

Universidad de Murcia Facultad de Química Departamento de Química Física

# Simulación mediante métodos híbridos clásico-cuánticos de la relajación vibracional de moléculas en disolución

## Memoria que para aspirar al grado de Doctor en Química presenta

Carlos Cruz Valcárcel

Murcia 2005



D. Francisco Guillermo Díaz Baños, Profesor Titular de Universidad del Área de Química Física y Director del Departamento de Química Física, INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada "Simulación mediante métodos híbridos clásico-cuánticos de la relajación vibracional de moléculas en disolución", ha sido realizada por D. Carlos Cruz Valcárcel, 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.

Murcia, a 1 de septiembre de 2005.



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 "Simulación mediante métodos híbridos clásicocuánticos de la relajación vibracional de moléculas en disolución", realizada por D. Carlos Cruz Valcárcel, 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 1 de septiembre de 2005.

# Contenido

PRÓLOGO						
1.	ODUCCIÓN	1				
2.	DINÁMICA MOLECULAR					
	2.1.	Condiciones iniciales y periodicidad	9			
	2.2.	Potenciales de interacción	16			
		2.2.1. Potencial de Lennard-Jones	16			
		2.2.2. Potencial culombiano	20			
2.3. Integración de las ecuaciones del movimiento		Integración de las ecuaciones del movimiento	26			
		2.3.1. Algoritmos de integración	28			
		2.3.2. Algoritmo SHAKE	35			
	2.4.	Simulaciones a energía o temperatura constante	39			
	2.5.	Relajación vibracional del soluto	45			
3.	MÉTODOS HÍBRIDOS CLÁSICO-CUÁNTICOS					
	3.1.	Tratamiento perturbativo	62			
		3.1.1. Tratamiento perturbativo cuántico	62			
		3.1.2. Tratamiento perturbativo híbrido clásico-cuántico	70			
	3.2.	Método del Campo Medio (MF)	76			
		3.2.1. Tratamiento cuántico TDH/TDSCF	76			
		3.2.2. Límite clásico de las ecuaciones TDH/TDSCF	78			
		3.2.3. Propagación de la función de estado del subsistema cuántico	81			
		3.2.4. Evaluación PO-DVR de los elementos de matriz	83			
	3.3.	Método de los Saltos entre Estados Cuánticos (SH)	87			
		3.3.1. Descripción	87			
		3.3.2. Algoritmo de salto	88			
	3.4.	Equilibrio termodinámico de un sistema cuántico en un baño térmico clásico	106			
	3.5.	Determinación teórica de las magnitudes medidas experimentalmente	108			

4.	REL	AJACIÓ	N VIBRACIONAL DE I2 EN XENÓN LÍQUIDO	115		
	4.1.	Descrip	oción del sistema	116		
	4.2.	Simula	ción CPA-SH	121		
		4.2.1.	Curvas de relajación vibracional	128		
		4.2.2.	Escalado temporal de las curvas de relajación	132		
		4.2.3.	Mecanismo de relajación	134		
	4.3.	Simula	ción MF-QC	140		
5.	RELAJACIÓN VIBRACIONAL DEL IÓN CN⁻ EN AGUA					
	5.1.	Descrip	oción del sistema y metodología	158		
	5.2.	Resulta	ados numéricos	167		
6. CONCLUSIONES						
APÉNDICES						
	Apéi	ndice A.	Cálculo de las fuerzas electrostáticas H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	189		
	Apér	ndice B.	Cálculo de las fuerzas electrostáticas $\text{CN}^\text{H}_2\text{O}$	196		
BII	BIBLIOGRAFÍA					

# Prólogo

Tras terminar la licenciatura en Química, por mi cabeza habían pasado numerosas ecuaciones, reacciones químicas y demás, pero no le había encontrado mucho sentido a tal caótica acumulación de conocimientos. Sin mucha convicción comencé mi andadura en la investigación, un mundo desconocido hasta entonces para mí, y poco a poco fui aprendiendo muchas cosas e implicándome más en las cuestiones en las que había de trabajar. Sin duda la realización de esta tesis doctoral ha sido una experiencia gratificante y muy distinta a la de mis años de estudiante, pues me ha permitido madurar los conocimientos que adquirí durante la licenciatura y recoger por fin el fruto del trabajo realizado. Me consta además que he vivido una experiencia muy diferente a la que ofrece el mundo laboral gobernado por otras motivaciones y exigencias.

En esta tesis exponemos los resultados más relevantes de nuestra investigación y recopilamos con detalle todas aquellas piezas que han sido necesarias para desarrollarla. Con ello pretendemos que ésta sea un manual útil de consulta para todo aquel que quiera continuar con la línea de investigación que hemos abordado e incluso para nosotros mismos.

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a los directores de esta tesis, los profesores Alberto Requena Rodríguez, por haber confiado en mí desde el principio y darme la oportunidad de conocer el mundo de la investigación, y Adolfo Bastida Pascual, por la dedicación y ayuda constante y magistral que me ha prestado y su trato siempre cordial.

Agradezco al profesor José Zúñiga Román, miembro del grupo de investigación, la ayuda prestada en todo lo que he necesitado.

Agradecer a los Directores sucesivos del Departamento de Química Física, los profesores Juan Vera Sánchez y Francisco Guillermo Díaz Baños, las facilidades dispensadas para la realización de este trabajo.

También quiero agradecer especialmente a la profesora Beatriz Miguel Hernández su inestimable colaboración en el trabajo desarrollado en esta tesis.

Agradecer a Agustín Escámez su contribución inicial a esta tesis, su ayuda en cuestiones informáticas y sus "locuras" que han hecho amena mi estancia en el Departamento.

A todos los miembros del Departamento por su acogida, y en especial a todo el sufrido gremio de becarios con los que he coincidido en el Departamento: José Miguel ("El Bola"), Antonio ("Embajador de los melocotones"), Rosa, Félix, José Antonio (¡Picoooooón!), José Pedro (¡Ceroooooón!), Horacio, Álvaro, José Ginés, Gustavo ("El Gran Tavo"), Marién, Isabel, Ramón y Nuria. A todos gracias por los ratos divertidos entre horas y horas delante del ordenador, y por las

## X Prólogo

fiestas juntos, que espero haya más.

A mis amigos de toda la vida, larga vida.

A los compañeros de la carrera, en especial a Ángel ("El Moro") por su amistad fiel durante estos años.

A Teresa por su cariño y comprensión.

A mi familia y en especial a mi padre por apoyarme siempre.

## CAPÍTULO 1

## Introducción

La mayor parte de la Química aplicada trata de reacciones que tienen lugar en disolución. La presencia de las moléculas de disolvente afecta al curso de las reacciones químicas de dos formas fundamentales: en primer lugar, permite el flujo de energía desde o hacia las moléculas disueltas en las que se producen la ruptura y la formación de enlaces químicos; en segundo lugar las interacciones intermoleculares con las moléculas de disolvente inducen su reordenamiento, lo que modifica la estabilidad de los reactantes. Como consecuencia, el disolvente juega un papel fundamental en la determinación de cuáles son los productos de la reacción y la velocidad a la que se forman. Sin embargo, durante las últimas décadas la mayor parte de la investigación fundamental sobre la dinámica de las reacciones químicas ha estado centrada en el estudio de moléculas aisladas, esto es, en fase gas lo que ha permitido estudios muy selectivos pues los reactivos se preparan en estados cuánticos bien definidos. Años de investigación experimental y teórica sobre dinámica de reacciones que determinan la velocidad y los productos de las reacciones químicas en que participan moléculas con un número relativamente pequeño de átomos.

Sin embargo, parece improbable que la interpretación de las reacciones químicas en disolución se deduzca a partir de la aplicación de las mismas técnicas experimentales y teóricas que han mostrado su eficacia en las reacciones de moléculas aisladas. En los líquidos, nuestra comprensión de estos procesos se ve dificultada por la alta densidad del medio unida a su naturaleza desordenada. Desde el punto de vista experimental, estas características se traducen en espectros formados por bandas que contrastan con los habituales picos bien definidos, encontrados en los estudios de reacciones en fase gas. El ensanchamiento de las señales puede tener uno o varios orígenes, no mutuamente excluyentes, como la relajación energética de la molécula, la pérdida de coherencia entre los estados cuánticos o la existencia de diferentes entornos de disolvente en torno a las moléculas, efectos todos ellos que modifican sus propiedades espectroscópicas. La utilidad de las técnicas experimentales vendrá entonces marcada por su capacidad para identificar y evaluar las contribuciones de estos efectos a la forma y anchura de las líneas espectrales.

En lo que respecta a los tratamientos teóricos también es necesario atender a las peculiaridades de la relajación en disolución. Así, en fase gas, la baja densidad del medio permite la aplicación

de modelos donde solo se tienen en cuenta interacciones entre dos cuerpos, átomos o moléculas, lo que permite interpretar los resultados en términos de frecuencias de colisión y probabilidades de transición entre estados cuánticos moleculares, consecuencia de dichas colisiones. Este tipo de modelos son de dudosa aplicación en reacciones que tienen lugar en fase condensada, líquidos y sólidos, donde las especies químicas interactúan simultáneamente con varias moléculas o átomos de su entorno. Por su parte, la simetría y periodicidad de los sólidos permite su descripción mediante movimientos colectivos, fonones, lo que permite simplificar la descripción de los procesos de relajación en fase sólida. En cambio, en los líquidos, pese a la existencia de un cierto grado de orden local, las moléculas realizan desplazamientos de mucha mayor amplitud que en los sólidos lo que dificulta la traslación de modelos válidos en la fase sólida.

Estas dificultades nos permiten comprender por qué el estudio de los procesos de relajación energética en disolución, pese a su enorme interés químico, no se ha desarrollado con intensidad hasta la década de los años 80 del siglo pasado, y muy especialmente durante los últimos 10 años. Nuestro conocimiento de estos procesos se ha desarrollado a la par que se desarrollaban las técnicas espectroscópicas ultrarrápidas [Fayer 01], que permitían situar la escala temporal de las medidas experimentales en el rango del pico o nanosegundo, en el cual tienen lugar buena parte de los procesos de relajación, a la vez que los desarrollos informáticos y computacionales aumentaban progresivamente la capacidad de cálculo y simulación, lo que permitía la extensión de los modelos teóricos [Oxtoby 81, Chesnoy 84, Chesnoy 88, Harris 88, Owrutsky 94, Okazaki 01].

Habitualmente, se clasifican los procesos de relajación en disolución atendiendo al tipo de estados cuánticos moleculares del soluto entre los que tienen lugar las transiciones, de modo que hablamos de relajación traslacional, rotacional, vibracional o electrónica. Evidentemente, un proceso de relajación electrónica, en el que una molécula sufre una transición a un estado electrónico de menor energía, conlleva el subsiguiente proceso de relajación vibracional, puesto que la situación habitual es que la molécula sufra una transición vertical que la sitúe en una zona vibracional excitada de la superficie de potencial del nuevo estado electrónico. A su vez, la relajación vibracional viene acompañada de transiciones rotacionales, que también pueden afectar al movimiento traslacional de la molécula.

La comprensión de esta auténtica cascada de transiciones se ve facilitada por la distinta naturaleza de las transiciones implicadas. Con excepción hecha de algunos átomos o moléculas muy ligeros, como He o H<sub>2</sub>, el espaciado entre niveles rotacionales y traslacionales es pequeño, lo que facilita mucho la transmisión de energía a las moléculas de disolvente. Como consecuencia, los movimientos rotacional y traslacional alcanzan rápidamente la situación de equilibrio térmico con su entorno. Desde un punto de vista experimental este hecho supone la aparición de ciertos perfiles bien conocidos en las transiciones vibracionales y electrónicas. Por su parte, la ausencia de fenómenos cuánticos en los movimientos de traslación y rotación, permite la utilización de la mecánica clásica en su descripción teórica.

Por el contrario, las transiciones electrónicas y vibracionales son intrínsecamente cuánticas, lo que desde el punto de vista experimental permite el desarrollo de técnicas que detecten selectivamente los estados implicados en el proceso y las escalas de tiempo en que tienen lugar. Desde el punto de vista teórico, la descripción de estos movimientos implica, por tanto, la utilización de tratamientos mecano-cuánticos. Una de las diferencias más notables entre el estudio de los procesos de relajación electrónica y vibracional es el número de estados implicados, mucho más numerosos en el segundo caso, y la posible existencia de degeneraciones accidentales y resonancias que tengan una influencia decisiva en la evolución de los flujos energéticos.

En la presente tesis abordamos el estudio teórico y la utilización de técnicas de simulación de la relajación vibracional de moléculas en disolución. La motivación principal de este trabajo surge a partir del notable desarrollo que han experimentado en los últimos diez años las técnicas experimentales de infrarrojo medio y Raman, basadas en la utilización de pulsos láser con una resolución temporal del orden de picosegundos, precisamente la escala temporal en que habitualmente tienen lugar los fenómenos de transferencia de energía vibracional en disolución. Estas técnicas llegan a proporcionar la evolución temporal de la energía depositada sobre los modos vibracionales de la molécula de soluto o al menos la escala temporal en que el proceso tiene lugar. Sin embargo, solamente a partir de estos resultados resulta difícil obtener información sobre el mecanismo de la relajación, pues no se dispone de datos directos sobre el papel jugado por las moléculas de disolvente. Por ello, resulta de interés fundamental el desarrollo de métodos teóricos que siendo capaces, en primer lugar, de reproducir los datos experimentales, permitan el análisis de los flujos de energía y su distribución en los grados de libertad traslacionales, rotacionales y vibracionales del disolvente, además de discernir cuáles son las contribuciones de las interacciones soluto-disolvente a los acoplamientos entre el movimiento del soluto y del disolvente e incluso a los procesos de redistribución interna de energía dentro de la propia molécula de soluto.

Desde un punto de vista teórico, la naturaleza intrínsecamente desordenada de los líquidos hace casi imposible el desarrollo de teorías o modelos sencillos, pero que a la vez sean realistas, para la descripción de la relajación vibracional de moléculas en disolución. La alternativa consiste en la realización de simulaciones numéricas donde se reproduzcan los movimientos moleculares. Si bien la Mecánica Cuántica establece sin ambigüedad cuál es la evolución de un sistema mediante la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, en la práctica, sin embargo, el coste computacional necesario para la resolución de esta ecuación crece muy rápidamente con el número de grados de libertad del sistema, de modo que resulta ya difícil su resolución para moléculas triatómicas aisladas donde se han de considerar tres grados de libertad vibracionales y dos o tres rotacionales. Ni que decir tiene que la inclusión de las moléculas de disolvente hace totalmente intratable el problema.

Se hace necesario entonces la introducción de aproximaciones. Sin duda, el método más simple conceptualmente es recurrir a la mecánica clásica, realizando las que se suelen denominar simulaciones de Dinámica Molecular [Allen 87, Frenkel 96, Haile 97]. De hecho, la Dinámica Molecular clásica es la herramienta cotidiana para la simulación de los líquidos puros, dado los excelentes resultados que suele proporcionar. A la hora de afrontar su aplicación tres son los factores fundamentales que hemos de considerar:

(i) El número de partículas que pueden incluirse en la simulación es finito (típicamente entre cientos y miles de átomos) debido a limitaciones computacionales, mientras que un líquido real evidentemente contiene un número enormemente mayor de ellas. Por eso, es necesario restringir nuestro estudio a una porción del líquido, una celda, y suponer que el movimiento de las partículas de dicha celda es idéntico al de las adyacentes. Esta aproximación se

#### 4 Capítulo 1 Introducción

denomina condiciones periódicas de contorno.

- (*ii*) Clásicamente, cada uno de los N átomos del líquido queda especificado por 6 variables, tres coordenadas y tres momentos, de modo que el número de variables a propagar es 6N. Es necesario recurrir a algoritmos de propagación que conjuguen eficiencia computacional y precisión, como son los algoritmos de Verlet, *leap-frog*, Verlet de velocidades o los de predicción-corrección.
- (iii) Las simulaciones han de reproducir las magnitudes macroscópicas que corresponden a los procesos que emulan, habitualmente en condiciones de densidad y temperatura constantes. Para mantener la densidad constante basta con realizar simulaciones con un número fijo de partículas, manteniendo invariable el volumen de la celda. Para simular la temperatura constante se desarrollan algoritmos que mantengan la energía cinética media de los átomos invariante, como son el escalado de las velocidades o la utilización de los denominados termostatos como el de Nosé.

Habitualmente, las partículas se sitúan inicialmente en una red cúbica centrada en las caras y se les asignan aleatoriamente velocidades iniciales de acuerdo con la temperatura que se desea simular. El sistema se propaga entonces durante un tiempo lo suficientemente largo como para asegurar que se alcanza una situación de equilibrio. A partir de ese momento es cuando se comienzan a calcular las magnitudes de interés.

En el caso de su aplicación a la relajación vibracional en disolución, podemos analizar en detalle los flujos energéticos. Además, la Dinámica Molecular clásica requiere mucho menor esfuerzo computacional que los tratamientos cuánticos, lo que permite estudiar sistemas con miles de átomos, incluso utilizando simples estaciones de trabajo. El principal inconveniente, claro está, es la ausencia de todos los efectos cuánticos. Estos efectos no suelen ser de importancia para la simulación de los líquidos puros, salvo excepciones bien conocidas. En el caso de la relajación vibracional en disolución, por el contrario, la Dinámica Molecular ofrece una transmisión continua y gradual de la energía desde el modo vibracional, donde inicialmente se encuentra depositada, hacia el resto del sistema. En la realidad, esta transmisión se produce mediante la cesión instantánea de cuantos de energía. Como la energía se disipa en el disolvente conforme fluye del soluto, el que la energía se transmita gradualmente o en cuantos modifica sustancialmente la respuesta del disolvente. En el primer caso, por ejemplo, se producirá un calentamiento gradual del entorno del soluto, mientras que en el segundo el calentamiento será mucho mayor. Este diferente comportamiento revertirá sobre el soluto, pues un entorno altamente energético puede afectar a las subsiguientes transiciones del soluto de forma diferente que un entorno que disipa la energía de forma más continua. Este efecto hace que las descripciones físicas del sistema sean diferentes en ambos casos. Además, en general los flujos graduales de energía suelen estar favorecidos cinéticamente respecto a las transiciones cuánticas, por lo que también encontramos que los resultados de Dinámica Molecular clásica subestiman los tiempos de relajación.

Otro problema fundamental en la aplicación de la Dinámica Molecular clásica es su incapacidad para situar la energía vibracional del punto cero. En aquellos casos en que la energía térmica (kT) sea significativamente mayor que el espaciado vibracional ( $\hbar\omega$ ), este efecto no será de gran importancia pues una vez alcanzado el equilibrio térmico entre el soluto y el disolvente, el número de estados vibracionales poblados será elevado y la energía vibracional media muy superior a la energía vibracional del punto cero. En la situación contraria ( $\hbar\omega/kT \gg 1$ ), sin embargo, una simulación de Dinámica Molecular alcanzará el equilibrio cuando la energía vibracional sea kT, un valor muy inferior al valor del punto cero, resultado fundamentalmente erróneo.

Finalmente, existe un problema de interpretación de los resultados. Las medidas experimentales suelen determinar los estados vibracionales concretos en que se encuentran las moléculas de soluto. En una descripción clásica no existen tales estados cuánticos, pues todas las energías están permitidas, por lo que es necesario introducir un cierto grado de ambigüedad en las comparaciones.

A partir de las consideraciones previas, en la presente tesis proponemos el desarrollo de tratamientos teóricos en los que se mantiene la descripción cuántica de las vibraciones entre las que se producen las transmisiones energéticas, mientras que los restantes grados de libertad del sistema se describen clásicamente. Nos referiremos a estos tratamientos como híbridos clásico-cuánticos. Dentro de éstos podemos diferenciar dos grupos fundamentales. El primero está constituido por tratamientos híbridos clásicos-cuánticos basados en la utilización de la regla de oro de Fermi [Oxtoby 81, Chesnoy 84], y que por tanto son de naturaleza perturbativa. En el segundo situamos a los tratamientos en que sí se realiza una propagación efectiva de los subsistemas cuántico y clásico en que se divide al sistema total. En este caso podemos hablar, a su vez, de dos familias de tratamientos, aquellos basados en una descripción del sistema mediante campos medios y aquellos en los que se suponen transiciones cuánticas instantáneas. Pese a sus similitudes formales, los tratamientos del Campo Medio [Gerber 82, Gerber 88, Tully 98b] y de los Saltos entre Estados Cuánticos [Tully 71, Tully 90, Tully 98b] presentan importantes diferencias en su aplicación. Así, en el tratamiento del Campo Medio la energía del sistema se conserva automáticamente y los resultados son independientes de la base utilizada para desarrollar la función de estado dependiente del tiempo. Por el contrario, en el segundo tratamiento híbrido, hemos de reajustar la energía de los grados de libertad clásicos cuando se produce el salto desde un estado cuántico a otro, para que la energía total del sistema permanezca constante. Además, los resultados obtenidos dependen de la base utilizada para desarrollar la función de estado dependiente del tiempo, pues la dinámica de los grados de libertad clásicos depende de cuál sea el estado específico en que consideremos que se encuentra la vibración cuántica. Pero quizás la diferencia fundamental entre ambos tratamientos la encontramos en la interpretación de los resultados que ofrecen. En el tratamiento del Campo Medio la parte clásica, en nuestro caso el disolvente, evoluciona en un potencial promediado para todos los estados cuánticos vibracionales del soluto. No resulta posible entonces hablar de en qué estado se encuentra el soluto en cada momento, lo que dificulta la comparación con las medidas experimentales. El tratamiento de los Saltos entre Estados Cuánticos se define de modo ad hoc precisamente para salvar esta dificultad. En este caso, el estado cuántico está siempre bien definido, aunque cambia a lo largo de la propagación, conforme evoluciona la función de estado dependiente del tiempo. El criterio para decidir en qué estado cuántico se desarrolla cada trayectoria clásica es lo que se denomina algoritmo de salto, y se formula en términos de probabilidades de transición entre los distintos estados cuánticos. El algoritmo de salto, habitualmente utilizado, es el propuesto por Tully [Tully 90] denominado del Menor Número de Saltos

(*Fewest Switches*). Sin embargo, las probabilidades de transición que proporciona este algoritmo no aseguran que las trayectorias clásicas sigan la evolución de la función de estado del subsistema cuántico [Müller 97, Thachuck 98, Fang 99, Hack 01, Jasper 02]. En este sentido, proponemos un nuevo algoritmo de salto, que llamamos Algoritmo de Probabilidades Colectivas [Bastida 03], que supera esta limitación siempre que sea posible reajustar la energía del subsistema clásico, tras las transiciones entre estados cuánticos, para que se conserve la energía total.

Por otro lado, un problema general de los métodos de simulación híbridos clásico-cuánticos de Campo Medio y de Saltos entre Estados Cuánticos es que son incapaces de reproducir la distribución de estados vibracionales en el equilibrio termodinámico, que establece la distribución de Boltzmann [Müller 97, Tully 98b, Terashima 01, Käb 02, Neufeld 03, Käb 04, Parandekar 05]. Este hecho limita enormemente la aplicabilidad de estos tratamientos. En este sentido, proponemos una modificación del método híbrido del Campo Medio para salvar esta limitación [Bastida 05].

Al contrario que los movimientos de traslación y rotación del soluto, cuya energía se disipa rápidamente al disolvente mediante las colisiones, el proceso de relajación vibracional puede desarrollarse, dependiendo del sistema concreto de que se trate, en una escala temporal que abarca desde la fracción de picosegundo hasta segundos, esto es, unos catorce órdenes de magnitud. La razón de esta diferencia la encontramos en la gran variedad de procesos que pueden tener lugar durante la relajación vibracional en disolución.

De modo esquemático podemos dividir estos procesos en dos tipos principales. El primer grupo está constituido por procesos en que solo participa un modo vibracional del soluto. El prototipo de este tipo de proceso es la relajación de solutos diatómicos. En estos procesos, el cuanto de energía vibracional cedido por el soluto se deposita en su totalidad en el disolvente. El caso más sencillo corresponde a la transmisión directa del cuanto de energía desde la vibración del soluto a un movimiento colectivo del disolvente, movimientos que suelen denominarse por similitud a la fase sólida como fonones. En el caso en que el rango de frecuencias de los fonones del disolvente sea inferior a la frecuencia vibracional del soluto puede producirse la excitación simultánea de varios fonones, dando lugar a los procesos denominados multifonónicos. Pero también existe la posibilidad en disolventes moleculares de que se excite alguna vibración interna de una molécula de disolvente (V-V). El segundo grupo de procesos abarca aquellos en que uno o más modos vibracionales de la molécula de soluto participan como aceptores de energía. Estos procesos en que la energía se redistribuye parcial o totalmente dentro de la misma molécula se denominan Relajación Vibracional Intramolecular (IVR, Intramolecular Vibrational Relaxation). En el caso límite, el único proceso existente es éste, de modo que el disolvente participa del proceso induciendo acoplamientos entre los estados vibracionales internos del soluto pero sin recibir energía de éste. Este tipo de procesos ocurren fundamentalmente en solutos grandes, donde existe una alta densidad de estados vibracionales internos. Existe, claro está, la posibilidad de que parte de la energía se redistribuya internamente y parte sea transferida al disolvente.

