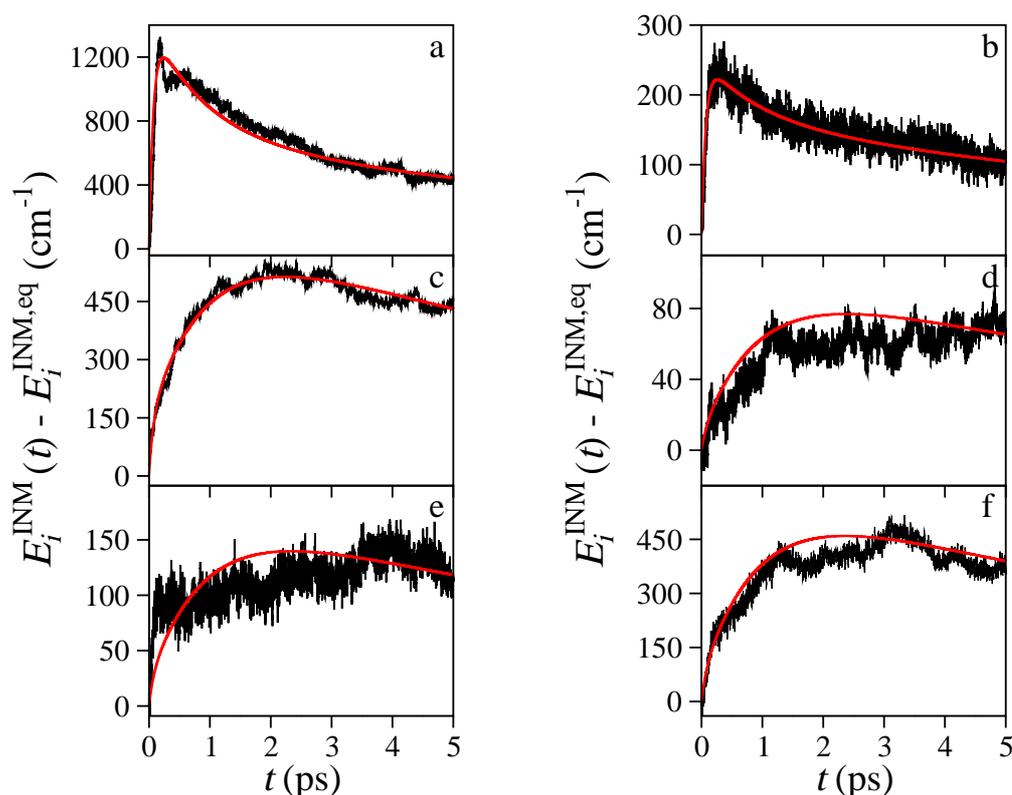


FIGURA 4.31: Ajuste de las curvas de energía vibracional del (a) paquete  $a_2$ , (b) el INM 21, (c) el paquete  $b_2$ , los INM (d) 23 y (e) 22 y (f) el paquete  $a_1$  a la función cinética de la especie intermedia de una reacción consecutiva, durante los primeros 5 ps.

observamos que poseen un carácter marcadamente biexponencial y se ajustan mejor a una función temporal del tipo

$$\frac{E_i^{\text{INM}}(t) - E_{i,\text{eq}}^{\text{INM}}}{E_i^{\text{INM}}(0) - E_{i,\text{eq}}^{\text{INM}}} = A \left( a_1 e^{-t/\tau_{\text{rel}}} + a_2 e^{-t/\tau'_{\text{rel}}} - e^{-t/\tau_{\text{exc}}} \right) \quad (4.10)$$

utilizando para los tiempos de relajación  $\tau_{\text{rel}}$  y  $\tau'_{\text{rel}}$  los de la segunda y tercera etapa de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  (0.92 ps y 10.63 ps, respectivamente) y dejando libertad en el ajuste a los pesos de las dos etapas de relajación y al parámetro  $A$  (véase la Ecuación (4.10)), que determina la amplitud de las curvas. En la Tabla 4.9 presentamos los pesos y la amplitud obtenidos del ajuste, los cuales nos indican que ambas etapas toman prácticamente igual importancia. Estas coincidencias parecen indicar que los modos angulares  $\delta(\text{CH}_3)$  de la NMAD actúan en realidad en el proceso de relajación como un depósito o reservorio de energía de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  excitándose casi instantáneamente durante la primera etapa, para a continuación comenzar el proceso de relajación conjuntamente en la segunda y tercera etapas. Como ya hemos visto anteriormente, las curvas de los INM 23, 22 y los paquetes  $b_2$  y  $a_1$  muestran un comportamiento similar. Por ello, las cuatro curvas pueden ser reproducidas correctamente mediante una ecuación cinética,

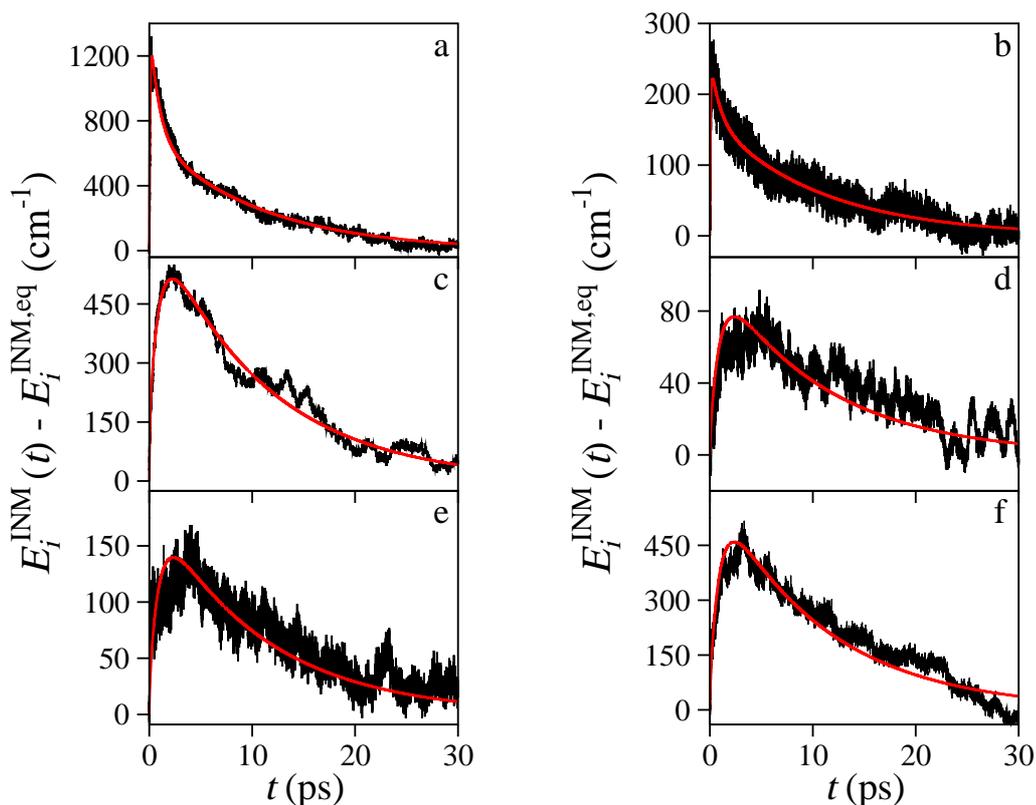


FIGURA 4.32: Ajuste de las curvas de energía vibracional del (a) paquete  $a_2$ , (b) el INM 21, (c) el paquete  $b_2$ , los INM (d) 23 y (e) 22 y (f) el paquete  $a_1$  a la función cinética de la especie intermedia de una reacción consecutiva.

basada en la Ecuación (4.8), pero en donde existen dos procesos de excitación distintos correspondientes a las dos primeras etapas de la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$

$$\frac{E_i^{\text{INM}}(t) - E_{i,\text{eq}}^{\text{INM}}}{E_i^{\text{INM}}(0) - E_{i,\text{eq}}^{\text{INM}}} = A \left( e^{-t/\tau_{\text{rel}}} - a_1 e^{-t/\tau_{\text{exc}}} - a_2 e^{-t/\tau'_{\text{exc}}} \right) \quad (4.11)$$

donde hemos tomado para  $\tau_{\text{exc}}$  y  $\tau'_{\text{exc}}$  los valores de los tiempos de relajación de las dos primeras etapas, 0.07 ps y 0.92 ps respectivamente, y para el tiempo de relajación el obtenido en la tercera etapa de la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  (10.63 ps). Por lo tanto, los ajustes de la función temporal dada por la Ecuación (4.11) a estas cuatro curvas, que se muestran en las Figuras 4.32(c)-(f), se limitan a los pesos  $a_1$  y  $a_2$  y al parámetro de amplitud de la función  $A$ . En la Tabla 4.9 añadimos los pesos y la amplitud obtenidos del ajuste. Como cabría esperar el peso de la segunda etapa de excitación es muy superior al de la primera. Por lo tanto, de nuestro análisis podemos concluir que la etapa limitante en la relajación de la molécula de NMAD viene dada principalmente por la transferencia de energía vibracional de los modos de media frecuencia  $M$  hacia los modos de baja frecuencia  $L$  y el baño. Estos resultados están de acuerdo con el esquema propuesto por Nitzan y Jortner [Nitzan 73, Déak 98] en el que establecen tres regímenes de energía:

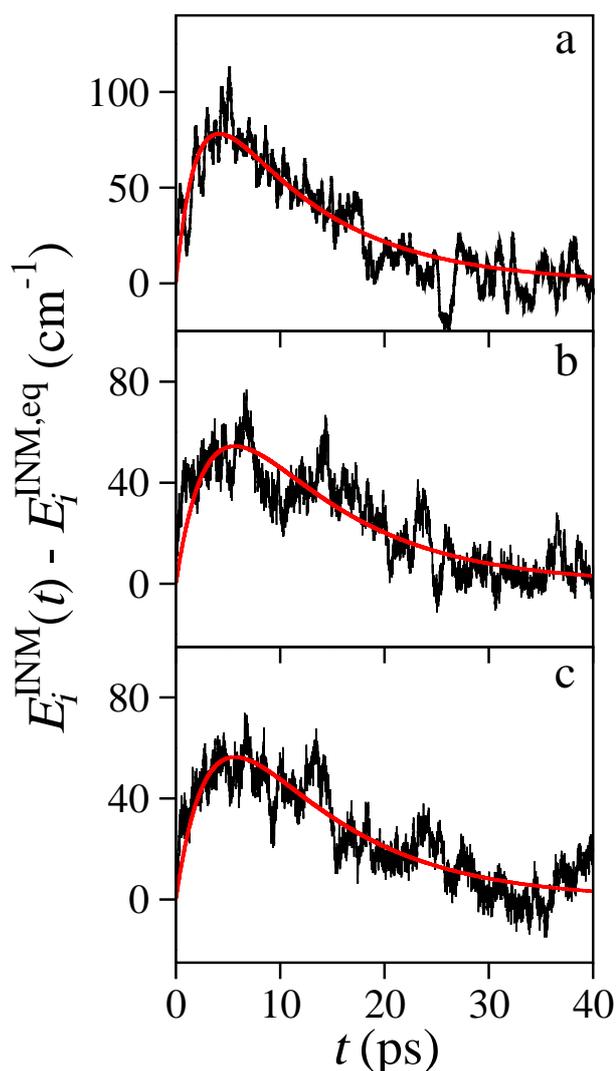
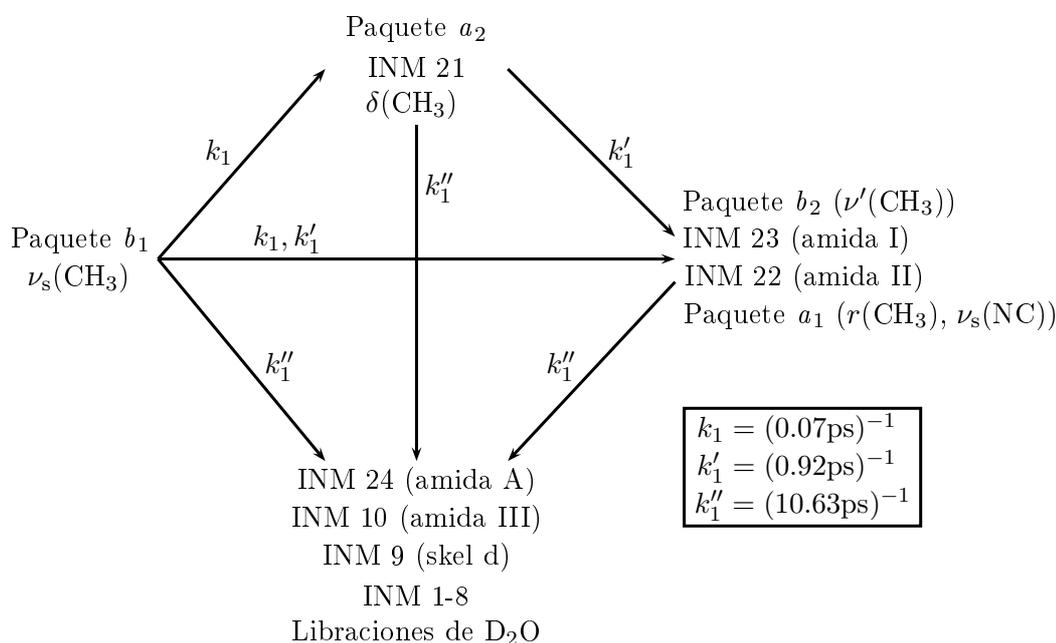


FIGURA 4.33: Ajuste de las curvas de energía vibracional del (a) INM 24, (b) el INM 10 y (c) el INM 9 a la función cinética de la especie intermedia de una reacción consecutiva.

en el régimen I las vibraciones de más baja energía poseen tiempos cortos de vida media puesto que se encuentran fuertemente acoplados con el baño. En el régimen II se encuentran las vibraciones de energía intermedia cuyos tiempos de vida media son los más largos, porque hay menos vibraciones de menor frecuencia accesibles a través de acoplamientos de bajo orden y el acoplamiento directo con el baño solo es posible a través de términos de acoplamiento de alto orden, que son en general pequeños. Por último, en el régimen III las vibraciones de energía más elevada poseen tiempos de vida media cortos puesto que, a pesar de que los acoplamientos puedan ser de alto orden y muy débiles, la densidad de estados crece exponencialmente con el incremento de la energía e inevitablemente a esos niveles energéticos es muy alta. La excitación de los INM 24, 10 y 9 ocurre, por el contrario, en una escala de tiempo superior a la de los estados indicados anteriormente

( $\tau_{\text{exc}} > 2\tau_1'$ ), según el ajuste a la ecuación cinética (4.8) realizado, que mostramos en la Figura 4.33 y cuyo resultado incluimos en la Tabla 4.9, lo que nos indica que estos estados no se excitan a partir de las dos primeras etapas de relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Hemos observado que los INM 9 y 10 se ajustan bien a un mismo tiempo de excitación (3.35 ps), mientras que el tiempo de excitación que se obtiene para la curva del INM 24 es ligeramente menor (2.03 ps). Estos resultados están en consonancia con nuestras conclusiones previas, pues nos indican que la excitación del INM 24 corresponde a un proceso distinto del responsable de la excitación de los INM 9 y 10. Por otra parte, la relajación de estos modos se ajusta bien al tiempo de relajación de la tercera etapa de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . De acuerdo a lo discutido anteriormente el INM 24 puede participar de la tercera etapa de relajación del paquete  $b_1$  en combinación con las libraciones del disolvente lo que justificaría su retardo. En lo que respecta a los INM 9 y 10, la explicación más simple es que son modos de baja frecuencia que se excitan por la relajación de los modos de frecuencias medias  $M$ . Por último, conviene destacar que, como ya discutimos en la Sección 4.2, la nula excitación de los modos de frecuencias más bajas (INM 1-8) no significa que no participen en el proceso de relajación de la molécula de soluto, sino que sus tiempos de relajación son más cortos que los de excitación, debido a que el acoplamiento con el baño es sumamente fuerte [Nitzan 73], por lo que no se observa ninguna acumulación de energía en ellos. En conclusión, el esquema cinético que proponemos se resume del siguiente modo:



Desde una interpretación basada en la teoría de perturbaciones, la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  mediante un proceso IVR viene determinada por dos factores. El

primero es la coincidencia entre las frecuencias de los modos implicados en la transferencia de energía. En el caso de la NMA, estudios anteriores [Fujisaki 07] han establecido que los procesos más efectivos implican la participación de tres modos de tal forma que, como ya discutimos en la Sección 4.2, a menor valor absoluto de  $\omega_{S\alpha\beta}$  definida como

$$\omega_{S\alpha\beta}(t) = \omega_S(t) - \omega_\alpha(t) - \omega_\beta(t) \quad (4.12)$$

más favorecida estará la transferencia energética. El segundo factor que influye en el rendimiento del proceso IVR es el acoplamiento existente entre los modos implicados en la transferencia. Mayor acoplamiento significa mayor velocidad de transferencia de energía y viceversa. El cociente entre el acoplamiento y la función  $\omega_{S\alpha\beta}$  establece entonces la efectividad del proceso IVR. Moritsugu y colaboradores [Moritsugu 00, Moritsugu 03] demostraron que los valores de los acoplamientos están fuertemente correlacionados con el solapamiento geométrico de los correspondientes modos vibracionales calculados mediante la expresión

$$G_{S\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N_s} m_i^{3/2} |\mathbf{v}_{iS}| |\mathbf{v}_{i\alpha}| |\mathbf{v}_{i\beta}| \quad (4.13)$$

donde  $|\mathbf{v}_{iS}|$  es el valor absoluto de la componente del vector propio para el modo  $S$  sobre el átomo  $i$ . En nuestro estudio tomamos directamente el valor de  $G_{S\alpha\beta}$  como una medida de los acoplamientos, pues sólo estamos interesados en los valores relativos de los rendimientos entre diversos procesos posibles. En la Tabla 4.10 presentamos la diferencia media de las frecuencias entre el modo  $S$  y las parejas de modos  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $\bar{\omega}_{S\alpha\beta}$ , obtenidas a partir de 50 trayectorias de 50 ps, y la correspondiente desviación estándar que mide las oscilaciones medias de estas diferencias. Incluimos además los valores medios de los solapamientos geométricos entre los tres modos  $\bar{G}_{S\alpha\beta}$  y su respectivas desviaciones estándar. Hemos incluido también la raíz del valor medio de  $C_{S\alpha\beta}$  definido como el cociente entre el solapamiento geométrico y la diferencia de frecuencias elevados al cuadrado

$$C_{S\alpha\beta}(t) = \left( \frac{G_{S\alpha\beta}}{\omega_{S\alpha\beta}} \right)^2 \quad (4.14)$$

pues este parámetro establece la magnitud de la eficacia de la transferencia evitando anulaciones estadísticas entre valores positivos y negativos de  $\omega_{S\alpha\beta}$ . Comenzamos analizando las cinco combinaciones de estados que nuestros resultados apuntan como los más eficaces para la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Si nos centramos en primer lugar en los valores de  $\bar{\omega}_{S\alpha\beta}$  encontramos que la combinación del paquete  $a_2$  consigo mismo (paq.  $a_2$ , paq.  $a_2$ ) es la que posee una mejor resonancia. En un segundo escalón encontramos las combinaciones (INM 23, paq.  $a_1$ ) y (INM 24, INM 5) con valores medios de  $\bar{\omega}_{S\alpha\beta}$  similares y como resonancias menos importantes estarían las combinaciones de modos (INM 21, paq.  $a_2$ ) y (INM 22, paq.  $a_1$ ). Si comparamos estos resultados con las curvas de energía vibracional que estudiamos en las Figuras 4.26-4.28 comprobamos el buen acuerdo en el comportamiento del paquete  $a_2$ , ya que es el que más energía almacena en la etapa más rápida de la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Sin embargo, si solo tenemos en

TABLA 4.10: Principales candidatos a resonancia para la relajación vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Las variables con superrayados denotan valores medios y el símbolo  $\Delta$  se utiliza para las desviaciones estándar. Los valores de frecuencias se expresan en  $\text{cm}^{-1}$  y los solapamientos en  $(\text{g/mol})^{3/2}$ .