Normalmente, varios de estos procesos son posibles, sobre el papel, en un mismo sistema soluto-disolvente. El que se produzca uno y no otros es debido a dos factores fundamentales: las frecuencias de los movimientos implicados y la naturaleza y magnitud de las interacciones soluto-disolvente. Las transferencias energéticas son tanto más efectivas cuanto mayor es la similitud entre las frecuencias de los modos implicados. Así, los modos vibracionales de baja frecuencia

 $(< 300 \text{ cm}^{-1})$  tienen espaciados energéticos de valores similares a la energía térmica del disolvente, kT, en condiciones ambientales, por lo que cabe esperar de ellos un comportamiento más clásico, pues el flujo de energía está facilitado por la presencia de movimientos del disolvente de frecuencia similar. Por el contrario, las vibraciones de alta frecuencia se comportarán más cuánticamente, pues la relajación será sensible a la aparición de resonancias entre los modos vibracionales del soluto y el disolvente. En solutos poliatómicos pueden también existir relaciones sencillas entre las frecuencias vibracionales del soluto, resonancias de Fermi, inducidas o dificultadas por la presencia del disolvente. Por su parte, la polaridad o no de las moléculas de soluto y disolvente modifica substancialmente la magnitud de los acoplamientos entre sus movimientos, pues las interacciones de tipo culombiano son substancialmente más intensas que las del tipo Lennard-Jones. A su vez, estas interacciones pueden modificar sustancialmente las frecuencias del soluto en disolución respecto a la fase gas, lo que modifique algunos de los fenómenos indicados con anterioridad. La variedad de fenómenos físicos que, según vemos, englobamos bajo el término relajación vibracional en disolución y la riqueza de posibilidades interpretativas aconsejan, por tanto, la elección cuidadosa de los sistemas a estudiar. En la presente tesis hemos analizado la aplicación de los tratamientos de simulación híbridos clásico-cuánticos a dos sistemas que consideramos representativos de los procesos de transferencia de energía vibracional del soluto a los movimientos de traslación y rotación del disolvente.

Comenzamos nuestro estudio por la simulación de la relajación del yodo disuelto en xenón líquido (I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub>). Se trata de uno de los sistemas de los que se dispone de información experimental más detallada [Paige 86, Harris 88, Paige 90b] y que no puede ser reproducida mediante la Dinámica Molecular clásica [Brown 88], que ofrece tiempos de relajación un orden de magnitud demasiado cortos. Al ser el soluto una molécula diatómica evitamos los procesos de redistribución interna de energía vibracional y al ser el disolvente monoatómico toda la energía cedida por el soluto se empleará en traslaciones de los átomos de disolvente. Además, todas las partículas son neutras, de modo que las interacciones pueden describirse mediante potenciales de Lennard-Jones. Las medidas experimentales se han realizado en condiciones en que  $\hbar\omega/kT \simeq 1$ , siendo  $\hbar\omega \simeq 210$ cm<sup>-1</sup>, por lo que una vez alcanzado el equilibrio termodinámico entre el soluto y el disolvente hay una población significativa de estados vibracionales excitados. Este sistema ha sido apliamente estudiado mediante métodos teóricos [Nesbitt 82, Brown 87, Brown 88, Stote 88, Egorov 96, Larsen 99, Stratt 01, Käb 01, Miller 02, Li 03, Li 04]. Sin embargo, estos estudios no son capaces de reproducir de modo satisfactorio los resultados experimentales. En este sentido, hemos aplicado el método híbrido clásico-cuántico de los Saltos entre Estados Cuánticos al estudio de la relajación vibracional de I2 altamente excitado en xenón líquido, empleando el Algoritmo de Probabilidades Colectivas [Bastida 04], estudiando en detalle el mecanismo de relajación. Además, hemos aplicado a este sistema la modificación, que proponemos, del método híbrido del Campo Medio, que permite alcanzar la distribución de estados vibracionales de equilibrio [Bastida 05].

El segundo sistema que hemos estudiado corresponde al ión cianuro disuelto en agua ( $CN^-/H_2O$ ). En este caso, el diátomo tiene una frecuencia unas diez veces superior al caso anterior, ~2080 cm<sup>-1</sup>, y de hecho es el diátomo de mayor frecuencia del que se dispone de información experimental precisa del tiempo de relajación para el primer estado excitado [Heilweil 82, Hamm 97]. Las simulaciones mediante Dinámica Molecular clásica son poco realistas para este sistema, pues el ratio  $\hbar\omega/kT$  es mucho mayor que la unidad y la energía vibracional clásica de equilibrio se sitúa muy por debajo de la energía vibracional del punto cero. Otras diferencias fundamentales con el sistema I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub> son la presencia de interacciones culombianas de mucho mayor alcance e intensidad, la aparición de un disolvente triatómico que permite la transferencia de energía hacia su movimiento rotacional y vibracional, y que una vez alcanzado el equilibrio todas las moléculas de cianuro se encontrarán en su estado vibracional fundamental. La relajación vibracional del primer estado excitado del ión CN<sup>-</sup> en agua se ha estudiado mediante diversos métodos teóricos [Rey 98, Jang 99a, Shiga 99, Shiga 00, Terashima 01, Mikami 01, Okazaki 01, Mikami 03, Mikami 04, Sato 04, Sato 05]. Sin embargo, en lo que respecta a las simulaciones híbridas de Campo Medio, éstas no alcanzan la distribución de equilibrio de estados vibracionales [Terashima 01]. Para superar esta deficiencia, aplicamos en este sistema la modificación del método híbrido del Campo Medio que hemos propuesto.

A partir de 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 los Capítulos 4 y 5 aplicamos estas metodologías a la descripción de la relajación vibracional de los sistemas  $I_2/Xe_{(1)}$  y CN<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O. Concluimos con el Capítulo 6 donde resumimos las principales conclusiones de la tesis y añadimos la relación de las citas bibliográficas y las publicaciones realizadas hasta el momento.

## CAPÍTULO 2

## 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 detallando cómo se especifican las posiciones y las velocidades iniciales de las partículas del líquido, de modo que reproduzcan unas condiciones de temperatura y densidad macroscópicas dadas. En la Sección 2.2 describimos los potenciales de interacción de las partículas del sistema, considerando los casos particulares de las interacciones de van der Waals y las interacciones culombianas. Una vez especificadas las fuerzas existentes entre los constituyentes del sistema, en la Sección 2.3 planteamos las ecuaciones del movimiento del líquido y su resolución mediante distintos algoritmos de integración numérica, considerando además en la Subsección 2.3.2 cómo adaptar dichos algoritmos para el caso de líquidos moleculares a los que se aplican restricciones de distancias interatómicas fijas. En la Sección 2.4 describimos cómo seguir la evolución del líquido desde las condiciones iniciales de la simulación hasta el equilibrio termodinámico, y la realización de simulaciones a temperatura constante. Finalmente, en la Sección 2.5 abordamos la simulación del proceso de relajación vibracional de una molécula de soluto en el líquido y analizamos las limitaciones del tratamiento de Dinámica Molecular clásica para el estudio de estos procesos.

## 2.1. CONDICIONES INICIALES Y PERIODICIDAD

El primer paso en la simulación del líquido mediante Dinámica Molecular clásica es especificar las posiciones 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



FIGURA 2.1: Un cubo de una red cúbica centrada en las caras de arista a.

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, por ejemplo la red en la que cristaliza la sustancia de interés. En la práctica, se comprueba que los resultados de la simulación son prácticamente independientes de cuál sea la red cristalina inicial. Por ello, se utiliza la más sencilla de todas, la **red cúbica centrada en las caras** (FCC, *face centered cubic*) [Haile 97, Allen 87] (*véase* la Figura 2.1).

Una red cristalina [Haile 97] se construye replicando la disposición de un conjunto de partículas, llamado **celda unidad**, constituida por el mínimo número de partículas necesario para definir la simetría de la red. En el caso de la red FCC, la celda unidad contiene cuatro átomos, de modo que si la replicamos según las direcciones de las tres coordenadas cartesianas, el número de átomos que contendrá la red será  $N=4I^3$ , siendo I un número entero positivo. Ello implica que la red solo puede construirse con unos determinados números de átomos: 32, 108, 256, 500, 864, y así sucesivamente. La arista de la celda unidad será entonces  $a=(4/\rho)^{1/3}$  y las posiciones de los cuatro átomos que la constituyen (*véase* la Figura 2.2) vienen dadas por los vectores

$$\mathbf{r}_{1} = (0,0,0)$$
  

$$\mathbf{r}_{2} = (0,a/2,a/2)$$
  

$$\mathbf{r}_{3} = (a/2,0,a/2)$$
  

$$\mathbf{r}_{4} = (a/2,a/2,0)$$
(2.1)

Para construir la red FCC completa, solo es necesario trasladar I - 1 veces la posición que definen estos cuatro vectores una distancia *a* en las tres direcciones cartesianas, obteniendo así una red



FIGURA 2.2: Localización de los cuatro átomos que definen la celda unidad de una red cúbica centrada en las caras de arista *a*.

total de arista aI.

Para construir una red FCC de una sustancia molecular [Allen 87] podemos colocar el centro de masas de las moléculas o alguno de sus átomos en las posiciones de una red FCC, pero además es necesario definir la orientación de las moléculas. Usualmente, esta orientación se define aleatoriamente, lo que solo puede ser problemático a altas densidades con moléculas muy alargadas, ya que podrían producirse solapamientos entre las posiciones de los átomos de distintas moléculas. En el caso particular de la molécula de agua, en primer lugar colocamos a los átomos de oxígeno en las posiciones de la red FCC e inicialmente elegimos la misma orientación para todas las moléculas. Para ello, definimos las posiciones relativas al átomo de oxígeno de los dos átomos de hidrógeno H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub> de cada molécula como  $\mathbf{r}_{OH_1} = \mathbf{r}_{H_1} - \mathbf{r}_O$  y  $\mathbf{r}_{OH_2} = \mathbf{r}_{H_2} - \mathbf{r}_O$ , siendo  $\mathbf{r}_O$ ,  $\mathbf{r}_{H_1}$  y  $\mathbf{r}_{H_2}$  los vectores de posición, para cada molécula, del átomo de oxígeno y de cada átomo de hidrógeno, respectivamente. Situando cada molécula en el plano *xy* y haciendo coincidir la bisectriz del ángulo HOH con el eje *x* (*véase* la Figura 2.3), las componentes cartesianas de los vectores  $\mathbf{r}_{OH_1}$  y  $\mathbf{r}_{OH_2}$  vienen dadas por

$$x_{OH_1} = r_{OH} \cos(\alpha/2); \qquad x_{OH_2} = x_{OH_1}$$
  

$$y_{OH_1} = r_{OH} \sin(\alpha/2); \qquad y_{OH_2} = -y_{OH_1}$$
  

$$z_{OH_1} = z_{OH_2} = 0$$
(2.2)

donde  $r_{OH}$  es la distancia del enlace OH, y  $\alpha$  es el ángulo  $\widehat{HOH}$ . A continuación rotamos aleatoriamente cada molécula manteniendo fijo al átomo de oxígeno. Para ello, se generan ángulos de Euler ( $\theta, \phi, \psi$ ) [Allen 87] aleatorios con distribución uniforme entre  $-\pi y \pi$ , con los que se construye la



FIGURA 2.3: Orientación inicial de las moléculas de agua en la red cristalina. El átomo de oxígeno se sitúa en las posiciones de la red FCC y los átomos de hidrógeno en el plano *xy*.

matriz de rotación A [Allen 87]

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos\phi\cos\psi - \sin\phi\cos\theta\sin\psi & \sin\phi\cos\psi + \cos\phi\cos\theta\sin\psi & \sin\theta\sin\psi \\ -\cos\phi\sin\psi - \sin\phi\cos\theta\cos\psi & -\sin\phi\sin\psi + \cos\phi\cos\theta\cos\psi & \sin\theta\cos\psi \\ & \sin\phi\sin\theta & -\cos\phi\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$
(2.3)

Entonces, las coordenadas cartesianas de los átomos de hidrógeno de cada molécula se calculan de acuerdo con la siguiente expresión

$$\begin{pmatrix} x_{\mathrm{H}_{i}} \\ y_{\mathrm{H}_{i}} \\ z_{\mathrm{H}_{i}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{\mathrm{O}} \\ y_{\mathrm{O}} \\ z_{\mathrm{O}} \end{pmatrix} + \mathbf{A} \begin{pmatrix} x_{\mathrm{OH}_{i}} \\ y_{\mathrm{OH}_{i}} \\ z_{\mathrm{OH}_{i}} \end{pmatrix} \qquad i = 1, 2$$
(2.4)

Una vez asignadas las posiciones de todos los átomos del líquido, deben especificarse también sus velocidades iniciales. Lo usual [Allen 87, Haile 97, Frenkel 96] es elegir estas velocidades de forma aleatoria dentro de cierto intervalo ( $-v_{máx}$ ,  $+v_{máx}$ ), distribuidas de manera uniforme o mediante una **distribución gaussiana** [Allen 87]

$$g(v_{\alpha}) = \left(\frac{m_i}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-(m_i v_{\alpha}^2/2kT)} \qquad \alpha = x, y, z; \quad i = 1, \dots, N$$
(2.5)

donde  $g(v_{\alpha})$  es la densidad de probabilidad para la componente  $\alpha$  de la velocidad del átomo de masa  $m_i$ , T es la temperatura y k la constante de Boltzmann. En la práctica, hemos comprobado que la elección de una distribución inicial de velocidades uniforme o gaussiana no influye en la velocidad a la que el sistema se aproxima al equilibrio.

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. Así, definimos las velocidades desplazadas v'

mediante [Haile 97]

$$v'_{i\alpha} = v_{i\alpha} - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} v_{j\alpha} \qquad \alpha = x, y, z; \quad i = 1, \dots, N$$
 (2.6)

Además, estas velocidades han de ser compatibles con la temperatura macroscópica del sistema  $T_0$ . Como la energía media de cada grado de libertad del sistema, una vez alcanzado el equilibrio, es kT/2, podemos definir [Allen 87] la temperatura instantánea como

$$T = \frac{1}{(3N - N_c)k} \sum_{i=1}^{N} m_i |\mathbf{v}_i|^2$$
(2.7)

donde  $N_c$  es el número de restricciones internas que se imponen al sistema, por ejemplo distancias o ángulos de enlace fijos. Para reproducir la temperatura macroscópica podemos entonces escalar las velocidades según [Haile 97]

$$v_{i\alpha}'' = v_{i\alpha}' \sqrt{\frac{T_0}{T}} \qquad \alpha = x, y, z; \quad i = 1, \dots, N$$
 (2.8)

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 a 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<sup>23</sup>) 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 encuentra 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 2.4 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 celda primaria ha de elegirse suficientemente grande como para que la periodicidad impuesta al sistema no afecte a sus propiedades físicas, que pretenden simular las de un líquido en



FIGURA 2.4: Condiciones periódicas de contorno en un sistema periódico bidimensional. La caja sombreada corresponde a la celda primaria.

idénticas condiciones. No existen reglas apriorísticas para determinar su tamaño. El único procedimiento seguro consiste en comprobar que los resultados obtenidos no se modifican si se aumenta el tamaño de la celda primaria.

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 (véase la Sección 2.2), 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 términos, y en la práctica su evaluación requiere la realización de aproximaciones. Si las fuerzas que operan son de corto alcance (véase la Subsección 2.2.1) 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 (*véase* la Figura 2.5). 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 2.2.2 discutimos la evaluación de los potenciales de largo alcance en un sistema periódico infinito.



FIGURA 2.5: Criterio de la mínima imagen en un sistema periódico bidimensional. La molécula resaltada interactúa solo con las moléculas que están dentro de una caja centrada en ella de las mismas dimensiones que la celda primaria.

Para aplicar las condiciones periódicas de contorno y el criterio de la mínima imagen en una simulación, calculamos las coordenadas cartesianas relativas entre las parejas de átomos

$$q_{ij} = q_j - q_i$$
  $q = x, y, z;$   $i, j = 1, \dots, N$  (2.9)

y a continuación aplicamos el siguiente algoritmo [Allen 87]

$$q_{ij} = q_{ij} - \text{DNINT}(q_{ij}/L)L$$
  $i, j = 1, ..., N; \quad j \neq i; \quad q = x, y, z$  (2.10)

donde DNINT(x) es una función aritmética FORTRAN que devuelve el número entero más cercano al argumento x. De este modo, sumamos o restamos el número apropiado de longitudes de caja L a cada pareja de distancias interatómicas, obteniendo así las distancias relativas de las imágenes más cercanas a cada molécula.

En simulaciones a tiempos largos las coordenadas absolutas de las moléculas pueden adquirir valores muy elevados, mucho mayores que la longitud de la caja de simulación, mientras que las distancias relativas de las imágenes más cercanas tienen dimensiones en el rango de la caja. En tal caso, las coordenadas relativas entre las moléculas y sus imágenes más cercanas se calculan por diferencia entre números que son varios órdenes de magnitud mayores que ellas, lo que puede ser fuente de un error numérico acumulable en el transcurso de la simulación. Por esta razón, puede ser conveniente introducir todas las moléculas en la caja cúbica original cada cierto número de

pasos de simulación, para mantener limitada la magnitud de las coordenadas. Para ello, empleamos un algoritmo análogo al de la Ecuación (2.10) para corregir las coordenadas de cada molécula [Allen 87]

$$q'_i = q_i - \text{DNINT}(q_i/L)L$$
  $i = 1, ..., N;$   $q = x, y, z$  (2.11)

que sitúa a las coordenadas de cada una de las N partículas en el rango (-L/2,+L/2).

#### 2.2. POTENCIALES DE INTERACCIÓN

Consideremos un sistema compuesto por *N* átomos. La energía potencial del sistema se puede expresar como suma de términos que dependen de las coordenadas de los átomos individuales, parejas, tripletes, etcétera

$$V = \sum_{i=1}^{N} V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \sum_{k>j>i}^{N} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots$$
(2.12)

El primer término proviene de la presencia de un campo externo, el cual consideraremos nulo en nuestra simulación. El segundo término da cuenta de las interacciones entre las parejas de átomos, y solo depende de la distancia relativa de los mismos  $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ . El tercer término involucra las interacciones a tres cuerpos, cuya contribución es normalmente despreciable. Los términos restantes corresponden a interacciones entre múltiples cuerpos y su magnitud suele ser despreciable frente a las contribuciones anteriores. En general, se supone que el potencial puede describirse, de forma lo suficientemente precisa, únicamente mediante la suma de interacciones entre parejas de átomos. 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 reescribir el potencial intermolecular como

$$V = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} V(r_{ij})$$
(2.13)

En las dos siguientes subsecciones describimos dos de los tipos de potenciales intermoleculares más comúnmente utilizados en las simulaciones de Dinámica Molecular, el potencial de Lennard-Jones y el potencial culombiano o electrostático.

## 2.2.1. Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard-Jones 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

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$
(2.14)

donde  $\sigma$  es la distancia entre los átomos a la cual el potencial es nulo y  $\varepsilon$  es la energía del mínimo del potencial, situado en  $r_{ij} = \sqrt[6]{2} \sigma$ . Según observamos, este potencial contiene un término repulsivo de corto alcance, de la forma  $1/r^{12}$ , y un término atractivo de más largo alcance, que decae según  $-1/r^6$ . La correspondiente fuerza ejercida por el átomo *j* sobre el átomo *i*,  $\mathbf{F}_{ji}$ , viene dada por

$$\mathbf{F}_{ji} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(r_{ij}) = -\left(\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial y_i} \mathbf{j} + \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial z_i} \mathbf{k}\right)$$
(2.15)

donde  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  es el vector de posición del átomo *i* respecto a un sistema de coordenadas fijo en el espacio. Para evaluar las derivadas que aparecen en la anterior ecuación aplicamos la regla de la cadena

$$\mathbf{F}_{ji} = -\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_i} \mathbf{j} + \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_i} \mathbf{k} \right)$$
(2.16)

El módulo al cuadrado del vector interatómico  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ , viene dado por

$$r_{ij}^{2} = (x_{j} - x_{i})^{2} + (y_{j} - y_{i})^{2} + (z_{j} - z_{i})^{2}$$
(2.17)

de modo que

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \tag{2.18a}$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial y_i} = \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} \tag{2.18b}$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial z_i} = \frac{z_i - z_j}{r_{ij}} \tag{2.18c}$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la Ecuación (2.16) se obtiene

$$\mathbf{F}_{ji} = -\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \left( \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \mathbf{i} + \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} \mathbf{j} + \frac{z_i - z_j}{r_{ij}} \mathbf{k} \right)$$
(2.19)

o lo que es lo mismo

$$\mathbf{F}_{ji} = \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$
(2.20)

La derivada del potencial de Lennard-Jones respecto a la distancia interatómica  $r_{ij}$  es

$$\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = -\frac{24\varepsilon}{r_{ij}} \left[ 2\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 \right]$$
(2.21)

por tanto, sustituyendo esta expresión en la Ecuación (2.20) obtenemos

$$\mathbf{F}_{ji} = -24\varepsilon \left[ 2\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2}$$
(2.22)

Evidentemente, la fuerza ejercida sobre el átomo *j* por el átomo *i* es justo la opuesta,  $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$ . La fuerza total ejercida sobre el átomo *i* por todos los demás átomos,  $\mathbf{F}_i$ , será entonces

$$\mathbf{F}_{i} = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \mathbf{F}_{ji} = -24 \varepsilon \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^{2}}$$
(2.23)



FIGURA 2.6: Potencial de Lennard-Jones. La línea de puntos muestra la distancia de corte del potencial  $r_c = 2.5 \sigma$ .

Por tanto, si utilizamos condiciones periódicas de contorno y el criterio de la mínima imagen para un sistema con N átomos, el número de interacciones diferentes a evaluar aumenta según  $\sim N^2$ . Este número aumenta, además, con el cuadrado de la distancia de alcance de la interacción. Así por ejemplo, si el alcance permitido para la interacción entre dos átomos aumenta desde r hasta  $r + \Delta r$ , el número de átomos contenidos en una capa esférica de espesor  $\Delta r$  es

$$N(r,\Delta r) \approx \rho V(r,\Delta r) \approx 4\pi \rho r^2 \Delta r$$
(2.24)

siendo  $\rho$  la densidad de partículas del líquido y  $V(r,\Delta r)$  es el volumen de la capa esférica de espesor  $\Delta r$  a la distancia r.

En el caso de potenciales de interacción de corto alcance, 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]

$$V_{\rm c}(r_{ij}) = \begin{cases} V(r_{ij}) & r_{ij} \le r_{\rm c} \\ 0 & r_{ij} > r_{\rm c} \end{cases}$$
(2.25)

Según observamos en la Figura 2.6, el potencial de Lennard-Jones puede considerarse despreciable para distancias interatómicas mayores que  $2.5\sigma$ , que suele ser el valor empleado como distancia de corte [Allen 87, Haile 97, Frenkel 96]. 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



FIGURA 2.7: Esfera de corte del potencial intermolecular, de radio  $r_c$ , y esfera de la lista de vecinos de Verlet, de radio  $r_1$ , para el átomo distinguido en negro, en una caja de simulación de arista *L*.

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 L/2 supera con creces la longitud de 2.5  $\sigma$  para las cajas habitualmente empleadas.

El uso de distancias de corte reduce sustancialmente el número de interacciones a evaluar, precisamente la etapa limitante en cualquier cálculo de Dinámica Molecular. Así por ejemplo, para el xenón líquido ( $\varepsilon$ =154 cm<sup>-1</sup>,  $\sigma$ =4.1 Å) [Brown 88] en una simulación incluyendo 256 átomos, la utilización de una distancia de corte  $r_c$ =2.5 $\sigma$  reduce en un ~15% el número de interacciones a evaluar, cuando la densidad es de 3.0 g/cm<sup>3</sup>. Este ahorro aumenta considerablemente al disminuir la densidad, ya que el número de partículas que rodean a una dada dentro de una distancia de corte fija decrece. Concretamente, en el caso del xenón a una densidad de 2.2 g/cm<sup>3</sup> no es necesario evaluar aproximadamente el 30% de las interacciones entre pares de átomos, porcentaje que alcanza el 40% a una densidad de 1.8 g/cm<sup>3</sup>.

La utilización de potenciales truncados requiere, sin embargo, el cálculo de todas las distancias interatómicas del sistema,  $\frac{1}{2}N(N-1)$  en total, y su comparación con  $r_c$  para decidir si se trunca o no la interacción, proceso que en sí mismo consume un apreciable tiempo de computación. Verlet propuso un método para reducir el número de distancias a evaluar en cada paso de integración, y se conoce como **lista de vecinos de Verlet** [Allen 87, Frenkel 96, Haile 97]. Este método consiste en almacenar una lista de átomos vecinos para cada átomo del sistema, que se actualiza cada cierto número de pasos de integración. El método se basa en el hecho de que los átomos que pueden entrar o salir de la esfera definida por la distancia de corte, que son los que están en un momento dado cerca de la superficie de esa esfera, serán esencialmente los mismos unos pocos pasos de integración después. De este modo, se define una esfera de radio  $r_1$  algo mayor que la esfera

de corte, y se almacena una lista con las identidades de las partículas contenidas en su interior (*véase* la Figura 2.7). Esta distancia de lista,  $r_1$ , ha de ser lo suficientemente grande para que en un cierto número de pasos de integración no penetren dentro de la esfera de corte partículas que estaban inicialmente fuera de la esfera de la lista. Típicamente [Allen 87, Haile 97] esta distancia de lista se hace igual a  $r_1 \approx r_c + 0.3 \sigma$ . Así, durante un cierto número de pasos de integración, solo se evalúan las distancias entre cada átomo y aquellos otros incluidos en su lista de Verlet. Esta lista ha de actualizarse periódicamente, ya que transcurrido cierto tiempo el movimiento de las partículas es suficiente para que penetren en la esfera de corte partículas no incluidas en la lista de vecinos. Lógicamente, cuanto menor sea el radio de la esfera de la lista ésta habrá de actualizarse con más frecuencia. Para las distancias de lista habitualmente utilizadas, el intervalo adecuado de actualización de estas listas de vecinos suele ser de unos 10 ó 20 pasos de integración [Allen 87, Haile 97].