$\alpha + \beta$	$S$	$\bar{\omega}_{S\alpha\beta}$	$\Delta\omega_{S\alpha\beta}$	$\bar{G}_{S\alpha\beta}$	$\Delta G_{S\alpha\beta}$	$(\bar{C}_{S\alpha\beta})^{1/2}$
Paq. $a_2$ + paq. $a_2$	Paq. $b_1$	0.5	7.0	0.21	0.13	36.5
INM 21 + paq. $a_2$	Paq. $b_1$	-22.2	35.9	0.35	0.17	5.5
INM 23 + paq. $a_1$	Paq. $b_1$	8.3	21.8	0.31	0.16	5.4
INM 22 + paq. $a_1$	Paq. $b_1$	51.7	47.4	0.60	0.28	4.5
INM 05 + INM 24	Paq. $b_1$	-8.6	20.2	0.06	0.02	1.1
INM 22 + paq. $a_2$	Paq. $b_2$	-3.8	14.3	0.28	0.17	25.1
INM 21 + paq. $a_2$	Paq. $b_2$	9.0	27.2	0.27	0.16	23.1
Paq. $a_2$ + paq. $a_2$	Paq. $b_2$	46.6	40.1	0.27	0.17	7.8
INM 07 + paq. $a_1$	INM 23	3.3	18.7	2.00	0.72	32.7
INM 05 + paq. $a_1$	Paq. $a_2$	-1.9	10.9	0.92	0.65	71.8
INM 04 + paq. $a_1$	Paq. $a_2$	0.6	12.5	0.77	0.38	67.3

cuenta los valores de las diferencias de frecuencias no podríamos justificar el comportamiento observado del INM 24, el cual posee una baja excitación que además se produce a tiempos mayores que los de las primeras etapas de relajación del paquete  $b_1$  o el observado para el INM 21 que es el segundo que más energía recibe durante la relajación inicial. La introducción de los coeficientes de acoplamiento cúbico a través del solapamiento geométrico en esta discusión resulta de gran importancia para entender los resultados obtenidos en nuestras simulaciones, pues según observamos en la Tabla 4.10 los valores medios de los acoplamientos  $\bar{C}_{S\alpha\beta}$  pueden modificarse hasta en un orden de magnitud para las resonancias consideradas. Si observamos la raíz cuadrada de los valores medios de  $\bar{C}_{S\alpha\beta}$  para las distintas resonancias encontramos algunas diferencias significativas en las tendencias de  $\bar{\omega}_{S\alpha\beta}$  obtenidas cuando se analizan exclusivamente. Así, vemos que el bajo solapamiento existente entre los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  y la combinación (INM 24, INM 5), el cual es entre tres y diez veces menor que el obtenido para las combinaciones restantes, disminuye sensiblemente el valor de  $\bar{C}_{S\alpha\beta}$  pasando a ser la resonancia menos importante de todas las que se consideran. Por el contrario, la resonancia entre los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  y los angulares  $\delta(\text{CH}_3)$  (paq.  $a_2$ , paq.  $a_2$ ) continúa siendo la más significativa con diferencia, pues su correspondiente valor de  $\bar{C}_{S\alpha\beta}$  es casi siete veces mayor que los obtenidos para las tres resonancias siguientes (INM 21, paq.  $a_2$ ), (INM 23, paq.  $a_1$ ) y (INM 22, paq.  $a_1$ ), los cuales tienen valores parecidos entre sí. Por tanto, los resultados obtenidos justifican que el principal canal de transferencia se encuentra en el flujo de energía desde los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  (paquete  $b_1$ ) hacia los modos angulares  $\delta(\text{CH}_3)$  (paquete  $a_2$ ), según se ob-

serva en las simulaciones. Existen también otros canales secundarios, con valores de  $\overline{C}_{S\alpha\beta}$  similares entre sí, que establecen flujos de energía hacia las combinaciones (INM 21, paq.  $a_2$ ) y (INM 22/23, paq.  $a_1$ ). En principio, el flujo hacia la primera de las combinaciones secundarias resulta ser un canal similar al principal aunque de menor intensidad, ya que el INM 21, asociado al ENM  $\delta_s(\text{NCH}_3)$ , forma parte del conjunto de movimientos vibratoriales angulares de los grupos metilo de la NMAD y que, a excepción del modo  $\delta_s(\text{NCH}_3)$ , se encuentran asociados a los INM del paquete  $a_2$ . Esta idea está en concordancia con el comportamiento similar entre las curvas de energía del INM 21 y el paquete  $a_2$ , muy diferentes por otra parte del resto de modos que intervienen en el proceso de relajación vibracional. En todo caso resulta destacable como coinciden los modos más fuertemente acoplados con los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  con los que más se excitan durante la relajación en nuestras simulaciones.

En el estudio de la relajación del modo amida I de la NMAD en D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> (véase la Sección 4.2) justificamos la excitación del paquete  $b$  (paquete  $b_2$ ) a través de las contribuciones de ENM que también participaban de forma significativa en la descripción de los INM del paquete  $a$  (paq.  $a_1 + \text{paq. } a_2$ ), facilitando la transferencia de energía entre ellos. Esta explicación es equivalente a decir que estos paquetes de INM poseen un solapamiento geométrico elevado entre ellos y que, por tanto, han de poseer un acoplamiento cúbico elevado. De acuerdo con estudios anteriores, donde se demostraba la transferencia de energía mediante resonancia de Fermi desde un modo de baja frecuencia a otro de mayor frecuencia [Moritsugu 00], el estudio de resonancias entre estos modos nos puede indicar si el paquete  $b_2$  se excita mediante alguna combinación en la que intervengan los paquetes  $a_1$  o  $a_2$ . Debido a que en la región que ocupa el paquete  $a_1$  en el espectro no permite la combinación con otros modos para cumplir la condición de resonancia y a que el paquete  $a_2$  es el más fuertemente excitado por la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , nuestra búsqueda se centra en combinaciones efectivas en que participen los paquetes  $a_2$  y  $b_2$ . En la Tabla 4.10 mostramos tres posibles combinaciones entre el paquete  $a_2$  consigo mismo y con los INM 21 y 22. A partir de estos resultados encontramos valores de  $C_{S\alpha\beta}$  en las combinaciones (INM 21/22, paq.  $a_2$ ) suficientemente elevados como para que tenga lugar la transferencia desde estos modos de menor frecuencia mediante resonancia. Por lo tanto, concluimos que la excitación del paquete  $b_2$  ocurre por resonancia a través de los canales establecidos por la combinación de dos estados de menor frecuencia (INM 21/22, paq.  $a_2$ ).

A continuación, hemos estudiado otros posibles caminos de transferencia que puedan explicar en primer lugar la relativa baja excitación del INM 23, comparada por ejemplo con el INM 22, teniendo en cuenta que poseen valores de  $\overline{C}_{S\alpha\beta}$  similares. Según detallamos en la Tabla 4.10 hemos encontrado un fuerte acoplamiento de tercer orden entre el INM 23 y la combinación (INM 7, paq.  $a_1$ ) que justifica la baja excitación del INM 23 a la vez que favorece la mayor excitación del paquete  $a_1$ . Por otra parte, hemos aprovechado el presente estudio de resonancias para confirmar la posible excitación de los modos de balanceo  $r(\text{CH}_3)$  y el modo de tensión  $\nu_s(\text{NC})$  (paquete  $a_1$ ) a partir de los modos angulares  $\delta(\text{CH}_3)$  (principalmente el paquete  $a_2$ ), observada experimentalmente en otros sistemas [Déak 99, Iwaki 00]. En la Tabla 4.10 mostramos los resultados para las combinaciones

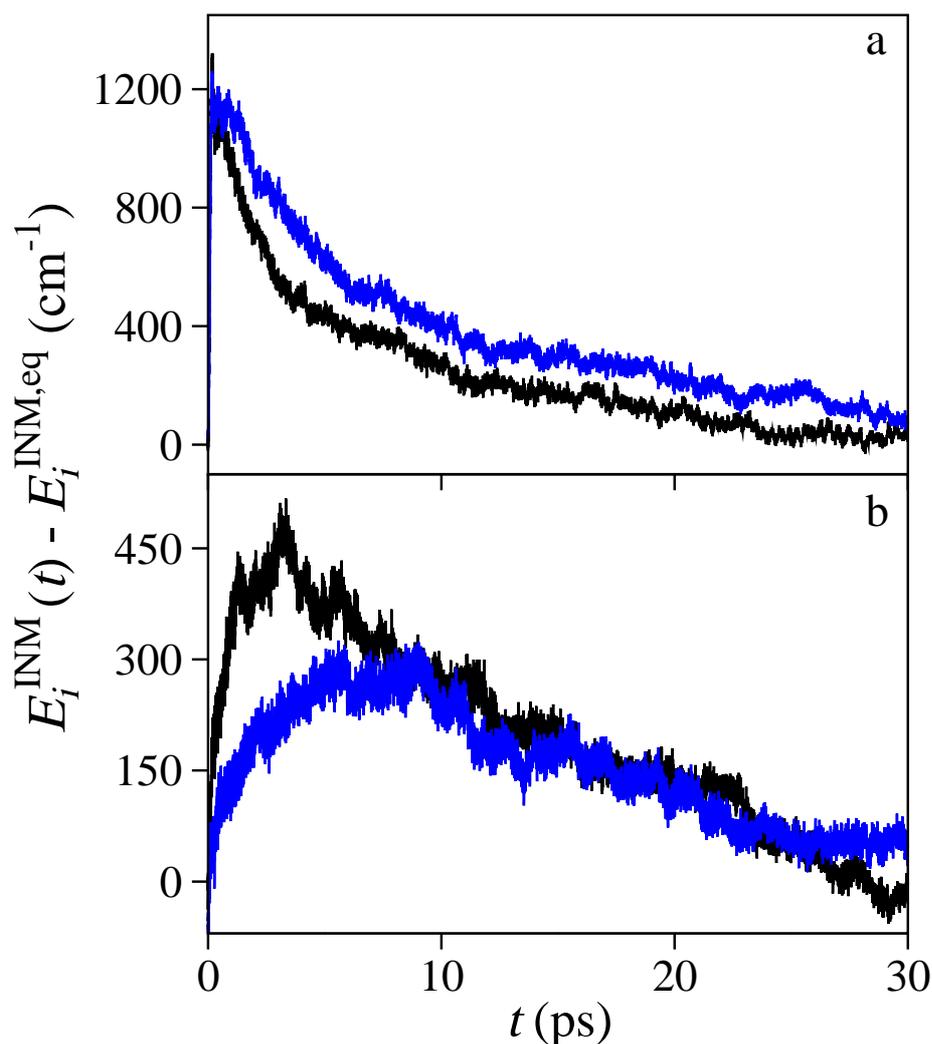


FIGURA 4.34: Comparación entre las curvas de energía vibracional de los paquetes (a)  $a_2$  y (b)  $a_1$  obtenidas en las simulaciones con los ENM 4 y 5 congelados (azul) y sin restricción alguna (negro).

(INM 4, paq.  $a_1$ ) y (INM 5, paq.  $a_1$ ) en los que obtenemos altos valores de resonancias para ambos casos, lo que nos indica que estos mecanismos de transferencia IVR se encuentran altamente favorecidos. Para confirmar la existencia de este canal, hemos llevado a cabo simulaciones de relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  donde los ENM 4 y 5, cuyas contribuciones a los INM 4 y 5 son muy altas (véase la Figura 4.16), fueron congelados siguiendo la misma metodología utilizada en la Sección 4.2. En la Figura 4.34 mostramos la evolución temporal de las curvas de energía vibracional de los paquetes  $a_2$  y  $a_1$  para las simulaciones sin restricciones y con los ENM 4 y 5 congelados. Como podemos observar, la relajación del paquete  $a_2$  se ve afectada ralentizándose considerablemente. En cuanto al paquete  $a_1$  es el proceso de excitación el que se ve sensiblemente afectado, tanto en la cantidad de energía que almacena el paquete como en la velocidad de excitación de la

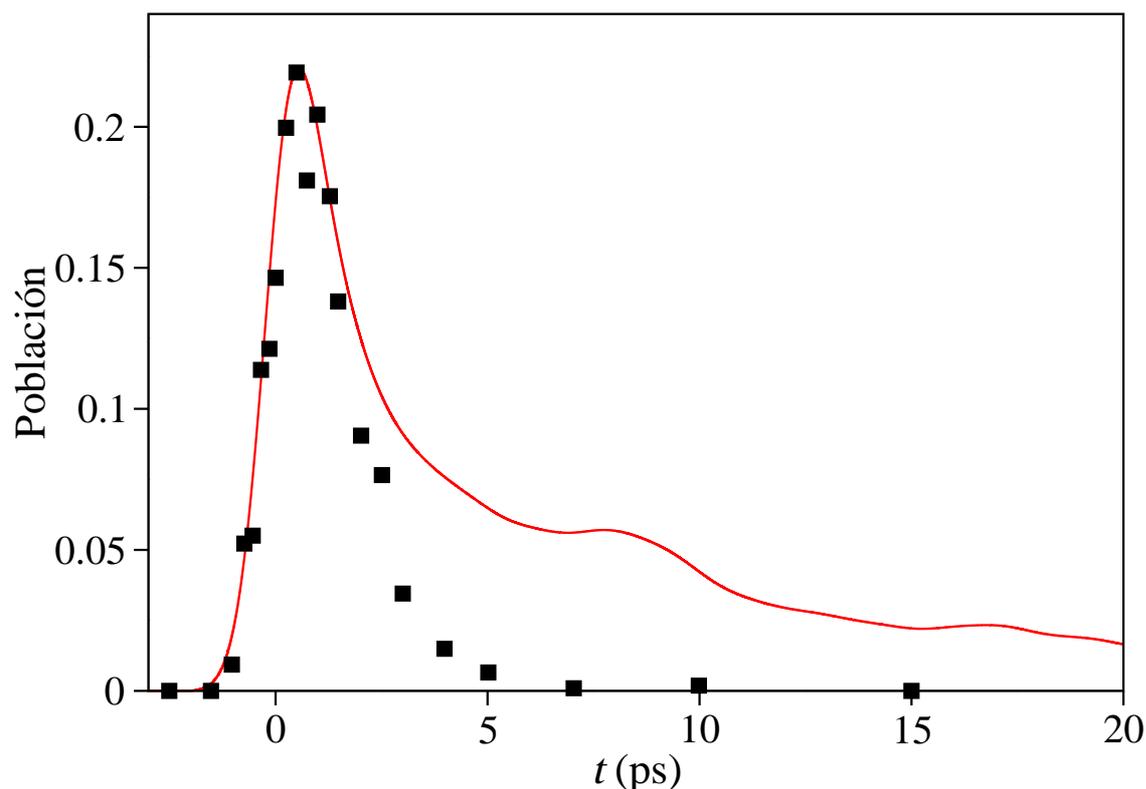


FIGURA 4.35: Evolución de la población de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  (paquete  $b_1$ ) obtenidas experimentalmente [Fang 09] (cuadrados negros) y a partir de nuestras simulaciones tras la convolución gaussiana (línea roja).

curva. Estos resultados nos confirman por tanto que las combinaciones (INM 4/5, paq.  $a_1$ ) establecen un importante canal de relajación de los modos angulares  $\delta(\text{CH}_3)$ .

Una vez analizados los resultados obtenidos en nuestras simulaciones, vamos a iniciar el estudio comparativo con los resultados experimentales de Dlott y colaboradores [Fang 09]. Con este objetivo, hemos realizado la convolución gaussiana previamente descrita de las energías vibracionales de todos los INM de la molécula de la NMAD. A continuación, hemos evaluado las poblaciones de cada INM  $n_i$  según la expresión

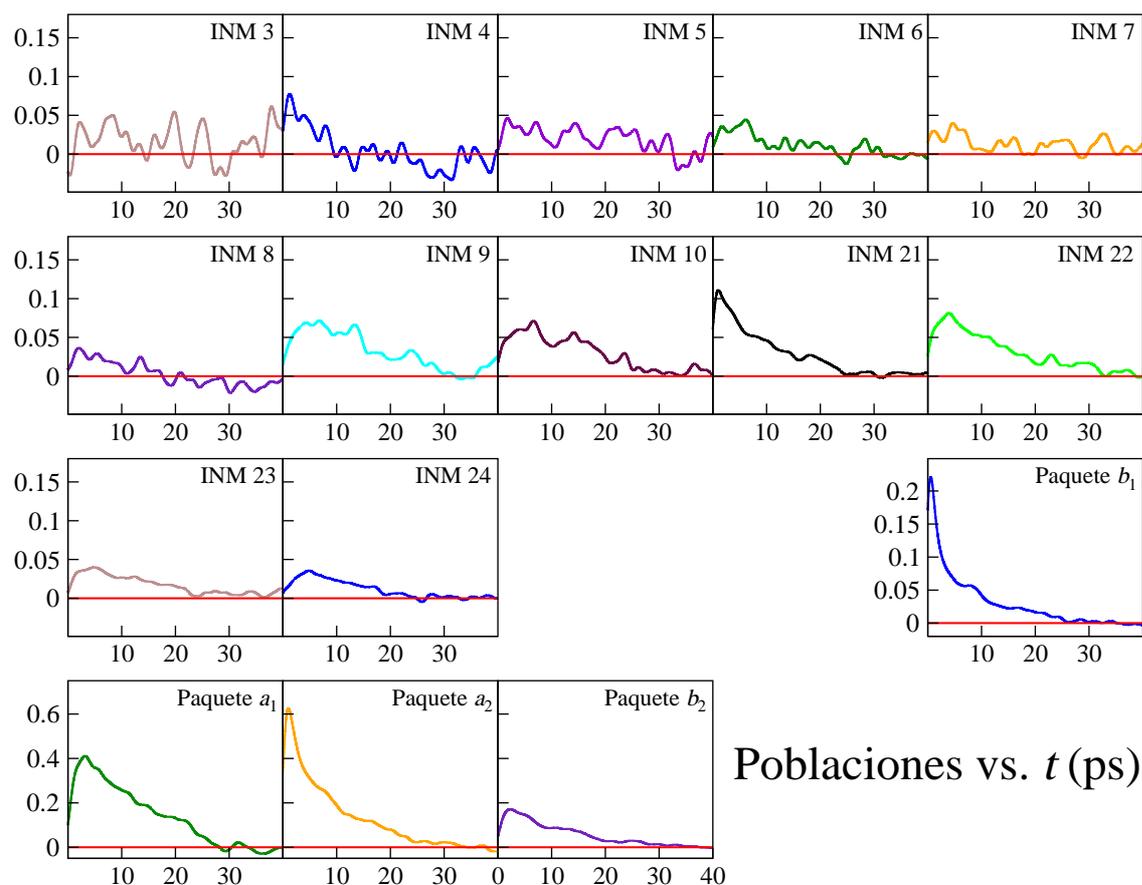
$$n_i = \frac{E_i^{\text{INM}}}{\hbar\omega_i} \quad (4.15)$$

siendo  $\omega_i$  la frecuencia del INM  $i$ . En la Figura 4.35 se representan las poblaciones de los modos tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  frente al tiempo obtenidas experimentalmente y en nuestras simulaciones. Dado que los valores de población experimentales son relativos, los hemos multiplicado por un factor  $f = 7.65$  para hacer coincidir el máximo de la curva experimental con el máximo de la población obtenida en nuestras simulaciones. En primer lugar, observamos que no se aprecia la primera etapa del proceso de relajación del paquete  $b_1$ , lo que resulta lógico si tenemos en cuenta la corta duración de esta primera caída (0.07

ps) y el valor del FMWH de la curva gaussiana escogido para realizar la convolución (1.4 ps). Este resultado corrobora la imposibilidad experimental de los autores [Fang 09] para observar este tipo de procesos. Si comparamos ambas curvas, vemos que para el proceso de excitación y la primera fase del proceso de relajación (hasta  $\sim 1.7$  ps) la coincidencia entre los resultados teóricos y experimentales es notable, y solo en la fase final de la relajación nuestros resultados se desvían de los experimentales mostrando una caída más lenta. De acuerdo con el estudio de la cinética de la curva de energía vibracional del paquete  $b_1$  realizado anteriormente, parece evidente que la tercera etapa de la relajación es la responsable de la desviación que observamos en la fase final de la relajación de las poblaciones, sobre todo si tenemos en cuenta que el tiempo de la segunda etapa,  $\tau_1' = 0.92$  ps, es muy similar al tiempo de relajación que proporciona Dlott para el nivel  $P$  ( $T_1 = 1.2(\pm 0.2)$  ps) [Fang 09]. Por tanto, excepto la última etapa que nosotros observamos en el paquete  $b_1$ , y que da cuenta de sólo un 10 % de la energía acumulada en la excitación, la curva teórica obtenida a partir de nuestras simulaciones reproduce bien los resultados experimentales de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ .

A continuación, analizamos el resto de los INM de la molécula de soluto. En la Figura 4.36 mostramos las poblaciones de los INM de la molécula de NMAD obtenidas a partir de la Ecuación (4.15). No se han considerado los INM 1 y 2 debido a que sus frecuencias toman valores imaginarios y muy cercanos a cero. Si comparamos estas curvas con las de energía vibracional correspondientes que se representan en la Figura 4.25 observamos que crece la importancia relativa de los modos de baja frecuencia, un efecto esperable pues las poblaciones son inversamente proporcionales a  $\omega_i$ , pudiéndose observar un cierto grado de excitación en los modos 5-8 que no era apreciable en las curvas de energía. Así mismo, otros modos como el paquete  $b_2$  muestran que el grado de excitación poblacional no es tan elevado como podíamos pensar al estudiar únicamente las curvas de energía vibracional debido a su alta frecuencia. Según estos resultados, las poblaciones del INM 21 y de los paquetes  $a_1$  y  $a_2$  son las que sufren un mayor proceso de excitación durante la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ .

Comparamos a continuación estos resultados con los valores experimentales de las poblaciones de los modos, según pertenezcan a los niveles  $M$  o  $L$ . En la Figura 4.37 presentamos la evolución de las poblaciones experimentales correspondientes a las vibraciones de frecuencias medias  $M$  y la de las poblaciones teóricas obtenidas para los INM en este rango de frecuencias, las cuales han sido escaladas con el mismo factor,  $f = 7.65$ , obtenido al ajustar el máximo de las poblaciones de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  experimental y teórico. Los modos activos en Raman para este rango son los modos amida I, amida II y el modo angular  $\delta_a(\text{CCH}_3)$  y corresponden en nuestras simulaciones con los INM 23, 22 y el paquete  $a_2$ . Conviene aclarar que el paquete  $a_2$  está formado por cinco modos angulares  $\delta(\text{CH}_3)$ , entre los que se encuentra el asignado experimentalmente. Además de estos modos, observamos la excitación de otros modos que experimentalmente no aparecen en el espectro, que son el INM 24 (amida A), oculto por la banda de tensión OD de las moléculas de  $\text{D}_2\text{O}_{(1)}$ , el INM 21, asociado al modo angular  $\delta_s(\text{NCH}_3)$ , y el paquete  $b_2$  formado por los otros cuatro modos de tensión  $\nu'(\text{CH}_3)$  más energéticos. Si comparamos los



**Poblaciones vs.  $t$  (ps)**

FIGURA 4.36: Evolución de las poblaciones de los INM de la NMAD en D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> en la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Las líneas rojas corresponden a los respectivos valores de equilibrio.

niveles de excitación entre ambos estudios encontramos que experimentalmente el modo amida II es el más excitado, mientras que en nuestros resultados se trata del paquete  $a_2$  el que alcanza los mayores valores de población. En ambos casos, se trata de la vibración acoplada de forma coherente con los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  lo que producen la rápida transferencia inicial de energía vibracional. Esta diferencia de estados acoplados de forma coherente con los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  radica principalmente en las diferencias de frecuencias que existen entre los resultados experimentales y teóricos. El valor medio de la frecuencia experimental del modo amida II,  $1490 \text{ cm}^{-1}$ , posibilita que pueda producirse la transferencia energética mediante una resonancia de Fermi 2:1 con los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , cuyo valor medio de frecuencia se encuentra en  $2945 \text{ cm}^{-1}$ . En el caso de nuestras simulaciones la frecuencia media de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  es  $2843.6 \text{ cm}^{-1}$  y entra en resonancia de Fermi 2:1 con los modos angulares  $\delta(\text{CH}_3)$  del paquete  $a_2$  con un valor medio de frecuencia de  $1401.8 \text{ cm}^{-1}$  (véase la Tabla 4.8). La sensibilidad que muestran los procesos de resonancia a los valores concretos de las frecuencias conlleva que la elección de un modelo de potencial teórico u otro condicione los resultados obtenidos en

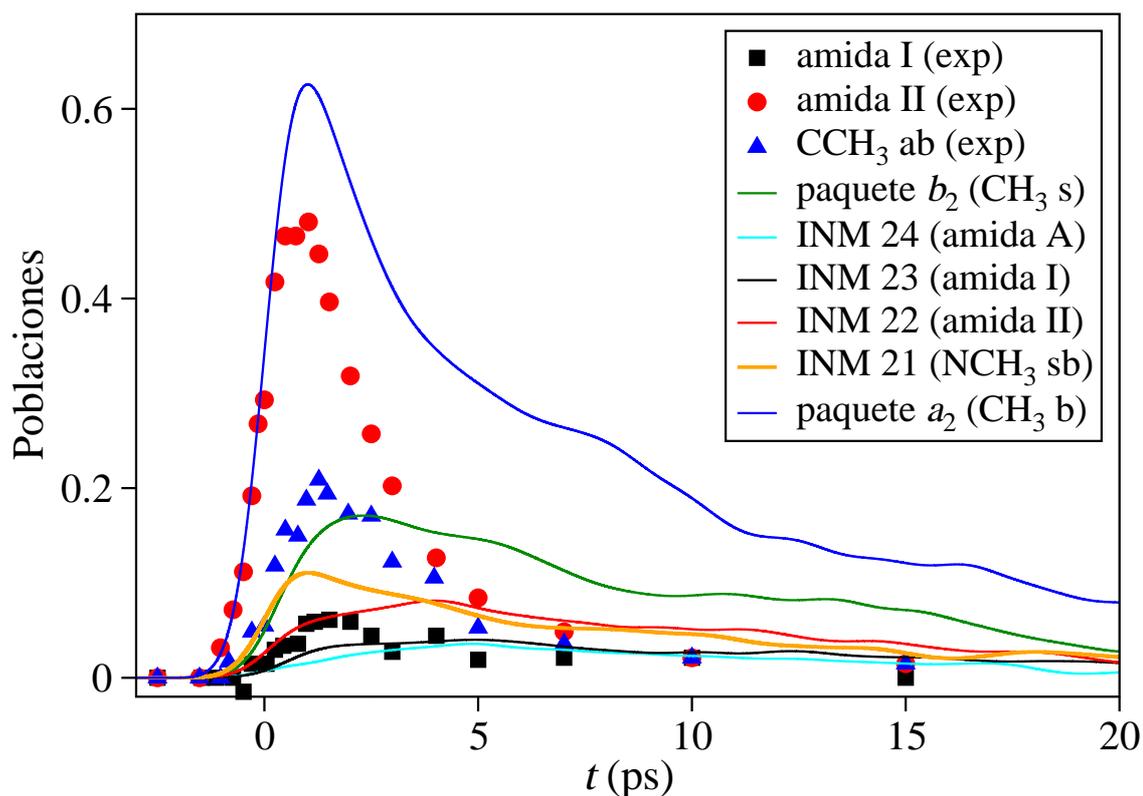


FIGURA 4.37: Comparación entre las poblaciones de los INM de la NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(l)}$  en la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  y las poblaciones experimentales de los modos de frecuencias medias  $M$ .

las simulaciones. Por otra parte, las resonancias presentes en nuestros resultados coinciden con otros resultados experimentales [Alfano 72, Oxtoby 81, Seilmeier 88] en que el canal principal de relajación de los modos de tensión  $\nu(\text{CH}_3)$  es a través de los modos angulares  $\delta(\text{CH}_3)$ . Además, la diferencia entre las frecuencias del modo amida II y del modo angular  $\delta_a(\text{CCH}_3)$  que se observa a partir de sus valores medios es de apenas  $55 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que consideramos que nuestros resultados no se encuentran tan alejados de los experimentales. Hemos de añadir que los autores no mencionan nada acerca de un segundo pico, anexo al del modo amida II en el espectro Raman, debido a una resonancia de Fermi con los modos skeletal y amida IV, que otros autores observan [Chen 95], por lo que desconocemos si Dlott y colaboradores lo tienen en cuenta en la excitación del modo amida II. Por último, la excitación de población del modo amida I es para ambos casos suficientemente pequeña como para afirmar que tanto experimental como teóricamente la participación del modo amida I en la relajación vibracional es pequeña.

En la Figura 4.38 presentamos la evolución de las poblaciones experimentales correspondientes a las vibraciones de baja frecuencia  $L$  escaladas ( $f = 7.65$ ) y la de las poblaciones de las simulaciones obtenidas para los INM en este rango de frecuencias. En este caso, los modos observados por el grupo de Dlott son el modo angular  $\delta_s(\text{NCH}_3)$ , el modo de tensión

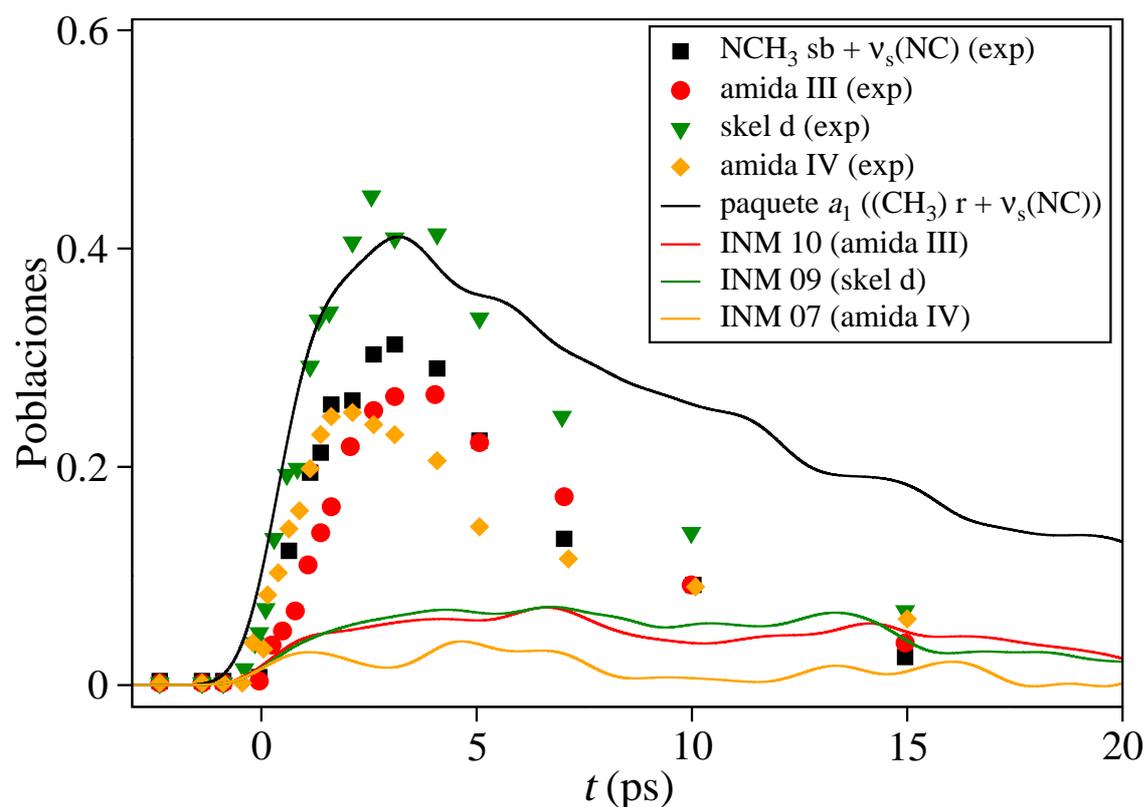


FIGURA 4.38: Comparación entre las poblaciones de los INM de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  en la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  y las poblaciones experimentales de los modos de baja frecuencia  $L$ .

$\nu_s(\text{NC})$ , los modos amida III, skel d y amida IV. A estos modos les corresponden el paquete  $a_1$  y los INM 10 (amida III), 9 (skel d) y 7 (amida IV), respectivamente. El paquete  $a_1$  contiene los modos de balanceo de los metilos de la molécula,  $r(\text{CH}_3)$ , y el modo de tensión  $\nu_s(\text{NC})$ . Debido a que los autores asignan el modo angular a una frecuencia anormalmente baja de  $1192 \text{ cm}^{-1}$  de acuerdo con nuestros resultados (véase la Tabla 4.8), hemos comprobado en el trabajo de Krimm et al [Chen 95], en el que se basan sus asignaciones, si aparece alguna justificación para este desplazamiento. Sin embargo, el grupo de Krimm asigna el modo  $\delta_s(\text{NCH}_3)$  a una frecuencia de  $1412 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que los modos observados que contienen carácter de balanceo de metilos se encuentran a  $1185$  y  $1125 \text{ cm}^{-1}$ . Por lo tanto, aunque mantenemos la etiqueta de  $\delta_s(\text{NCH}_3)$  dada por los autores para este modo, establezcamos su relación con el paquete  $a_1$ , ya que contiene a todos los modos de balanceo de los metilos. Por otra parte, hemos sumado los valores experimentales de las poblaciones de los modos  $\delta_s(\text{NCH}_3)$  y  $\nu_s(\text{NC})$  con el fin de una comparación más directa con el paquete  $a_1$ . Al comparar el paquete  $a_1$  con la suma de los modos  $\delta_s(\text{NCH}_3)$  y  $\nu_s(\text{NC})$  observamos que las poblaciones obtenidas de nuestras simulaciones tienen una excitación algo mayor. De todas formas hemos de tener en cuenta que en el paquete  $a_1$  están incluidos otros tres modos de

balanceo, además del que estamos comparando, luego es razonable que nuestros valores de población sean algo mayores. Por contra, en la comparación los otros tres modos, amida III, skel d y amida IV, apenas encontramos similitudes, ya que los modos experimentales obtienen excitaciones mayores que las obtenidas a partir de nuestras simulaciones, llegando al extremo de que en el INM 7 (amida IV) apenas aparece excitación alguna durante todo el proceso de relajación. De acuerdo con nuestros estudios previos, la falta de acuerdo para los modos de menor frecuencia nos indica que la principal diferencia entre nuestros resultados y los experimentales se encuentra en la tercera etapa en la que los modos de media energía  $M$  disipan el exceso de energía hacia los modos de más baja energía  $L$  y el baño. Aunque los valores de eficacia cuántica presentados por Dlott y colaboradores a partir de su modelo cinético afirman la transferencia de energía directamente desde los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  hacia los modos menos energéticos (skel d y amida IV), parece poco probable que se puedan producir transferencias de energía a través de acoplamientos de cuarto orden que posibiliten este tipo de transferencia y creemos que es mucho más probable la excitación de estos modos a través del modo amida II, cuyo acoplamiento coherente con los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  permite su relajación conjunta de forma indistinguible, tal y como observamos anteriormente con los modos angulares  $\delta(\text{CH}_3)$  al estudiar su cinética. De hecho, ya comentamos anteriormente la resonancia que observaban otros autores [Chen 95] entre la suma de los estados skel d y amida IV con el modo amida II. Incluso si observamos los valores experimentales dados por Dlott *et al.* [Fang 09] de las frecuencias de los estados skel d y amida IV ( $868+627=1495 \text{ cm}^{-1}$ ) comprobamos que su combinación puede entrar en resonancia con el modo amida II.

Para comparar la cinética entre los modos acoplados de forma coherente con los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  experimental y teórico representamos en la Figura 4.39 las poblaciones normalizadas del modo amida II experimental [Fang 09] y el INM 21 y el paquete  $a_2$ . Como podemos observar, en primer lugar, las curvas de población del INM 21 y el paquete  $a_2$  poseen un comportamiento muy similar durante toda la simulación, lo que corrobora la excitación conjunta por resonancia de todos los modos angulares de la NMAD en la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Por otra parte, nuestros resultados muestran una excitación similar a la que presenta el modo amida II experimental. En cuanto a la relajación observamos que nuestras curvas se ralentizan cayendo a una velocidad más lenta. De estos resultados podemos establecer que el primer tiempo de relajación rápido de nuestras curvas concuerda bien con las mediciones y que, en cambio, el segundo tiempo de relajación más lento es el que causa las diferencias con los resultados experimentales. Para corroborar que estas diferencias son las mismas que encontramos en la relajación de la energía vibracional de la molécula de NMAD (véase la Figura 4.21) hemos multiplicado por un factor de 0.5 la componente temporal de las poblaciones del INM 21 y del paquete  $a_1$ . Según observamos en la Figura 4.39, la relajación las curvas teóricas coinciden con la experimental al multiplicar por este factor. Por lo tanto, todo parece indicar que en nuestras simulaciones tanto para el paquete  $b_1$ , después de las etapas más rápidas de relajación, como para los modos angulares de la molécula de soluto (INM 21 y paquete  $a_2$ ) existen caminos de relajación distintos a los experimentales o bien con acoplamientos de distinta

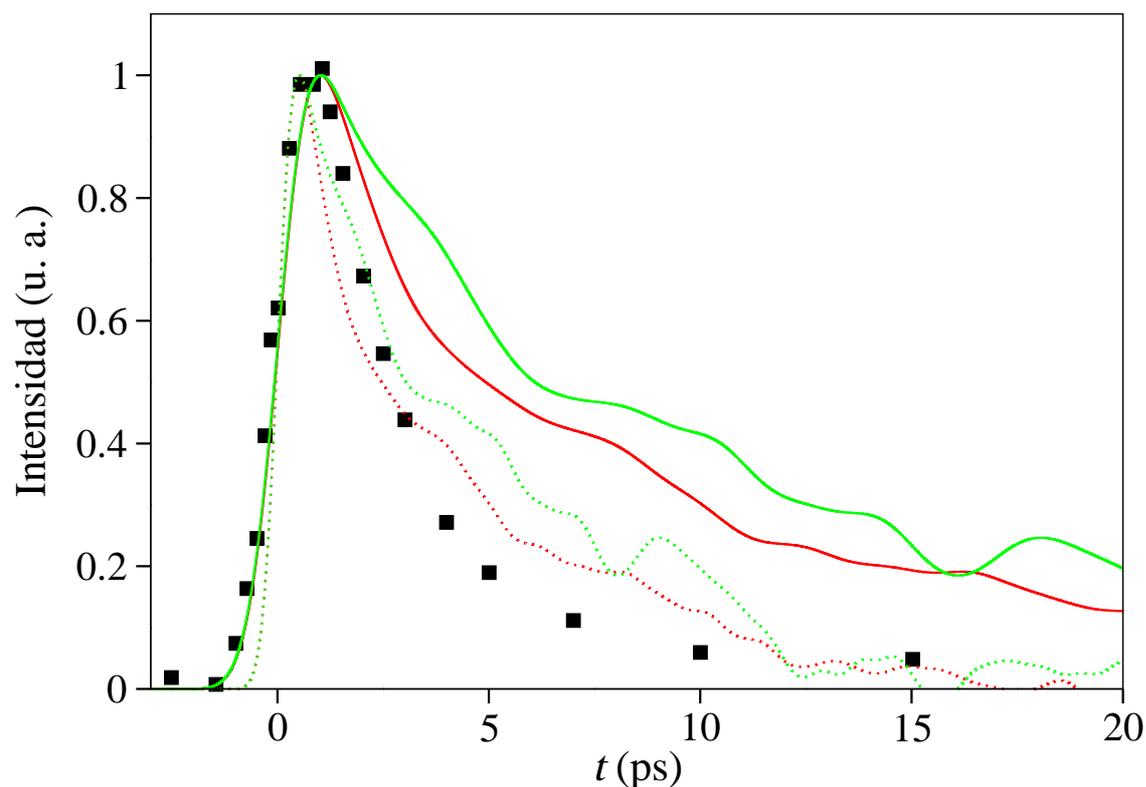


FIGURA 4.39: Evolución de las poblaciones normalizadas del modo amida II (cuadrados negros) [Fang 09] y el INM 21 (línea continua verde) y el paquete  $a_2$  (línea continua roja) de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$ . Las líneas punteadas corresponden a los valores de las poblaciones del INM 21 y paquete  $a_2$  multiplicadas sus componentes temporales por un factor de 0.5

magnitud que producen una ralentización en la velocidad de relajación en estos modos.