### 2.2.2. Potencial culombiano

La energía potencial electrostática o culombiana entre dos cargas puntuales  $q_i$  y  $q_j$  viene dada por

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij}|} \tag{2.26}$$

siendo  $\varepsilon_0$  la permitividad en el vacío y  $|\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$  la distancia relativa entre las cargas  $q_i$  y  $q_j$ . A diferencia del potencial de Lennard-Jones, el potencial culombiano es un potencial de largo alcance, pues decae 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 (*véase* la Subsección 2.2.1). 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 a partir de la Ecuación (2.26) como

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}$$
(2.27)

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 **n** se extiende a todas la 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 **n**. La prima en el sumatorio indica que se omiten los términos i=j para  $\mathbf{n}=0$ , de modo que cada partícula interacciona



FIGURA 2.8: Distribuciones de carga en la suma de Ewald. (a) Cargas puntuales originales. (b) Cargas puntuales y distribución apantallante. (c) Distribución de carga compensadora.

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

$$\rho_i(r) = \frac{q_i \, \alpha^3}{\pi^{3/2}} \, e^{-\alpha^2 r^2} \qquad i = 1, \dots, N \tag{2.28}$$

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 2.8). 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 2.8). El potencial de esta distribución compensadora se calcula en el espacio recíproco o de Fourier, en el que es también una función que converge rápidamen-

### 22 Capítulo 2 Dinámica Molecular

te. 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]

$$V = V_{1} + V_{2} + V_{3} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_{i} q_{j} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \frac{1}{2\pi L^{3}} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0}^{N} q_{i} q_{j} (4\pi^{2}/k^{2}) e^{-k^{2}/4\alpha^{2}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) - (\alpha/\sqrt{\pi}) \sum_{i=1}^{N} q_{i}^{2}$$
(2.29)

donde erfc(x) es la función de error complementaria, dada por

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x}^{\infty} e^{-t^{2}} dt \qquad (2.30)$$

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 Sección 2.1). 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 el potencial de Lennard-Jones truncado (*véase* la Subsección 2.2.1). 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 **k**, *i* y *j*, la cual puede reemplazarse por una doble suma sobre **k** e *i* [Toukmaji 96, Allen 87]. Para ello, escribimos el coseno de la Ecuación (2.29) 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

$$\cos(a-b) = \cos a \cos b + \sin a \sin b \tag{2.31}$$

podemos escribir

$$\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$$
(2.32)

sustituyendo en el segundo término de (2.29), éste queda como

$$V_2 = \frac{1}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \eta(k) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left( \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)$$
(2.33)

donde  $\eta(k)$  viene dado por

$$\eta(k) = (4\pi^2/k^2)e^{-k^2/4\alpha^2}$$
(2.34)

Esta expresión puede simplificarse teniendo en cuenta las equivalencias

$$\left(\sum_{i=1}^{N} q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)\right)^2 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$$
(2.35a)

$$\left(\sum_{i=1}^{N} q_i \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)\right)^2 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$$
(2.35b)

de modo que podemos eliminar un sumatorio en (2.33), quedando este término como

$$V_2 = \frac{1}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \eta(k) \left[ \left( \sum_{i=1}^N q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^N q_i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 \right]$$
(2.36)

En algunos modelos de líquidos moleculares como el agua (*véase* el Capítulo 5) 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  $N_{mol}$  moléculas con  $N_q$  cargas cada una, la expresión para  $V_2$  quedará entonces como

$$V_{2} = \frac{1}{2\pi L^{3}} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \eta(k) \left[ \left( \sum_{i=1}^{N} q_{i} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{i}) \right)^{2} + \left( \sum_{i=1}^{N} q_{i} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{i}) \right)^{2} - \sum_{m=1}^{N_{mol}} \left( \sum_{j\in m}^{N_{q}} q_{j} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j}) \right)^{2} - \sum_{m=1}^{N_{mol}} \left( \sum_{j\in m}^{N_{q}} q_{j} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j}) \right)^{2} \right]$$
(2.37)

Para calcular los términos seno y coseno que aparecen en la expresión para  $V_2$  desarrollamos el producto escalar de los vectores **k** y **r**<sub>i</sub> en sus componentes, de modo que podemos escribir

$$\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) = \cos(k_x r_{ix} + k_y r_{iy} + k_z r_{iz})$$
(2.38a)

$$\operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) = \operatorname{sen}(k_x r_{ix} + k_y r_{iy} + k_z r_{iz})$$
(2.38b)

y utilizando las relaciones trigonométricas siguientes

$$\cos(a+b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b \tag{2.39a}$$

$$sen(a+b) = sen a cos b + cos a sen b$$
(2.39b)

podemos escribir (2.38a) como

$$\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) = \cos(k_x r_{ix}) \left[\cos(k_y r_{iy}) \cos(k_z r_{iz}) - \sin(k_y r_{iy}) \sin(k_z r_{iz})\right] - \sin(k_x r_{ix}) \left[\sin(k_y r_{iy}) \cos(k_z r_{iz}) + \cos(k_y r_{iy}) \sin(k_z r_{iz})\right]$$
(2.40)

y (2.38b) como

$$\operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{i}) = \operatorname{sen}(k_{x}r_{ix}) \left[ \cos(k_{y}r_{iy}) \cos(k_{z}r_{iz}) - \operatorname{sen}(k_{y}r_{iy}) \operatorname{sen}(k_{z}r_{iz}) \right] + \cos(k_{x}r_{ix}) \left[ \operatorname{sen}(k_{y}r_{iy}) \cos(k_{z}r_{iz}) + \cos(k_{y}r_{iy}) \operatorname{sen}(k_{z}r_{iz}) \right]$$
(2.41)

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

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$$
  $n_x = 0, \dots, k_{\text{máx}}$  (2.42a)

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$$
  $n_y = -k_{\text{máx}}, \dots, 0, \dots, k_{\text{máx}}$  (2.42b)

$$k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$
  $n_z = -k_{\text{máx}}, \dots, 0, \dots, k_{\text{máx}}$  (2.42c)

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

$$\operatorname{sen}(k_x r_{ix}) = \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L} n_x r_{ix}\right)$$
(2.43a)

$$\cos(k_x r_{ix}) = \cos\left(\frac{2\pi}{L} n_x r_{ix}\right) \tag{2.43b}$$

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

$$\frac{2\pi}{L}n_x r_{ix} = \frac{2\pi}{L}r_{ix} + \frac{2\pi}{L}r_{ix}(n_x - 1)$$
(2.44)

podemos expresar las Ecuaciones (2.43), haciendo uso de las relaciones trigonométricas dadas por (2.39), como

$$\operatorname{sen}(k_{x}r_{ix}) = \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}r_{ix}\right)\operatorname{cos}\left(\frac{2\pi}{L}r_{ix}(n_{x}-1)\right) + \operatorname{cos}\left(\frac{2\pi}{L}r_{ix}\right)\operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}r_{ix}(n_{x}-1)\right)$$
(2.45)

У

$$\cos(k_x r_{ix}) = \cos\left(\frac{2\pi}{L}r_{ix}\right)\cos\left(\frac{2\pi}{L}r_{ix}(n_x-1)\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{L}r_{ix}\right)\sin\left(\frac{2\pi}{L}r_{ix}(n_x-1)\right)$$
(2.46)

De esta forma podemos ir calculando 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

$$|\mathbf{h}|^2 = \frac{|\mathbf{n}|^2}{L^2} = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$
(2.47)

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 **k** que cumplen que  $|\mathbf{h}|^2 \le h_{\text{máx}}^2$ , 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*,  $\mathbf{F}_{ii}$ , es decir

$$\mathbf{F}_{i} = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \mathbf{F}_{ji} = -\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \nabla_{\mathbf{r}_{i}} V(r_{ij}) = -\nabla_{\mathbf{r}_{i}} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} V(r_{ij})$$
(2.48)

que también puede calcularse, según la Ecuación (2.20), evaluando la derivada del potencial respecto a la distancia entre cargas  $r_{ij}$ 

$$\mathbf{F}_{i} = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$
(2.49)

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 (2.29) como

$$\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} V(r_{ij}) = q_i \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + \frac{q_i}{2\pi L^3} \sum_{j=1}^{N} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} q_j \eta(k) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) - (\alpha/\sqrt{\pi}) q_i^2$$
(2.50)

donde hemos supuesto que truncamos la suma en el espacio real en  $|\mathbf{n}|=0$  y  $\eta(k)$  se define en la Ecuación (2.34). De este modo, para calcular la fuerza  $\mathbf{F}_i$  sobre la carga *i* aplicamos la Ecuación (2.49) al primer término de (2.50) y la Ecuación (2.48) al segundo, obteniendo

$$\mathbf{F}_{i} = -q_{i} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} q_{j} \left( \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-(\alpha r_{ij})^{2}} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}^{2}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - \frac{q_{i}}{2\pi L^{3}} \sum_{j=1}^{N} \sum_{\mathbf{k}\neq 0}^{N} q_{j} \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{k}$$
(2.51)

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

$$\frac{d}{dx}\operatorname{erfc}(x) = -\frac{2e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}}$$
(2.52)

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

$$sen(a-b) = sen a cos b - cos a sen b$$
(2.53)

podemos expresar los senos de la Ecuación (2.51) como

$$\operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) = \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$$
(2.54)

mientras que los términos sen $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$  y cos $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$  se calculan siguiendo el procedimiento descrito por las Ecuaciones (2.38)-(2.46).

### 2.3. INTEGRACIÓN DE LAS ECUACIONES DEL MOVIMIENTO

Consideremos un sistema compuesto por N partículas de masas  $m_i$  que interaccionan 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

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} V(r_{ij})$$
(2.55)

siendo  $\mathbf{p}_i$  el momento lineal de la partícula *i*,  $\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i$ . El movimiento de cada partícula está determinado clásicamente por la segunda ley de Newton

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^N V(r_{ij}) = \mathbf{F}_i \qquad i = 1, \dots, N$$
(2.56)

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 estas 3N ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas. Alternativamente, podemos resolver las ecuaciones de Hamilton para el sistema

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i / m_i \tag{2.57a}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_{\substack{j=1\\ i\neq i}}^N V(r_{ij}) = \mathbf{F}_i \qquad i = 1, \dots, N$$
(2.57b)

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

En el caso de una simulación de esferas rígidas [Allen 87, Haile 97] las partículas sólo interaccionan entre sí en el momento del choque, de modo que siguen trayectorias rectas y con velocidad constante entre los choques. La solución de las ecuaciones del movimiento se deduce, en este caso, mediante sencillas operaciones algebraicas y la trayectoria se obtiene de forma analítica. En la práctica, las partículas que integran el sistema no pueden tratarse como esferas rígidas de forma realista. El sistema está compuesto por partículas cuya energía potencial varía continuamente con el tiempo, ya que cada partícula interacciona 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 (2.57) es imposible y como consecuencia hay que abordar su resolución de forma numérica.
La manera habitual de resolver numéricamente este conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas 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, hemos de obtenerlas a un tiempo t + dt. La base del método de diferencias finitas 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 elección de la longitud del paso de integración depende del algoritmo numérico utilizado y del sistema en particular.

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

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2x(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3x(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \dots + \frac{1}{n!}\frac{d^nx(t)}{dt^n}\Delta t^n + \dots$$
(2.58)

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*. Este truncamiento produce un error de orden  $(\Delta t)^{n+1}$  en la precisión con la que la serie se aproxima a la solución exacta.

Existe además otra fuente de error en la integración numérica de las ecuaciones del movimiento. Ya que un ordenador opera con un número finito de cifras significativas, se produce un redondeo del valor de todas las variables cada vez que se realiza una operación. Este error se va acumulando durante la simulación y aumenta con el número de operaciones que se realizan. Una forma de reducir este error es realizar las operaciones aritméticas en precisión doble, ya que de esta forma los valores de las variables se almacenan con el doble número de cifras significativas que en precisión simple, aunque ello, por supuesto, aumenta el tiempo de cálculo.

Los errores originados por el truncamiento de la serie de Taylor y por el redondeo del valor de las variables dependen del tamaño del paso de integración  $\Delta t$ . Conforme el paso de integración se hace más pequeño el error por el truncamiento disminuye, mientras que el error por redondeo aumenta, ya que para un tiempo de simulación dado el número de pasos necesarios para resolver las ecuaciones diferenciales es mayor, lo que implica un mayor número de operaciones. Como consecuencia de estos dos factores contrapuestos, el paso de integración que produce el mínimo error ha de determinarse mediante pruebas numéricas. En algunas ocasiones este paso de integración sería demasiado grande. En ese caso, es preferible utilizar un paso de integración algo mayor, de modo que el tiempo de ejecución disminuya, siempre que el error global sea tolerable [Haile 97]. En definitiva, es deseable que un algoritmo de integración numérica nos permita usar un paso de integración lo más grande posible, sin comprometer la fiabilidad de los resultados, sea rápido, requiera poca memoria de almacenamiento de datos y su programación sea, en la medida de los posible, sencilla.

En un sistema donde solo actúan fuerzas internas conservativas la energía, el momento lineal y el momento angular totales

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} V(r_{ij})$$
(2.59a)

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i \tag{2.59b}$$

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i \tag{2.59c}$$

deben conservarse durante la simulación. Debido a que en cada paso de integración hay pequeñas desviaciones respecto a la solución exacta de las ecuaciones del movimiento, se producen oscilaciones en los valores de estas magnitudes. Debido a estos errores, la trayectoria que se calcula empieza a diferir de la trayectoria clásica exacta. Como bien es conocido, un sistema de ecuaciones diferenciales, con dos condiciones iniciales ligeramente diferentes, termina por tener soluciones muy dispares. Ello implica que la trayectoria calculada diverge de la exacta exponencialmente con el tiempo, de modo que es imposible obtener una trayectoria clásica exacta indefinidamente, por muy precisa que sea la simulación y el algoritmo de integración. Si el algoritmo de integración es estable, es decir, que los errores no se amplifican en cada paso, los valores de las magnitudes físicas han de fluctuar en torno al valor inicial, al menos hasta cierto tiempo en que los errores acumulados hagan que se desvíen monótonamente, lo que indica que la trayectoria calculada diverge de su valor exacto. De hecho, la comprobación de que la energía total permanece constante durante una simulación es un test típico para evaluar la fiabilidad de la misma. Una desviación muy temprana de la energía total respecto a la inicial es claro síntoma de que el algoritmo no es suficientemente preciso o que el paso de integración es demasiado grande. Por otro lado, la desviación de la energía a tiempos largos nos da idea de hasta qué tiempo podemos considerar precisa nuestra simulación.

Hay dos factores referentes al sistema molecular a estudiar que influyen en el tiempo en el que la energía se conserva de forma aceptable: la forma de las curvas de energía potencial y la velocidad típica de las partículas. Cuanto más rápidamente cambie la energía potencial de interacción, las partículas estarán sometidas a mayores aceleraciones, lo que implica el uso de pasos de integración menores. Así mismo, cuanto mayor sea la temperatura y más ligeras sean las partículas, sus velocidades serán mayores, lo que dificulta la integración de las ecuaciones del movimiento y será necesario emplear pasos de propagación más pequeños [Allen 87].

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. A continuación describimos los algoritmos de integración empleados en esta tesis.

#### 2.3.1. Algoritmos de integración

Uno de los algoritmos de integración de las ecuaciones del movimiento más simples y más ampliamente utilizado es el llamado **algoritmo de Verlet** [Verlet 67, Allen 87, Haile 97, Frenkel 96]. 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  $\mathbf{r}(t)$ 

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\mathbf{\ddot{r}}(t)}{3!}\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$
(2.60a)

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\mathbf{\ddot{r}}(t)}{3!}\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$
(2.60b)

Sumando estas dos ecuaciones obtenemos

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = 2\,\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$
(2.61)

que es la expresión del algoritmo de Verlet para las posiciones. El error local por truncamiento varía con  $\Delta t^4$ , ya que el método es de tercer orden, a pesar de que no aparezcan en la ecuación derivadas de tercer orden. Este algoritmo no emplea las velocidades para obtener las nuevas posiciones. Sin embargo, es útil disponer de ellas para calcular propiedades del sistema, tales como la energía, temperatura, etc. Podemos obtenerlas restando las Ecuaciones (2.60), y despreciando los términos de tercer orden

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t-\Delta t) = 2\mathbf{v}(t)\Delta t + O(\Delta t^3)$$
(2.62)

de donde podemos despejar la velocidad

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$
(2.63)

Las velocidades están sujetas a errores por truncamiento de orden 2, pero solo se necesitan para calcular propiedades del sistema y no para generar la trayectoria. Este algoritmo es un método de dos pasos, puesto que la posición  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  se estima a partir de las posiciones en  $\mathbf{r}(t)$  y  $\mathbf{r}(t - \Delta t)$  y el valor de la fuerza en t. Por tanto, no es suficiente con definir las posiciones y velocidades iniciales para comenzar la simulación, ya que se precisa el valor de la posición en  $t - \Delta t$ , si bien podemos obtenerlo de forma aproximada como  $\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t$ . Pese a su simplicidad, el algoritmo de Verlet ofrece propagaciones en las que la energía se conserva bien, incluso con pasos de integración moderadamente largos [Allen 87].

Se han propuesto algunas modificaciones del esquema del algoritmo de Verlet original, siendo una de las más conocidas el denominado **algoritmo** *leap-frog* [Hockney 88, Allen 87, Frenkel 96], que puede obtenerse a partir del algoritmo de Verlet definiendo las velocidades en las mitades de los pasos de integración, mediante expresiones análogas a la Ecuación (2.63)

$$\mathbf{v}(t - \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t}$$
(2.64)

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t}$$
(2.65)

A partir de la última ecuación se obtiene la expresión para las nuevas posiciones

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t+\Delta t/2)\,\Delta t$$
(2.66)

#### 30 Capítulo 2 Dinámica Molecular

y sustituyendo esta ecuación en la ecuación del algoritmo de Verlet para las posiciones (Ecuación (2.61)) se obtiene

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t$$
(2.67)

que puede reescribirse, utilizando la Ecuación (2.64), como

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t$$
(2.68)

Las Ecuaciones (2.66) y (2.68) son la expresión del algoritmo *leap-frog*. Para su aplicación, en primer lugar se evalúan las velocidades en la mitad del paso de integración mediante la Ecuación (2.68), empleando las fuerzas en t, y a continuación se calculan las posiciones en  $t + \Delta t$  mediante la Ecuación (2.66), a partir de las velocidades calculadas en  $t + \Delta t/2$ .

Una forma alternativa de expresar el algoritmo *leap-frog* se obtiene sustituyendo la Ecuación (2.68) en (2.66)

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t-\Delta t/2)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t^2$$
(2.69)

De esta forma, se calculan las posiciones en  $t + \Delta t$  a partir de las posiciones y las fuerzas en t, y las velocidades en  $t - \Delta t$ . Las velocidades en  $t + \Delta t/2$  pueden entonces calcularse a partir de la Ecuación (2.66), de la forma siguiente

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t}$$
(2.70)

Si se precisan las velocidades a tiempo *t*, es posible obtenerlas promediando las velocidades medio paso de integración antes y después

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{v}(t + \Delta t/2) + \mathbf{v}(t - \Delta t/2)}{2}$$
(2.71)

Ya que el algoritmo *leap-frog* se obtiene directamente a partir del algoritmo de Verlet, ambos proporcionan trayectorias idénticas, de modo que son algoritmos equivalentes. En ellos no aparece una ecuación explícita para la evolución de las velocidades simultáneamente a las posiciones. Una modificación del algoritmo de Verlet que sí permite evaluar en el mismo instante tanto las posiciones como las velocidades, es el llamado **algoritmo Verlet de velocidades** (*Velocity Verlet*) [Swope 82, Allen 87, Frenkel 96]. En este algoritmo, las posiciones se calculan a partir de un desarrollo en serie de Taylor hasta segundo orden

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2$$
(2.72)

mientras que las velocidades se calculan según

$$\mathbf{v}(t+\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \left(\mathbf{F}(t) + \mathbf{F}(t+\Delta t)\right) \frac{\Delta t}{2m}$$
(2.73)

Así, primero se calculan las posiciones en  $t + \Delta t$  utilizando las fuerzas en t mediante la Ecuación (2.72), para luego con estas posiciones evaluar las fuerzas en  $t + \Delta t$  y calcular las velocidades en  $t + \Delta t$  mediante la Ecuación (2.73).

Para comprobar que este algoritmo es equivalente al algoritmo de Verlet, utilizamos la Ecuación (2.72) para escribir

$$\mathbf{r}(t+2\Delta t) = \mathbf{r}(t+\Delta t) + \mathbf{v}(t+\Delta t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t+\Delta t)}{2m}\Delta t^2$$
(2.74)

y también

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{v}(t)\Delta t - \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2$$
(2.75)

Sumando ambas ecuaciones se obtiene

$$\mathbf{r}(t+2\Delta t) + \mathbf{r}(t) = 2\mathbf{r}(t+\Delta t) + (\mathbf{v}(t+\Delta t) - \mathbf{v}(t))\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t+\Delta t) - \mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2$$
(2.76)

y sustituyendo aquí la Ecuación (2.73), se obtiene finalmente

$$\mathbf{r}(t+2\Delta t) = 2\,\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{F}(t+\Delta t)}{m}\,\Delta t^2$$
(2.77)

que es formalmente equivalente a la Ecuación (2.61) del algoritmo original de Verlet.

El cálculo de las velocidades en el algoritmo Verlet de velocidades no suele implementarse utilizando directamente la Ecuación (2.73), ya que sería necesario almacenar las fuerzas en t y en  $t + \Delta t$ . Por ello, la evaluación de las velocidades se hace en dos pasos [Allen 87]: en primer lugar se calculan las velocidades en la mitad del paso de integración, utilizando las fuerzas en t

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m} \Delta t$$
(2.78)

y entonces se calculan las fuerzas en  $t + \Delta t$  a partir de las posiciones en  $t + \Delta t$ , calculadas mediante la Ecuación (2.72). Con estas fuerzas se calculan finalmente las velocidades en  $t + \Delta t$  mediante

$$\mathbf{v}(t+\Delta t) = \mathbf{v}(t+\Delta t/2) + \frac{\mathbf{F}(t+\Delta t)}{2m}\Delta t$$
(2.79)

Nótese que sumando las Ecuaciones (2.78) y (2.79) se obtiene la Ecuación (2.73). Al proceder, según estas dos etapas, no es necesario conocer simultáneamente las fuerzas en t y  $t + \Delta t$  para calcular las nuevas velocidades, lo que supone un ahorro de memoria.

Existe otra familia de métodos de integración numérica denominados **algoritmos de prediccióncorrección** [Allen 87, Haile 97], también basados en la expresión de la variable a propagar como un desarrollo en serie de Taylor, pero que utilizan un esquema diferente a las distintas versiones del algoritmo de Verlet. En estos algoritmos, se comienza por predecir los valores de las posiciones a propagar y sus derivadas hasta cierto orden en  $t + \Delta t$ , utilizando sus desarrollos en serie de Taylor. Estos valores, que se denominan predichos, se utilizan para evaluar las fuerzas en  $t + \Delta t$  cuyos valores sirven, a su vez, para corregir los valores de las posiciones y sus derivadas. Existen gran variedad de métodos de predicción-corrección, puesto que pueden elegirse diferentes formas para los pasos de predicción y de corrección. Uno de los más utilizados es el **algoritmo de prediccióncorrección de Gear** [Gear 71, Allen 87, Haile 97], que consiste en las siguientes etapas:

#### 32 Capítulo 2 Dinámica Molecular

(*i*) Paso de predicción. Las posiciones  $(\mathbf{r}^{(0)}(t))$  y sus derivadas hasta cierto orden *n*  $(\mathbf{r}^{(1)}(t), \mathbf{r}^{(2)}(t), \ldots, \mathbf{r}^{(n)}(t))$  se predicen en  $t + \Delta t$  utilizando un desarrollo en serie de Taylor hasta orden *n*. Así, por ejemplo, hasta orden 5 tenemos

$$\mathbf{r}_{p}^{(0)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}^{(0)}(t) + \mathbf{r}^{(1)}(t)\Delta t + \mathbf{r}^{(2)}(t)\frac{\Delta t^{2}}{2} + \mathbf{r}^{(3)}(t)\frac{\Delta t^{3}}{3!} + \mathbf{r}^{(4)}(t)\frac{\Delta t^{4}}{4!} + \mathbf{r}^{(5)}(t)\frac{\Delta t^{5}}{5!}$$
(2.80a)  
$$\mathbf{r}_{p}^{(1)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}^{(1)}(t) + \mathbf{r}^{(2)}(t)\Delta t + \mathbf{r}^{(3)}(t)\frac{\Delta t^{2}}{2} + \mathbf{r}^{(4)}(t)\frac{\Delta t^{3}}{3!}$$

$$+\mathbf{r}^{(5)}(t)\frac{\Delta t^4}{4!}$$
 (2.80b)

$$\mathbf{r}_{\rm p}^{(2)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}^{(2)}(t) + \mathbf{r}^{(3)}(t)\Delta t + \mathbf{r}^{(4)}(t)\frac{\Delta t^2}{2} + \mathbf{r}^{(5)}(t)\frac{\Delta t^3}{3!}$$
(2.80c)

$$\mathbf{r}_{\rm p}^{(3)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}^{(3)}(t) + \mathbf{r}^{(4)}(t)\Delta t + \mathbf{r}^{(5)}(t)\frac{\Delta t^2}{2}$$
(2.80d)

$$\mathbf{r}_{p}^{(4)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}^{(4)}(t) + \mathbf{r}^{(5)}(t)\Delta t$$
(2.80e)

$$\mathbf{r}_{\rm p}^{(5)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}^{(5)}(t)$$
(2.80f)

El subíndice p indica que se trata de los valores predichos. Los valores al comienzo de la simulación de  $\mathbf{r}^{(0)}$ ,  $\mathbf{r}^{(1)}$  y  $\mathbf{r}^{(2)}$  serán los respectivos valores iniciales de las posiciones, velocidades y aceleraciones, mientras que las derivadas de  $\mathbf{r}$  de orden más elevado pueden considerarse nulas inicialmente. Las posiciones y velocidades así predichas no generan trayectorias correctas, ya que no se ha incluido el efecto de las fuerzas que operan entre las partículas del sistema.