Por último, comparamos la cinética del resto de estados que se excitan durante el proceso de relajación vibracional de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . Para ello, en la Figura 4.40 representamos las poblaciones normalizadas experimentales de los modos  $M$  y  $L$  y la de los respectivos INM. Si comparamos los modos  $M$  (Figura 4.40(a)) observamos que en general se reproduce bien la excitación de los estados experimentales. Es cierto que en la región cerca del máximo las poblaciones de los INM 22 y 23 se ralentizan alcanzando el máximo a tiempos mayores pero pensamos que en esa zona comienza a tomar importancia en la convolución la relajación de los modos, la cual comprobamos una vez más que es más lenta. Tanto en los resultados experimentales como en los teóricos se puede distinguir claramente la cinética de los estados acoplados de forma coherente con los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  del resto de modos del nivel  $M$ . Por otra parte, observamos que en general al multiplicar la componente temporal de nuestras curvas por un factor de 0.5 la relajación se aproxima a las velocidades de relajación experimentales. En cuanto a los modos del nivel  $L$  (Figura 4.40(b)) conviene destacar que las poblaciones experimentales alcanzan unos valores de equilibrio a partir de 15 ps extrañamente elevados considerando que el salto de

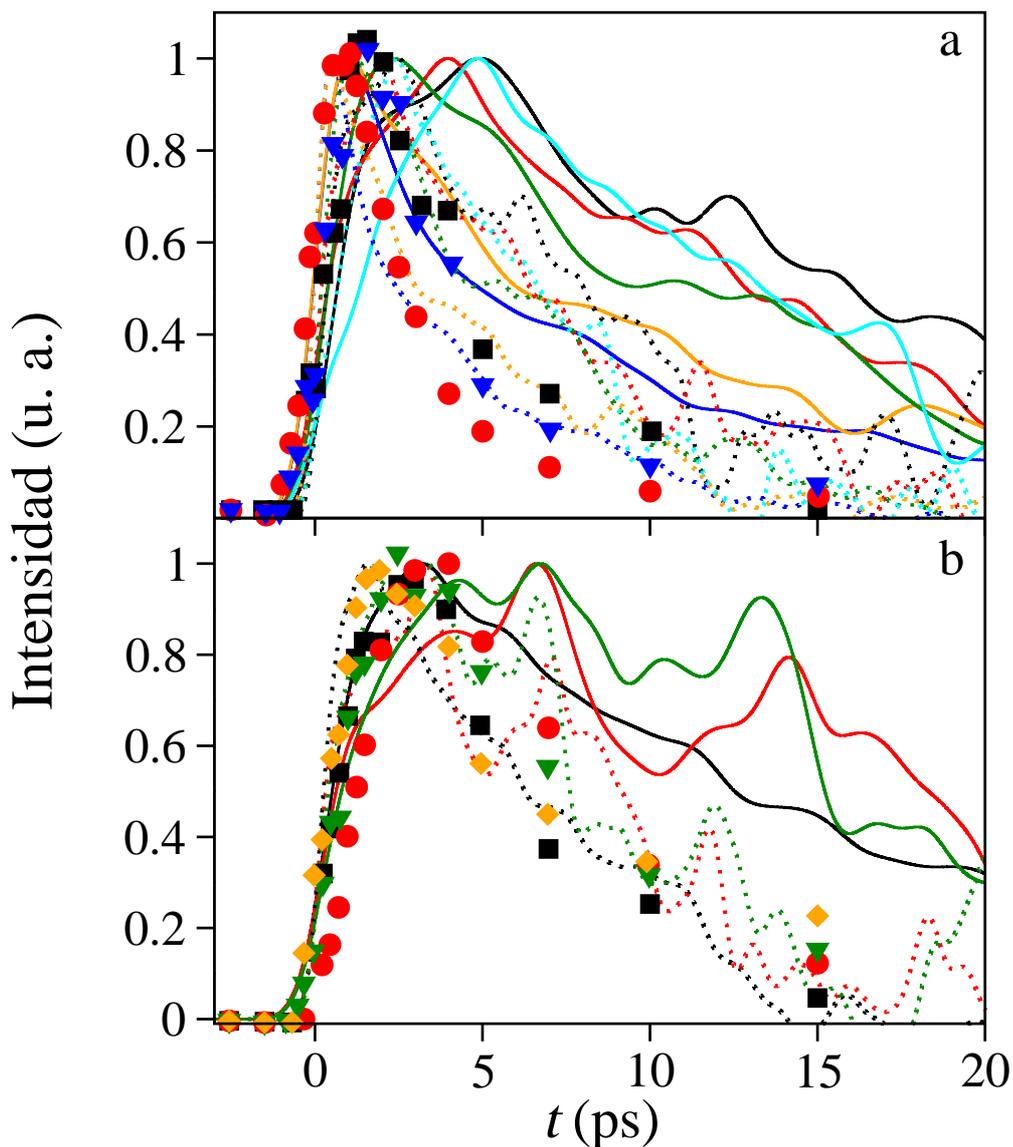


FIGURA 4.40: Comparación entre las poblaciones normalizadas de los INM de la NMAD con sus correspondientes estados vibracionales del nivel (a) *M* y (b) *L*. En (a) representamos el paquete  $b_2$  (verde), los INM 24, (cyan), 23 (negro) y 22 (rojo) y el paquete  $a_2$  (azul) junto con las poblaciones experimentales de los estados amida I (cuadrado negro), amida II (círculo rojo) y  $\delta_a(\text{CCH}_3)$  (triángulo azul). En (b) mostramos las curvas del paquete  $a_1$  (negro) y los INM 10 (rojo) y 9 (azul) junto con la suma de las poblaciones experimentales de los estados  $\delta_s(\text{NCH}_3)$  y  $\nu_s(\text{NC})$  (cuadrado negro) y las poblaciones de los modos amida III (círculo rojo), skel d (triángulo azul) y amida IV (rombo naranja). Mediante líneas punteadas mostramos nuestros resultados multiplicados por un factor de 0.5.

temperatura debido a la excitación no es superior a 10 K [Fang 09]. Este hecho provoca que los tiempos de relajación que se obtienen para estos modos sean menores que el obtenido

para la relajación de la molécula de NMAD. En el presente estudio no hemos incluido el modo INM 7, asociado al modo amida IV, puesto que no acumula energía durante la simulación. En general, aunque encontramos una excitación similar entre las poblaciones experimentales y teóricas, comprobamos que la velocidad de excitación del paquete  $a_1$  es ligeramente superior a la de los INM 9 y 10, tal y como hemos estudiado anteriormente. En el caso de las poblaciones experimentales la menor velocidad de excitación se observa únicamente en el modo amida III. Esto resulta lógico si tenemos en cuenta la resonancia de los estados skel d y amida IV con el modo amida II. Por otra parte, en la relajación de nuestras curvas obtenemos una vez más velocidades más lentas que las experimentales, que si son multiplicadas por un factor de 0.5 reproducen bien la caída experimental de las poblaciones de los modos  $L$ .

---

#### 4.4. SIMULACIÓN HÍBRIDA CLÁSICA-CUÁNTICA DE LA RELAJACIÓN DEL MODO AMIDA I

---

De acuerdo con el estudio descrito en la Subsección 3.1.6, la energía total del sistema NMAD/D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> se obtiene promediando el Hamiltoniano híbrido con la función de estado del subsistema cuántico

$$E_{\text{tot}} = T_{\text{NMAD}}^c + T_{\text{D}_2\text{O}_{(l)}} + \langle \psi | \hat{T}_{\text{amida I}}^{\text{vib},q} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{\text{NMAD}/\text{D}_2\text{O}_{(l)}} | \psi \rangle \quad (4.16)$$

La energía cinética  $T_{\text{NMAD}}^c$  incluye todas las contribuciones dependientes solo de las coordenadas clásicas de la molécula NMAD

$$T_{\text{NMAD}}^c = T_{\text{NMAD}}^{\text{tras}} + T_{\text{NMAD}}^{\text{rot}} + T_{\text{NMAD}}^{\text{vib},c} \quad (4.17)$$

donde hemos asumido que la molécula NMAD rota como un rotor rígido, eliminando con ello los acoplamientos rotación-vibración (*véase* la Sección 2.2). Las contribuciones clásicas  $T_{\text{NMAD}}^c$  y  $T_{\text{D}_2\text{O}_{(l)}}$  se describen a partir de las mismas expresiones incluidas en la Sección (4.2), con la salvedad de que  $T_{\text{NMAD}}^{\text{vib},c}$  contiene exclusivamente las contribuciones cinéticas de los modos normales de equilibrio que son tratados clásicamente ( $Q_i, i = 1, \dots, N_{\text{vib}} = 30, i \neq 23$ ). La contribución cinética del subsistema cuántico a la Ecuación (4.16) está determinada por el operador de la energía cinética vibracional del modo normal de equilibrio amida I (ENM 23),  $\hat{T}_{\text{amida I}}^{\text{vib},q}$ , cuya expresión viene dada por la Ecuación (3.91). El último término de la Ecuación (4.1),  $\langle \psi | \hat{V}_{\text{NMAD}/\text{D}_2\text{O}_{(l)}} | \psi \rangle$  es el valor esperado de la energía potencial del sistema que, según la Ecuación (3.152), se calcula a partir de un desarrollo en serie en torno a la coordenada cuántica en equilibrio (*véase* la Sección 3.3).

La energía vibracional de la molécula de la molécula NMAD expresada a partir de los ENM se calcula según la expresión

$$E_{\text{NMAD}}^{\text{vib}} = \langle \psi | \hat{T}_{\text{NMAD}}^{\text{vib},q} | \psi \rangle + T_{\text{NMAD}}^{\text{vib},c} + \langle \psi | \hat{V}_{\text{NMAD}} | \psi \rangle \quad (4.18)$$

donde  $\hat{V}_{\text{NMAD}}$  representa el operador energía potencial intramolecular de la molécula NMAD y cuyo valor esperado se calcula mediante la Ecuación (3.152). Además, hemos utilizado el tratamiento descrito en la Subsección 3.3.2 para analizar la energía vibracional de los modos normales instantáneos de la molécula de soluto. Tanto la expresión de la energía vibracional de la molécula de NMAD a partir de los INM como la energía vibracional de cada INM vienen dadas por las Ecuaciones (3.163) y (3.164), respectivamente. Para la asignación de los INM calculados en cada instante se ha utilizado el algoritmo de asignación de Mínimo Coste con una restricción de ventana de  $400 \text{ cm}^{-1}$  (véase la Subsección 4.3.1).

Hemos realizado simulaciones de la relajación vibracional del modo amida I de la molécula NMAD ( $\text{H}_3\text{C-COND-CH}_3$ ) y 251 moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$  en una caja cúbica de densidad  $\rho = 1.10436 \text{ g/cm}^3$  [Nakamura 95] con condiciones de contorno periódicas, utilizando el método Ehrenfest o de Campo Medio con correcciones cuánticas (véase la Sección 3.1) y con la aproximación de trayectorias independientes (véase la Subsección 3.1.2). En nuestro programa se han utilizado subrutinas del paquete de programas TINKER [Pappu 98]. Hemos empleado el campo de fuerzas AMBER [Cornell 95] para modelar el soluto NMAD y el modelo flexible de agua TIP3P [MacKerell 98] utilizando el doble de la masa de hidrógeno para la modelización de las moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$ . Se ha aplicado una distancia de corte de  $10 \text{ \AA}$  y un suavizado de potencial de  $9 \text{ \AA}$  a las interacciones no enlazantes. Para calcular los valores medios de las fuerzas sobre las coordenadas clásicas y la energía potencial hemos utilizado la aproximación desarrollada en la Sección 3.3. Se ha utilizado el algoritmo *leap-frog* [Allen 87, Frenkel 96, Hockney 88] con un paso temporal de  $0.5 \text{ fs}$  para integrar las ecuaciones de movimiento del subsistema clásico. En el caso del movimiento rotacional del cuerpo rígido de la molécula de NMAD se ha utilizado el algoritmo rotacional *leap-frog* explícito de paso medio [Svanberg 97]. La función de onda dependiente del tiempo del subsistema cuántico se expande en términos de las funciones diabáticas correspondientes a los estados armónicos  $v = 0$  y  $1$  del ENM 23 (modo amida I) cuyos coeficientes se propagan mediante el integrador de Adams-Moulton, que es un algoritmo de predicción-corrección tipo Gear de orden 12 [Press 92]. Los elementos de acoplamiento no diabático, que intervienen en la propagación de los coeficientes cuánticos (véase la Ecuación (3.43)), se calculan dentro de la subrutina del integrador mediante la aproximación desarrollada en la Subsección 3.2.4

Los ENM de la molécula de soluto se han obtenido a partir de la geometría optimizada de la *trans-cc*-NMAD aislada. Las condiciones iniciales de las dinámicas de relajación vibracional se tomaron a partir de 24 simulaciones previas de dinámica molecular de  $1250 \text{ ps}$  a  $300 \text{ K}$ . Los últimos  $500 \text{ ps}$  se utilizaron para exportar los datos de las coordenadas a intervalos de  $20 \text{ ps}$ . En las simulaciones se congeló el modo amida I en su valor de equilibrio y se mantuvo la temperatura constante a un valor medio de  $300 \text{ K}$  acoplando para ello un termostato [Berendsen 84] con una constante temporal de  $0.1 \text{ ps}$ . En consecuencia, se almacenaron  $600$  trayectorias para las respectivas simulaciones de relajación vibracional de no equilibrio.

Las simulaciones del proceso de relajación se desarrollaron a energía constante, aunque se reajustaron los momentos de las coordenadas clásicas a fin de conservar la energía total

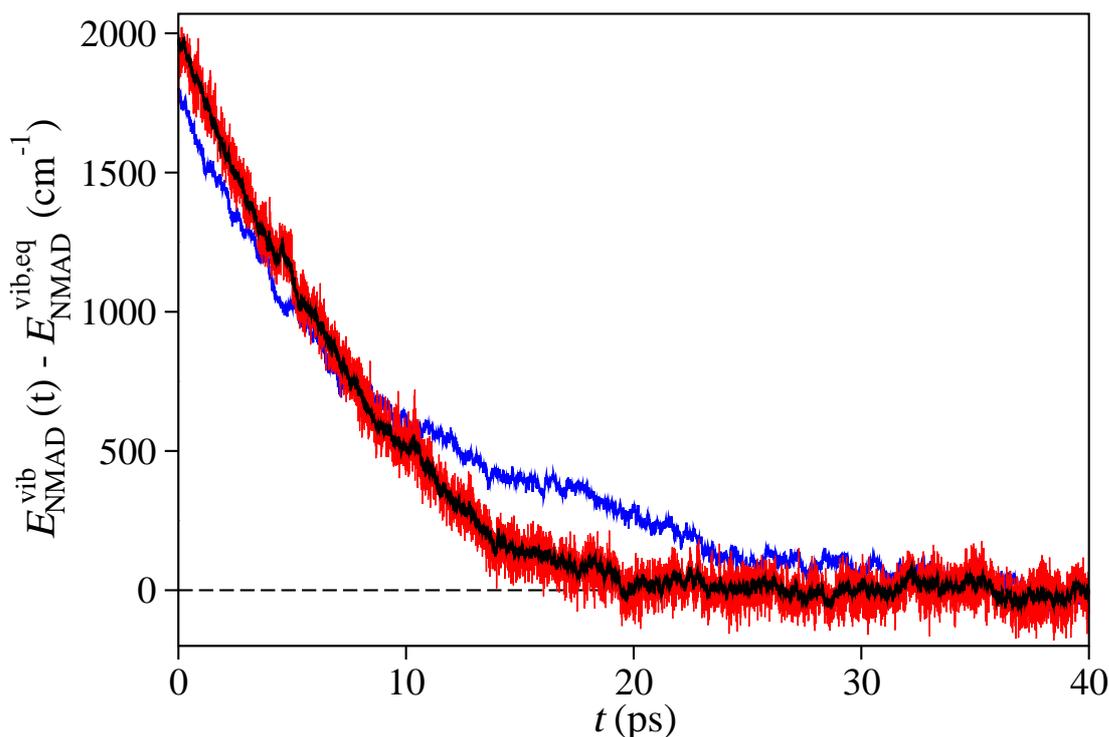


FIGURA 4.41: Energía vibracional total de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  respecto a su valor de equilibrio, calculada a partir de los ENM (negro) y a partir de los INM (rojo). En azul representamos la energía vibracional de la NMAD obtenida de las dinámicas clásicas. Todos los datos se han exportado cada 10 fs.

del sistema (véase la Subsección 3.1.6). Para estudiar la relajación de energía vibracional del modo amida I de la NMAD, ejecutamos 600 trayectorias diferentes de 40 ps de duración. Los valores presentados se obtuvieron como media de los resultados de estas trayectorias para así presentar valores estadísticamente fiables. A  $t = 0$  se excita el modo amida I hasta el estado vibracional  $v = 1$  fijando los valores de los coeficientes cuánticos en  $\rho_1 = 1$  y  $\rho_0 = 0$ .

Nuestra primera fase del estudio está centrada en la relajación de la energía vibracional de la molécula de NMAD en  $D_2O_{(l)}$ . En primer lugar nos interesa validar los resultados obtenidos del análisis de los INM híbridos. Siguiendo la metodología utilizada en el estudio clásico de la Sección 4.2, en la Figura 4.41 comparamos la evolución de la energía vibracional de NMAD, calculada de forma precisa utilizando la Ecuación (2.147) en términos de los ENM y calculada a partir de la energía cinética de los INM,

$$T_s^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} \langle \psi | \hat{T}_i^{\text{INM}} | \psi \rangle \quad (4.19)$$

asumiendo que se cumple la igualdad que establece el teorema del virial (Ecuación (2.170)). Como podemos observar, la coincidencia entre ambas curvas es excelente. Este buen re-

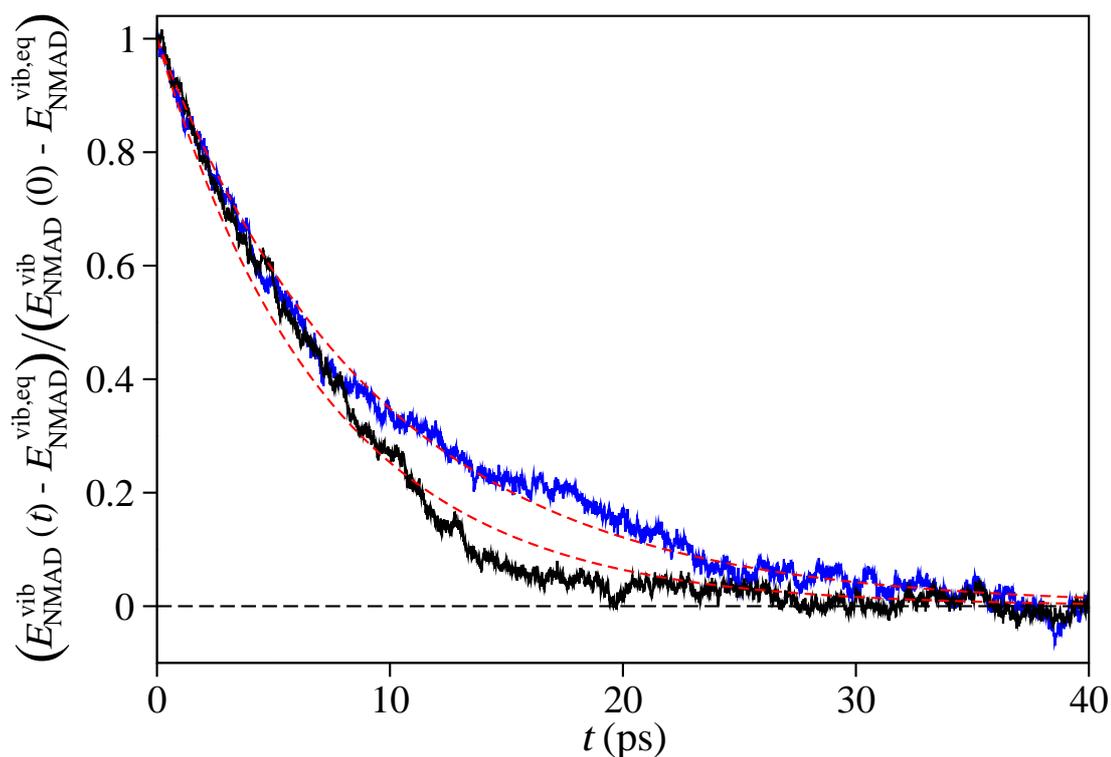


FIGURA 4.42: Transformación de la curva de relajación de la energía vibracional total de la NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(1)}$  calculada a partir de los ENM para las simulaciones híbridas (negro) y clásicas (azul). Las líneas rojas a trazos muestran los correspondientes ajustes a una función monoexponencial.

sultado confirma la validez del tratamiento teórico presentado en la presente tesis para la obtención de los INM a partir de coordenadas clásicas y cuánticas y, por lo tanto, valida el uso de los INM híbridos para analizar los flujos de energía en los procesos de relajación. Resulta también interesante comparar los resultados obtenidos en las simulaciones híbridas con los de las simulaciones de Dinámica Molecular que se estudiaron en la Sección 4.2. Por ello, en la Figura 4.41 añadimos la curva de energía vibracional de NMAD en  $\text{D}_2\text{O}_{(1)}$  obtenida de las simulaciones clásicas. La diferencia que se observa en el valor de la excitación inicial de cada curva responde a los distintos procedimientos de excitación utilizados en cada caso. En el tratamiento de Ehrenfest con correcciones cuánticas son las poblaciones del ENM amida I las que se excitan promocionando un cuanto de energía desde el nivel  $v = 0$  hasta el nivel  $v = 1$ . En las simulaciones clásicas, en cambio, excitamos el INM amida I añadiendo al modo la energía vibracional equivalente a un cuanto, calculado a partir de su frecuencia instantánea (véase la Subsección 2.3.1). Ambos métodos de excitación no son equivalentes, pues la excitación cuántica de un ENM influye tanto en los términos armónicos que lo definen, como en los anarmónicos que surgen por los acoplamientos entre los ENM de la molécula de soluto.

A continuación, hemos ajustado las curvas de energía vibracional de la molécula de NMAD a la función exponencial dada por la Ecuación (4.4), con el fin de evaluar su

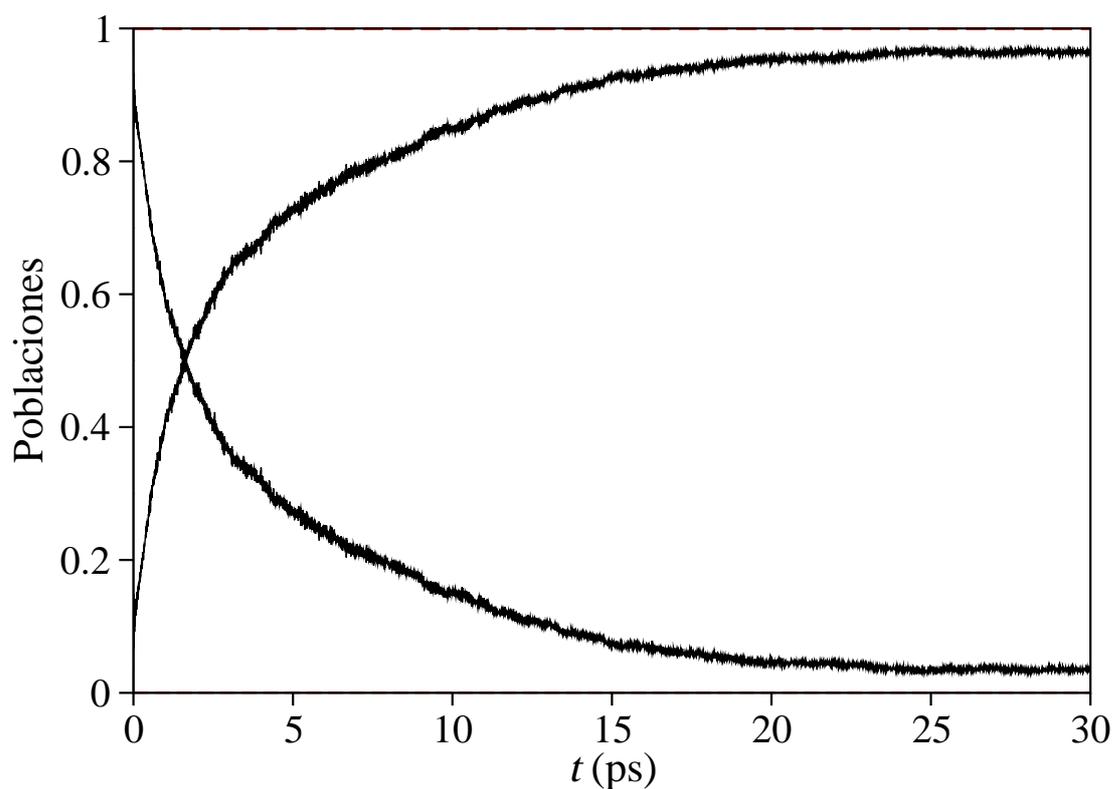


FIGURA 4.43: Evolución de las poblaciones cuánticas  $v = 0$  y  $1$  del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  durante el proceso de relajación del modo amida I inicialmente excitado en  $v = 1$ .

velocidad de relajación. En la Figura 4.42 mostramos el ajuste realizado para la curva de energía vibracional de la NMAD calculada a partir de los ENM, del que se obtiene un tiempo de relajación de  $\tau = 7.7$  ps. Para la curva calculada a partir de los INM el tiempo de relajación obtenido del ajuste fue el mismo. Hemos representado además la curva de energía vibracional de la molécula de soluto obtenida de las simulaciones de Dinámica Molecular. Si comparamos las curvas de energía vibracional clásica e híbrida observamos que poseen una caída similar hasta aproximadamente 8 ps, cuando resta por relajarse en torno a un 40 % de energía acumulada en la molécula de soluto. A partir de este tiempo ambas curvas se desvían haciéndose más rápida la relajación híbrida y alcanzando por tanto el valor de equilibrio a un tiempo más corto.

Nos centramos ahora en la relajación del modo amida I de la molécula de NMAD en  $D_2O_{(l)}$ . En la Figura 4.43 se representan las poblaciones de los niveles  $v = 0$  y  $1$  del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$ . Según observamos la población del estado excitado se relaja hacia el fundamental acercándose asintóticamente a sus valores de equilibrio. Dado que la frecuencia del modo amida I es mucho mayor que la energía térmica, la distribución de Boltzmann asegura que en el equilibrio solo estaría poblado el estado fundamental.

En la Figura 4.44 representamos las curvas de energía vibracional del modo amida I (INM 23) de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  para las simulaciones de Dinámica Molecular e híbridas

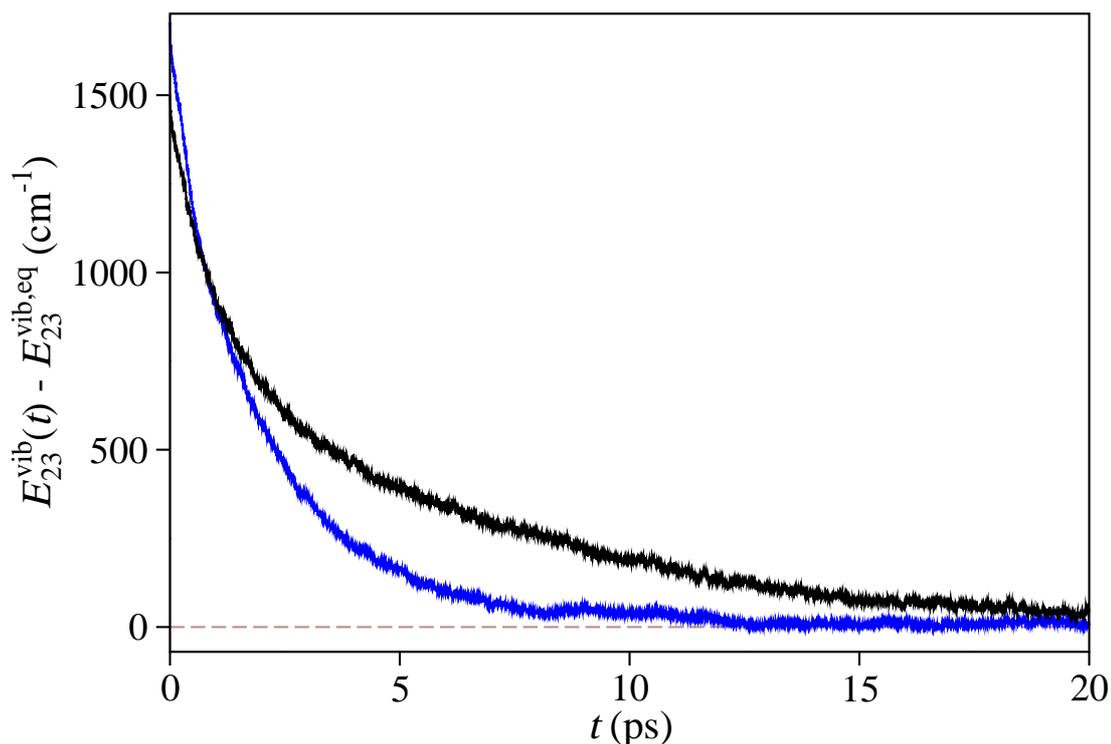


FIGURA 4.44: Curvas de energía vibracional del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  respecto a su valor de equilibrio, obtenidas a partir de las simulaciones híbridas clásico-cuánticas (negro) y a partir de las simulaciones de Dinámica Molecular (azul).

clásico-cuánticas. Como podemos observar, la excitación inicial del modo amida I híbrido es menor que la del modo clásico. Como discutimos anteriormente esta diferencia se origina en que en el tratamiento híbrido, en lugar de excitar el INM amida I hasta la energía equivalente a un cuanto, excitamos un cuanto de energía del ENM amida I. Como consecuencia, una pequeña parte de la energía de excitación (aproximadamente un 10 %) se deposita en los INM más fuertemente acoplados con el modo amida I. Observamos además que la caída de la curva híbrida es más lenta. Para evaluar la velocidad de relajación hemos seguido la misma metodología utilizada en la Sección 4.2 aproximando la curva de la energía vibracional del modo amida I a una función biexponencial, cuya expresión viene dada por la Ecuación (4.5). En la Figura 4.45 mostramos las curvas de energía vibracional normalizadas del modo amida I para ambas dinámicas. A la hora de realizar el ajuste hemos escogido los dos conjuntos de pesos experimentales [Zanni 01, DeCamp 05] que ya utilizamos en el estudio clásico (véase la Sección 4.2). Sin embargo, hemos observado que, a diferencia de la curva de relajación clásica, la función que obtenemos con los pesos aportados por Hochstrasser et al [Zanni 01] no se ajusta bien a nuestra curva de relajación híbrida, mientras que con los pesos de Tokmakoff y colaboradores [DeCamp 05] el ajuste es bueno. Por esta razón, en la Figura 4.45 añadimos únicamente el ajuste obtenido con los pesos dados por el grupo de Tokmakoff [DeCamp 05]. Los tiempos de relajación obtenidos para la relaja-

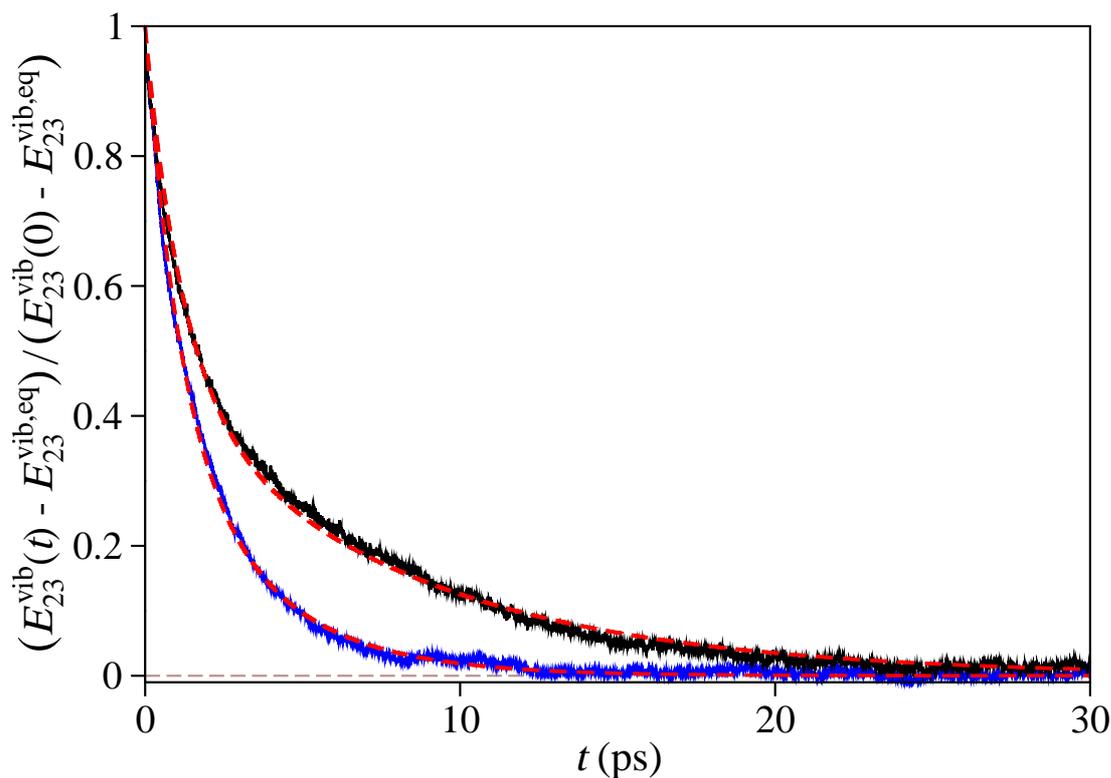


FIGURA 4.45: Curvas normalizadas de energía vibracional del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  respecto a su valor de equilibrio, obtenidas a partir de las simulaciones híbridas clásico-cuánticas (negro) y a partir de las simulaciones de Dinámica Molecular (azul). Las líneas discontinuas rojas corresponden a los respectivos ajustes a la función biexponencial dada por la Ecuación (4.5).

ción de la curva de energía vibracional de la amida I para las simulaciones híbridas son  $\tau_1 = 1.17$  ps (55 %) y  $\tau_1 = 7.83$  ps (45 %). Si los comparamos con los tiempos obtenidos en las simulaciones clásicas,  $\tau_1 = 1.24$  ps (55 %) y  $\tau_1 = 2.90$  ps (45 %), observamos que los tiempos del primer proceso de relajación de ambas dinámicas son similares, siendo la primera etapa de la curva híbrida ligeramente más rápida. Sin embargo, las principales diferencias entre las simulaciones clásicas e híbridas se encuentran en la segunda etapa de la relajación del modo amida I. Así, observamos que la introducción de la descripción cuántica para describir el modo amida I ralentiza considerablemente el segundo proceso hasta un tiempo similar al de la relajación de la molécula de NMAD. De este resultado podemos deducir que las principales modificaciones que se producen entre la utilización del tratamiento clásico y el tratamiento híbrido de Ehrenfest con correcciones cuánticas se encuentran en los acoplamientos entre el modo amida I y los modos de baja frecuencia en combinación con el disolvente (véase la Sección 4.2), que participan de la relajación del modo amida I en esta etapa.

A continuación, estudiamos los flujos energéticos que tienen lugar durante la relajación del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  a través de las curvas de energía vibracional

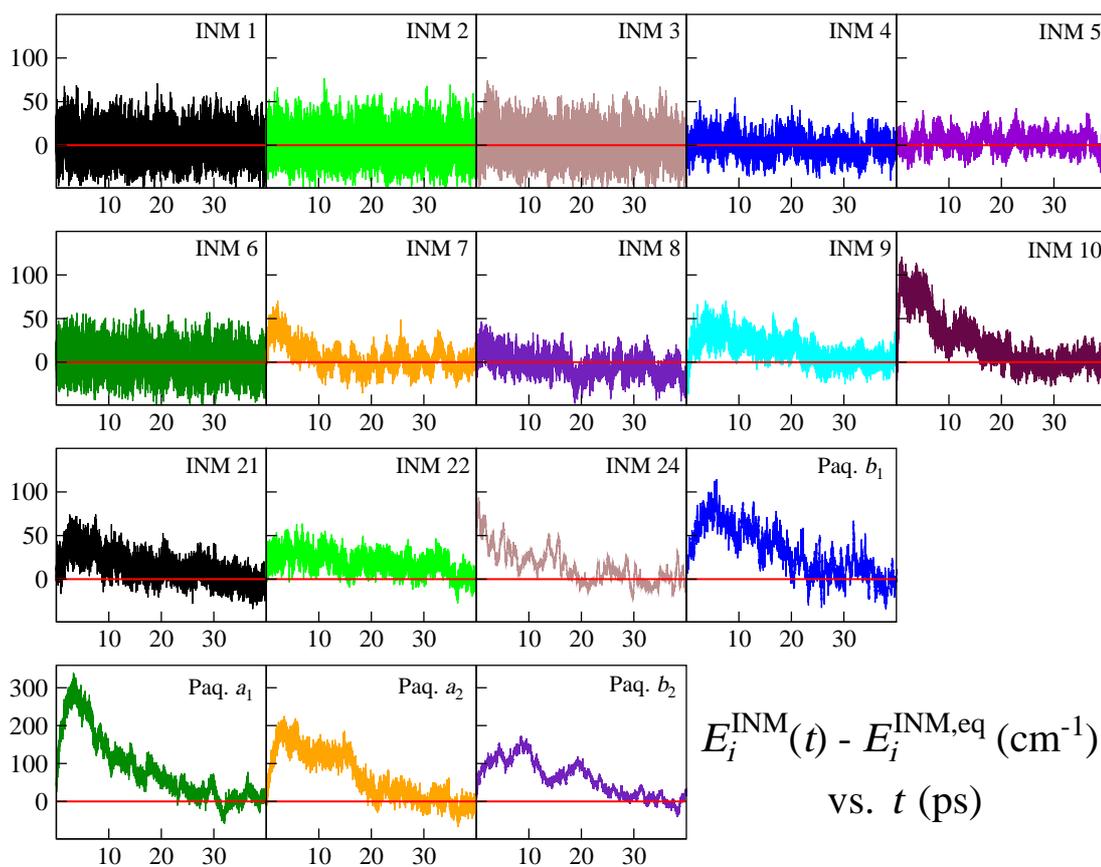


FIGURA 4.46: Energía vibracional de los INM de la NMAD en  $D_2O_{(1)}$  respecto a sus valores de equilibrio ( $E_{i,eq}^{INM} = 300\text{ K} \sim 208.5\text{ cm}^{-1}$ ), representados mediante líneas rojas, para las simulaciones de Dinámica Molecular clásica utilizando el algoritmo de asignación con una ventana de  $400\text{ cm}^{-1}$ .

del resto de INM de la molécula de soluto. Debido a que los resultados de las energías vibracionales de los INM en la Sección 4.2 se obtuvieron utilizando el algoritmo de Mínimo Coste sin restricciones, en la Figura 4.46 representamos las nuevas curvas de energía vibracional de los INM obtenidas de las simulaciones de Dinámica Molecular clásica, incluyendo la restricción de ventana de  $400\text{ cm}^{-1}$  en el algoritmo de asignación. Comparando con los perfiles energéticos obtenidos con el algoritmo sin restricción de ventana representados en la Figura 4.9 observamos que no existen diferencias significativas, más allá del consecuente cambio en la conformación de los paquetes de INM (véase la Subsección 4.3.1). Así mismo, en la Figura 4.47 mostramos la evolución de las energías vibracionales de los INM, con respecto a sus valores de equilibrio, durante la relajación del modo amida I para las simulaciones en las que se utiliza el tratamiento híbrido de Ehrenfest modificado. Conviene destacar que, como ya hicieramos en las Secciones 4.2 y 4.3, la energía vibracional de los INM 1, 2, 3 y 6 se ha calculado a partir del doble de sus respectivos valores de energía cinética vibracional, según establece el teorema del virial. Si observamos las energías vibracionales de los INM híbridos representadas en la Figura 4.47, las curvas de los INM 1-6

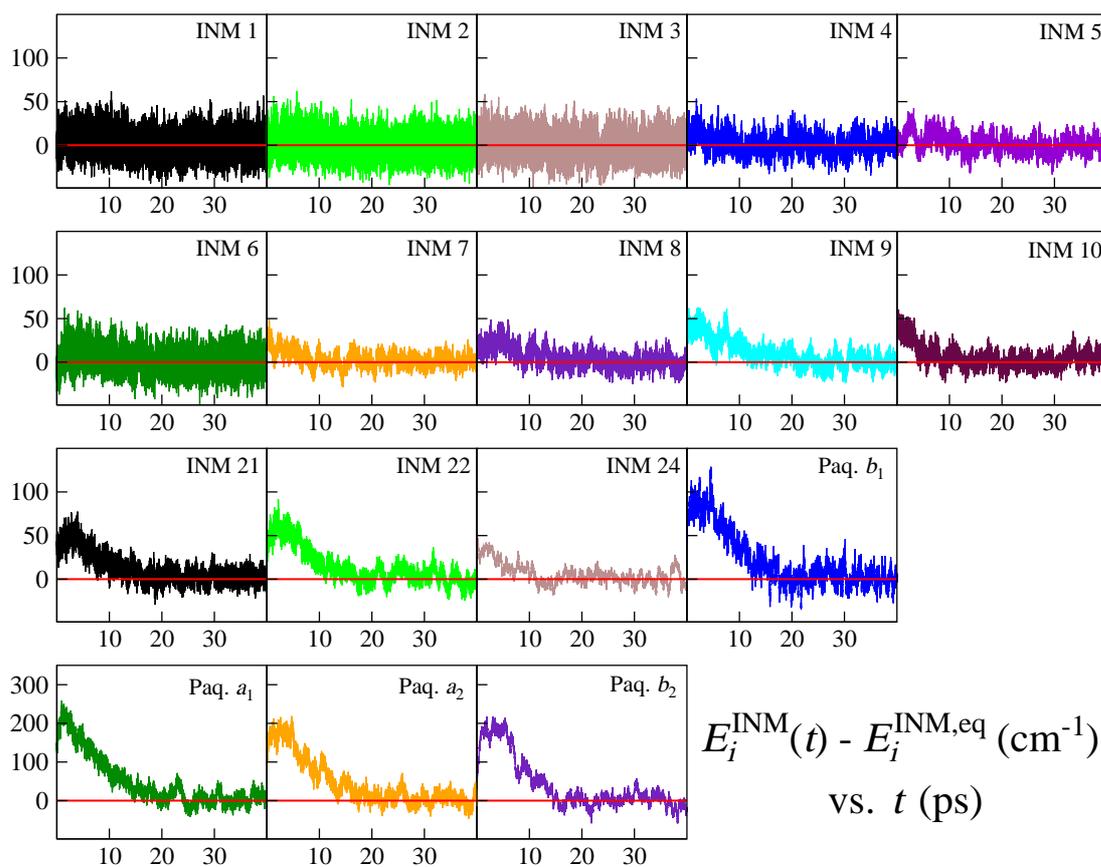


FIGURA 4.47: Energía vibracional de los INM de la NMAD en D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> respecto a sus valores de equilibrio ( $E_{i,\text{eq}}^{\text{INM}} = 300 \text{ K} \sim 208.5 \text{ cm}^{-1}$ ), representados mediante líneas rojas, para las simulaciones en las que se utiliza el tratamiento híbrido de Ehrenfest con correcciones cuánticas utilizando el algoritmo de asignación con una ventana de  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

apenas se desvían de sus valores de equilibrio. Para los INM 7-10 y 24 existe una cierta excitación en sus curvas, que recuperan los valores de equilibrio en torno a los 10 ps. Los INM que alcanzan el mayor grado de excitación son los INM 21 y 22 y los paquetes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  y  $b_2$ , cuyas curvas no vuelven a los valores de equilibrio hasta aproximadamente los 15 ps. Si comparamos con las curvas de energía vibracional de los INM obtenidas con las simulaciones de Dinámica Molecular mostradas en la Figura 4.46, observamos en primer lugar que la relajación de las curvas híbridas ocurre en general a tiempos algo más cortos, lo que está en consonancia con el ligero aumento en la velocidad de relajación de la energía vibracional de la molécula de NMAD. Por lo demás, encontramos que a grandes rasgos la identificación de los INM excitados durante el proceso de relajación de la amida I es la misma entre ambas simulaciones. Es importante resaltar que la similitud entre estos resultados nos permite validar la formulación de los INM desde un punto de vista híbrido, propuesta por primera vez en esta Tesis. Con el objetivo de realizar un estudio comparativo más exhaustivo entre los principales INM que participan en la relajación del modo amida