(*ii*) Evaluación de las fuerzas. A partir de las posiciones calculadas en el paso de predicción se calculan las fuerzas y con ellas las aceleraciones exactas

$$\ddot{\mathbf{r}}(t+\Delta t) = \mathbf{F}(t+\Delta t)/m \tag{2.81}$$

Se calculan entonces las diferencias entre las aceleraciones predichas en el paso de predicción y las exactas

$$\Delta \ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) = \ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{\mathrm{p}}^{(2)}(t + \Delta t)$$
(2.82)

Estas diferencias se utilizan para corregir las posiciones y sus derivadas en el paso de corrección. (*iii*) Paso de corrección. Las posiciones y sus derivadas calculadas en el paso de predicción se corrigen proporcionalmente a  $\Delta \ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t)$ , según

$$\mathbf{r}^{(0)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{\mathrm{p}}^{(0)}(t+\Delta t) + c_o \Delta \mathbf{R}(t+\Delta t)$$
(2.83a)

$$\mathbf{r}^{(1)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{\mathrm{p}}^{(1)}(t+\Delta t) + \frac{c_1}{\Delta t} \Delta \mathbf{R}(t+\Delta t)$$
(2.83b)

$$\mathbf{r}^{(2)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{\mathrm{p}}^{(2)}(t+\Delta t) + c_2 \frac{2}{\Delta t^2} \Delta \mathbf{R}(t+\Delta t)$$
(2.83c)

$$\mathbf{r}^{(3)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{\mathrm{p}}^{(3)}(t+\Delta t) + c_3 \frac{3!}{\Delta t^3} \Delta \mathbf{R}(t+\Delta t)$$
(2.83d)

$$\mathbf{r}^{(4)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{\mathrm{p}}^{(4)}(t+\Delta t) + c_4 \frac{4!}{\Delta t^4} \Delta \mathbf{R}(t+\Delta t)$$
(2.83e)

$$\mathbf{r}^{(5)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{\mathrm{p}}^{(5)}(t+\Delta t) + c_5 \frac{5!}{\Delta t^5} \Delta \mathbf{R}(t+\Delta t)$$
(2.83f)

siendo

$$\Delta \mathbf{R}(t + \Delta t) = \Delta \ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) \frac{\Delta t^2}{2}$$
(2.84)

y  $c_i$  unos coeficientes que se introducen para optimizar la precisión y estabilidad del algoritmo, los cuales vienen dados en la Tabla 2.1 para n = 5.

Al ajustar el valor de la derivada segunda con el obtenido a partir de la fuerza se debe obtener una mejor aproximación a los valores exactos de las posiciones y velocidades. Si se desea una mayor precisión puede iterarse el paso de corrección, es decir, con las posiciones corregidas se calculan de nuevo las fuerzas y se calcula de nuevo  $\Delta \ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t)$  con las aceleraciones reevaluadas y las actuales, y así sucesivamente hasta que la diferencia entre las valores corregidos en una iteración y la siguiente sea menor que cierta tolerancia. Otra forma de obtener una mayor precisión es iterar tanto el paso de predicción como el de corrección. Para ello, el paso de integración  $\Delta t$  se divide en s pasos de integración más pequeños, de manera que todo el proceso se repite s veces con un paso de longitud  $\Delta t/s$ . Así, las posiciones y sus derivadas se predicen de nuevo a partir de sus valores corregidos, se vuelven a evaluar las fuerzas y  $\Delta \ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t)$  dado por la Ecuación (2.82), y se vuelven a corregir las variables y así sucesivamente. Se han desarrollado métodos más sofisticados para iterar los pasos de predicción y corrección denominados de paso de integración adaptable, donde el número de pasos de predicción y corrección depende de la diferencia entre los valores predichos de la posición y sus derivadas y los corregidos. Así, cuanto mayor sea la diferencia entre ellos, el paso de integración original se reduce aumentando el número de ciclos de predicción-corrección. De este modo, se optimiza el número de estos ciclos necesario para obtener convergencia en los valores de las variables propagadas dentro de una tolerancia dada.

La iteración del paso de corrección supone evaluar repetidamente las fuerzas entre las partículas del sistema, lo que aumenta considerablemente el tiempo de ejecución de la simulación, puesto que la evaluación de las fuerzas es, con diferencia, la etapa que más tiempo consume en una simulación de Dinámica Molecular. Además, el algoritmo de Gear supone almacenar los valores

n	CO	<i>c</i> <sub>1</sub>	<i>c</i> <sub>2</sub>	<i>c</i> <sub>3</sub>	С4	С5
2	0	1	1			
3	1/6	5/6	1	1/3		
4	19/120	3/4	1	1/2	1/12	
5	3/20	251/360	1	11/18	1/6	1/60

TABLA 2.1: Coeficientes correctores del algoritmo de Gear de orden n para una ecuación diferencial de segundo orden [Allen 87].

TABLA 2.2: Coeficientes correctores del algoritmo de Gear de orden n para una ecuación diferencial de primer orden [Allen 87].

n	$c_0$	$c_1$	<i>c</i> <sub>2</sub>	<i>c</i> <sub>3</sub>	<i>C</i> 4	С5
2	5/12	1	1/2			
3	3/8	1	3/4	1/6		
4	251/720	1	11/12	1/3	1/24	
5	95/288	1	25/24	35/72	5/48	1/120

de las posiciones y sus derivadas hasta orden *n*, además de las fuerzas, lo que supone un aumento considerable de la memoria de almacenamiento respecto a los algoritmos de Verlet, donde solo se almacenan las posiciones, velocidades y fuerzas; especialmente cuando se utilizan algoritmos tipo Gear de orden elevado. Generalmente, los métodos tipo Gear de orden elevado son más precisos que los de Verlet para pasos de integración pequeños, pero los métodos de Verlet posibilitan utilizar pasos de integración más grandes con una precisión aceptable, por lo que frecuentemente son preferibles a los de Gear en una simulación de Dinámica Molecular, ya que consumen menos tiempo de ejecución. Sin embargo, en muchas aplicaciones los métodos de Gear son útiles, puesto que su formulación es general y pueden adaptarse fácilmente, como veremos, para resolver cualquier conjunto de ecuaciones diferenciales de primer o segundo orden [Allen 87].

El valor de los coeficientes  $c_i$  se escoge de manera que se obtenga la mayor estabilidad numérica del algoritmo y la mayor precisión de las trayectorias. Los valores de  $c_i$  propuestos por Gear [Gear 71] (*véanse* las Tablas 2.1 y 2.2) dependen del orden del método y también del orden de las ecuaciones diferenciales a resolver. El esquema aquí desglosado corresponde a la integración de una ecuación diferencial de segundo orden del tipo  $\ddot{\mathbf{r}} = f(\mathbf{r})$ , como es el caso de la ecuación que establece la segunda ley de Newton (2.56), aunque el método es general para resolver cualquier ecuación diferencial ordinaria de segundo orden, ya que tan solo hemos de evaluar la segunda derivada de la variable a propagar para aplicar el paso de corrección.

Alternativamente, podemos adaptar el método para resolver ecuaciones diferenciales de pri-

mer orden como las ecuaciones del movimiento de Hamilton (2.57). En este caso, aplicamos un esquema para el paso de predicción análogo al de las Ecuaciones (2.80), pero ahora habrá un paso de predicción para las posiciones y otro para las velocidades. El paso de predicción de las posiciones es idéntico al de (2.80), mientras que el de las velocidades incluirá el mismo desarrollo en serie de Taylor pero sustituyendo las posiciones por las velocidades, por lo que para un método de orden *n* aparecerán derivadas de **r** hasta orden *n* en el paso de predicción de las posiciones, y hasta orden *n*+1 en el de las velocidades. Ahora el término corrector  $\Delta \mathbf{R}$  se calculará en cada caso con la derivada primera de la variable a propagar. Para ello, primero aplicamos el paso de corrección para las velocidades de forma análoga a las Ecuaciones (2.83), pero  $\Delta \mathbf{R}$  se calculará con las aceleraciones predichas en el paso de predicción de las velocidades en la evaluación de las fuerzas con los valores predichos de las posiciones, de la forma

$$\Delta \mathbf{R}(t + \Delta t) = \left(\ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{\mathrm{p}}^{(2)}(t + \Delta t)\right) \Delta t$$
(2.85)

A continuación aplicamos el paso de corrección de las posiciones según las Ecuaciones (2.83), donde  $\Delta \mathbf{R}$  se calcula a partir de la velocidad corregida en el paso de corrección de la velocidad y la velocidad predicha en el paso de predicción de la velocidad

$$\Delta \mathbf{R}(t + \Delta t) = \left(\mathbf{r}^{(1)}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{p}^{(1)}(t + \Delta t)\right) \Delta t$$
(2.86)

Los valores de los coeficientes  $c_i$  para ecuaciones diferenciales de primer orden vienen dados en la Tabla 2.2. El método se extiende fácilmente para la resolución de cualquier sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, evaluando en cada caso la primera derivada de la variable a propagar para aplicar el paso de corrección.

### 2.3.2. 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. Además, el tratamiento clásico de las vibraciones moleculares es cuestionable, especialmente para vibraciones de alta frecuencia, debido a la presencia de efectos puramente cuánticos como la energía vibracional del punto cero (*véase* la Sección 2.5). 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  $kT \ll \hbar\omega$ , siendo  $\omega$  la frecuencia de vibración, 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, y siempre que el movimiento interno de la molécula no juegue un papel esencial en el proceso a estudiar.

Una opción para describir el movimiento de moléculas rígidas es considerarlo como la combinación del movimiento de traslación de su centro de masas y el cambio en la orientación de la molécula, que puede especificarse mediante los ángulos de Euler [Allen 87]. Las ecuaciones resultantes para el movimiento de rotación de la molécula contienen, sin embargo, singularidades que pueden provocar la divergencia de las ecuaciones del movimiento [Allen 87]. El problema puede solucionarse mediante la utilización de los llamados **cuaterniones o parámetros de Cayley-Klein** [Goldstein 98, Evans 77, Allen 87] como coordenadas generalizadas, que dan lugar a un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden libre de singularidades y que puede resolverse empleando el algoritmo de predicción-corrección de Gear, o alternativamente un esquema *leap-frog* modificado [Potter 72, Allen 87].

La alternativa empleada en la presente tesis consiste en la utilización de 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 utilizando el algoritmo de predicción-corrección de Gear [Gunsteren 77]. Existe también una modificación del algoritmo SHAKE que permite aplicar restricciones utilizando el esquema de integración del algoritmo de Verlet de velocidades denominado RATTLE [Andersen 83]. Para describir el algoritmo SHAKE siguiendo el esquema de integración *leap-frog* (Ecuaciones (2.69) y (2.70)), 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  $\sigma_{ii}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i)$  como

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = |\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)|^2 - d_{ij}^2 = |\mathbf{r}_{ij}(t)|^2 - d_{ij}^2$$
(2.87)

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

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0 \tag{2.88}$$

Habrá 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 (2.56) mediante el método

de los multiplicadores de Lagrange

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^N V(r_{ij}) - \nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_j \lambda_{ij}(t) \sigma_{ij}$$
(2.89)

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 (2.87) en (2.89) obtenemos

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i - 2\sum_j \lambda_{ij}(t) \mathbf{r}_{ij}(t)$$
(2.90)

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 (2.69), es

$$\mathbf{r}_{i}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \mathbf{v}_{i}(t-\Delta t/2)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}\Delta t^{2}$$
(2.91)

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

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{i}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) - \frac{2\Delta t^{2}}{m_{i}} \sum_{j}' \lambda_{ij}(t) \mathbf{r}_{ij}(t)$$
(2.92)

Para obtener los valores de  $\lambda_{ij}$  aplicamos la restricción (2.88) en  $t + \Delta t$  para cada pareja de átomos conectados por un distancia fija

$$|\mathbf{r}_{j}(t+\Delta t) - \mathbf{r}_{i}(t+\Delta t)|^{2} - d_{ij}^{2} = 0$$
(2.93)

donde

$$\mathbf{r}_{j}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{j}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) - \frac{2\Delta t^{2}}{m_{j}} \sum_{k} {}^{\prime}\lambda_{jk}(t)\mathbf{r}_{jk}(t)$$
(2.94)

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 (2.92) y (2.94), y teniendo en cuenta que  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$  y que  $\mathbf{r}_{ij} = -\mathbf{r}_{ji}$ 

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{i}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) - \frac{2\Delta t^{2}}{m_{i}}\lambda_{ij}(t)\mathbf{r}_{ij}(t)$$
(2.95a)

$$\mathbf{r}_{j}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{j}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) + \frac{2\Delta t^{2}}{m_{j}}\lambda_{ij}(t)\mathbf{r}_{ij}(t)$$
(2.95b)

Sustituyendo las Ecuaciones (2.95) en (2.93), obtenemos

$$\left|\mathbf{r}_{ij}^{u}(t+\Delta t) - 2\Delta t^{2}\lambda_{ij}\mathbf{r}_{ij}(t)\left(\frac{1}{m_{i}} + \frac{1}{m_{j}}\right)\right|^{2} - d_{ij}^{2} = 0$$
(2.96)

donde

$$\mathbf{r}_{ij}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{j}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) - \mathbf{r}_{i}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t)$$
(2.97)

Desarrollando la Ecuación (2.96) se obtiene una ecuación de segundo grado en  $\lambda_{ij}$ 

$$|\mathbf{r}_{ij}^{u}(t+\Delta t)|^{2} - d_{ij}^{2} - 4\Delta t^{2} \left(\frac{1}{m_{i}} + \frac{1}{m_{j}}\right) \mathbf{r}_{ij}^{u}(t+\Delta t) \mathbf{r}_{ij}(t) \lambda_{ij} + 4\Delta t^{4} \left(\frac{1}{m_{i}} + \frac{1}{m_{j}}\right)^{2} |\mathbf{r}_{ij}(t)|^{2} \lambda_{ij}^{2} = 0$$
(2.98)

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

$$\lambda_{ij} = \frac{|\mathbf{r}_{ij}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t)|^2 - d_{ij}^2}{4\Delta t^2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}\right) \mathbf{r}_{ij}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) \mathbf{r}_{ij}(t)}$$
(2.99)

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 (2.95). 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 (2.99) y corregimos las posiciones de los átomos *i* y *k* según (2.95). 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 (2.98), 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 (2.93) no se cumplirán de manera exacta con los nuevos valores de las posiciones. Sin embargo, los resultados pueden mejorarse sistemáticamente resolviendo iterativamente las Ecuaciones (2.95) y (2.99). El procedimiento iterativo a seguir comienza con el cálculo de las posiciones sin restricciones de todos los átomos según la Ecuación (2.91). A continuación calculamos la distancia entre dos átomos *i* y *j* unidos por una restricción

$$\mathbf{s} = \mathbf{r}_i^{\mathrm{u}}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i^{\mathrm{u}}(t + \Delta t)$$
(2.100)

Si la diferencia  $|\mathbf{s}|^2 - d_{ij}^2$  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 (2.99)

$$\lambda_{ij}^{(1)} = \frac{|\mathbf{s}|^2 - d_{ij}^2}{4\Delta t^2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}\right) \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{ij}(t)}$$
(2.101)

y corregimos las posiciones de i y j según (2.95)

$$\mathbf{r}_i^{(1)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) - \frac{2\Delta t^2}{m_i} \lambda_{ij}^{(1)} \mathbf{r}_{ij}(t)$$
(2.102a)

$$\mathbf{r}_{j}^{(1)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{j}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) + \frac{2\Delta t^{2}}{m_{j}}\lambda_{ij}^{(1)}\mathbf{r}_{ij}(t)$$
(2.102b)

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

$$\mathbf{s} = \mathbf{r}_j^{(1)}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i^{(1)}(t + \Delta t)$$
(2.103)

se vuelve a evaluar la cantidad  $|\mathbf{s}|^2 - d_{ij}^2$  y si de nuevo supera la tolerancia prefijada, calculamos  $\lambda_{ij}^{(2)}$  con el nuevo valor de **s**, mediante una ecuación similar a (2.101), y corregimos las posiciones de *i* y *j* de acuerdo a

$$\mathbf{r}_i^{(2)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i^{(1)}(t+\Delta t) - \frac{2\Delta t^2}{m_i}\lambda_{ij}^{(2)}\mathbf{r}_{ij}(t)$$
(2.104a)

$$\mathbf{r}_{j}^{(2)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{j}^{(1)}(t+\Delta t) + \frac{2\Delta t^{2}}{m_{j}}\lambda_{ij}^{(2)}\mathbf{r}_{ij}(t)$$
(2.104b)

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

$$\mathbf{r}_{i}^{(n)}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{i}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) - \frac{2\Delta t^{2}}{m_{i}} \sum_{l=1}^{m} \sum_{j} {}^{\prime} \lambda_{ij}^{(l)} \mathbf{r}_{ij}(t)$$
(2.105)

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 (2.70)

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}_i^{(n)}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t}$$
(2.106)

#### 2.4. SIMULACIONES A ENERGÍA O TEMPERATURA CONSTANTE

Las condiciones iniciales de una simulación de Dinámica Molecular (Sección 2.1) distan mucho del equilibrio termodinámico. Las posiciones iniciales de los átomos del líquido están ordenadas, ya que corresponden a las de una red cristalina como en un sólido, y las velocidades iniciales, si bien se han podido elegir con distribución gaussiana, tampoco corresponden a las de equilibrio, pues se han elegido aleatoriamente dentro de cierto intervalo  $(-v_{máx}, +v_{máx})$ . 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**.

Para asegurarnos de que el líquido simulado evoluciona hacia el equilibrio termodinámico podemos evaluar distintas magnitudes durante el periodo de equilibrado. En primer lugar, podemos calcular los valores instantáneos de la energía potencial y la presión. Inicialmente, los átomos están ordenados en una red, de manera que la energía potencial aumenta rápidamente desde un valor inicial negativo hasta un valor estable menos negativo típico de un líquido [Allen 87], mientras que la presión instantánea, que puede calcularse según [Haile 97]

$$P = \rho kT + \frac{\rho}{3N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \mathbf{F}_{ij} \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$$
(2.107)

más un término de corrección de largo alcance [Haile 97] si se utilizan potenciales truncados (*véase* la Subsección 2.2.1), aumenta también rápidamente desde un valor negativo hasta un valor estable positivo [Allen 87]. Así, el periodo de equilibrado ha de extenderse, al menos, hasta que la energía potencial y la presión dejen de aumentar y oscilen en torno a unos valores medios [Allen 87]. En nuestro caso, hemos simulado un líquido de Lennard-Jones en distintas condiciones de densidad y temperatura y hemos comprobado que se alcanzan los valores habituales de presión y energía potencial [Johnson 84].

En el periodo de equilibrado, la red inicial de átomos ha de fundirse, de modo que la estructura del conjunto de átomos sea desordenada, como corresponde a un líquido en equilibrio. Existe un parámetro que mide el grado de orden de un conjunto de átomos, llamado **parámetro de orden traslacional**  $\lambda$ , que se define como [Haile 97]

$$\lambda = \frac{1}{3} \left( \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z \right) \tag{2.108}$$

siendo

$$\lambda_{\alpha} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \cos\left(\frac{4\pi\alpha_i}{a}\right) \qquad \alpha = x, y, z \qquad (2.109)$$

donde *a* es la longitud de la arista de la celda unidad de la red FCC inicial y  $(x_i, y_i, z_i)$  son las componentes del vector de posición del átomo *i*. Inicialmente, cuando todos los átomos ocupan las posiciones de la red FCC,  $\lambda = 1$ , ya que todas las componentes de la posición son múltiplos enteros de *a*/2. Cuando la red se ha fundido,  $\lambda$  fluctúa en torno a cero, puesto que los átomos están distribuidos aleatoriamente alrededor de las posiciones de la red. La magnitud de estas fluctuaciones es del orden de  $N^{-1/2}$ . Así, cuando una simulación comienza a partir de una red, el parámetro de orden decae desde uno hasta cero [Haile 97].

Otro parámetro interesante, para analizar la evolución del sistema hacia el equilibrio, es el **desplazamiento cuadrático medio** de las partículas que integran el líquido desde sus posiciones

iniciales en la red, el cual se define como [Haile 97]

$$\Delta r^{2}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} [\mathbf{r}_{i}(t) - \mathbf{r}_{i}(0)]^{2}$$
(2.110)

donde  $\mathbf{r}_i(0)$  es la posición inicial del átomo *i*. En el caso de un sólido el desplazamiento cuadrático medio fluctúa en torno a un valor medio, puesto que las posiciones de las partículas oscilan alrededor de las posiciones de la red, mientras que en un líquido aumenta continuamente de forma prácticamente lineal. Para un líquido de Lennard-Jones suele considerarse que cuando el valor de la raíz cuadrada del desplazamiento cuadrático medio excede 0.5  $\sigma$  y claramente sigue aumentando, la red se ha fundido y el sistema se ha equilibrado [Allen 87].

Otro indicador útil acerca de la estructura del líquido es la **función de distribución radial** g(r), definida como

$$g(r) = \frac{dN}{\rho \, dV} \tag{2.111}$$

donde dN es el número de átomos incluidos en un elemento diferencial de volumen dV a una distancia r de un átomo y  $\rho$  es la densidad de partículas del líquido, supuesto homogéneo. La función g(r) es, por tanto, igual a la relación entre el número de átomos a una distancia r de uno dado y el valor de esta cantidad si el líquido fuese perfectamente homogéneo. El cálculo de g(r)se realiza mediante la construcción de un histograma a intervalos regulares de la distancia ( $\Delta r$ ). Para ello, calculamos durante la simulación el número medio de átomos que se encuentran en torno a cada átomo del líquido en el intervalo  $(r, r + \Delta r)$  y que se representa mediante  $N(r, r + \Delta r)$ . Si el intervalo  $\Delta r$  es lo bastante pequeño, podemos suponer que la función de distribución radial permanece constante en dicho intervalo y a partir de la Ecuación (2.111) tenemos

$$g(r) = \frac{N(r, r + \Delta r)}{\rho V(r, r + \Delta r)}$$
(2.112)

donde  $V(r, r + \Delta r)$  es el volumen del casquete esférico que define el anterior intervalo, dado por

$$V(r, r + \Delta r) = \frac{4}{3}\pi \left[ (r + \Delta r)^3 - r^3 \right]$$
(2.113)

El cociente  $N(r, r + \Delta r)/V(r, r + \Delta r)$  define una densidad local del disolvente en el casquete esférico correspondiente al intervalo de distancias  $(r, r + \Delta r)$ . En un gas ideal la densidad es la misma en todas las partes del fluido e igual a  $\rho$ , por lo que en este caso g(r)=1 para cualquier valor de r. La función de distribución radial de un sólido presenta una sucesión de picos debido a la estructura ordenada del sólido, mientras que para un líquido g(r) es similar a la de un sólido a distancias cortas, puesto que los líquidos presenta un orden de corto alcance, pero a distancias largas tiende a la unidad ya que el líquido presenta un desorden de largo alcance similar a los gases.

Además del análisis de los parámetros estructurales anteriormente citados, conviene estudiar la **distribución de velocidades** de los átomos del sistema para asegurarnos que se ha alcanzado la forma gaussiana característica del estado de equilibrio. En concreto, cada componente cartesiana de la velocidad de los átomos del líquido ha de seguir una distribución de Maxwell-Boltzmann de velocidades (*véase* la Ecuación (2.5)). Aunque inicialmente las velocidades de los átomos del

#### 42 Capítulo 2 Dinámica Molecular

líquido se escojan con una distribución gaussiana (*véase* la Sección 2.1), estas velocidades se asignan aleatoriamente, de modo que dicha distribución no tiene por qué mantenerse en el tiempo y por tanto el estado no ser de equilibrio. Por tanto, es necesario seguir la evolución en el tiempo de la distribución de velocidades durante el periodo de equilibrado. Una distribución gaussiana de no equilibrio, como la que puede elegirse en las condiciones iniciales de la simulación, dejará de ser gaussiana pocos pasos de simulación después, mientras que cuando se alcance el equilibrio la distribución gaussiana se mantendrá estable en el tiempo. Veamos entonces cómo proceder para su cálculo. La distribución de velocidades  $g(\mathbf{v})$  mide la fracción de átomos que tienen una velocidad comprendida entre  $\mathbf{v} \neq \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ 

$$g(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \frac{1}{N}N(\mathbf{v})d\mathbf{v}$$
(2.114)

de modo que para cada componente cartesiana de la velocidad se cumple que

$$g(v_{\alpha})dv_{\alpha} = \frac{1}{N}N(v_{\alpha})dv_{\alpha} \qquad \alpha = x, y, z \qquad (2.115)$$

Si integramos esta expresión, para todos los valores posibles de las componentes de la velocidad, obtenemos la correspondiente condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_{\alpha}) dv_{\alpha} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} N(v_{\alpha}) dv_{\alpha} = \frac{N}{N} = 1$$
(2.116)

Para calcular la función de distribución  $g(v_{\alpha})$  en la simulación, escogemos un intervalo finito de velocidades  $\Delta v_{\alpha}$  y generamos un histograma contando el número de átomos  $N(\Delta v_{\alpha})$  que tienen velocidades comprendidas en  $v_{\alpha} \pm \Delta v_{\alpha}/2$ . Si suponemos que la función de distribución es constante en cada intervalo  $(v_{\alpha} - \Delta v_{\alpha}/2, v_{\alpha} + \Delta v_{\alpha}/2)$ , entonces

$$g(v_{\alpha}) = \frac{N(\Delta v_{\alpha})}{\Delta v_{\alpha} N}$$
  $\alpha = x, y, z$  (2.117)

donde el factor  $\Delta v_{\alpha}$  del denominador asegura que el histograma esté normalizado, lo que resulta fundamental para su comparación con la distribución de Maxwell-Boltzmann (Ecuación (2.5)). Sin embargo, resulta más práctico seguir la evolución temporal del valor de una magnitud que de una función. Así, para analizar la evolución de la distribución de velocidades suele utilizarse [Haile 97] la parte cinética de la llamada **función** *H* **de Boltzmann** 

$$H = \frac{1}{3}(H_x + H_y + H_z)$$
(2.118)

cuyas componentes se definen como

$$H_{\alpha} = \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_{\alpha}) \ln g(v_{\alpha}) dv_{\alpha} \qquad \alpha = x, y, z \qquad (2.119)$$

El valor de  $H_{\alpha}$  para una distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann  $H_{\alpha}^{\text{MB}}$ , puede obtenerse sustituyendo (2.5) en (2.119), obteniéndose

$$H_{\alpha}^{\rm MB} = -\frac{\Gamma(3/2)}{\sqrt{\pi}} - \ln\left[\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}\right] \qquad \alpha = x, y, z \qquad (2.120)$$

donde  $\Gamma(x)$  es la función gamma [Abramowitz 64]. En la simulación podemos calcular  $H_{\alpha}$  a partir del histograma de la función de distribución de velocidades (2.117), según [Haile 97]

$$H_{\alpha} = \sum_{\Delta v_{\alpha}} g(v_{\alpha}) \ln g(v_{\alpha}) \Delta v_{\alpha} \qquad \alpha = x, y, z \qquad (2.121)$$

de modo que una forma sencilla de seguir la evolución de la distribución de velocidades hacia el equilibrio es comparar el valor de  $H_{\alpha}$  obtenido en la simulación con el valor teórico para una distribución de equilibrio (Ecuación (2.120)).