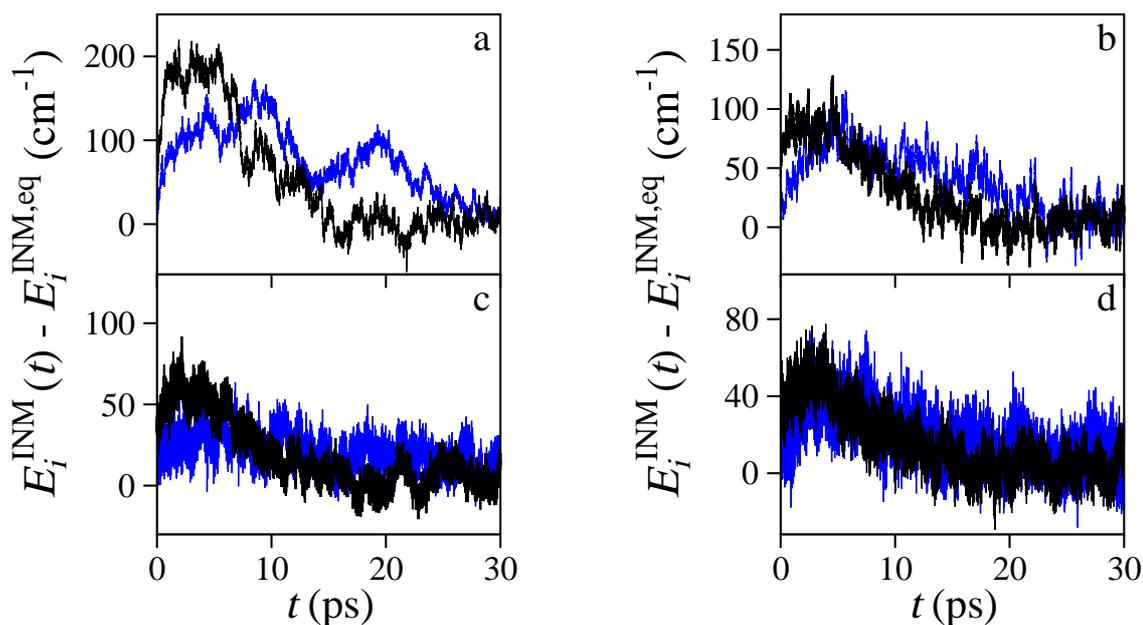


FIGURA 4.48: Curvas de energía vibracional de los paquetes (a)  $b_2$  y (b)  $b_1$  y los INM (c) 22 y (d) 21 obtenidas para las simulaciones de Dinámica Molecular (azul) y utilizando el método de Ehrenfest con correcciones cuánticas (negro).

I en ambas simulaciones, en las Figuras 4.48 y 4.49 hemos representado conjuntamente las curvas de energía vibracional de los paquetes  $b_2$  y  $b_1$  y los INM 22 y 20 (Figuras 4.48(a)-(d), respectivamente) y de los paquetes  $a_1$  y  $a_2$  y los INM 10 y 9 (Figuras 4.49(a)-(d), respectivamente). Comparando los resultados de ambas simulaciones podemos confirmar que efectivamente la relajación de las curvas vibracionales de los INM decaen a mayor velocidad que las clásicas. Por otra parte, en estas figuras se observa con mayor claridad como alguno de los INM representados, como los paquetes  $a_1$ ,  $a_2$  y  $b_1$  principalmente, o los INM 9, 21 y 22 en menor proporción, se encuentran excitados desde el inicio de la dinámica en las simulaciones híbridas. Esto es debido a que hemos excitado cuánticamente el modo normal de equilibrio amida I, en lugar del INM asociado al ENM amida I, por lo que aquellos modos que se encuentren más acoplados con el ENM amida I también se excitarán. Si nos centramos ahora en la energía acumulada por los INM durante la relajación del modo amida I, las principales diferencias que observamos entre los resultados clásicos e híbridos se encuentran en tres INM. La energía vibracional del INM 22 (amida II) (Figura 4.48(c)) obtenida de las dinámicas híbridas aumenta su grado de excitación con respecto a la curva clásica. Este resultado se encuentra más en consonancia con anteriores estudios teóricos que proponen como principal canal de relajación el modo amida II en combinación con las libraciones del disolvente [Dijkstra 07, Bloem 08, Zhang 09]. El aumento en importancia de este canal al introducir el tratamiento híbrido, presumiblemente por una modificación de los acoplamientos entre los ENM amida I y amida II, podría justificar una mayor velocidad de relajación de la molécula de NMAD observada. Por otra parte, la

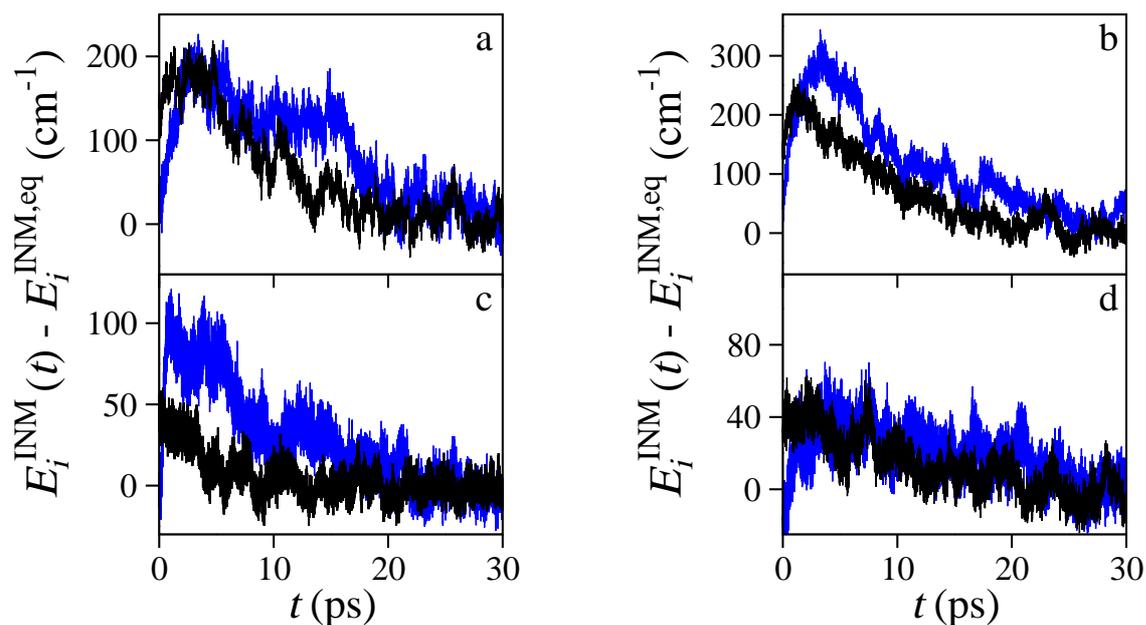


FIGURA 4.49: Curvas de energía vibracional de los paquetes (a)  $a_2$  y (b)  $a_1$  y los INM (c) 10 y (d) 9 obtenidas para las simulaciones de Dinámica Molecular (azul) y utilizando el método de Ehrenfest con correcciones cuánticas (negro).

energía acumulada en el paquete  $a_1$  y el INM 10 (amida III) (Figuras 4.49(b) y 4.49(c), respectivamente) disminuyen de manera significativa al utilizar el método de Ehrenfest con correcciones cuánticas. Según discutimos anteriormente (véase la Sección 4.2) estos modos participan en la relajación del modo amida I a través de una resonancia de Fermi 2:1, en el caso del INM 10, y mediante acoplamientos cúbicos en los canales deducidos (INM 7/INM 8, paq.  $a$ ). Por tanto, de acuerdo con lo observado podemos deducir que la introducción de los tratamientos híbridos en la descripción de la relajación vibracional del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  modifica algunos de los flujos que observamos en las simulaciones clásicas, cerrando parcialmente algunos canales, (INM 10 y paquete  $a_1$ ) en detrimento de una mayor excitación de otros modos (INM 22). Este estudio es una primera aproximación hacia la descripción cuántica de la relajación vibracional del modo amida I para el sistema NMAD/ $D_2O_{(l)}$  a través de dinámicas híbridas, con el que pretendemos trazar una dirección definida hacia futuras investigaciones que nos permitan avanzar en la comprensión de los fenómenos de relajación vibracional de biomoléculas en medio acuoso.

# Conclusiones

---

**Primera.** En la presente Tesis, hemos llevado a cabo simulaciones de Dinámica Molecular clásicas e híbridas clásico-cuánticas de la relajación vibracional de la N-metilacetamida deuterada en solución acuosa ( $D_2O$ ), y hemos desarrollado metodologías que nos han permitido realizar un análisis detallado del mecanismo de relajación y de los flujos de energía que tienen lugar en el sistema.

**Segunda.** Hemos utilizado los modos normales de equilibrio (ENM) como coordenadas vibracionales de propagación de la molécula de soluto. El uso de los ENM como coordenadas permite la aplicación de restricciones al movimientos de uno o varios ENM de forma directa y resulta esencial para llevar a cabo la implementación de técnicas híbridas clásico-cuánticas.

**Tercera.** Hemos deducido las expresiones de los modos normales instantáneos (INM) en términos de los modos normales de equilibrio con el objetivo de analizar los flujos energéticos que tienen lugar durante la relajación, puesto que proporcionan una descripción instantánea desacoplada de las vibraciones de la molécula hasta segundo orden para una geometría dada.

**Cuarta.** Hemos estudiado la evolución de la energía vibracional de los INM de la molécula de NMAD con el tiempo encontrando que, en el caso de los modos normales instantáneos cuyas frecuencias se acercan a cero no es posible evaluar correctamente la contribución potencial vibracional. Para solucionar este problema hemos comprobado la validez del teorema del virial para los modos de media y alta frecuencia y posteriormente lo hemos aplicado a aquellos modos en que no es posible evaluar la energía potencial de forma directa.

**Quinta.** El principal problema en la utilización de los INM concierne a su identificación, puesto que las definiciones de los INM evolucionan en el tiempo, de modo que es necesario establecer una conexión entre los INM calculados en diferentes momentos de la simulación con el fin de analizar los flujos de energía. A partir de nuestros

estudios hemos demostrado que la evolución temporal de las frecuencias no es un procedimiento válido para la identificación de los INM y que resulta mucho más útil asignar los INM basándose en las contribuciones de los ENM.

**Sexta.** Con el fin de resolver el problema de la identificación de los INM a lo largo del proceso de relajación vibracional, en la presente Tesis hemos propuesto la utilización del denominado algoritmo de Mínimo Coste para establecer la asignación de los INM en términos de los ENM. Con la aplicación de este algoritmo los valores medios de las contribuciones de los ENM a los INM se maximizan de modo que finalmente más de la mitad de los INM poseen un solapamiento por encima de 50 % con algún ENM. A pesar de esta mejora, hay grupos de INM mezclados que no podemos asignar de modo inequívoco a un único ENM, y que por tanto han de ser tratados dentro de un mismo grupo o paquete.

**Séptima.** Nuestro primer estudio se ha centrado en la relajación vibracional del modo amida I, que involucra fundamentalmente la tensión del enlace C=O del esqueleto peptídico, de la N-metilacetamida en D<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>. Hemos comparado la energía vibracional total de la molécula NMAD calculada de forma precisa en términos de los ENM y calculada a partir de la energía cinética de los INM, demostrando la validez del uso de los INM para analizar los caminos de relajación.

**Octava.** La comparación de las curvas de relajación de energía vibracional total de la molécula de NMAD obtenidas permitiendo y congelando el movimiento vibracional de las moléculas de D<sub>2</sub>O confirma que la velocidad de relajación de la NMAD en la disolución apenas se ve afectada por la congelación de los modos vibracionales del disolvente y que, por lo tanto, la transferencia de la energía desde el modo inicialmente excitado al disolvente no se produce a través de un mecanismo de transferencia vibracional intermolecular.

**Novena.** En el estudio de la evolución temporal de la energía vibracional del modo amida I observamos la presencia de dos pendientes claramente diferenciadas, lo que indica que existen dos procesos cinéticos distintos, en concordancia con anteriores trabajos experimentales y teóricos. Los tiempos de relajación derivados de nuestras simulaciones son ligeramente mayores a los experimentales, si bien consideramos que las simulaciones MD-INM muestran un acuerdo razonable con los resultados experimentales.

**Décima.** El método de asignación propuesto en esta Tesis nos ha permitido observar los flujos de energía a través de los INM durante el proceso de relajación del modo amida I, mostrando que el proceso no es estadístico, pues la energía depositada en los diferentes INM varía significativamente. Así, los flujos energéticos parecen concentrarse en el INM 10 y el paquete *a*, ya que sus curvas de energía vibracional son las que sufren un mayor grado de excitación.

**Undécima.** Hemos establecido que los perfiles energéticos observados en los INM pueden ser interpretados a partir de los estudios de resonancia basados en la diferencia de frecuencias entre el modo amida I y la suma de otros dos INM. Las resonancias más efectivas establecen como principales canales de relajación vibracional intramolecular las combinaciones de los INM 4, 7 y 8 con el paquete *a* y una resonancia de Fermi 2:1 con el INM 10.

**Duodécima.** Hemos demostrado la utilidad de realizar simulaciones de relajación del modo amida I en las que se congela uno o varios modos normales de equilibrio del soluto o se elimina el disolvente durante el proceso de relajación, puesto que nos aportan información adicional valiosa sobre el proceso de relajación vibracional del modo amida I. Así, los resultados obtenidos de las simulaciones sin disolvente confirman que la etapa inicial de la relajación de la amida I está dominada por IVR, mientras que la componente de relajación más lenta de la amida I está relacionada con la participación de las moléculas de disolvente a través de sus movimientos libracionales. Así mismo, las simulaciones en las que congelamos el ENM 7 corroboran el importante papel desempeñado por los modos de baja frecuencia en las dos fases del proceso de relajación, puesto que participan directamente en la relajación del modo amida I y actúan como puertas de salida para la transferencia del exceso de energía hacia las libraciones del disolvente. A partir de estas consideraciones hemos establecido que, mientras que el canal IVR transcurre a través de un acoplamiento de tercer orden, para la segunda fase de la relajación del modo amida I las condiciones de resonancia solo pueden cumplirse mediante un acoplamiento de cuarto orden, lo que explicaría las diferentes escalas temporales para estos dos caminos de relajación.

**Decimotercera.** Para finalizar el estudio clásico de la relajación del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  hemos analizado la velocidad del proceso IVR, utilizando la expresión cinética para la especie intermedia *B* en una reacción consecutiva del tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , observando que los tiempos de relajación de los modos de frecuencia media son similares a los de la energía vibracional total de la molécula NMAD, lo que nos indica que esta es la etapa cinética limitante en las rutas de relajación.

**Decimocuarta.** Hemos propuesto una modificación del algoritmo de asignación de Mínimo Coste, consistente en la utilización de una ventana para restringir la asignación de los INM a los ENM más cercanos en frecuencia. La implementación de la restricción de ventana de frecuencias en el algoritmo de Mínimo Coste nos permite evitar asignaciones concretas manifiestamente erróneas entre grupos de INM que compartan contribuciones importantes de ciertos ENM, pero que presentan frecuencias muy distantes entre sí. El estudio de los valores medios de las frecuencias de los INM asignados mediante el algoritmo de Mínimo Coste restringido nos ha permitido establecer una nueva distribución de los paquetes de INM al utilizar como criterio de identificación de un grupo que todos los INM que conforman el paquete han de poseer valores medios de frecuencias similares.

**Decimoquinta.** El segundo estudio que hemos llevado a cabo se trata de la relajación vibracional de los dos modos de tensión simétrica de los metilos de la NMAD en medio acuoso ( $D_2O$ ), motivado por la reciente publicación realizada por Dlott y colaboradores del estudio experimental de este sistema. Tras comparar los resultados experimentales de la energía vibracional de la molécula de NMAD con una convolución gaussiana de la curva teórica, observamos que la velocidad de excitación de ambas curvas es similar, mientras que para la relajación, la caída de la curva experimental es el doble de rápida que la de la curva obtenida en nuestras simulaciones.

**Decimosexta.** Hemos estudiado el papel que juegan las vibraciones del disolvente en el proceso de relajación de la molécula de soluto comparando las curvas de energía vibracional de las simulaciones con los modos vibracionales del disolvente congelados y sin congelar, obteniendo que para la curva con las vibraciones del disolvente congeladas aparece desde el inicio una caída ligeramente más lenta. La separación entre ambas curvas ocurre desde el inicio y de forma constante, lo que parece indicar que la eliminación de los grados de libertad del disolvente afecta a todo el proceso de relajación por igual y no existe por tanto ningún tramo o etapa que se vea más afectada.

**Decimoséptima.** A partir del estudio de la curva de relajación de la energía vibracional de los modos de tensión simétrica de los metilos hemos encontrado que posee tres escalas temporales definidas. La primera etapa corresponde a una abrupta caída inicial que tiene lugar en los primeros instantes de la simulación con un tiempo de relajación de 0.07 ps en el que se disipa un 60 % de la energía. A continuación, comienza una segunda etapa con un tiempo de relajación de 1.2 ps en la que pierde el 30 % de la energía y a partir de entonces la caída queda dominada por la fase menos importante y más lenta, cuyo tiempo de relajación de 10.63 ps coincide aproximadamente con el de la molécula de NMAD, para transferir el 10 % de la energía que queda almacenada en los modos de tensión  $\nu_s(CH_3)$ .

**Decimooctava.** Con el objetivo de averiguar el papel que desempeña el disolvente en las tres etapas señaladas del proceso de relajación de los modos de tensión simétrica de los metilos de la NMAD hemos comparado los resultados obtenidos en las simulaciones sin restricciones, sin disolvente y con los modos vibracionales del disolvente congelados. Podemos concluir entonces que el 90 % de la relajación, correspondiente a las dos primeras etapas, transcurre mediante un proceso IVR mientras que solo hay una pequeña contribución, la tercera etapa, de transferencia intermolecular donde juega un papel fundamental las libraciones del disolvente, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Dlott y colaboradores. En cuanto a las vibraciones del disolvente, encontramos que no son indispensables en el proceso de relajación pero favorecen los acoplamientos entre los allí implicados.

**Decimonovena.** El estudio de las curvas de energía vibracional del resto de INM nos ha permitido identificar los principales canales de energía que participan en la relajación

de los modos de tensión simétrica de los metilos. Así, observamos que existe un conjunto de INM, formado por los modos angulares de los metilos de la NMAD, cuya curva de energía vibracional se excita únicamente en la primera etapa para relajarse durante las dos etapas siguientes, mostrando el comportamiento típico de los modos que se encuentran acoplados de forma coherente con el modo inicialmente excitado mediante resonancia de Fermi. Por otra parte, hemos encontrado otros modos (amida I, amida II, modos de tensión y de balanceo de metilos) que se excitan durante las dos primeras etapas mientras que en la tercera disipan la energía acumulada relajándose. El estudio cinético de estas curvas revela la coincidencia en los tiempos de excitación y relajación entre los INM cuyas curvas presentan un perfil energético similar, pues hemos encontrado que para estos INM es posible reproducir la excitación y caída de la energía vibracional a partir de los tiempos de relajación de los modos de tensión simétrica de los metilos. Por último, hay otros modos de menor importancia (skel d, amida III y amida A) que poseen una excitación lenta, ya que durante la primera y segunda etapa de la relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$  apenas almacenan energía. Por esta razón, la excitación de los INM 24, 10 y 9 ocurre en una escala de tiempo superior a la de los estados indicados anteriormente y no se ajusta a ninguno de los tiempos de las etapas de relajación de los modos de tensión simétrica de los metilos. A partir de estos resultados hemos propuesto un esquema cinético basado en los tres tiempos de relajación de los modos de tensión  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , compatible con el modelo cinético presentado por Dlott y colaboradores.