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 de las partículas del líquido a cada paso de simulación o cada cierto número de pasos, según la Ecuación (2.8). 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 otros métodos más sofisticados que permiten realizar simulaciones de Dinámica Molecular a temperatura constante [Allen 87, Frenkel 96] y que han sido diseñados para producir cambios menos drásticos en las velocidades que el método del reescalado de velocidades. Entre estos métodos se encuentra el termostato de Andersen [Frenkel 96], que utiliza el algoritmo de integración Verlet de velocidades. En este caso, el sistema está acoplado con un baño térmico contra el que colisionan algunas partículas del sistema escogidas aleatoriamente con una determinada frecuencia de colisión. Las velocidades de estas partículas se modifican de acuerdo con la distribución de Maxwell-Boltzmann correspondiente a la temperatura deseada, mientras que las velocidades del resto de las partículas permanecen inalteradas. Otro de estos métodos es el termostato de Nosé-Hoover [Allen 87, Frenkel 96] en el que se modifican las ecuaciones de propagación para que la energía cinética del sistema permanezca constante y que requiere el uso de algoritmos de integración del tipo predicción-corrección, más costosos desde el punto de vista computacional (véase la Subsección 2.3.1). Como comentamos en la Sección 2.3, es preferible la utilización de algoritmos de integración del tipo Verlet frente a los de predicción-corrección para resolver las ecuaciones del movimiento, ya que estos últimos consumen mucho más tiempo de ejecución que los primeros. Por ello preferimos evitar el uso del termostato de Nosé-Hoover. 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

$$\mathbf{v}_i' = \chi \mathbf{v}_i \qquad i = 1, N \tag{2.122}$$

donde el factor  $\chi$  viene dado por

$$\chi = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right]^{1/2} \tag{2.123}$$

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 2.3.2). 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  $\mathbf{v}(t \Delta t/2)$  (Ecuación (2.7)) y se calcula el factor de escalado  $\chi$  (Ecuación (2.123)).
- (*iii*) Se calculan las velocidades sin restricciones en  $t + \Delta t/2$  según (2.68).
- (*iv*) Se escalan las velocidades obtenidas (Ecuación (2.122)). 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 (2.66)).
- (*vi*) Se aplican las restricciones a las posiciones mediante el algoritmo SHAKE (*véase* la Subsección 2.3.2) 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 (2.70).

En la presente tesis, las simulaciones de Dinámica Molecular a temperatura constante, tanto en el periodo de equilibrado como en el de generación de las trayectorias, se han realizado empleando el método del reescalado de velocidades (Ecuación (2.8)) o la modificación de este método que emplea el factor de escalado  $\chi$  (Ecuación (2.123)). Ambos métodos permiten el uso de algoritmos de integración tipo Verlet y son sencillos de utilizar. La comparación de los resultados de simulaciones a temperatura constante, obtenidos empleando el método del reescalado de velocidades y el termostato de Nosé-Hoover en un líquido de Lennard-Jones, revela que los resultados son prácticamente iguales para los sistemas estudiados.

Como veremos en la siguiente sección, en simulaciones durante las que el soluto transfiere un cantidad significativa de energía al disolvente es necesario realizar simulaciones a temperatura constante durante el periodo de generación de las trayectorias, además de en el de equilibrado. Si se introduce un exceso de energía en el líquido, ésta se disipará rápidamente a través de todo el líquido, el cual puede considerarse infinito en un experimento real, comparado con las dimensiones moleculares. Por el contrario, las simulaciones de Dinámica Molecular se llevan a cabo empleando unos pocos cientos o miles de átomos de disolvente (*véase* la Sección 2.1), por lo que ese exceso de energía ha de repartirse entre un número relativamente pequeño de átomos. Ello provoca un calentamiento artificial del líquido en una simulación a energía constante, lo que puede modificar equívocamente la dinámica del sistema. Para solventar este problema es conveniente realizar la simulación a temperatura constante, evitando así el calentamiento artificial del líquido.

Por otro lado, 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 (*véase* la Sección 2.3).

## 2.5. RELAJACIÓN VIBRACIONAL DEL SOLUTO

Hasta ahora hemos discutido la simulación de un líquido puro en equilibrio termodinámico, pero nuestro propósito es estudiar la dinámica de un soluto excitado en el seno de un líquido inicialmente en equilibrio. Una vez que se ha simulado el líquido que actuará como disolvente, el siguiente paso consistirá en introducir la molécula de soluto. La forma de hacerlo dependerá del proceso que queramos simular.

Si queremos simular un soluto diatómico altamente excitado que se forma en un líquido monoatómico por recombinación geminal de los dos átomos de la molécula, como es el caso de la experiencia realizada sobre la relajación vibracional de I<sub>2</sub> en xenón líquido (*véase* el Capítulo 4), podemos introducir directamente la molécula de soluto en el líquido en equilibrio. Dado que el radio de van der Waals de la molécula de I<sub>2</sub> es similar a la suma de los radios de los dos átomos de xenón, escogemos aleatoriamente un átomo del líquido y buscamos su vecino más cercano para a continuación sustituir estos dos átomos por la molécula de soluto. Elegimos unas velocidades nulas para los átomos de la molécula de soluto y reescalamos las velocidades de los N-2 átomos de disolvente restantes para que la temperatura del líquido sea la misma que antes de la introducción del soluto. La energía inicial de la molécula de soluto es puramente potencial, colocándose los átomos de la molécula a una separación internuclear igual a uno de los puntos de retorno clásicos del potencial intramolecular correspondiente a la energía vibracional inicial.

En el caso de que quiera simularse la relajación de un soluto previamente excitado en el seno del líquido, hemos de realizar el proceso de equilibrado del líquido incluyendo al soluto. Para ello sustituimos, siguiendo el procedimiento anteriormente descrito, dos átomos de disolvente por la molécula de soluto, pero ahora realizamos un proceso de equilibrado adicional manteniendo fija la distancia entre los átomos de soluto en el valor de equilibrio del estado fundamental. Tras este equilibrado adicional, se excita la molécula a la energía vibracional correspondiente. Para un soluto diatómico en un líquido molecular, como es el caso del ión  $CN^-$  en agua (*véase* el Capítulo 5), la estrategia es similar, pero en este caso escogemos al azar una molécula de agua y la sustituimos por una molécula de  $CN^-$  situando a los dos núcleos en las posiciones previamente ocupadas por los átomos de hidrógeno.

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

$$H = H_{\rm dis}(\mathbf{R}_{\rm dis}, \mathbf{P}_{\rm dis}) + H_{\rm sol}(\mathbf{r}_{\rm sol}, \mathbf{p}_{\rm sol}) + V_{\rm sol-dis}(\mathbf{R}_{\rm dis}, \mathbf{r}_{\rm sol})$$
(2.124)

donde  $\mathbf{R}_{dis} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  y  $\mathbf{P}_{dis} = (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_N)$  son las coordenadas y momentos de los *N* átomos de disolvente y  $\mathbf{r}_{sol} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  y  $\mathbf{p}_{sol} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  son las coordenadas y momentos de los dos átomos de la molécula de soluto. Siguiendo la Ecuación (2.55), el hamiltoniano del disolvente viene dado en coordenadas cartesianas por

$$H_{\rm dis}(\mathbf{R}_{\rm dis}, \mathbf{P}_{\rm dis}) = \frac{\mathbf{P}_{\rm dis}^2}{2M_{\rm dis}} + V_{\rm dis}(\mathbf{R}_{\rm dis})$$
(2.125)

donde  $M_{\text{dis}}$  es la masa de cada átomo de disolvente (supuestas iguales), y  $V_{\text{dis}}(\mathbf{R}_{\text{dis}})$  es la energía potencial del disolvente, dada por

$$V_{\rm dis}(\mathbf{R}_{\rm dis}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} V_{\rm d-d}(|\mathbf{R}_{ij}|)$$
(2.126)

siendo  $V_{d-d}(\mathbf{R}_{ij})$  la energía potencial entre los átomos *i* y *j* del disolvente, dependiente de su distancia relativa  $|\mathbf{R}_{ij}| = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$ . En el caso de un líquido atómico,  $V_{d-d}$  corresponderá a un potencial de Lennard-Jones (*véase* la Subsección 2.2.1), mientras que en el caso de líquidos moleculares el potencial dependerá del tipo de molécula y el modelo utilizado para simularla (*véase* el Capítulo 5).

El término de interacción del soluto con el disolvente  $V_{sol-dis}$ , viene dado por

$$V_{\text{sol-dis}}(\mathbf{R}_{\text{dis}}, \mathbf{r}_{\text{sol}}) = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{N} V_{\text{s-d}}(|\mathbf{R}_{j} - \mathbf{r}_{i}|)$$
(2.127)

siendo  $V_{s-d}$  el potencial entre cada átomo de la molécula de soluto y cada átomo de disolvente, dependiente de su distancia relativa  $|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|$ . La forma concreta de este potencial depende de la naturaleza de la molécula de soluto y del disolvente. Las ecuaciones del movimiento del disolvente vienen dadas, según la Ecuación (2.57), por

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{P}_i / M_{\rm dis} \tag{2.128a}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{i} = -\nabla_{\mathbf{R}_{i}} \left[ \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^{N} V_{d-d}(|\mathbf{R}_{ij}|) + \sum_{k=1}^{2} V_{s-d}(|\mathbf{R}_{i} - \mathbf{r}_{k}|) \right] \qquad i = 1, \dots, N$$
(2.128b)

pudiendo integrarse mediante alguno de los métodos propuestos en la Subsección 2.3.1. Nótese que ahora en la ecuación para  $\dot{\mathbf{P}}_i$  hemos de incluir el término de interacción entre el soluto y el disolvente.

El hamiltoniano del soluto en coordenadas cartesianas viene dado por

$$H_{\rm sol}(\mathbf{r}_{\rm sol}, \mathbf{p}_{\rm sol}) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V_{\rm s-s}(r)$$
(2.129)

siendo  $m_1$  y  $m_2$  las masas de los átomos de la molécula de soluto y  $V_{s-s}$  es la energía potencial entre los dos átomos de la molécula de soluto, que depende de la distancia relativa entre ambos  $r=|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ . Las correspondientes ecuaciones del movimiento del soluto en coordenadas cartesianas vienen dadas por

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i / m_i \tag{2.130a}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{i} = -\nabla_{\mathbf{r}_{i}} \left[ V_{s-s}(r) + \sum_{k=1}^{N} V_{s-d}(|\mathbf{R}_{k} - \mathbf{r}_{i}|) \right] \qquad i = 1, 2$$
 (2.130b)

y pueden integrarse de igual forma que las ecuaciones del movimiento del disolvente. De este modo, en una simulación clásica el movimiento de una molécula diatómica en el seno de un líquido puede describirse mediante un conjunto de 12 variables, esto es, las componentes cartesianas de los dos vectores de posición y sus momentos conjugados.

En ocasiones, es útil para el estudio de la dinámica del soluto separar el movimiento traslacional de su centro de masas del movimiento interno de vibración y rotación. El movimiento de traslación de la molécula se describe mediante el vector de posición de su centro de masas, que se define como

$$\mathbf{R}_{\rm CM} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \tag{2.131}$$

cuyas componentes cartesianas son

$$X_{\rm CM} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}, \qquad Y_{\rm CM} = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}, \qquad Z_{\rm CM} = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2}$$
 (2.132)

Definimos ahora el vector de posición relativa de los dos átomos de la molécula (*véase* la Figura 2.9) como

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \tag{2.133}$$

siendo sus componentes cartesianas

$$x = x_2 - x_1;$$
  $y = y_2 - y_1;$   $z = z_2 - z_1$  (2.134)

El hamiltoniano del soluto puede escribirse en coordenadas cartesianas como

$$H_{\rm sol} = T_{\rm sol} + V_{\rm s-s} \tag{2.135}$$

donde  $T_{sol}$  es la energía cinética del soluto, que expresamos como la suma de las energías cinéticas de los dos átomos

$$T_{\rm sol} = \frac{1}{2} m_1 \dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\mathbf{r}}_2^2 \tag{2.136}$$

Combinando las Ecuaciones (2.131) y (2.133), podemos escribir las coordenadas de cada átomo de la molécula (*véase* la Figura 2.9) como

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}_{\rm CM} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \tag{2.137a}$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{R}_{\rm CM} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \,\mathbf{r} \tag{2.137b}$$

Derivando  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  de las anteriores ecuaciones y sustituyendo en (2.136), se obtiene

$$T_{\rm sol} = \frac{1}{2} \left[ m_1 \left( \dot{\mathbf{R}}_{\rm CM} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \, \dot{\mathbf{r}} \right)^2 + m_2 \left( \dot{\mathbf{R}}_{\rm CM} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \, \dot{\mathbf{r}} \right)^2 \right]$$
(2.138)



FIGURA 2.9: Vectores de posición para una molécula diatómica.

Si desarrollamos los cuadrados y simplificamos, tenemos

$$T_{\rm sol} = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{\mathbf{R}}_{\rm CM}^2 + \frac{1}{2}\frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}\dot{\mathbf{r}}^2$$
(2.139)

Definimos la masa del centro de masas de la molécula M, como la masa total de la misma

$$M = m_1 + m_2 \tag{2.140}$$

y su masa reducida  $\mu$  como

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.141}$$

de manera que reescribimos la Ecuación (2.139) como

$$T_{\rm sol} = \frac{1}{2} M \dot{\mathbf{R}}_{\rm CM}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{r}}^2$$
(2.142)

El primer término de la Ecuación (2.142) corresponde a la energía cinética del centro de masas, mientras que el segundo da cuenta de la energía cinética interna de la molécula. Este movimiento interno es de dos tipos. Por un lado puede cambiar la distancia entre los dos átomos  $r = |\mathbf{r}|$ (vibración) y por otro la orientación del vector internuclear  $\mathbf{r}$  (rotación). Definiendo los vectores momento

$$\mathbf{P}_{\rm CM} = M \dot{\mathbf{R}}_{\rm CM} \tag{2.143}$$

$$\mathbf{p_r} = \mu \dot{\mathbf{r}} \tag{2.144}$$

podemos expresar la Ecuación (2.142) como

$$T_{\rm sol} = \frac{\mathbf{P}_{\rm CM}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_{\rm r}^2}{2\mu}$$
(2.145)

y finalmente sustituyendo en la Ecuación (2.135), el hamiltoniano del soluto es

$$H_{\rm sol} = \frac{\mathbf{P}_{\rm CM}^2}{2M} + \left[\frac{\mathbf{p}_{\rm r}^2}{2\mu} + V_{\rm s-s}(r)\right]$$
(2.146)

donde el término que aparece entre corchetes corresponde a la energía de una partícula de masa  $\mu$  sometida al potencial de interacción  $V_{s-s}$  y da cuenta del movimiento interno de la molécula. De este modo, las ecuaciones de Hamilton para las coordenadas cartesianas de cada átomo de la molécula de soluto (Ecuaciones (2.130)) pueden reemplazarse por las ecuaciones de propagación del centro de masas

$$\dot{\mathbf{R}}_{\rm CM} = \frac{\mathbf{P}_{\rm CM}}{M} \tag{2.147a}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{CM} = -\nabla_{\mathbf{R}_{CM}} \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{N} V_{s-d}(|\mathbf{R}_{j} - \mathbf{r}_{i}|)$$
(2.147b)

que dan cuenta del movimiento traslacional de la molécula de soluto, y las correspondientes al vector internuclear  $\mathbf{r}$  y su momento conjugado  $\mathbf{p}_{\mathbf{r}}$ 

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{r}}}{\mu} \tag{2.148a}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{\mathbf{r}} = -\nabla_{\mathbf{r}} \left[ V_{\mathrm{s-s}}(r) + \sum_{i=1}^{2} \sum_{k=1}^{N} V_{\mathrm{s-d}}(|\mathbf{R}_{k} - \mathbf{r}_{i}|) \right]$$
(2.148b)

que describen el movimiento interno de la molécula (vibración y rotación).

En el caso de una simulación híbrida clásico-cuántica (véase el Capítulo 3), la distancia internuclear r de la molécula de soluto ha de ser necesariamente una coordenada del sistema, pues ésta pasará a describirse cuánticamente. En este caso, para estudiar el movimiento del soluto no podemos resolver las ecuaciones del movimiento asociadas a las coordenadas cartesianas de los dos átomos de la molécula (Ecuaciones (2.130)), pues r no aparece como una coordenada del sistema. Por otro lado, si separamos los movimientos traslacional e interno del soluto en las ecuaciones del movimiento interno de la molécula (Ecuaciones (2.148)), tampoco aparece r como una coordenada. En adelanto a la metodología que necesitaremos emplear con la parte clásica de una simulación híbrida, analizaremos ahora cómo estudiar la evolución del movimiento traslacional e interno de la molécula de soluto considerando la distancia internuclear r como una coordenada del sistema. Por un lado, como ya hemos comentado, el movimiento traslacional del soluto está gobernado por las ecuaciones del movimiento asociadas a las coordenadas cartesianas del centro de masas de la molécula (Ecuaciones (2.147)). Para tratar el movimiento interno de la molécula podemos sustituir las componentes cartesianas del vector internuclear r, por las coordenadas esféricas polares  $(r, \theta, \phi)$  (véase la Figura 2.10), que se definen a partir de las coordenadas cartesianas relativas de los dos átomos (x, y, z), según

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$
(2.149a)

$$\theta = \arccos(z/r)$$
  $0 \le \theta \le \pi$  (2.149b)

$$\phi = \operatorname{arc} \operatorname{tg}(y/x) \qquad 0 \le \phi < 2\pi \qquad (2.149c)$$

y sus momentos conjugados  $(P_r, P_{\theta}, P_{\phi})$ , que vienen dados por [Cohen-Tannoudji 77]

$$P_r = \mu \dot{r} \tag{2.150a}$$

$$P_{\theta} = \mu r^2 \dot{\theta} \tag{2.150b}$$

$$P_{\phi} = \mu r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \dot{\phi} \tag{2.150c}$$



FIGURA 2.10: Coordenadas esféricas polares  $(r, \theta, \phi)$  para una molécula diatómica cuyo centro de masas se sitúa en el origen de coordenadas.

donde las derivadas de r,  $\theta$  y  $\phi$  se obtienen a partir de (2.149) como

$$\dot{r} = \frac{xv_x + yv_y + zv_z}{r} \tag{2.151a}$$

$$\dot{\theta} = \frac{z\dot{r} - rv_z}{r^2\sqrt{1 - z^2/r^2}}$$
(2.151b)

$$\dot{\phi} = \frac{xv_y - yv_x}{x^2 + y^2}$$
 (2.151c)

siendo  $(v_x, v_y, v_z) = (v_{x_2} - v_{x_1}, v_{y_2} - v_{y_1}, v_{z_2} - v_{z_1})$  las componentes cartesianas de las velocidades relativas de los dos átomos de la molécula. Empleando estas coordenadas, la distancia internuclear *r* pasa a ser una coordenada del soluto que describe el movimiento vibracional de la molécula, mientras que  $\theta$  y  $\phi$  son ángulos que definen su orientación y que, por tanto, describen el movimiento de rotación. De esta forma, el hamiltoniano del soluto puede escribirse como la suma de las contribuciones traslacional, vibracional y rotacional

$$H_{\rm sol} = H_{\rm sol}^{\rm tras} + H_{\rm sol}^{\rm vib} + H_{\rm sol}^{\rm rot}$$
(2.152)

que vienen dadas por [Cohen-Tannoudji 77]

$$H_{\rm sol}^{\rm tras}(\mathbf{P}_{\rm CM}) = \frac{\mathbf{P}_{\rm CM}^2}{2M}$$
(2.153)

$$H_{\rm sol}^{\rm vib}(r, P_r) = \frac{P_r^2}{2\mu} + V_{\rm s-s}(r)$$
(2.154)

$$H_{\rm sol}^{\rm rot}(r,\theta,P_{\theta},P_{\phi}) = \frac{1}{2\mu r^2} \left( P_{\theta}^2 + \frac{P_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right)$$
(2.155)

Hay que resaltar que el término rotacional incluye a la coordenada vibracional r, por lo que ambos movimientos se encuentran acoplados y no existe una separación exacta entre ellos. Las ecuaciones del movimiento interno de la molécula de soluto, dadas en términos de las componentes

cartesianas del vector internuclear **r** y de su momento conjugado  $\mathbf{p_r}$  (Ecuaciones (2.148)), se sustituyen ahora por las correspondientes ecuaciones del movimiento de las coordenadas internas polares [Cohen-Tannoudji 77]

$$\dot{r}(t) = \frac{P_r}{\mu} \tag{2.156a}$$

$$\dot{\theta}(t) = \frac{P_{\theta}}{\mu r^2} \tag{2.156b}$$

$$\dot{\phi}(t) = \frac{P_{\phi}}{\mu r^2 \operatorname{sen}^2 \theta}$$
(2.156c)

y de sus respectivos momentos conjugados

$$\dot{P}_{r}(t) = \frac{1}{\mu r^{3}} \left( P_{\theta}^{2} + \frac{P_{\phi}^{2}}{\operatorname{sen}^{2} \theta} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left[ V_{\mathrm{s-s}}(r) + \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{N} V_{\mathrm{s-d}}(|\mathbf{R}_{j} - \mathbf{r}_{i}|) \right]$$
(2.157a)

$$\dot{P}_{\theta}(t) = \frac{P_{\phi}^2 \cos \theta}{\mu r^2 \sin^3 \theta} - \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^N V_{s-d}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|)$$
(2.157b)

$$\dot{P}_{\phi}(t) = -\frac{\partial}{\partial \phi} \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{N} V_{s-d}(|\mathbf{R}_{j} - \mathbf{r}_{i}|)$$
(2.157c)

Las derivadas del potencial soluto-disolvente  $V_{s-d}$  que aparecen en las ecuaciones del movimiento pueden calcularse fácilmente empleando la regla de la cadena. Llamaremos  $r_{s-d} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|$ a la distancia entre un átomo de soluto *i* y un átomo de disolvente *j*. De este modo, para las derivadas con respecto a las componentes cartesianas del vector centro de masas ( $X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}$ ), tendremos

$$\frac{\partial V_{s-d}}{\partial X_{CM}} = \frac{\partial V_{s-d}}{\partial r_{s-d}} \frac{\partial r_{s-d}}{\partial X_{CM}}$$
(2.158a)

$$\frac{\partial V_{s-d}}{\partial Y_{CM}} = \frac{\partial V_{s-d}}{\partial r_{s-d}} \frac{\partial r_{s-d}}{\partial Y_{CM}}$$
(2.158b)

$$\frac{\partial V_{s-d}}{\partial Z_{CM}} = \frac{\partial V_{s-d}}{\partial r_{s-d}} \frac{\partial r_{s-d}}{\partial Z_{CM}}$$
(2.158c)

mientras que las derivadas con respecto a las coordenadas polares se calculan como

$$\frac{\partial V_{s-d}}{\partial r} = \frac{\partial V_{s-d}}{\partial r_{s-d}} \frac{\partial r_{s-d}}{\partial r}$$
(2.159a)

$$\frac{\partial V_{s-d}}{\partial \theta} = \frac{\partial V_{s-d}}{\partial r_{s-d}} \frac{\partial r_{s-d}}{\partial \theta}$$
(2.159b)

$$\frac{\partial V_{s-d}}{\partial \phi} = \frac{\partial V_{s-d}}{\partial r_{s-d}} \frac{\partial r_{s-d}}{\partial \phi}$$
(2.159c)

### 52 Capítulo 2 Dinámica Molecular

El término  $\partial V_{s-d}/\partial r_{s-d}$  depende de las posiciones relativas  $|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|$  entre los átomos de soluto y disolvente y de la forma concreta de la interacción. Para calcularlo hemos de obtener las coordenadas cartesianas  $\mathbf{r}_i$  de los átomos de soluto a partir de las coordenadas del centro de masas  $\mathbf{R}_{CM}$  y de las coordenadas polares r,  $\theta$  y  $\phi$ . Para ello, en primer lugar expresamos las componentes cartesianas de las coordenadas relativas de los átomos de soluto en función de las coordenadas polares

$$x = x_2 - x_1 = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \tag{2.160a}$$

$$y = y_2 - y_1 = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \tag{2.160b}$$

$$z = z_2 - z_1 = r\cos\theta \tag{2.160c}$$

y sustituyendo en las Ecuaciones (2.137), obtenemos

$$x_1 = X_{\text{CM}} - \frac{m_2}{M} r \operatorname{sen} \theta \cos \phi; \qquad x_2 = X_{\text{CM}} + \frac{m_1}{M} r \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$
 (2.161a)

$$y_1 = Y_{\rm CM} - \frac{m_2}{M} r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi; \qquad y_2 = Y_{\rm CM} + \frac{m_1}{M} r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi$$
 (2.161b)

$$z_1 = Z_{\rm CM} - \frac{m_2}{M} r \cos \theta;$$
  $z_2 = Z_{\rm CM} + \frac{m_1}{M} r \cos \theta$  (2.161c)

Por otro lado, las derivadas de la distancia entre dos átomos de soluto y disolvente  $r_{s-d}$ , con respecto a las coordenadas del centro de masas vienen dadas por

$$\frac{\partial r_{\rm s-d}}{\partial X_{\rm CM}} = \frac{\partial r_{\rm s-d}}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial X_{\rm CM}}$$
(2.162a)

$$\frac{\partial r_{s-d}}{\partial Y_{CM}} = \frac{\partial r_{s-d}}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial Y_{CM}}$$
(2.162b)

$$\frac{\partial r_{\rm s-d}}{\partial Z_{\rm CM}} = \frac{\partial r_{\rm s-d}}{\partial z_i} \frac{\partial z_i}{\partial Z_{\rm CM}} \qquad i = 1,2 \tag{2.162c}$$

donde teniendo en cuenta que  $r_{s-d}^2 = (X_j - x_i)^2 + (Y_j - y_i)^2 + (Z_j - z_i)^2$ , se obtiene

$$\frac{\partial r_{\rm s-d}}{\partial x_i} = \frac{x_i - X_j}{r_{\rm s-d}} \tag{2.163a}$$

$$\frac{\partial r_{\rm s-d}}{\partial y_i} = \frac{y_i - Y_j}{r_{\rm s-d}} \tag{2.163b}$$

$$\frac{\partial r_{s-d}}{\partial z_i} = \frac{z_i - Z_j}{r_{s-d}}$$
  $i = 1, 2; \quad j = 1, \dots, N$  (2.163c)

y a partir de las Ecuaciones (2.137) se deduce

$$\frac{\partial x_i}{\partial X_{\rm CM}} = \frac{\partial y_i}{\partial Y_{\rm CM}} = \frac{\partial z_i}{\partial Z_{\rm CM}} = 1$$
(2.164)

Análogamente, las derivadas de  $r_{s-d}$  con respecto a las coordenadas polares de la molécula vienen dadas para cada pareja *i*, *j* de átomos de soluto y disolvente por

$$\frac{\partial r_{s-d}}{\partial r} = \frac{\partial r_{s-d}}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial r} + \frac{\partial r_{s-d}}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial r} + \frac{\partial r_{s-d}}{\partial z_i} \frac{\partial z_i}{\partial r}$$
(2.165a)

$$\frac{\partial r_{s-d}}{\partial \theta} = \frac{\partial r_{s-d}}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \theta} + \frac{\partial r_{s-d}}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial \theta} + \frac{\partial r_{s-d}}{\partial z_i} \frac{\partial z_i}{\partial \theta}$$
(2.165b)

$$\frac{\partial r_{s-d}}{\partial \phi} = \frac{\partial r_{s-d}}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \phi} + \frac{\partial r_{s-d}}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial \phi} + \frac{\partial r_{s-d}}{\partial z_i} \frac{\partial z_i}{\partial \phi}$$
(2.165c)

y las derivadas de las coordenadas cartesianas  $(x_i, y_i, z_i)$  de cada átomo de la molécula de soluto con respecto a las coordenadas polares  $(r, \theta, \phi)$  se obtienen fácilmente a partir de las Ecuaciones (2.161).

Para integrar las ecuaciones del movimiento interno de la molécula en coordenadas polares (Ecuaciones (2.156) y (2.157)) no podemos utilizar algoritmos de integración tipo Verlet (véase la Subsección 2.3.1), puesto que las aceleraciones asociadas a las coordenadas polares ( $\ddot{r}, \ddot{\theta}, \ddot{\phi}$ ) dependen de las velocidades  $(\dot{r}, \dot{\theta}, \dot{\phi})$ , como puede comprobarse a partir de la Ecuación (2.156). Así, estas ecuaciones han de resolverse empleando algoritmos de integración del tipo predicción-corrección, lo que supone un inconveniente debido al mayor coste computacional de estos algoritmos. Existe un problema adicional para la integración de estas ecuaciones del movimiento. La presencia de términos tipo sen $\theta$  en el denominador de estas ecuaciones significa que éstas divergen cuando  $\theta$ se aproxima a 0 ó  $\pi$ . A pesar de ello, estas ecuaciones pueden integrarse utilizando subrutinas de librerías IMSL que tratan adecuadamente este problema, como por ejemplo el paquete DIV-PAG, el cual utiliza el método de Adams-Moulton, que es un algoritmo tipo Gear de orden 12. En nuestro caso, hemos comprobado que los resultados de las simulaciones clásicas de la relajación vibracional de I2 en xenón líquido, obtenidos resolviendo las ecuaciones del movimiento de las coordenadas cartesianas de los dos átomos de soluto (Ecuaciones (2.130)) mediante el algoritmo Verlet de velocidades, son prácticamente iguales a los que obtienen resolviendo las ecuaciones del movimiento del centro de masas de la molécula y de las coordenadas polares internas (Ecuaciones (2.147), (2.156) y (2.157)) mediante la subrutina DIVPAG.

Existe una alternativa al empleo de la coordenadas  $\theta$  y  $\phi$  para estudiar el movimiento de rotación de la molécula. Para especificar la orientación de una molécula diatómica tan solo necesitamos conocer las componentes de un vector unitario **e** en la dirección del vector internuclear **r** [Allen 87]

$$\mathbf{e} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} = \frac{\mathbf{r}}{r} \tag{2.166}$$

Expresando el vector internuclear como

$$\mathbf{r} = r\mathbf{e} \tag{2.167}$$

su derivada temporal viene dada por

$$\dot{\mathbf{r}} = \dot{r}\mathbf{e} + r\dot{\mathbf{e}} \tag{2.168}$$

y su módulo al cuadrado por

$$\dot{\mathbf{r}}^2 = (\dot{r}\mathbf{e} + r\dot{\mathbf{e}})^2 = \dot{r}^2\mathbf{e}^2 + 2r\dot{r}\mathbf{e}\dot{\mathbf{e}} + r^2\dot{\mathbf{e}}^2$$
(2.169)

Teniendo en cuenta que **e** es un vector unitario y que por lo tanto  $e^2 = 1$  y  $e\dot{e} = 0$ , se obtiene

$$\dot{\mathbf{r}}^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\mathbf{e}}^2 \tag{2.170}$$

Sustituyendo (2.170) en la ecuación para la energía cinética del soluto (2.142), se obtiene

$$T_{\rm sol} = \frac{1}{2}M\dot{\mathbf{R}}_{\rm CM} + \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}\mu r^2\dot{\mathbf{e}}^2$$
(2.171)

y, finalmente, sustituyendo las Ecuaciones (2.143) y (2.150a), la anterior ecuación queda como

$$T_{\rm sol} = \frac{\mathbf{P}_{\rm CM}^2}{2M} + \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu r^2 \dot{\mathbf{e}}^2$$
(2.172)

donde los términos del segundo miembro de esta ecuación corresponden a las energías cinéticas del centro de masas, de vibración y de rotación, respectivamente. El hamiltoniano del soluto puede expresarse de nuevo como la suma de las contribuciones traslacional, vibracional y rotacional (*véase* la Ecuación (2.152)). Los hamiltonianos traslacional y vibracional son idénticos a los de las Ecuaciones (2.153) y (2.154), respectivamente. Sin embargo, la expresión para el hamiltoniano rotacional difiere de la Ecuación (2.155), pues ahora se define en términos del vector  $\mathbf{e}$ 

$$H_{\rm sol}^{\rm rot} = \frac{1}{2}\mu r^2 \dot{\mathbf{e}}^2 \tag{2.173}$$

De nuevo, el término rotacional depende de la coordenada vibracional, por lo que ambos movimientos no son totalmente separables.

El movimiento traslacional de la molécula se describe mediante las ecuaciones del movimiento de las coordenadas cartesianas del centro de masas (Ecuaciones (2.147)), mientras que su movimiento rotacional está gobernado por el torque  $\tau$  que actúa en torno al centro de masas, que se define como [Allen 87]

$$\tau = \sum_{i=1}^{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\rm CM}) \times \mathbf{F}_i$$
(2.174)

donde  $\mathbf{F}_i = \dot{\mathbf{p}}_i$  es la fuerza que actúa sobre cada uno de los dos átomos de la molécula, dada por la Ecuación (2.130b). Definimos la posición relativa al centro de masas de los átomos de la molécula como

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\rm CM} \qquad i = 1,2 \tag{2.175}$$

la cual viene dada en función del vector e por

$$\mathbf{d}_i = d_i \mathbf{e} \qquad \quad i = 1, 2 \tag{2.176}$$

siendo  $d_i = \pm |\mathbf{d}_i|$ , donde el signo menos se aplica para el vector  $\mathbf{d}_i$  cuyo sentido es contrario al del vector unitario **e**. Utilizando (2.175) y (2.176) en la Ecuación (2.174), se obtiene

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{e} \times \sum_{i=1}^{2} d_i \mathbf{F}_i \tag{2.177}$$

y definiendo el vector g como

$$\mathbf{g} = \sum_{i=1}^{2} d_i \mathbf{F}_i \tag{2.178}$$

el torque puede escribirse como

$$\mathbf{\tau} = \mathbf{e} \times \mathbf{g} \tag{2.179}$$

El vector **g** puede reemplazarse por su componente perpendicular al eje de la molécula  $\mathbf{g}^{\perp}$  sin afectar a la Ecuación (2.179), de modo que escribimos [Allen 87]

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{e} \times \mathbf{g}^{\perp} \tag{2.180}$$

siendo

$$\mathbf{g}^{\perp} = \mathbf{g} - (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e})\mathbf{e} \tag{2.181}$$

donde  $\mathbf{g}^{\perp}$  es por tanto la fuerza responsable de la rotación de la molécula.

Las ecuaciones del movimiento de rotación han de estar sometidas a una restricción, puesto que **e** es un vector de 3 componentes, mientras que la orientación de una molécula lineal solo depende de dos coordenadas. Así, en el caso de utilizar coordenadas polares, las dos coordenadas que describen la orientación de la molécula son  $\theta$  y  $\phi$ . Puesto que **e** es un vector unitario, imponemos como restricción que su módulo al cuadrado sea la unidad. Expresamos esta restricción como

$$\sigma_{\rm e} = |\mathbf{e}|^2 - 1 = 0 \tag{2.182}$$

En este caso, la ecuación del movimiento puede escribirse como [Allen 87]

$$I\ddot{\mathbf{e}} = -\nabla_{\mathbf{e}}[V(\mathbf{e}) + \lambda\sigma_{\mathbf{e}}] \tag{2.183}$$

siendo  $I = \mu r^2$  el momento de inercia de la molécula,  $-\nabla_{\mathbf{e}} V(\mathbf{e}) = \mathbf{g}^{\perp}$  la fuerza responsable de la rotación de la molécula,  $\mathbf{y} - \nabla_{\mathbf{e}} \lambda \sigma_{\mathbf{e}}$  la fuerza debida a la restricción de la norma del vector  $\mathbf{e}$ , donde  $\lambda$  es un multiplicador de Lagrange dependiente del tiempo. Teniendo en cuenta la restricción dada por (2.182), la ecuación del movimiento para  $\mathbf{e}$  queda como

$$\ddot{\mathbf{e}} = \frac{\mathbf{g}^{\perp}}{I} - \frac{2\lambda}{I} \mathbf{e}$$
(2.184)

Para resolver esta ecuación del movimiento aplicaremos la metodología del algoritmo SHAKE (*véase* la Subsección 2.3.2) a la propagación del vector **e**, donde ahora en lugar de imponerse restricciones de distancias entre átomos, se impone la restricción a la norma del vector **e**. El nuevo valor de **e** calculado sin restricciones  $\mathbf{e}^{u}(t + \Delta t)$  se calcula, según el algoritmo *leap-frog* (Ecuación (2.69)), como

$$\mathbf{e}^{\mathbf{u}}(t+\Delta t) = \mathbf{e}(t) + \mathbf{u}(t-\Delta t/2)\Delta t + \frac{\mathbf{g}^{\perp}}{I}\Delta t^{2}$$
(2.185)

donde hemos definido la derivada temporal de  $\mathbf{e}$  como  $\mathbf{u} = \dot{\mathbf{e}}$ . El valor de  $\mathbf{e}$  así calculado ha de corregirse debido a la restricción, de la forma siguiente

$$\mathbf{e}(t+\Delta t) = \mathbf{e}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) - \frac{2\lambda\Delta t^2}{I}\mathbf{e}(t)$$
(2.186)

Para calcular el valor de  $\lambda$  imponemos la condición  $|\mathbf{e}(t + \Delta t)|^2 = 1$  en la anterior ecuación

$$\left|\mathbf{e}^{\mathrm{u}}(t+\Delta t) - \frac{2\lambda\Delta t^{2}}{I}\mathbf{e}(t)\right|^{2} = 1$$
(2.187)

Desarrollando esta expresión, se obtiene una ecuación de segundo grado en  $\lambda$ 

$$|\mathbf{e}^{u}(t+\Delta t)|^{2} - 1 - \frac{4\Delta t^{2}}{I} \mathbf{e}^{u}(t+\Delta t)\mathbf{e}(t)\lambda + \frac{4\Delta t^{4}}{I^{2}}|\mathbf{e}(t)|^{2}\lambda^{2} = 0$$
(2.188)

Si despreciamos los términos cuadráticos en  $\lambda$ , de la anterior ecuación se obtiene

$$\lambda = \frac{|\mathbf{e}^{\mathrm{u}}(t + \Delta t)|^2 - 1}{\frac{4\Delta t^2}{I} \mathbf{e}^{\mathrm{u}}(t + \Delta t)\mathbf{e}(t)}$$
(2.189)

que será el valor de  $\lambda$  empleado para corregir el valor del vector **e** según la Ecuación (2.186). Debido a la aproximación de despreciar los términos cuadráticos en la expresión para  $\lambda$ , los valores corregidos de **e** han de calcularse resolviendo iterativamente las Ecuaciones (2.186) y (2.189), de forma análoga a como se detalla en la Subsección 2.3.2. En este caso, después de calcular los valores de **e** sin restricciones  $\mathbf{e}^{\mathbf{u}}(t + \Delta t)$ , calculamos la cantidad  $|\mathbf{e}^{\mathbf{u}}(t + \Delta t)|^2 - 1$ , y si ésta es mayor que una tolerancia dada, el vector **e** ha de corregirse para satisfacer la restricción de norma unidad. Para ello, calculamos  $\lambda$  según (2.189) y corregimos el valor de **e** según (2.186). De nuevo, se calcula la norma del vector **e** y si la restricción sigue sin cumplirse con la precisión deseada, vuelve a calcularse  $\lambda$  a partir del valor corregido en la primera iteración  $\mathbf{e}^{(1)}(t + \Delta t)$  y se corrige el valor de  $\mathbf{e}(t + \Delta t)$  reemplazando  $\mathbf{e}^{\mathbf{u}}(t + \Delta t)$  por  $\mathbf{e}^{(1)}(t + \Delta t)$  en la Ecuación (2.186). El proceso se repite las iteraciones necesarias hasta que se alcance convergencia en el valor de **e** y se satisfaga la restricción con la tolerancia deseada. Así, tras *n* iteraciones y *m* correcciones, el valor de **e** viene dado por

$$\mathbf{e}^{(n)}(t+\Delta t) = \mathbf{e}^{\mathbf{u}}(t+\Delta t) - \frac{2\Delta t^2}{I} \mathbf{e}(t) \sum_{l=1}^m \lambda^{(l)}$$
(2.190)

Finalmente **u**, la derivada temporal de **e**, se calcula una vez que termina el ciclo iterativo siguiendo el algoritmo *leap-frog* (Ecuación (2.70)), de la forma

$$\mathbf{u}(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{e}^{(n)}(t + \Delta t) - \mathbf{e}(t)}{\Delta t}$$
(2.191)

El movimiento vibracional se describe mediante la coordenada internuclear r. Así, las ecuaciones del movimiento para r y su momento conjugado  $P_r$  vienen dadas por

$$\dot{r} = P_r / \mu \tag{2.192a}$$

$$\dot{P}_{r} = -\frac{\partial}{\partial r} \left( H_{\rm sol} + V_{\rm sol-dis} \right) \tag{2.192b}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (2.173) y (2.127) en (2.192b), se obtiene

$$\dot{P}_r = -\mu r \dot{\mathbf{e}}^2 - \frac{\partial}{\partial r} \left[ V_{\mathrm{s-s}}(r) + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^N V_{\mathrm{s-d}}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|) \right]$$
(2.193)

Las ecuaciones del movimiento para r y  $P_r$ , dadas por (2.192a) y (2.193), respectivamente, pueden integrarse mediante el algoritmo *leap-frog* conjuntamente con las ecuaciones para la rotación.

La aplicación de la Dinámica Molecular clásica al estudio de la relajación vibracional de moléculas en disolución presenta varias limitaciones. En primer lugar cuando el soluto se relaja va transfiriendo su exceso de energía vibracional al disolvente hasta que alcanza un valor de equilibrio. En el caso de una simulación clásica, la energía vibracional de equilibrio es igual a kT, según el principio de equipartición de la energía, que establece que por cada término cuadrático en el hamiltoniano hay una contribución de kT/2 a la energía media. En el hamiltoniano vibracional (Ecuación (2.154)) existe un término cuadrático de  $P_r$  y otro de r para el potencial (supóngase por ejemplo un oscilador armónico donde  $V_{s-s}(r) = \frac{1}{2}k_e(r-r_e)^2$ , siendo  $k_e$  la constante de fuerza del enlace y  $r_e$  la distancia internuclear de equilibrio), de modo que cada uno de estos dos términos contribuye a la energía media con kT/2. En el caso de un oscilador cuántico que incluye hasta  $N_{\phi}$ niveles de energía, la **energía vibracional media en el equilibrio** viene dada por

$$\langle E_{\rm vib} \rangle_{\rm eq} = \sum_{\nu=0}^{N_{\rm op}} P_{\nu} E_{\nu} \tag{2.194}$$

siendo  $E_v$  la energía del nivel vibracional v, y  $P_v$  su probabilidad de ocupación, que según la **distribución de equilibrio de Boltzmann**, viene dada por

$$P_{\nu} = \frac{e^{-E_{\nu}/kT}}{\sum_{\nu=0}^{N_{\phi}} e^{-E_{\nu}/kT}}$$
(2.195)

En el caso de que la frecuencia del oscilador sea muy baja y por tanto el espaciado entre los niveles de energía sea pequeño  $(E_i - E_j \ll kT)$ , la energía del sistema puede aproximarse como continua. En ese caso podemos sustituir las sumas de las Ecuaciones (2.194) y (2.195) por integrales, obteniendo

$$\langle E_{\rm vib} \rangle_{\rm eq} \approx \frac{\int_0^\infty E_\nu e^{-E_\nu/kT} dE_\nu}{\int_0^\infty e^{-E_\nu/kT} dE_\nu}$$
(2.196)

y teniendo en cuenta el valor de la integral  $\int_0^{\infty} x^n e^{-qx} dx = n!/q^{n+1}$ , de la anterior ecuación se obtiene

$$\langle E_{\rm vib} \rangle_{\rm eq} \approx kT$$
 (2.197)

que es el límite clásico para la energía vibracional. Así, para osciladores de baja frecuencia la aproximación clásica conduce a valores de la energía vibracional a tiempos largos, cuando se ha completado la relajación vibracional del soluto, muy parecidos a los que predice la distribución de equilibrio de un oscilador cuántico. Por ejemplo, en el caso de la molécula de I<sub>2</sub> en xenón líquido (*véase* el Capítulo 4), cuya frecuencia armónica es ~214 cm<sup>-1</sup>, a una temperatura de 303 K el límite clásico de la energía vibracional es kT = 210.6 cm<sup>-1</sup>, mientras que la energía vibracional de equilibrio según la distribución de Boltzmann es  $\langle E_{vib} \rangle_{eq} = 230.4$  cm<sup>-1</sup>. Cabe destacar que, si bien la aproximación clásica no es exacta en este caso, pues el espaciado entre los niveles de energía es del orden de kT, incluso en estas condiciones el valor de equilibrio clásico es bastante cercano al cuántico.

#### 58 Capítulo 2 Dinámica Molecular

En el caso de moléculas con frecuencias de vibración altas, el espaciado entre los niveles de energía es mucho mayor que kT, de modo que la energía del oscilador no puede aproximarse como continua. Si expresamos la probabilidad de ocupación de un estado vibracional dividiendo numerador y denominador de (2.195) por  $e^{-E_0/kT}$  se obtiene aplicando (2.194)

$$\langle E_{\rm vib} \rangle_{\rm eq} = \frac{E_0 + \sum_{\nu=1}^{N_{\rm op}} E_{\nu} e^{-(E_{\nu} - E_0)/kT}}{1 + \sum_{\nu=1}^{N_{\rm op}} e^{-(E_{\nu} - E_0)/kT}}$$
 (2.198)

y si el espaciado entre los niveles de energía es grande  $(E_v - E_0 \gg kT)$ , las exponenciales de la anterior ecuación se hacen prácticamente despreciables, de modo que la energía media es aproximadamente igual a la del estado fundamental

$$\langle E_{\rm vib} \rangle_{\rm eq} \approx E_0$$
 (2.199)

Este es el caso de la molécula de CN<sup>-</sup> en agua (*véase* el Capítulo 5), cuya frecuencia de vibración (~2080 cm<sup>-1</sup>) es casi 10 veces mayor que la de la molécula de I<sub>2</sub>. Así, a una temperatura de 300 K, el límite clásico de la energía vibracional es kT =208.5 cm<sup>-1</sup>, mientras que la energía vibracional en el equilibrio es aproximadamente  $E_0$  = 1034.8 cm<sup>-1</sup>. En este caso, el límite clásico de la energía vibracional es subestima en unas cinco veces el valor correcto. Es, por tanto, evidente que el tratamiento clásico de la vibración en moléculas con altas frecuencias proporciona resultados límites de la energía vibracional que difieren sustancialmente de los de equilibrio.

Por otro lado, el tratamiento clásico de la vibración supone que la energía puede transferirse del soluto al disolvente de forma continua. Ello permite al soluto transferir cantidades de energía menores que un cuanto vibracional, las cuales pueden aceptarse más fácilmente por el disolvente, cuyas frecuencias traslacionales típicas [Larsen 99] son mucho menores que la frecuencia de vibración del soluto. De este modo, en una simulación clásica la transferencia de energía vibracional del soluto al disolvente está facilitada, por lo que el proceso de relajación vibracional del soluto ha de ser más rápido que el obtenido en un tratamiento cuántico de la vibración. Esta conclusión está sostenida por algunos estudios teóricos [Stote 88, Egorov 96, Miller 02] basados en la utilización de métodos híbridos clásico-cuánticos perturbativos (véase la Subsección 3.1.2), los cuales mantienen un tratamiento cuántico de la vibración y proporcionan tiempos de relajación sustancialmente mayores que los cálculos de Dinámica Molecular clásica. En el caso de I2 en xenón líquido, los resultados de la simulación de Dinámica Molecular clásica de la relajación vibracional de I2 altamente excitado [Brown 88] proporcionan velocidades de relajación un orden de magnitud mayores que los resultados experimentales [Paige 86, Harris 88, Paige 90b], mientras que nuestros resultados híbridos clásico-cuánticos por el método de los Saltos entre Estados Cuánticos [Bastida 04] concuerdan en buena medida con los resultados experimentales, como se detalla en la Subsección 4.2.1. En la relajación del primer estado vibracional excitado (v=1) del ión CN<sup>-</sup> en agua (véase el Capítulo 5) se mantienen las mismas tendencias. De forma análoga al anterior sistema, la velocidad de relajación obtenida en nuestras simulaciones de Dinámica Molecular

clásica es sustancialmente mayor que la obtenida en los experimentos [Heilweil 82, Hamm 97] y mediante simulaciones híbridas clásico-cuánticas perturbativas [Rey 98, Okazaki 01, Sato 04], así como en nuestras simulaciones de Campo Medio y las realizadas por el grupo de Okazaki [Terashima 01, Sato 04], como se discute en el Capítulo 5.

En definitiva, está claro que la aplicación de la Dinámica Molecular al estudio de la relajación vibracional de moléculas en disolución tiene serias limitaciones: por un lado los valores límite de la energía vibracional no son correctos, especialmente cuando el soluto tiene altas frecuencias de vibración, y por otro lado el proceso de transferencia de energía del soluto al disolvente se acelera al obviar el carácter discreto de la energía vibracional de la molécula. Para superar estas limitaciones se han desarrollado métodos en los que la vibración del soluto se describe cuánticamente, mientras que el resto de grados de libertad del sistema se tratan clásicamente, los denominados métodos híbridos clásico-cuánticos, cuyo fundamento se detalla en el Capítulo 3.

# CAPÍTULO 3

# 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 diversas metodologías híbridas clásico-cuánticas 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 la vibración del soluto diatómico si bien procuraremos, en la medida de lo posible, enunciar las metodologías de la forma más general posible.