**Vigésima.** Mediante la introducción de la evaluación de los solapamientos geométricos entre los INM que participan en la resonancia hemos mejorado sensiblemente la calidad del análisis de resonancias, puesto que obtenemos una mayor información acerca de la eficacia de la transferencia de energía entre los INM. La identificación de los canales de relajación obtenida del análisis de resonancias para los modos de tensión simétrica de los metilos coincide con los INM que más se excitan durante la relajación en nuestras simulaciones, puesto que el canal más importante se encuentra a través de los modos angulares de los metilos contenidos en el paquete  $a_2$ , mientras que aparecen otros canales secundarios en las combinaciones de los (INM 22/23, paquete  $a_1$ ) que justifican la excitación más lenta de estos modos durante las dos primeras etapas de la relajación de los modos de tensión simétrica de los metilos de la NMAD. Aprovechando este estudio hemos analizado otros posibles canales de transferencia energética que nos permiten justificar la excitación del paquete  $b_2$  a través del paquete  $a_2$ , o identificar algunos de los flujos más importantes que tienen lugar entre los modos de frecuencia media con modos de baja frecuencia, como son el canal desde los modos angulares de los metilos o el modo amida I a los modos de balanceo de los metilos más un modo de baja frecuencia.

**Vigésimoprimera.** Hemos comparado las poblaciones entre los resultados experimentales y teóricos encontrando, en primer lugar, que para los modos de tensión de los metilos de la NMAD la curva teórica obtenida a partir de nuestras simulaciones

reproduce bien los resultados experimentales, a excepción de la fase final de la relajación que relacionamos con la última etapa de la curva que daba cuenta de sólo un 10 % de la energía acumulada en la excitación. Para el resto de INM encontramos un buen acuerdo en el grado y velocidad de excitación entre las curvas de población experimentales y teóricas de la mayoría de modos, mientras que la velocidad de relajación de las curvas teóricas es el doble de lenta que la las experimentales, lo que coincide con las diferencias encontradas en la relajación de la molécula de NMAD. Por lo tanto, todo parece indicar que en nuestras simulaciones tanto para el paquete  $b_1$ , después de las etapas más rápidas de relajación, como para el resto de modos de frecuencia media existen caminos de relajación distintos a los experimentales o bien con acoplamientos de distinta magnitud que producen una ralentización en la velocidad de relajación en estos modos.

**Vigésimosegunda.** La frecuencia de los modos vibracionales inicialmente excitados en los procesos de relajación anteriormente descritos es sensiblemente mayor que la energía térmica. Por ello, a pesar de que en los estudios de dinámica molecular se obtienen resultados aceptables, la cuantización de la energía en dichas condiciones es un factor que no puede ser ignorado en una simulación realista. El siguiente paso, por tanto, ha sido la incorporación en la simulaciones de relajación vibracional del método híbrido clásico-cuántico de Ehrenfest con correcciones cuánticas, que recientemente ha desarrollado nuestro grupo de investigación, mejorando además su rendimiento con la aportación de un procedimiento basado en el uso de un esquema de interpolación parabólico para evaluar los elementos de matriz de acoplamiento no adiabático de las ecuaciones cuánticas híbridas.

**Vigésimotercera.** A partir del programa de simulación híbrido hemos estudiado la relajación del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$ , considerando el modo amida I como cuántico mientras que el resto de grados de libertad son tratados clásicamente. En los resultados obtenidos resaltan las importantes diferencias existentes entre los métodos de excitación utilizados en el tratamiento clásico e híbrido, pues la excitación cuántica de un ENM influye tanto en los términos armónicos que lo definen, como en los anarmónicos que surgen por los acoplamientos entre los ENM de la molécula de soluto. En las simulaciones clásicas, en cambio, excitamos el INM amida I añadiendo al modo la energía vibracional equivalente a un cuanto, calculado a partir de su frecuencia instantánea.

**Vigésimocuarta.** En el estudio de las energías vibracionales de la molécula de NMAD hemos encontrado que la introducción del tratamiento híbrido acelera ligeramente la velocidad de relajación de la curva de energía vibracional de la NMAD, lo que nos indica que la transferencia de energía desde la molécula hacia el disolvente se realiza de manera más efectiva al introducir el tratamiento cuántico del modo amida I.

**Vigésimoquinta.** En el estudio de las curvas de energía vibracional del modo amida I observamos que las principales diferencias entre las simulaciones clásicas e híbridas

se encuentran en la segunda etapa de la relajación del modo amida I, puesto que la introducción del subsistema cuántico para describir el modo amida I ralentiza considerablemente el segundo proceso hasta un tiempo similar al de la relajación de la molécula de NMAD. De este resultado podemos deducir que las principales modificaciones que se producen entre la utilización del tratamiento clásico y el tratamiento híbrido de Ehrenfest con correcciones cuánticas se encuentran en los acoplamientos entre el modo amida I y los modos de baja frecuencia en combinación con el disolvente, que participan de la relajación del modo amida I en esta etapa.

**Vigésimosexta.** El estudio comparativo entre las curvas de energía vibracional de los INM de las simulaciones clásica e híbrida muestra que la relajación de las curvas híbridas ocurre en general a tiempos algo más cortos, lo que está en consonancia con el ligero aumento en la velocidad de relajación de la energía vibracional de la molécula de NMAD. Además, encontramos que, aunque a grandes rasgos la identificación de los INM excitados durante el proceso de relajación de la amida I es la misma entre ambas simulaciones, la introducción de los tratamientos híbridos en la descripción de la relajación vibracional del modo amida I de la NMAD en  $D_2O_{(l)}$  modifica algunos de los flujos que observamos en las simulaciones clásicas, cerrando parcialmente algunos canales, (INM 10 y paquete  $a_1$ ) en detrimento de una mayor excitación de otros modos (INM 22). Es importante resaltar que la similitud entre estos resultados nos permite validar la formulación de los INM desde un punto de vista híbrido, propuesta por primera vez en esta Tesis. En conclusión, este estudio es una primera aproximación hacia la descripción cuántica de la relajación vibracional del modo amida I para el sistema NMAD/ $D_2O_{(l)}$  a través de dinámicas híbridas, con el que pretendemos trazar una dirección definida hacia futuras investigaciones que nos permitan avanzar en la comprensión de los fenómenos de relajación vibracional de biomoléculas en medio acuoso.



---

# Bibliografía

---

- [Abramowitz 65] M. Abramowitz y I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions*. Dover Publications, New York, 1965.
- [Alfano 72] R. R. Alfano y S. L. Shapiro. *Establishment of a molecular-vibration decay route in a liquid*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 29, páginas 1655–1658, 1972.
- [Allen 87] M. P. Allen y D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications. Oxford, 1987.
- [Alonso 98] M. Alonso y E. J. Finn. *Física*. volumen i: Mecánica. Addison Wesley Longman, 1998.
- [Andersen 83] H. C. Andersen. *Rattle: A 'velocity' version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations*. *J. Comput. Phys.*, vol. 52, páginas 24–34, 1983.
- [Ataka 84] S. Ataka, H. Takeuchi y M. Tasumi. *Infrared studies of the less stable cis form of n-methylformamide and n-methylacetamide in low-temperature nitrogen matrices and vibrational analyses of the trans and cis forms of these molecules*. *J. Mol. Struct.*, vol. 113, páginas 147–160, 1984.
- [Austin 05] R.H. Austin, A. Xie, L. van der Meer, B. Redlich, P.A. Lindgard, H. Frauenfelder y D. Fu. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, 2005.
- [Bader 94] J. S. Bader y B. J. Berne. *Quantum and classical relaxation rates from classical simulations*. *J. Chem. Phys.*, vol. 100, páginas 8359–8366, 1994.
- [Bastida 04] A. Bastida, C. Cruz, J. Zúñiga, A. Requena y B. Miguel. *Surface hopping simulation of the vibrational relaxation of I<sub>2</sub> in liquid xenon using the collective probabilities algorithm*. *J. Chem. Phys.*, vol. 121, páginas 10611–10622, 2004.

- [Bastida 06] A. Bastida, C. Cruz, J. Zúñiga, A. Requena y B. Miguel. *A modified Ehrenfest method that achieves Boltzmann quantum state populations*. Chem. Phys. Lett., vol. 417, página 53, 2006.
- [Bastida 07] A. Bastida, C. Cruz, J. Zúñiga, A. Requena y B. Miguel. *The Ehrenfest method with quantum corrections to simulate the relaxation of molecules in solution: Equilibrium and dynamics*. J. Chem. Phys., vol. 126, páginas 14503–14514, 2007.
- [Bastida 08] A. Bastida, J. Zúñiga, A. Requena y B. Miguel. *Full quantum vibrational simulation of the relaxation of the cyanide ion in water using the Ehrenfest method with quantum corrections*. J. of Chem. Phys., vol. 129, páginas 154501–154510, 2008.
- [Bastida 09a] A. Bastida, M. A. Soler, J. Zúñiga, A. Requena y B. Miguel. *Efficient parabolic evaluation of coupling terms in hybrid quantum/classical simulations*. Chem. Phys., vol. 358, no. 1-2, páginas 57 – 60, 2009.
- [Bastida 09b] A. Bastida, J. Zúñiga, A. Requena y B. Miguel. *Hybrid quantum/classical simulation of the vibrational relaxation of the bend fundamental in liquid water*. J. Chem. Phys., vol. 131, no. 20, páginas 204505–204514, 2009.
- [Berendsen 84] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. Dinola y J. R. Haak. *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. J. Chem. Phys., vol. 81, páginas 3684–3690, 1984.
- [Bernath 02] P. F. Bernath. *The spectroscopy of water vapour: experiment, theory and applications*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 4, páginas 1501–1509, 2002.
- [Berne 70] B. Berne y G. D. Harp. *On the calculation of time correlation functions*. Adv. Chem. Phys., vol. 17, página 63, 1970.
- [Bigwood 95] R. Bigwood y M. Gruebele. *A simple matrix model of intramolecular vibrational redistribution and its implications*. Chem. Phys. Lett., vol. 235, página 604, 1995.
- [Billing 94] G.D. Billing. *Classical path method in inelastic and reactive scattering*. Int. Rev. Phys. Chem., vol. 13, páginas 309–335, 1994.
- [Bloem 08] R. Bloem, A. G. Dijkstra, T. C. Jansen y J. Knoester. *Simulation of vibrational energy transfer in two-dimensional infrared spectroscopy of amide I and amide II modes in solution*. J. Chem. Phys., vol. 129, página 055101, 2008.

- [Brown 87] J. K. Brown, D. J. Russell, D. E. Smith y C. B. Harris. *Theoretical studies of vibrational relaxation of iodine in low density liquid xenon*. Revue Phys. Appl., vol. 22, páginas 1787–1792, 1987.
- [Brown 88] J. K. Brown, C. B. Harris y J. C. Tully. *Studies of chemical reactivity in the condensed phase. IV. Density dependent molecular dynamics simulations of vibrational relaxation in simple liquids*. J. Chem. Phys., vol. 89, páginas 6687–6696, 1988.
- [Carpaneto 88] G. Carpaneto, S. Martello y P. Toth. *Algorithms and codes for the assignment problem*. Annals of Operations Research, vol. 13, páginas 191–223, 1988.
- [Cheatham 99] T. E. Cheatham, P. Cieplak y P. A. Kollman. *A Modified Version of the Cornell et al. Force Field with Improved Sugar Pucker Phases and Helical Repeat*. J. Biomol. Struct. Dyn., vol. 16, páginas 845–862, 1999.
- [Chen 94] X. G. Chen, R. Schweitzerstener, S. Krimm, N. G. Mirkin y S. A. Asher. *N-Methylacetamide and Its Hydrogen-Bonded Water Molecules Are vibrationally Coupled*. J. Am. Chem. Soc., vol. 116, página 11141, 1994.
- [Chen 95] X. G. Chen, R. Schweitzerstener, S. A. Asher, N. G. Mirkin y S. Krimm. *vibrational assignments of trans-n-methylacetamide and some of its deuterated isotopomers from band decomposition of IR, visible, and resonance Raman-spectra*. J. Phys. Chem., vol. 99, no. 10, páginas 3074–3083, 1995.
- [Cherayil 01] B. J. Cherayil. *Quantum correction factors for multiphonon processes in condensed phase vibrational relaxation*. J. Chem. Phys., vol. 115, páginas 5536–5545, 2001.
- [Chesnoy 84] J. Chesnoy y G. M. Gale. *Vibrational energy relaxation in liquids*. Ann. Phys. Fr., vol. 9, páginas 893–949, 1984.
- [Chesnoy 88] J. Chesnoy y G. M. Gale. *Vibrational relaxation in condensed phases*. Adv. Chem. Phys., vol. 70, páginas 297–355, 1988.
- [Cornell 95] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, Jr. K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell y P. A. Kollman. *A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules*. J. Am. Chem. Soc., vol. 117, páginas 5179–5197, 1995.

- [Cruz 05] C. Cruz. *Simulación mediante métodos híbridos clásico-cuánticos de la relajación vibracional de moléculas en disolución*. PhD thesis, Universidad de Murcia, 2005.
- [Cuevas 02] G. Cuevas, V. Renugopalakrishnan, G. Madrid y A. T. Hagler. vol. 4, páginas 1490–1499, 2002.
- [David 98] E. F. David y R. M. Stratt. *The anharmonic features of the short-time dynamics of fluids: the time evolution and mixing of instantaneous normal modes*. J. Chem. Phys., vol. 109, páginas 1375–1390, 1998.
- [Déak 98] J. C. Déak, L. K. Iwaki y D. D. Dlott. *Vibrational energy redistribution in polyatomic liquids: ultrafast IR-Raman spectroscopy of acetonitrile*. vol. 102, páginas 8193–8201, 1998.
- [Déak 99] J. C. Déak, L. K. Iwaki y D. D. Dlott. *Vibrational energy redistribution in polyatomic liquids: ultrafast IR-Raman spectroscopy of nitromethane*. vol. 103, páginas 971–979, 1999.
- [Déak 00] J. C. Déak, L. K. Iwaki y D. D. Dlott. *Ultrafast infrared-Raman studies of vibrational energy redistribution in polyatomic liquids*. vol. 31, páginas 263–274, 2000.
- [DeCamp 05] M. F. DeCamp, L. DeFlores, J. M. McCracken, A. Tokmakoff, K. Kwac y M. Cho. *Amide I vibrational dynamics of N-methylacetamide in polar solvents: The role of electrostatic interactions*. J. Phys. Chem. B, vol. 109, no. 21, páginas 11016–11026, 2005.
- [DeFlores 06] L. P. DeFlores, Z. Ganim, S. F. Ackley, H. S. Chung y A. Tokmakoff. *The Anharmonic Vibrational Potential and Relaxation Pathways of the Amide I and II Modes of N-Methylacetamide*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, no. 38, páginas 18973–18980, 2006.
- [Dijkstra 07] A. G. Dijkstra, T. C. Jansen, R. Bloem y J. Knoester. *Vibrational relaxation in simulated two-dimensional infrared spectra of two amide modes in solution*. J. Chem. Phys., vol. 127, página 194505, 2007.
- [Dirac 30] P.A.M. Dirac. *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*. Proc. Cambridge Philos. Soc., vol. 26, página 376, 1930.
- [Dlott 01] D. D. Dlott. *Vibrational energy redistribution in polyatomic liquids: 3D infrared-Raman spectroscopy*. Chem. Phys., vol. 266, 2001.
- [Egelstaff 62] P. A. Egelstaff. *Neutron scattering studies of liquid diffusion*. Adv. Phys., vol. 11, páginas 203–232, 1962.

- [Egorov 96] S. A. Egorov y J. L. Skinner. *A theory of vibrational energy relaxation in liquids*. J. Chem. Phys., vol. 105, páginas 7047–7058, 1996.
- [Egorov 97] S. A. Egorov y B. J. Berne. *Vibrational energy relaxation in the condensed phases: Quantum vs classical bath for multiphonon processes*. J. Chem. Phys., vol. 107, páginas 6050–6061, 1997.
- [Egorov 98] S. A. Egorov y J. L. Skinner. *Semiclassical approximations to quantum time correlation functions*. Chem. Phys. Lett., vol. 293, páginas 469–476, 1998.
- [Egorov 99a] S. A. Egorov, K. F. Everitt y J. L. Skinner. *Quantum dynamics and vibrational relaxation*. J. Phys. Chem. A, vol. 103, páginas 9494–9499, 1999.
- [Egorov 99b] S. A. Egorov, E. Rabani y B. J. Berne. *On the adequacy of mixed quantum-classical dynamics in condensed phase systems*. J. Phys. Chem. B, vol. 103, páginas 10978–10991, 1999.
- [Evans 77a] D. J. Evans. *On the representation of orientation space*. Mol. Phys., vol. 34, páginas 317–325, 1977.
- [Evans 77b] D. J. Evans y S. Murad. *Singularity-free algorithm for molecular dynamics simulation of rigid polyatomics*. Mol. Phys., vol. 34, páginas 327–331, 1977.
- [Ewald 21] P. Ewald. *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*. Ann. Phys., vol. 64, páginas 253–287, 1921.
- [Fang 09] Y. Fang, S. Shigeto, N. Seong y D. Dlott. *Vibrational energy dynamics of glycine, N-methylacetamide, and benzoate anion in aqueous (D<sub>2</sub>O) solution*. The Journal of Physical Chemistry A, vol. 113, no. 1, páginas 75–84, 2009.
- [Fayer 01] M. D. Fayer. *Fast protein dynamics probed with infrared vibrational echo experiments*. Annu. Rev. Phys. Chem., vol. 52, página 315, 2001.
- [Felker 88] P. M. Felker y A. H. Zewail. Adv. Chem. Phys., vol. 70, página 265, 1988.
- [Fincham 81] D. Fincham. *An algorithm for the rotational motion of rigid molecules*. CCP5 Quaterly, vol. 2, páginas 6–10, 1981.
- [Frauenfelder 03] H. Frauenfelder, B. H. McMahon y P. W. Fenimore. Proc. Natl. Acad. Sci, vol. 100, páginas 8615–8617, 2003.
- [Frenkel 34] J. Frenkel. *Wave Mechanics*. Oxford University Press, 1934.

- [Frenkel 96] D. Frenkel y B. Smit. *Understanding molecular simulations. From algorithms to applications*. Academic Press, 1996.
- [Fujisaki 06] H. Fujisaki, Y. Zhang y J. E. Straub. *Time-dependent perturbation theory for vibrational energy relaxation and dephasing in peptides and proteins*. J. Chem. Phys., vol. 124, no. 14, página 144910, 2006.
- [Fujisaki 07] H. Fujisaki, K. Yagi, K. Hirao y J. E. Straub. *Quantum dynamics of N-methylacetamide studied by the vibrational configuration interaction method*. Chem. Phys. Lett., vol. 443, páginas 6–11, 2007.
- [Fujisaki 08] H. Fujisaki y G. Stock. *Dynamic treatment of vibrational energy relaxation in a heterogeneous and fluctuating environment*. The Journal of Chemical Physics, vol. 129, no. 13, página 134110, 2008.
- [Fujisaki 09] H. Fujisaki, K. Yagi, J. E. Straub y G. Stock. *Quantum and classical vibrational relaxation dynamics of N-methylacetamide on ab initio potential energy surfaces*. Int. J. Quant. Chem., vol. 109, páginas 2047–2057, 2009.
- [Gerber 82] R.B. Gerber, V. Buch y M.A. Ratner. *Time-dependent self-consistent field approximation for intramolecular energy transfer. I. Formulation and application to dissociation of van der Waals molecules*. J. Chem. Phys., vol. 77, páginas 3022–3030, 1982.
- [Gerber 88] R.B. Gerber y M.A. Ratner. *Self-consistent-field methods for vibrational excitations in polyatomic systems*. Adv. Chem. Phys., vol. 70, páginas 97–131, 1988.
- [Goldstein 02] H. Goldstein, C. Poole y J. Safko. *Classical mechanics (3rd edition)*. Addison Wesley, 2002.
- [Gregurick 02] S. K. Gregurick, G. M. Chaban y R. B. Gerber. *Ab initio and improved empirical potentials for the calculation of the anharmonic vibrational states and intramolecular mode coupling of N-methylacetamide*. J. Phys. Chem. A, vol. 106, no. 37, páginas 8696–8707, 2002.
- [Gruebele 03] M. Gruebele. *Mechanism and control of molecular energy flow: a modeling perspective*. Theor. Chem. Acc., vol. 109, páginas 53–63, 2003.
- [Gruebele 07] M. Gruebele. *Vibrational energy flow: a state space approach*. Adv. Chem. Phys., vol. 114, páginas 193–261, 2007.