Según describimos en las secciones en que dividimos 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 perturbativo híbrido clásicocuántico** en el que se considera que el subsistema clásico, al que también nos referiremos habitualmente como baño o disolvente, actúa como una perturbación externa al subsistema cuántico, que también denominaremos soluto, que acopla sus estados cuánticos propios induciendo las transiciones entre ellos. Dicho tratamiento permite cuantificar la velocidad a las que estas transiciones tienen lugar pero no describe los flujos energéticos entre el soluto y el disolvente. Para obtener una descripción molecular detallada de cómo se producen estas transiciones es necesario recurrir a métodos de simulación híbridos clásico-cuánticos donde se incorporan los efectos que las transiciones cuánticas tienen sobre el disolvente. En concreto, en las Secciones 3.2 y 3.3 describimos los tratamientos del **Campo Medio** (MF, *Mean Field*) y de los **Saltos entre Estados Cuánticos** (SH, *Surface Hopping*), que difieren fundamentalmente en cuál es la superficie de energía potencial que gobierna el movimiento del subsistema clásico. Pese a sus distintas características, estos tres tratamientos híbridos clásico-cuánticos tienen en común suponer que el operador hamiltoniano del subsistema cuántico se obtiene reemplazando en el hamiltoniano cuántico total del sistema las coordenadas del subsistema clásico por sus valores clásicos dependientes del tiempo. Esta aproximación produce que estos tratamientos no describan correctamente las poblaciones de equilibrio termodinámico del sistema cuántico a la temperatura del baño clásico. Este hecho es bien conocido en la aplicación del tratamiento perturbativo y por ello se han desarrollado las de-nominadas **correcciones cuánticas** que detallamos en la Sección 3.4. Así mismo, incluimos la propuesta metodológica que desarrollamos en el presente trabajo para solucionar este problema en las simulaciones híbridas. Finalmente, en la Sección 3.5 detallamos el cálculo mediante simula-ciones híbridas clásico-cuánticas de distintas magnitudes que son accesibles experimentalmente, lo que nos permite contrastar la calidad de los distintos métodos de simulación.

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

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{H}_{q}(\mathbf{r}) + \hat{H}_{c}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$
(3.1)

donde  $\hat{H}_q(\mathbf{r})$  y  $\hat{H}_c(\mathbf{R})$  incluyen respectivamente los términos dependientes 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. Resaltemos que este último término puede incluir acoplamientos tanto de naturaleza cinética como potencial.

#### 3.1. TRATAMIENTO PERTURBATIVO

#### 3.1.1. Tratamiento perturbativo cuántico

Consideramos un sistema cuántico cuyo operador hamiltoniano es  $\hat{H}_q(\mathbf{r})$  y representamos por  $E_n$  y  $\varphi_n(\mathbf{r})$  a sus correspondientes valores y funciones propias

$$\hat{H}_{q}(\mathbf{r})\boldsymbol{\varphi}_{n}(\mathbf{r}) = E_{n}\boldsymbol{\varphi}_{n}(\mathbf{r}) \tag{3.2}$$

donde el número cuántico *n* etiqueta los diferentes estados propios. Por simplicidad, consideraremos que el espectro de  $\hat{H}_q(\mathbf{r})$  es discreto y no está degenerado, si bien las ecuaciones que deduciremos pueden generalizarse para incluir estos casos [Cohen-Tannoudji 77]. Así mismo, suponemos que  $\hat{H}_q(\mathbf{r})$  no depende del tiempo, de modo que sus funciones propias son estados estacionarios. A t = 0 se aplica una perturbación al sistema, de modo que su operador hamiltoniano se transforma en

$$\hat{H}_{q}^{p}(\mathbf{r}) = \hat{H}_{q}(\mathbf{r}) + \lambda \hat{V}(t)$$
(3.3)
donde  $\lambda$  es un parámetro real adimensional mucho más pequeño que la unidad y  $\hat{V}(t)$  es un observable que puede depender del tiempo y que es del mismo orden de magnitud que  $\hat{H}_q(\mathbf{r})$ . Consideremos también que el sistema se encuentra inicialmente en el estado  $\varphi_i$  (en adelante suprimiremos por simplicidad la dependencia explícita de las funciones y del operador hamiltoniano de las coordenadas  $\mathbf{r}$ ).

Suponemos que inicialmente el sistema se encuentra en el estado *i* y por tanto está caracterizado por la función de estado  $\varphi_i$ . Una vez aplicada la perturbación el sistema evolucionará, pues dicha función no es una función propia del hamiltoniano perturbado. Nuestro objetivo es calcular la probabilidad de encontrar al sistema en otro estado propio del hamiltoniano sin perturbar, digamos el estado  $\varphi_f$ , un cierto tiempo *t* después de haberse aplicado la perturbación, cantidad que representamos mediante  $\mathscr{P}_{if}(t)$ . Esto es, queremos calcular la probabilidad de que se produzca una transición desde el estado *i* al *f* inducida por la perturbación.

La evolución temporal del sistema está caracterizada por la correspondiente ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \left(\hat{H}_{q}(\mathbf{r}) + \lambda \hat{V}(t)\right) \Psi(t)$$
(3.4)

donde la función de estado dependiente del tiempo está sujeta a la condición inicial  $\Psi(t = 0) = \varphi_i$ . La probabilidad buscada  $\mathscr{P}_{if}(t)$  viene dada entonces por

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \left| \left\langle \varphi_f | \Psi(t) \right\rangle \right|^2 \tag{3.5}$$

En general, no es posible encontrar la solución para la Ecuación (3.4) de forma analítica, por lo que es necesario recurrir a métodos aproximados. En concreto, aplicamos un tratamiento perturbativo bajo la suposición de que  $\lambda$  es lo suficientemente pequeño. Comenzamos por desarrollar la función dependiente del tiempo en la base formada por los estados propios del hamiltoniano sin perturbar

$$\Psi(t) = \sum_{n} c_n(t) \,\varphi_n \tag{3.6}$$

donde los coeficientes complejos del desarrollo vienen dados por

$$c_n(t) = \langle \mathbf{\varphi}_n | \Psi(t) \rangle \tag{3.7}$$

Si sustituimos el desarrollo (3.6) en la Ecuación de Schrödinger (3.4), multiplicamos por la izquierda por  $\varphi_n^*$  e integramos respecto a las coordenadas **r** obtenemos

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} c_n(t) = E_n c_n(t) + \lambda \sum_k c_k(t) V_{nk}(t)$$
(3.8)

donde  $V_{nk}(t)$  son los elementos de matriz

$$V_{nk}(t) = \left\langle \mathbf{\varphi}_n | \hat{V}(t) | \mathbf{\varphi}_k \right\rangle \tag{3.9}$$

La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales acopladas (3.8) es equivalente a la resolución de la Ecuación (3.4). Observamos que la evolución de cada coeficiente  $c_n(t)$  viene determinada

por la de todos los demás coeficientes a través de los elementos de matriz de acoplamiento  $V_{nk}(t)$ . Si la perturbación fuera nula,  $\lambda=0$ , las Ecuaciones (3.8) quedarían desacopladas y su solución es muy simple

$$c_n(t) = b_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad \text{si} \quad \lambda = 0 \tag{3.10}$$

donde  $b_n$  es una constante cuyo valor depende de las condiciones iniciales. Como suponemos que la perturbación es mucho menor que el sistema de orden cero,  $\lambda \ll 1$ , es de esperar que los coeficientes  $c_n(t)$  no difieran mucho de la Ecuación (3.10) por lo que los expresamos como

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar}$$
(3.11)

donde los coeficientes  $b_n(t)$  deben de variar lentamente con el tiempo. Sustituyendo esta ecuación en (3.8), obtenemos

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} b_k(t) V_{nk}(t)$$
(3.12)

donde hemos utilizado la frecuencia angular de Bohr definida como

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar} \tag{3.13}$$

A continuación expresamos los coeficientes  $b_n(t)$  como un desarrollo en serie de Taylor respecto a la variable  $\lambda$ , en torno a su valor  $\lambda=0$ 

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots$$
(3.14)

Si ahora sustituimos este desarrollo en la Ecuación (3.12) e igualamos los coeficientes de potencias idénticas del parámetro perturbativo ( $\lambda^r$ , r = 0, 1, ...) a ambos lados de la ecuación resultante, obtenemos

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} b_n^{(0)}(t) = 0 \qquad \text{para } r = 0 \tag{3.15}$$

que expresa el hecho de que los valores de las correcciones de orden cero no dependen del tiempo. Como suponemos que inicialmente el sistema se encuentra en el estado *i* se debe cumplir que

$$b_n(t=0) = \delta_{ni} \tag{3.16}$$

para cualquier valor de  $\lambda$ . Por tanto los coeficientes del desarrollo (3.14) deben satisfacer que

$$b_n^{(0)}(t=0) = \delta_{ni} \tag{3.17}$$

$$b_n^{(r)}(t=0) = 0$$
 si  $r \ge 1$  (3.18)

La Ecuación (3.15) establece entonces que los coeficientes de orden cero quedan especificados por

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni} \tag{3.19}$$

Para las restantes potencias del parámetro  $\lambda$  tenemos

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} b_n^{(r)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) b_k^{(r-1)}(t) \qquad \text{para } r \neq 0$$
 (3.20)

En concreto, la corrección de primer orden (r=1) satisface

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) b_k^{(0)}(t)$$
(3.21)

que teniendo en cuenta el resultado obtenido previamente para los coeficientes de orden cero (Ecuación (3.19)), podemos reescribir como

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) \delta_{ki}$$
$$= e^{i\omega_{ni}t} V_{ni}(t)$$
(3.22)

A continuación integramos esta ecuación entre los límites 0 y t teniendo en cuenta la Ecuación (3.18), lo que proporciona

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt'$$
(3.23)

Esta ecuación expresa la variación con el tiempo de las correcciones de primer orden de los coeficientes de la función de estado. Si la perturbación es pequeña, el desarrollo en serie de los coeficientes en potencias del parámetro  $\lambda$  debe converger con rapidez, de modo que supondremos que la variación con el tiempo de los coeficientes queda suficientemente bien descrita por sus correcciones hasta primer orden

$$b_n(t) \simeq b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t)$$
 (3.24)

especificadas por las Ecuaciones (3.19) y (3.23). A partir de las Ecuaciones (3.5) y (3.7), obtenemos que la probabilidad de transición del estado i al f es

$$\mathscr{P}_{if}(t) = |c_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2$$
(3.25)

donde también hemos tenido en cuenta la igualdad de los módulos de los coeficientes  $c_n$  y  $b_n$ , dado que solo se diferencian en una función de módulo unidad (*véase* la Ecuación (3.11)). Si suponemos que los estados inicial y final son diferentes, entonces  $b_f^{(0)}(t)=0$  y en consecuencia

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \lambda^2 |b_f^{(1)}(t)|^2 \tag{3.26}$$

Si finalmente sustituimos la Ecuación (3.23) y hacemos  $\lambda = 1$ , obtenemos que la probabilidad de transición viene dada por

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} V_{fi}(t') dt' \right|^2$$
(3.27)

Esta importante ecuación establece la relación entre la probabilidad de transición desde el estado i al f y la evolución temporal del elemento de matriz del acoplamiento entre ambos estados y la frecuencia angular de Bohr correspondiente a dicha transición.

#### 66 Capítulo 3 Métodos híbridos clásico-cuánticos

A continuación particularizamos la Ecuación (3.27), que proporciona la expresión general para la probabilidad de transición del estado *i* al *f* en función del tiempo, al caso en que el acoplamiento entre los estados cuánticos es constante ( $V_{fi}(t') = V_{fi}$ )

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2$$
$$= \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left( \frac{\operatorname{sen} \omega_{fi}t/2}{\omega_{fi}/2} \right)^2$$
(3.28)

A tiempos largos, la función  $(\operatorname{sen}(xt)/x)^2$  tiende a  $2\pi t \,\delta(\omega_{fi})$  [Cohen-Tannoudji 77], de modo que la probabilidad de transición queda

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{fi}|^2 \,\delta(\omega_{fi}) t \tag{3.29}$$

que teniendo en cuenta la propiedad de la función delta de Dirac

$$\delta(\omega_{fi}) = \delta\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}\right) = \hbar\delta(E_f - E_i)$$
(3.30)

podemos escribir como

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \,\delta(E_f - E_i) t \tag{3.31}$$

la constante de velocidad del proceso queda entonces especificada por

$$k_{if} = \frac{d\mathcal{P}_{if}(t)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \,\delta(E_f - E_i)$$
(3.32)

expresión conocida como regla de oro de Fermi.

Veamos ahora cómo podemos transformar esta ecuación para describir el proceso de relajación de un subsistema cuántico que interacciona con un baño térmico. Para ello seguiremos, fundamentalmente, el tratamiento detallado en las referencias [Oxtoby 81] y [Chesnoy 84]. Si representamos mediante  $\phi_a, \phi_b, \ldots$  los estados propios cuánticos del baño

$$\hat{H}_{c}\phi_{a} = E_{a}\phi_{a} \tag{3.33}$$

y consideramos que el hamiltoniano del sistema sin perturbar es la suma de los hamiltonianos de los subsistemas clásico y del baño (*véase* la Ecuación (3.1)), entonces la constante de velocidad para la transición desde el estado cuántico del sistema  $|ia\rangle = |\varphi_i\rangle |\phi_a\rangle$  a otro estado  $|jb\rangle$  viene dada, de acuerdo con la Ecuación (3.32), por

$$k_{|ia\rangle \to |jb\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle ia|\hat{V}_{qc}|jb\rangle|^2 \,\delta(E_{ia} - E_{jb}) \tag{3.34}$$

donde las energías de orden cero son la suma de las energías correspondientes a los subsistemas clásico y cuántico ( $E_{ia}=E_i+E_a,...$ ) y hemos utilizado la propiedad de la función delta de Dirac

 $\delta(x) = \delta(-x)$ . La constante de velocidad de relajación total del estado  $|ia\rangle$  a cualquier otro estado es la suma de las constantes de velocidad particulares para cada estado final

$$k_{|ia\rangle} = \sum_{j} \sum_{b} k_{|ia\rangle \to |jb\rangle}$$
(3.35)

Si además tenemos en cuenta que en las condiciones experimentales habituales el estado cuántico inicial del baño no está especificado, sino que tenemos una cierta distribución de estados  $|a\rangle$  para cada estado inicial del subsistema cuántico a las que asignamos una cierta probabilidad  $P_a$ , entonces la expresión para la constante de velocidad del estado  $|i\rangle$  es

$$k_{|i\rangle} = k_i = \sum_a P_a \sum_j \sum_b k_{|ia\rangle \to |jb\rangle}$$
(3.36)

Si suponemos que el baño se encuentra en equilibrio térmico, entonces las poblaciones de los estados del baño vienen dadas por

$$P_a = \frac{e^{-\beta E_a}}{Z_b} \tag{3.37}$$

donde  $\beta = (kT)^{-1}$  y  $Z_b$  es la **función de partición** del baño

$$Z_{\rm b} = \sum_{a} e^{-\beta E_a} \tag{3.38}$$

Si tenemos en cuenta la siguiente representación de la función delta de Dirac [Chesnoy 84]

$$\delta(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEz} dz = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt/\hbar} dt$$
(3.39)

a partir de las Ecuaciones (3.34) y (3.36) podemos reescribir la constante de velocidad como

$$k_i = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_a P_a \sum_j \sum_b |\langle ia | \hat{V}_{qc} | jb \rangle|^2 e^{it(E_{ia} - E_{jb})/\hbar} dt$$
(3.40)

A partir de la definición de la frecuencia angular de Bohr (véase la Ecuación (3.13)), tenemos

$$E_{ia} - E_{jb} = E_i - E_j + E_a - E_b = \hbar \omega_{ij} + E_a - E_b$$
(3.41)

y por tanto

$$k_{i} = \frac{1}{\hbar^{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{a} P_{a} \sum_{j} \sum_{b} e^{i\omega_{ij}t} e^{iE_{a}t/\hbar} \langle ia|\hat{V}_{qc}|jb\rangle e^{-iE_{b}t/\hbar} \langle jb|\hat{V}_{qc}|ia\rangle dt$$
(3.42)

Como  $\phi_a$  y  $\phi_b$  son funciones propias de  $\hat{H}_c$ , entonces se cumple que

$$e^{-i\hat{H}_{c}t/\hbar}|\phi_{a}\rangle = e^{-iE_{a}t/\hbar}|\phi_{a}\rangle$$
(3.43)

$$\left\langle \phi_a \right| e^{i\hat{H}_{ct}/\hbar} = \left\langle \phi_a \right| e^{iE_a t/\hbar} = e^{iE_a t/\hbar} \left\langle \phi_a \right| \tag{3.44}$$

y por tanto

$$k_{i} = \frac{1}{\hbar^{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{a} P_{a} \sum_{j} \sum_{b} e^{i\omega_{ij}t} \langle ia|e^{i\hat{H}_{c}t/\hbar} \hat{V}_{qc} e^{-i\hat{H}_{c}t/\hbar} |jb\rangle \langle jb| \hat{V}_{qc} |ia\rangle dt$$
$$= \frac{1}{\hbar^{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{j} e^{i\omega_{ij}t} \sum_{a} P_{a} \sum_{b} \langle ia| (\hat{V}_{qc})_{H} |jb\rangle \langle jb| \hat{V}_{qc} |ia\rangle dt$$
(3.45)

donde

$$\left(\hat{V}_{qc}\right)_{\rm H} = e^{i\hat{H}_{\rm c}t/\hbar}\hat{V}_{qc}e^{-i\hat{H}_{\rm c}t/\hbar} \tag{3.46}$$

es la representación de Heisenberg del operador  $\hat{V}_{qc}$  [Cohen-Tannoudji 77] en la parte que depende de las coordenadas del baño (**R**), aunque no en lo que respecta a las coordenadas del subsistema cuántico (**r**). Habitualmente, se representa este resultado mediante la siguiente nomenclatura compacta. Si definimos la media estadística sobre los estados del baño como

$$\langle A(t)B(0) \rangle_{\text{baño}} = \sum_{a} P_a \sum_{b} \langle a|A(t)|b \rangle \langle b|B(0)|a \rangle$$
 (3.47)

entonces

$$\sum_{a} P_{a} \sum_{b} \langle ia| (\hat{V}_{qc})_{H}(t) | jb \rangle \langle jb| (\hat{V}_{qc})_{H}(0) | ia \rangle =$$

$$\sum_{a} P_{a} \sum_{b} \langle a| \langle i| (\hat{V}_{qc})_{H}(t) | j \rangle | b \rangle \langle b| \langle j| (\hat{V}_{qc})_{H}(0) | i \rangle | a \rangle =$$

$$= \langle V_{qc,ij}(t) V_{qc,ji}(0) \rangle_{baño} \qquad (3.48)$$

donde hemos definido

$$V_{qc,ij}(t) = \left\langle i | \left( \hat{V}_{qc} \right)_{\mathrm{H}}(t) | j \right\rangle$$
(3.49)

$$V_{qc,ji}(0) = \left\langle j | \left( \hat{V}_{qc} \right)_{\mathrm{H}}(0) | i \right\rangle$$
(3.50)

con lo que la constante de velocidad queda expresada como

$$k_i = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_j e^{i\omega_{ij}t} \langle V_{qc,ij}(t) V_{qc,ji}(0) \rangle dt$$
(3.51)

donde hemos suprimido, como resulta habitual, el subíndice que indica el promedio respecto al baño. Esta ecuación expresa la constante de velocidad de relajación del estado *i* del subsistema cuántico como la suma de contribuciones de cada uno de los restantes estados

$$k_i = \sum_j k_{ij} \tag{3.52}$$

donde las constantes de velocidad específicas entre los estados i y j vienen dadas por

$$k_{ij}^{\rm qm} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{ij}t} \left\langle V_{\rm qc,}ij(t)V_{\rm qc,}ji(0) \right\rangle dt \tag{3.53}$$

Así pues, la constante de velocidad se obtiene evaluando la **transformada de Fourier** de la función  $\langle V_{qc,ij}(t)V_{qc,ji}(0)\rangle$ , habitualmente denominada **función de autocorrelación cuántica**, a la frecuencia de la transición. Obsérvese que hemos añadido un superíndice a la constante de velocidad para especificar que esta expresión es de naturaleza puramente mecano-cuántica, dado que tanto el subsistema cuántico como el baño térmico se han descrito mediante sus correspondientes funciones de estado. En la siguiente subsección partiremos de esta expresión para encontrar un límite clásico al baño térmico, el subsistema clásico, que permita su evaluación.

Resulta interesante comprobar cómo la Ecuación (3.53) satisface la condición termodinámica del equilibrio químico. Así, para dos especies  $[A_i]$  y  $[A_j]$ , que se transforman mutuamente mediante procesos cinéticos de primer orden, caracterizados por las constantes de velocidad  $k_{ij}$  y  $k_{ji}$ 

$$\begin{bmatrix} A_i \end{bmatrix} \underset{k_{ji}}{\overset{k_{ij}}{\leftrightarrow}} \begin{bmatrix} A_j \end{bmatrix}$$
(3.54)

el equilibrio químico se alcanza cuando se igualan las velocidades de las reacciones directa e inversa

$$k_{ij} [A_i]_{\rm eq} = k_{ji} [A_j]_{\rm eq} \tag{3.55}$$

La relación entre las poblaciones de equilibrio de ambas especies viene determinada por la termodinámica estadística

$$\frac{[A_i]_{\text{eq}}}{[A_j]_{\text{eq}}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{e^{-\beta E_j}} = e^{-\beta(E_i - E_j)} = e^{-\beta\hbar\omega_{ij}}$$
(3.56)

de modo que a partir de estas dos últimas ecuaciones queda establecido que las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa deben de cumplir que

$$k_{ji} = e^{-\beta\hbar\omega_{ij}} k_{ij} \tag{3.57}$$

para las poblaciones de equilibrio de las dos especies sean las correspondientes a la temperatura a la que se encuentre el sistema. Comprobemos ahora que la Ecuación (3.53) satisface esta relación. Comenzamos haciendo el cambio de variable t' = -t, obteniendo

$$k_{ij}^{qm} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{+\infty}^{-\infty} e^{-i\omega_{ij}t'} \left\langle V_{qc,ij}(-t')V_{qc,ji}(0) \right\rangle dt'$$
$$= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{ji}t'} \left\langle V_{qc,ij}(-t')V_{qc,ji}(0) \right\rangle dt'$$
$$= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{ji}t} \left\langle V_{qc,ij}(-t)V_{qc,ji}(0) \right\rangle dt$$
(3.58)

donde hemos tenido en cuenta que  $\omega_{ji} = -\omega_{ij}$ . A partir de la Ecuación (3.48), podemos escribir

$$\langle V_{qc,ij}(-t)V_{qc,ji}(0)\rangle = \sum_{a} P_{a} \sum_{b} \langle ia|(\hat{V}_{qc})_{H}(-t)|jb\rangle \langle jb|(\hat{V}_{qc})_{H}(0)|ia\rangle$$

$$= \sum_{a} P_{a} \sum_{b} e^{-iE_{a}t/\hbar} \langle ia|\hat{V}_{qc}|jb\rangle e^{+iE_{b}t/\hbar} \langle jb|\hat{V}_{qc}|ia\rangle$$

$$= \sum_{a} P_{a} \sum_{b} e^{+iE_{b}t/\hbar} \langle jb|\hat{V}_{qc}|ia\rangle e^{-iE_{a}t/\hbar} \langle ia|\hat{V}_{qc}|jb\rangle$$

$$= \sum_{a} P_{a} \sum_{b} \langle jb|(\hat{V}_{qc})_{H}(t)|ia\rangle \langle ia|(\hat{V}_{qc})_{H}(0)|jb\rangle$$

$$(3.59)$$

Como la energía ha de conservarse durante la transición  $(E_i + E_a = E_j + E_b)$ , tenemos que

$$P_a = \frac{e^{-\beta E_a}}{Z_b} = \frac{e^{-\beta (E_b + E_j - E_i)}}{Z_b} = \frac{e^{-\beta E_b} e^{\beta \hbar \omega_{ij}}}{Z_b} = P_b e^{\beta \hbar \omega_{ij}}$$
(3.60)

de modo que

$$\langle V_{qc,ij}(-t)V_{qc,ji}(0) \rangle = e^{\beta\hbar\omega_{ij}} \sum_{b} P_b \sum_{a} \langle jb | (\hat{V}_{qc})_{H}(t) | ia \rangle \langle ia | (\hat{V}_{qc})_{H}(0) | jb \rangle$$

$$= e^{\beta\hbar\omega_{ij}} \langle V_{qc,ji}(t)V_{qc,ij}(0) \rangle$$

$$(3.61)$$

Si finalmente substituimos este resultado en la Ecuación (3.58), obtenemos

$$k_{ij}^{\rm qm} = e^{\beta\hbar\omega_{ij}} \underbrace{\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{ji}t} \left\langle V_{\rm qc,ji}(t) V_{\rm qc,ij}(0) \right\rangle dt}_{k_{ji}^{\rm qm}}$$
(3.62)

que demuestra que las constantes de velocidad perturbativas mecano-cuánticas guardan la proporción correcta para alcanzar las poblaciones de equilibrio termodinámico.