- [Gunsteren 77] W. F. Van Gunsteren y H. J. C. Berendsen. *Algorithms for macromolecular dynamics and constraints dynamics*. Mol. Phys., vol. 34, páginas 1311–1327, 1977.
- [Guo 92] H. Guo y M. Karplus. *Ab initio studies of hydrogen-bonding of N-methylacetamide: structure, cooperativity, and internal rotational barriers*. J. Phys. Chem., vol. 96, páginas 7273–7287, 1992.
- [Hack 00] M. D. Hack y D. G. Thrular. *Nonadiabatic trajectories at exhibition*. J. Phys. Chem. A, vol. 104, páginas 7917–7926, 2000.
- [Haile 97] J.M. Haile. *Molecular dynamics simulation. Elementary methods*. John Wiley & Sons, Inc, 1997.
- [Hamm 98] P. Hamm, M. H. Lim y R. M. Hochstrasser. *Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy*. J. Phys. Chem. B, vol. 102, no. 31, páginas 6123–6138, 1998.
- [Hamm 08] P. Hamm, J. Helbing y J. Bredenbeck. *Two-dimensional infrared spectroscopy of photoswitchable peptides*. Annu. Rev. Phys. Chem., vol. 59, página 291, 2008.
- [Hammes-Schiffer 94] S. Hammes-Schiffer y J. C. Tully. *Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions*. J. Chem. Phys., vol. 101, páginas 4657–4667, 1994.
- [Hammes-Schiffer 01] S. Hammes-Schiffer y S. R. Billeter. *Dynamical approach to vibrational relaxation*. Int. Rev. Phys. Chem., vol. 20, página 591, 2001.
- [Heller 76] E.J. Heller. *Time dependent variational approach to semiclassical dynamics*. J. Chem. Phys., vol. 64, páginas 63–73, 1976.
- [Hill 96] J. R. Hill, C. J. Ziegler, K. S. Suslick, D. D. Dlott, C. W. Rella y M. D. Fayer. J. Phys. Chem., vol. 100, páginas 18023–18032, 1996.
- [Hirschfelder 60] J. O. Hirschfelder. *Classical and quantum mechanical hypervirial theorems*. J. Chem. Phys., vol. 33, página 1462, 1960.
- [Hockney 88] R. W. Hockney. *The potential calculation and some applications*. Methods Comp. Phys., vol. 9, páginas 136–211, 1988.
- [Iwaki 00] L. K. Iwaki y D. D. Dlott. *Three-dimensional spectroscopy of vibrational energy relaxation in liquid methanol*. J. Phys. Chem. A, vol. 104, páginas 9101–9112, 2000.

- [Iwaki 01] L. Iwaki y D. D. Dlott. *Vibrational energy transfer in condensed phases*. En J. H. Moore y N. D. Spencer, editores, *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, página 2717. IOP Publishing Ltd., 2001.
- [Jorgensen 96] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell y J. Tirado-Rives. *Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids*. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, página 11225, 1996.
- [Käb 01] G. Käb y V. Vikhrenko. *Vibrational cooling of a highly excited anharmonic oscillator: Evidence for strong vibration-rotation coupling during relaxation*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, páginas 2223–2229, 2001.
- [Käb 02] G. Käb. *Mean field Ehrenfest quantum/classical simulation of vibrational energy relaxation in a simple liquid*. *Phys. Rev. E*, vol. 66, página 046117, 2002.
- [Käb 04] G. Käb. *Statistical mechanics of mean field Ehrenfest quantum/classical molecular dynamics: The damped harmonic oscillator*. *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, páginas 8866–8877, 2004.
- [Kern 03] D. Kern y E. R. P. Zuiderweg. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, vol. 13, páginas 748–757, 2003.
- [Kollman 97] P. Kollman, R. Dixon, W. Cornell, T. Fox, C. Chipot y A. Pohorille. *The Development/ Application of a 'Minimalist' Organic/Biochemical Molecular Mechanic Force Field using a Combination of ab Initio Calculations and Experimental Data*. En W. F. van Gunsteren, P. K. Weiner y A. J. Wilkinson, editores, *Computer Simulation of Biomolecular Systems*, volume 3, páginas 83–96. 1997.
- [Kubo 03] M. Kubo, E. Shiomitsu, K. Odai, T. Sugimoto, H. Suzuki y E. Ito. *J. Mol. Struct.*, vol. 639, páginas 117–128, 2003.
- [Larsen 99] R. E. Larsen y R. M. Stratt. *Instantaneous pair theory for high-frequency vibrational energy relaxation in fluids*. *J. Chem. Phys.*, vol. 110, páginas 1036–1052, 1999.
- [Laubereau 78] A. Laubereau y W. Kaiser. *Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses*. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 50, 1978.
- [Leitner 08] D. M. Leitner y M. Gruebele. *Quantum model of restricted vibrational energy flow on the way to the transition state in unimolecular reactions*. *Mol. Phys.*, vol. 106, páginas 433–442, 2008.

- [Levine 01] I.Ñ. Levine. *Química cuántica*, 5 edición. Pearson Educación, Madrid, 2001.
- [Li 03] S. Li y W. H. Thompson. *Simulations of the vibrational relaxation of I<sub>2</sub> in Xe*. *J. Phys. Chem. A.*, vol. 107, páginas 8696–8704, 2003.
- [Li 04] S. Li y W. H. Thompson. *Molecular dynamics simulations of the vibrational relaxation of I<sub>2</sub> in Xe on an ab initio-based potential function*. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 383, páginas 326–331, 2004.
- [Lim 95] M. Lim, T. A. Jackson y P. A. Anfinrud. *Science*, vol. 269, páginas 962–966, 1995.
- [Lockless 99] S. W. Lockless y R. Ranganathan. *Science*, vol. 286, páginas 295–299, 1999.
- [MacKerell 98] A. D. Jr. MacKerell, D. Bashford, M. Bellott, R. L. Dunbrack Jr., J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. T. K. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T.Ñgo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W. E. Reiher III, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiórkiewicz-Kuczera, D. Yin y M. Karplus. *All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins*. *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 18, páginas 3586–3616, 1998.
- [Makri 99] N. Makri. *Time-dependent quantum methods for large systems*. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 50, páginas 167–191, 1999.
- [McLachlan 64] A.D. McLachlan. *A variational solution of the time-dependent Schrödinger equation*. *Mol. Phys.*, vol. 8, páginas 39–44, 1964.
- [Messiah 83] A. Messiah. *Mecánica Cuántica*. Editorial Tecnos, 1983.
- [Miller 91] R. J. D. Miller. *Vibrational Energy Relaxation and Structural Dynamics of Heme Proteins*. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 42, página 581, 1991.
- [Miller 02] D. W. Miller y S. A. Adelman. *Time correlation function approach to liquid phase vibrational energy relaxation: Dihalogen solutes in rare gas solvents*. *J. Chem. Phys.*, vol. 117, páginas 2672–2687, 2002.
- [Mirkin 96] N. G. Mirkin y S. Krimm. *Ab initio vibrational analysis of isotopic derivatives of aqueous hydrogen-bonded trans-N-methylacetamide*. *J. Mol. Str.*, vol. 377, no. 3, páginas 219–234, 1996.

- [Mizutani 97] Y. Mizutani y T. Kitagawa. *Direct Observation of Cooling of Heme Upon Photodissociation of Carbonmonoxy Myoglobin*. *Science*, vol. 278, página 443, 1997.
- [Morales 07] C. M. Morales y W. H. Thompson. *Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics Analysis of the Molecular-Level Mechanisms of Vibrational Frequency Shifts*. *J. Chem. Phys. A*, vol. 111, páginas 5422–5433, 2007.
- [Morales 08] C. M. Morales y W. H. Thompson. *Umbrella sampling of solute vibrational line shifts in mixed quantum classical molecular dynamics simulations*. *J. Chem. Phys. B*, vol. 112, páginas 313–320, 2008.
- [Moritsugu 00] K. Moritsugu, O. Miyashita y A. Kidera. *Vibrational energy transfer in a protein molecule*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, páginas 3970–3973, 2000.
- [Moritsugu 03] K. Moritsugu, O. Miyashita y A. Kidera. *Temperature dependence of vibrational energy transfer in a protein molecule*. *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, páginas 3309–3317, 2003.
- [Mukamel 01] S. Mukamel y R. M. Hochstrasser. *Chem. Phys.*, vol. 266, no. 2 y 3, páginas 135–351, 2001.
- [Müller 97] U. Müller y G. Stock. *Surface-hopping modeling of photoinduced relaxation dynamics on coupled potential-energy surfaces*. *J. Chem. Phys.*, vol. 107, páginas 6230–6245, 1997.
- [Nagy 06] A. M. Nagy, V. I. Prokhorenko y R. J. D. Miller. *Do We Live in a Quantum World? Advances in Multidimensional Coherent Spectroscopies Refine Our Understanding of Quantum Coherences and Structural Dynamics of Biological System*. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, vol. 16, página 654, 2006.
- [Nakamura 95] M. Nakamura, K. Tamura y S. Murakami. *Isotope effects on thermodynamic properties: mixtures of  $x(D_2O \text{ or } H_2O) + (1 - x)CH_3CN$  at 298.15 K*. *Thermochim. Acta*, vol. 253, páginas 127–136, 1995.
- [Navrotskaya 07] Irina Navrotskaya y Eitan Geva. *Comparison between the Landau-Teller and flux-flux methods for computing vibrational energy relaxation rate constants in the condensed phase*. *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 5, página 054504, 2007.
- [Nesbitt 82] D. J. Nesbitt y J. T. Hynes. *Slow vibrational relaxation in picosecond iodine recombination in liquids*. *J. Chem. Phys.*, vol. 77, páginas 2130–2143, 1982.

- [Neufeld 03] A. Ñeufeld, D. Schwarzer, J. Schroeder y J. Troe. *Molecular dynamics approach to vibrational energy relaxation: Quantum-classical versus purely classical nonequilibrium simulations*. J. Chem. Phys., vol. 119, páginas 2502–2512, 2003.
- [Nguyen 03] P. H. Nguyen y G. Stock. *Nonequilibrium molecular-dynamics study of the vibrational energy relaxation of peptides in water*. J. Chem. Phys., vol. 119, no. 21, páginas 11350–11358, 2003.
- [Nitzan 73] A. Ñitzan y J. Jortner. *Vibrational relaxation of a molecule in a dense medium*. Mol. Phys., vol. 25, páginas 713–734, 1973.
- [Okazaki 01] S. Okazaki. *Dynamical approach to vibrational relaxation*. Adv. Chem. Phys., vol. 118, páginas 191–270, 2001.
- [Owrutsky 94] J. C. Owrutsky, D. Raftery y R. M. Hochstrasser. *Vibrational relaxation dynamics in solution*. Annu. Rev. Phys. Chem., vol. 45, páginas 519–555, 1994.
- [Oxtoby 81] D. W. Oxtoby. *Vibrational population relaxation in liquids*. Adv. Chem. Phys., vol. 47, páginas 487–519, 1981.
- [Paige 86] M. E. Paige, D. J. Russell y C. B. Harris. *Studies of chemical reactivity in the condensed phase. II. Vibrational relaxation of iodine in liquid xenon following geminate recombination*. J. Chem. Phys., vol. 85, páginas 3699–3700, 1986.
- [Paige 90a] M. E. Paige y C. B. Harris. *A generic test of gas phase isolated binary collision theories for vibrational relaxation at liquid state densities based on the rescaling properties of collision frequencies*. J. Chem. Phys., vol. 93, páginas 3712–3713, 1990.
- [Paige 90b] M. E. Paige y C. B. Harris. *Ultrafast studies of chemical reactions in liquids: Validity of gas phase vibrational relaxation models and density dependence of bound electronic state lifetimes*. J. Chem. Phys., vol. 149, páginas 37–62, 1990.
- [Pappu 98] R. V. Pappu, R. K. Hart y J. W. Ponder. *Analysis and application of potential energy smoothing and search methods for global optimization*. J. Phys. Chem. B, vol. 102, páginas 9725–9742, 1998.
- [Parandekar 05] P. V. Parandekar y J. C. Tully. *Mixed quantum-classical equilibrium*. J. Chem. Phys., vol. 122, página 094102, 2005.
- [Peterson 99] K. A. Peterson, C. W. Rella, J. R. Engholm y H. A. Schwettman. *Ultrafast vibrational dynamics of the myoglobin amide I band*. J. Phys. Chem. B, vol. 103, no. 3, páginas 557–561, 1999.

- [Pivcová 64] H. Pivcová, B. Schneider, J. Štokr y J. Jakeš. *On the structure and properties of polyamides. XII. Temperature changes of the vibrational spectra of N-methylacetamide*. Coll. Czech. Chem. Comm., vol. 29, páginas 2436–2448, 1964.
- [Pivcová 65] H. Pivcová, B. Schneider y J. Štokr. *On the structure and properties of polyamides. XX. Fermi resonance effects in vibrational spectra of N-methylacetamide*. Coll. Czech. Chem. Comm., vol. 30, páginas 2215–2230, 1965.
- [Pouthier 08] V. Pouthier. *Energy relaxation of the amide-I mode in hydrogen-bounded peptide units : a route to conformational changes*. J. Chem. Phys., vol. 128, página 65101, 2008.
- [Press 92] W. H. Press, S.A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B.P. Flannery. *Numerical recipes in fortran 77. The art of scientific computing*. Second edition. Cambridge University Press, 1992.
- [Price 04] D. J. Price y C. L. Brooks III. *A modified TIP3P water potential for simulation with Ewald summation*. J. Chem. Phys., vol. 121, páginas 10096–10103, 2004.
- [Requena 04] A. Requena y J. Zúñiga. *Espectroscopía*. Pearson Educación, Madrid, 2004.
- [Rey-Lafon 73] M. Rey-Lafon, M. T. Forel y C. Garrigou-Lagrange. *Discussion des modes normaux des groupements amides cis et trans à partir des champs de force du  $\delta$ -valérolactame et du N-methylacetamide*. Spectr. Acta, vol. 29A, páginas 471–486, 1973.
- [Rey 96] R. Rey y J. T. Hynes. *Energy Relaxation Time and Pathway for HOD in Liquid D2O*. J. Chem. Phys., vol. 104, página 2356, 1996.
- [Rubtsov 03] I. V. Rubtsov, J. Wang y R. M. Hochstrasser. *Vibrational coupling between amide-I and amide-A modes revealed by femtosecond two color infrared spectroscopy*. J. Phys. Chem. A, vol. 107, páginas 3384–3396, 2003.
- [Ryckaert 77] J. P. Ryckaert, G. Ciccotti y H. J. C. Berendsen. *Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes*. J. Comput. Phys., vol. 23, páginas 327–341, 1977.
- [Schneider 65] B. Schneider, A. Hoření, H. Pivcová y J. Honzl. *On the structure and properties of polyamides. XIX. Vibrational spectra of N-methylacetamide*. Coll. Czech. Chem. Comm., vol. 30, páginas 2196–2214, 1965.

- [Schofield 60] P. Schofield. *Space-time correlation function formalism for slow neutron scattering*. Phys. Rev. Lett., vol. 4, páginas 239–240, 1960.
- [Seilmeier 88] A. Seilmeier y W. Kaiser. *Ultrashort intramolecular and intermolecular vibrational energy transfer of polyatomic molecules in liquids*. En W. Kaiser, editor, Ultrashort laser pulses and applications, volume 60, página 279. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [Shiga 99] M. Shiga y S. Okazaki. *Molecular dynamics study of vibrational energy relaxation of  $CN^2$  in  $H_2O$  and  $D_2O$  solutions: An application of path integral influence functional theory to multiphonon processes*. J. Chem. Phys., vol. 111, página 5390, 1999.
- [Shigeto 07] S. Shigeto y D. D. Dlott. *Vibrational relaxation of an amino acid in aqueous solution*. Chem. Phys. Lett., vol. 447, páginas 134–139, 2007.
- [Shigeto 08] S. Shigeto, Y. Pang, Y. Fang y D. D. Dlott. *Vibrational relaxation of normal and deuterated liquid nitromethane*. J. Phys. Chem. B, vol. 112, páginas 232–241, 2008.
- [Skinner 97] J. L. Skinner. *Semiclassical approximations to golden rule constants*. J. Chem. Phys., vol. 107, páginas 8717–8718, 1997.
- [Skinner 01] J. L. Skinner y K. Park. *Calculating vibrational energy relaxation rates from classical molecular dynamics simulations: Quantum corrections factors for processes involving vibration-vibration energy transfer*. J. Phys. Chem. B, vol. 105, páginas 6716–6721, 2001.
- [Staib 98] A. Staib. *Theoretical study of hydrogen bond dynamics of methanol in solution*. J. Chem. Phys., vol. 108, página 4554, 1998.
- [Stote 88] R. H. Stote y S. A. Adelman. *Theory of vibrational energy relaxation in liquids: Diatomic solutes in monoatomic solvents*. J. Chem. Phys., vol. 88, páginas 4415–4420, 1988.
- [Stratt 01] R. M. Stratt. *The molecular mechanism behind the vibrational population relaxation of small molecules in liquids*. En M. D. Fayer, editor, Ultrafast infrared and Raman spectroscopy, páginas 149–190. Marcel Dekker Inc., 2001.
- [Svanberg 97] M. Svanberg. *An improved leap-frog rotational algorithm*. Mol. Phys., vol. 92, páginas 1085–1088, 1997.
- [Terashima 01] T. Terashima, M. Shiga y S. Okazaki. *A mixed quantum-classical molecular dynamics study of vibrational relaxation of a molecule in solution*. J. Chem. Phys., vol. 114, páginas 5663–5673, 2001.

- [Toukmaji 96] A. Y. Toukmaji y J. A. Board Jr. *Ewald summation techniques in perspective: A survey*. Comp. Phys. Commun., vol. 95, páginas 73–92, 1996.
- [Tully 90] J. C. Tully. *Molecular dynamics with electronic transitions*. J. Chem. Phys., vol. 93, páginas 1061–1071, 1990.
- [Tully 98a] J. C. Tully. *Mixed quantum-classical dynamics*. Faraday Discuss., vol. 110, páginas 1–13, 1998.
- [Tully 98b] J. C. Tully. *Nonadiabatic dynamics*. En D. L. Thompson, editor, *Modern methods for multidimensional dynamics computations in chemistry*, páginas 34–72. World Scientific, 1998.
- [Vale 00] R. D. Vale y R. A. Milligan. Science, vol. 288, páginas 88–95, 2000.
- [van Gunsteren 96] W. F. van Gunsteren y et al. *Biomolecular simulations: The gromos96 manual and user guide*. Vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zurich, Zurich, 1996.
- [Venyaminov 97] S. Y. Venyaminov y F. G. Prendergast. *Water ( $H_2O$  and  $D_2O$ ) molar absorptivity in the 1000-4000  $cm^{-1}$  range and quantitative infrared spectroscopy of aqueous solution*. Anal. Biochem., vol. 248, páginas 234–245, 1997.
- [Verlet 67] L. Verlet. *Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*. Phys. Rev., vol. 159, páginas 98–103, 1967.
- [Wang 00] J. Wang, P. Cieplak y P. A. Kollman. *How Well Does a Restrained Electrostatic Potential (RESP) Model Perform in Calculating Conformational Energies of Organic and Biological Molecules?* J. Comput. Chem., vol. 21, páginas 1049–1074, 2000.
- [Wang 07] Z. Wang, J. A. Carter, A. Lagutchev, Y. K. Koh, N.-H. Seong, D. G. Cahill y D. D. Dlott. *Ultrafast flash thermal conductance of molecular chains*. Science, vol. 317, página 787, 2007.
- [Wilson 55] E. B. Wilson, J. J. C. Decius y P. C. Cross. *Molecular vibrations*. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [Woutersen 01] S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock y P. Hamm. *Subpicosecond Conformational Dynamics of Small Peptides probed by Two-dimensional Vibrational Spectroscopy*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., vol. 98, página 11254, 2001.

- [Woutersen 02] S. Woutersen y P. Hamm. *Nonlinear two-dimensional vibrational spectroscopy of peptides*. J. Phys-Condens. Matter, vol. 14, página R1035, 2002.
- [Wu 06] Y. Wu, H. L. Tepper y G. A. Voth. *Flexible point charge water model with improved liquid-state properties*. J. Phys. Chem., vol. 124, páginas 024503–1–12, 2006.
- [Xie 00] A. Xie, L. van der Meer, W. Hoff y R.H. Austin. Phys. Rev. Lett., vol. 84, 2000.
- [Zanni 01] M. T. Zanni, M. C. Asplund y R. M. Hochstrasser. *Two-dimensional heterodyned and stimulated infrared photon echoes of N-methylacetamide-D*. J. Chem. Phys., vol. 114, no. 10, páginas 4579–4590, 2001.
- [Zelmann 95] Hans R. Zelmann. *Temperature dependence of the optical constants for liquid H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in the far IR region*. Journal of Molecular Structure, vol. 350, no. 2, páginas 95 – 114, 1995.
- [Zhang 09] Y. Zhang, H. Fujisaki y J. E. Straub. *Mode-specific vibrational energy relaxation of the amide I' and II' modes in N-methylacetamide/water clusters: Intra- and intermolecular energy transfer mechanism*. J. Phys. Chem. A, vol. 113, páginas 3051–3060, 2009.