# 3.1.2. Tratamiento perturbativo híbrido clásico-cuántico

Los resultados perturbativos cuánticos del apartado precedente no tienen utilidad práctica directa, pues resulta computacionalmente intratable la descripción cuántica del baño térmico. Por eso, se han desarrollado aproximaciones a partir de dichos resultados, en los que el baño térmico se trata clásicamente, mientras se mantiene una descripción cuántica del subsistema cuántico. El procedimiento descrito en la bibliografía [Oxtoby 81, Chesnoy 84] parte de la expresión mecanocuántica, dada por la Ecuación (3.53), deducida a partir de la regla de oro de Fermi. En la presente tesis, proponemos una deducción alternativa de las constantes de velocidad perturbativas híbridas clásico-cuánticas, basada en suponer que el baño térmico clásico actúa como una perturbación dependiente del tiempo del subsistema cuántico, de modo que la función  $\hat{V}(t)$  es igual a la suma de todos los acoplamientos entre ambos subsistemas evaluados en el valor de las coordenadas clásicas en cada instante, es decir

$$\hat{V}(t) = \hat{V}_{\rm qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \tag{3.63}$$

Entonces la probabilidad de transición viene dada, según la Ecuación (3.27), por

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} V_{qc,fi}(t') dt' \right|^2$$
(3.64)

donde hemos adoptado la notación

$$V_{qc,fi}(t) = \left\langle \mathbf{\varphi}_f | \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \mathbf{\varphi}_i \right\rangle$$
(3.65)

Evidentemente, la evolución temporal de  $V_{qc,fi}(t)$  depende del sistema en concreto con que tratemos. Sin embargo, podemos afirmar que, en general, el valor de esta función presenta variaciones abruptas en el tiempo debido a las colisiones entre las partículas clásicas y el sistema cuántico, lo que hace difícil la evaluación directa de la integral que aparece en la Ecuación (3.64). Sin embargo, sí cabe esperar una cierta periodicidad en la aparición de estas interacciones, por lo que resulta interesante transformar esta ecuación mediante técnicas de Fourier. Así, comenzamos por expresar la función  $V_{qc,fi}(t)$  como un **desarrollo en serie de Fourier** [Arfken 95]

$$V_{\text{qc},fi}(t) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{p=0}^{2N-1} V_{\text{qc},fi}(\omega_p) e^{-i\omega_p t}$$
(3.66)

donde se considera que la función está definida en el intervalo temporal  $t \in [0, T]$ , que dividimos en 2N intervalos iguales

$$t_k = \frac{kT}{2N}$$
  $k = 0, 1, \dots, 2N - 1$  (3.67)

las frecuencias  $\omega_p$  vienen dadas por

$$\omega_p = \frac{2\pi p}{T} \qquad p = 0, 1, \dots, 2N - 1 \tag{3.68}$$

y los coeficientes  $V_{qc,fi}(\omega_p)$  del desarrollo se conocen como **transformada de Fourier discreta** de la función  $V_{qc,fi}(t)$  y vienen dados por la expresión

$$V_{\text{qc},fi}(\omega_p) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{k=0}^{2N-1} V_{\text{qc},fi}(t_k) e^{i\omega_p t_k}$$
(3.69)

Si sustituimos el desarrollo (3.66) en la Ecuación (3.64), obtenemos

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{p=0}^{2N-1} V_{\text{qc},fi}(\omega_p) \int_0^t e^{-i(\omega_p + \omega_{if})t'} dt' \right|^2$$
(3.70)

donde hemos tenido en cuenta que  $\omega_{fi} = -\omega_{if}$ , de acuerdo a su definición (*véase* la Ecuación (3.13)). La integral que aparece en esta ecuación puede resolverse de forma analítica

$$\int_{0}^{t} e^{-i(\omega_{p}+\omega_{if})t'} dt' = \frac{1}{-i(\omega_{p}+\omega_{if})} \left( e^{-i(\omega_{p}+\omega_{if})t} - 1 \right)$$
  
$$= \frac{1}{-i(\omega_{p}+\omega_{if})} e^{-i(\omega_{p}+\omega_{if})t/2} \left( e^{-i(\omega_{p}+\omega_{if})t/2} - e^{i(\omega_{p}+\omega_{if})t/2} \right)$$
  
$$= e^{-i(\omega_{p}+\omega_{if})t/2} \frac{\operatorname{sen}\left((\omega_{p}+\omega_{if})t/2\right)}{(\omega_{p}+\omega_{if})/2}$$
(3.71)

Para valores grandes de la variable t, esto es  $t \gg \omega_{if}^{-1}$ , la función sen(xt/2)/(x/2) solo toma valores significativos en torno a x=0 [Cohen-Tannoudji 77] y utilizando la regla de L'Hôpital tenemos que

$$\lim_{x \to 0} \operatorname{sen}(xt/2)/(x/2) = \frac{t}{2} \lim_{x \to 0} \cos(xt/2)/(1/2) = t$$
(3.72)

Por tanto, la integral dada por la Ecuación (3.71) tiende a *t* si  $\omega_p = -\omega_{if}$  y a cero en caso contrario. Teniendo en cuenta este resultado en la Ecuación (3.70), la probabilidad de transición para tiempos largos queda

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{t}{\sqrt{2N}} V_{\text{qc},fi}(-\omega_{if}) \right|^2$$
(3.73)

A partir de la definición de transformada de Fourier discreta (*véase* la Ecuación (3.69)), tenemos que

$$V_{qc,fi}(-\omega) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{k=0}^{2N-1} V_{qc,fi}(t_k) e^{-i\omega t_k}$$
  
=  $\frac{1}{\sqrt{2N}} \left( \sum_{k=0}^{2N-1} V_{qc,if}(t_k) e^{i\omega t_k} \right)^*$   
=  $V_{qc,if}^*(\omega)$  (3.74)

donde el asterisco indica conjugado complejo. Sustituyendo este resultado en la Ecuación (3.73), obtenemos

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{t^2}{2N} |V_{\text{qc},if}(\omega_{if})|^2$$
(3.75)

La constante de velocidad del proceso viene dada por la derivada de esta probabilidad de transición respecto al tiempo

$$k_{if}^{\mathrm{h}} = \frac{\mathrm{d}\mathscr{P}_{if}(t)}{\mathrm{dt}} = \frac{2}{\hbar^2} \frac{t}{2N} |V_{\mathrm{qc},if}(\omega_{if})|^2$$
(3.76)

que para tiempos largos ( $t \sim T$ ) queda como

$$k_{if}^{\rm h} = \frac{2\Delta t}{\hbar^2} |V_{\rm qc, if}(\omega_{if})|^2$$
(3.77)

donde  $\Delta t = T/2N$  y hemos añadido el superíndice a la constante de velocidad para resaltar que se trata del resultado de un tratamiento híbrido. Esta ecuación, establece que podemos calcular la constante de velocidad de la transición del subsistema cuántico desde el estado *i* al *f* a partir de la transformada de Fourier discreta del elemento de matriz del acoplamiento entre los subsistemas clásico y cuántico, evaluada en la frecuencia de Bohr de la transición.

Una segunda posibilidad para obtener la expresión de la constante de velocidad híbrida clásicocuántica, que es la que aparece descrita en la bibliografía [Oxtoby 81, Chesnoy 84], es partir de la expresión mecano-cuántica dada por la Ecuación (3.53), que se obtiene a partir de la regla de oro de Fermi, y sustituir la correspondiente función de autocorrelación cuántica por su análogo clásico [Zwanzig 65, Kubo 66]

$$\left\langle V_{ij}(t)V_{ji}(0)\right\rangle_{c} = \iint \left\langle i|\hat{V}_{qc}(t,\mathbf{R},\mathbf{P}_{\mathbf{R}})|j\rangle \left\langle j|\hat{V}_{qc}(0,\mathbf{R},\mathbf{P}_{\mathbf{R}})|i\rangle f(\mathbf{R},\mathbf{P}_{\mathbf{R}}) d\mathbf{R} d\mathbf{P}_{\mathbf{R}} \right\rangle$$
(3.78)

donde  $\mathbf{P}_{\mathbf{R}}$  son los momentos conjugados de las coordenadas del subsistema clásico y  $f(\mathbf{R}, \mathbf{P}_{\mathbf{R}})$  es la función de distribución en el espacio de las fases. Así, la constante híbrida del proceso directo viene dada por

$$k_{ij}^{\rm h} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{ij}t} \langle V_{ij}(t) V_{ji}(0) \rangle_{\rm c} dt$$
(3.79)

Una propiedad interesante de la función de autocorrelación es que su valor depende del tiempo transcurrido pero no del origen de tiempo que tomemos [Zwanzig 65]

$$\left\langle A(t)A(t')\right\rangle_{c} = \left\langle A(t-t')A(0)\right\rangle_{c} = \left\langle A(0)A(t'-t)\right\rangle_{c}$$
(3.80)

y como consecuencia, si hacemos t'=0

$$\langle A(t)A(0) \rangle_{\rm c} = \langle A(0)A(-t) \rangle_{\rm c}$$
 (3.81)

comprobamos que la función de autocorrelación clásica es una función simétrica respecto al tiempo, mientras que su análogo cuántico no tiene paridad alguna (*véase* la Ecuación (3.61)). Este hecho tiene una consecuencia directa sobre la relación entre las constantes híbridas clásico-cuánticas de velocidad de los procesos directos e inversos. Si en la Ecuación (3.79) hacemos el cambio de variable t' = -t

$$k_{ij}^{\rm h} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{+\infty}^{-\infty} e^{-i\omega_{ij}t'} \langle V_{ij}(-t')V_{ji}(0) \rangle_{\rm c} dt'$$
(3.82)

y tenemos en cuenta que  $\omega_{ij} = -\omega_{ji}$  y  $\langle V_{ij}(-t')V_{ji}(0) \rangle_c = \langle V_{ij}(0)V_{ji}(t') \rangle_c$  obtenemos

$$k_{ij}^{\rm h} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{ji}t'} \langle V_{ij}(0)V_{ji}(t') \rangle_{\rm c} dt'$$
$$= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{ji}t} \langle V_{ij}(0)V_{ji}(t) \rangle_{\rm c} dt = k_{ji}^{\rm h}$$
(3.83)

Por tanto, la sustitución de la función de autocorrelación cuántica por su análogo clásico produce la igualdad entre las constantes de velocidad híbridas de los procesos directos e inversos, un resultado incompatible con la distribución termodinámica de equilibrio, según discutimos en la sección anterior. Este problema es compartido por los métodos híbridos clásico-cuánticos de simulación que detallamos en las Secciones 3.2 y 3.3, por lo que lo retomaremos en la Sección 3.4 para realizar una discusión común. Nuestro interés es ahora comprobar la equivalencia entre los dos resultados perturbativos híbridos clásico-cuánticos que hemos deducido y que quedan especificados por las Ecuaciones (3.77) y (3.79). Para ello partimos de esta última ecuación, que reescribimos como

$$k_{ij}^{h} = \frac{1}{\hbar^{2}} \left\{ \int_{0}^{+\infty} e^{i\omega_{ij}t} \langle V_{ij}(t)V_{ji}(0) \rangle_{c} dt + \int_{-\infty}^{0} e^{i\omega_{ij}t} \langle V_{ij}(t)V_{ji}(0) \rangle_{c} dt \right\}$$
  
$$= \frac{1}{\hbar^{2}} \left\{ \int_{0}^{+\infty} e^{i\omega_{ij}t} \langle V_{ij}(t)V_{ji}(0) \rangle_{c} dt + \int_{0}^{+\infty} e^{-i\omega_{ij}t'} \langle V_{ij}(-t')V_{ji}(0) \rangle_{c} dt' \right\}$$
(3.84)

Teniendo en cuenta además que

$$\left\langle V_{ij}(-t')V_{ji}(0)\right\rangle_{c} = \left\langle V_{ij}(0)V_{ji}(t')\right\rangle_{c} = \left\langle V_{ij}(t')V_{ji}(0)\right\rangle_{c}^{*}$$
(3.85)

donde hemos tenido en cuenta que  $V_{ij}(t) = V_{ii}^{*}(t)$ , obtenemos

$$k_{ij}^{\rm h} = \frac{1}{\hbar^2} \left\{ \int_0^{+\infty} e^{i\omega_{ij}t} \langle V_{ij}(t) V_{ji}(0) \rangle_{\rm c} dt + \int_0^{+\infty} e^{-i\omega_{ij}t} \langle V_{ij}(t) V_{ji}(0) \rangle_{\rm c}^* dt \right\}$$
(3.86)

Si ahora expresamos estas integrales como la suma de los valores del integrando en un conjunto de puntos equidistantes  $t_k$  multiplicada por el intervalo  $\Delta t$  que los separa (*véase* la Ecuación (3.67)), tenemos

$$k_{ij}^{\rm h} = \frac{1}{\hbar^2} \Delta t \sum_{k=0}^{2N-1} \left( e^{i\omega_{ij}t_k} \langle V_{ij}(t_k) V_{ji}(0) \rangle_{\rm c} + e^{-i\omega_{ij}t_k} \langle V_{ij}(t_k) V_{ji}(0) \rangle_{\rm c}^* \right)$$
(3.87)

De modo similar, podemos expresar la función de autocorrelación clásica como

$$\left\langle V_{ij}(t_k) V_{ji}(0) \right\rangle_{\rm c} = \frac{1}{T} \int_0^T V_{ij}(t_0 + t) V_{ji}(t_0) dt_0 \simeq \frac{1}{T} \Delta t \sum_{l=0}^{2N-1} V_{ij}(t_0 + t_l) V_{ji}(t_l) = \frac{1}{2N} \sum_{l=0}^{2N-1} V_{ij}(t_0 + t_l) V_{ji}(t_l)$$
(3.88)

Sustituyendo esta expresión en la Ecuación (3.87), obtenemos

$$k_{ij}^{h} = \frac{\Delta t}{\hbar^{2}} \sum_{k=0}^{2N-1} \left\{ e^{i\omega_{ij}t_{k}} \frac{1}{2N} \sum_{l=0}^{2N-1} V_{ij}(t_{k}+t_{l}) V_{ji}(t_{l}) + e^{-i\omega_{ij}t_{k}} \frac{1}{2N} \sum_{l=0}^{2N-1} V_{ij}^{*}(t_{k}+t_{l}) V_{ji}^{*}(t_{l}) \right\}$$
$$= \frac{\Delta t}{\hbar^{2}} \frac{1}{\sqrt{2N}} \left\{ \sum_{l=0}^{2N-1} V_{ji}(t_{l}) \left( \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{k=0}^{2N-1} V_{ij}(t_{k}+t_{l}) e^{i\omega_{ij}t_{k}} \right) + \sum_{l=0}^{2N-1} V_{ji}^{*}(t_{l}) \left( \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{k=0}^{2N-1} V_{ij}^{*}(t_{k}+t_{l}) e^{-i\omega_{ij}t_{k}} \right) \right\}$$
(3.89)

Los términos entre paréntesis corresponden a la transformadas de Fourier discretas de las funciones  $V_{ij}(t + t_l)$  y  $V_{ij}^*(t + t_l)$  (véase la Ecuación (3.69)). El teorema del desplazamiento relaciona estas transformadas con las de las funciones  $V_{ij}(t)$  y  $V_{ij}^*(t)$ , según las siguientes expresiones

$$\frac{1}{\sqrt{2N}}\sum_{k=0}^{2N-1}V_{ij}(t_k+t_l)e^{i\omega_{ij}t_k} = e^{-i\omega_{ij}t_l}\frac{1}{\sqrt{2N}}\sum_{k=0}^{2N-1}V_{ij}(t_k)e^{i\omega_{ij}t_k}$$
(3.90)

$$\frac{1}{\sqrt{2N}}\sum_{k=0}^{2N-1}V_{ij}^{*}(t_{k}+t_{l})e^{-i\omega_{ij}t_{k}} = e^{i\omega_{ij}t_{l}}\frac{1}{\sqrt{2N}}\sum_{k=0}^{2N-1}V_{ij}^{*}(t_{k})e^{-i\omega_{ij}t_{k}}$$
(3.91)

Sustituyendo estas relaciones en la Ecuación (3.89), tenemos

$$k_{ij}^{h} = \frac{\Delta t}{\hbar^{2}} \left\{ \left( \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{l=0}^{2N-1} V_{ji}(t_{l}) e^{-i\omega_{ij}t_{l}} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{k=0}^{2N-1} V_{ij}(t_{k}) e^{i\omega_{ij}t_{k}} \right) + \left( \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{l=0}^{2N-1} V_{ji}^{*}(t_{l}) e^{i\omega_{ij}t_{l}} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{k=0}^{2N-1} V_{ij}^{*}(t_{k}) e^{-i\omega_{ij}t_{k}} \right) \right\}$$
(3.92)

Los paréntesis consecutivos en esta expresión son conjugados complejos y por tanto

$$k_{ij}^{h} = \frac{\Delta t}{\hbar^{2}} \left\{ \left| \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{k=0}^{2N-1} V_{ij}(t_{k}) e^{i\omega_{ij}t_{k}} \right|^{2} + \left| \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{l=0}^{2N-1} V_{ji}(t_{l}) e^{i\omega_{ij}t_{l}} \right|^{2} \right\}$$
$$= \frac{2\Delta t}{\hbar^{2}} \left| \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{k=0}^{2N-1} V_{ij}(t_{k}) e^{i\omega_{ij}t_{k}} \right|^{2}$$
(3.93)

Como el término entre barras es la transformada de Fourier discreta de la función  $V_{ij}(t)$  a la frecuencia  $\omega_{ij}$ , este resultado es idéntico al de la Ecuación (3.77), con lo que queda demostrada la equivalencia de los dos tratamientos perturbativos híbridos descritos.

Desde un punto de vista práctico, resulta preferible el cálculo de la constante de velocidad híbrida clásico-cuántica mediante la Ecuación (3.79), pues la función de autocorrelación clásica de la función  $V_{ij}(t)$  presenta una evolución temporal mucho más suave que la propia función, lo que facilita la evaluación de su transformada de Fourier. En el Capítulo 5 ilustraremos este hecho para el caso de la relajación del ión CN<sup>-</sup> en agua. Así mismo, resulta habitual realizar la denominada **aproximación de respuesta lineal** [Oxtoby 81, Rey 98], consistente en expresar la función energía potencial de interacción  $V_{qc}$  como un desarrollo en serie de Taylor en torno a los valores de equilibrio de las coordenadas cuánticas y retener solo los términos lineales. Así, para el caso de la relajación vibracional de una molécula diatómica *AB*, en el que el subsistema cuántico esté compuesto únicamente por la coordenada vibracional de la molécula (*r*), la aproximación se reduce a expresar el potencial de interacción como

$$V_{\rm qc}(r, \mathbf{R}) \simeq \left(\frac{dV_{\rm qc}}{dr}\right)_{r=r_{\rm e}} (r-r_{\rm e}) = F_r(r-r_{\rm e})$$
(3.94)

donde  $F_r$  es la fuerza ejercida por el baño sobre la coordenada cuántica, que podemos evaluar del siguiente modo. El vector internuclear se puede expresar en función de los vectores de posición de los átomos como sigue

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A \tag{3.95}$$

y por tanto sus derivadas segundas están relacionadas mediante la expresión

$$\ddot{\mathbf{r}} = \ddot{\mathbf{r}}_B - \ddot{\mathbf{r}}_A \tag{3.96}$$

donde hemos adoptado la notación consistente en indicar con un punto sobre una variable a su derivada respecto al tiempo y con dos puntos a su derivada segunda. Las correspondientes fuerzas están relacionadas con las aceleraciones mediante las masas respectivas, de modo que

$$\frac{\mathbf{F}_r}{\mu} = \frac{\mathbf{F}_B}{m_B} - \frac{\mathbf{F}_A}{m_A} \tag{3.97}$$

donde  $\mu$  es la masa reducida del diátomo. La fuerza  $F_r$  es, entonces, la proyección de  $\mathbf{F}_r$  sobre el eje internuclear

$$F_r = \mu \left(\frac{\mathbf{F}_B}{m_B} - \frac{\mathbf{F}_A}{m_A}\right) \cdot \mathbf{u}_r \tag{3.98}$$

donde  $\mathbf{u}_r = \mathbf{r}/r$  es el vector unitario en la dirección del eje internuclear. Esta ecuación permite calcular la fuerza  $F_r$  a partir de la fuerzas ejercidas por el subsistema clásico sobre los átomos A y B. Sustituyendo la Ecuación (3.94) en la expresión para la constante perturbativa híbrida dada por la Ecuación (3.79), se obtiene

$$k_{ij}^{\rm h} = \frac{1}{\hbar^2} (Q_{ij})^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{ij}t} \langle F_r(t)F_r(0) \rangle dt$$
(3.99)

donde los elementos de matriz  $Q_{ij}$  vienen dados por

$$Q_{ij} = \left\langle \varphi_i \left| r \right| \varphi_j \right\rangle \tag{3.100}$$

La propiedad fundamental de la Ecuación (3.99) es que permite evaluar la constante de velocidad mediante simulaciones de Dinámica Molecular clásica en las que la coordenada vibracional del soluto se mantiene constante en su valor de equilibrio.

# 3.2. MÉTODO DEL CAMPO MEDIO (MF)

# 3.2.1. 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 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

$$\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R},t) = \psi(\mathbf{r},t)\chi(\mathbf{R},t) e^{\frac{t}{\hbar}\int^{t} E_{r}(t')dt'}$$
(3.101)

y se supone que las funciones  $\psi(\mathbf{r},t)$  y  $\chi(\mathbf{R},t)$  están normalizadas por separado

$$\left\langle \Psi | \Psi \right\rangle_{\mathbf{r}} = 1 \tag{3.102}$$

$$\left\langle \chi | \chi \right\rangle_{\mathbf{R}} = 1 \tag{3.103}$$

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

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$$
(3.104)

entonces se conserva la energía media del sistema, definida como

$$E = \left\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \right\rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} = \left\langle \Psi \chi | \hat{H} | \Psi \chi \right\rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}}$$
(3.105)

Para ello derivamos esta última expresión, obteniendo

$$\dot{E} = \left\langle \dot{\Psi} | \hat{H} | \Psi \right\rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} + \left\langle \Psi | \hat{H} | \dot{\Psi} \right\rangle_{\mathbf{r}, \mathbf{R}} \tag{3.106}$$

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

$$\begin{split} |\dot{\Psi}\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\Psi\rangle \\ \langle \dot{\Psi}| &= \frac{-1}{i\hbar} \langle \hat{H}\Psi| \end{split}$$
(3.107)

con lo que

$$\dot{E} = \frac{-1}{i\hbar} \left( \left\langle \hat{H} \Psi | \hat{H} | \Psi \right\rangle_{\mathbf{r},\mathbf{R}} - \left\langle \Psi | \hat{H} | \hat{H} \Psi \right\rangle_{\mathbf{r},\mathbf{R}} \right) = 0$$
(3.108)

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 (3.101) en (3.104), obteniendo

$$i\hbar\left(\dot{\psi}\chi + \psi\dot{\chi} + \psi\chi\frac{i}{\hbar}E_r(t)\right) = \hat{H}\psi\chi \qquad (3.109)$$

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

$$i\hbar\dot{\Psi} = \left(\left\langle \chi | \hat{H} | \chi \right\rangle_{\mathbf{R}} + E_r(t) - i\hbar\left\langle \chi | \dot{\chi} \right\rangle_{\mathbf{R}}\right) \Psi$$
(3.110)

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

$$i\hbar\dot{\chi} = \left(\left\langle\psi|\hat{H}|\psi\right\rangle_{\mathbf{r}} + E_r(t) - i\hbar\left\langle\psi|\dot{\psi}\right\rangle_{\mathbf{r}}\right)\chi\tag{3.111}$$

Si ahora multiplicamos la Ecuación (3.110) por  $\psi^*(\mathbf{r},t)$  e integramos respecto a  $\mathbf{r}$  o bien multiplicamos la Ecuación (3.111) por  $\chi^*(\mathbf{R},t)$  e integramos respecto a  $\mathbf{R}$ , obtenemos

$$i\hbar\left(\left\langle \psi|\dot{\psi}\right\rangle_{\mathbf{r}} + \left\langle \chi|\dot{\chi}\right\rangle_{\mathbf{R}}\right) = E + E_r(t) \tag{3.112}$$

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

$$E_r(t) = \left\langle \psi \chi | \hat{H}_q + \hat{V}_{qc} | \psi \chi \right\rangle_{\mathbf{r},\mathbf{R}}$$
(3.113)

$$i\hbar \left\langle \psi | \dot{\psi} \right\rangle_{\mathbf{r}} = E_r(t) \tag{3.114}$$

$$i\hbar \langle \boldsymbol{\chi} | \dot{\boldsymbol{\chi}} \rangle_{\mathbf{R}} = E \tag{3.115}$$

de modo que las Ecuaciones (3.110) y (3.111) quedan

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \left(\hat{H}_{q} + \left\langle \chi(\mathbf{R},t) | \hat{V}_{qc} | \chi(\mathbf{R},t) \right\rangle_{\mathbf{R}} \right) \psi(\mathbf{r},t)$$
(3.116)

## 78 Capítulo 3 Métodos híbridos clásico-cuánticos

$$i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R},t)}{\partial t} = \left(\hat{H}_{c} + \left\langle \psi(\mathbf{r},t) | \hat{H}_{q} + \hat{V}_{qc} | \psi(\mathbf{r},t) \right\rangle_{\mathbf{r}} \right) \chi(\mathbf{R},t)$$
(3.117)

Las Ecuaciones (3.116) y (3.117) 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 (3.116) y (3.117) es más sencilla que la de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (3.104), 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.

# 3.2.2. Límite clásico de las ecuaciones TDH/TDSCF

Con el fin de obtener el límite clásico de las ecuaciones del tratamiento TDSCF (3.116) y (3.117) [Messiah 83], expresamos la función de estado del subsistema clásico como

$$\chi(\mathbf{R},t) = A(\mathbf{R},t) e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R},t)}$$
(3.118)

donde suponemos que las funciones  $A(\mathbf{R},t)$  y  $S(\mathbf{R},t)$  son reales. Si sustituimos esta expresión en la Ecuación (3.117) y separamos las partes real e imaginaria, obtenemos

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \left( \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S \right)^2 + \left\langle \psi | \hat{H}_{q} + \hat{V}_{c} + \hat{V}_{qc} | \psi \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \frac{\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 A}{A}$$
(3.119)

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} A \cdot \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} A \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{2} S = 0$$
(3.120)

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

$$\hat{H}_{c}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{2} + \hat{V}_{c}(\mathbf{R})$$
(3.121)

donde  $\hat{V}_{c}(\mathbf{R})$  es la energía potencial debida exclusivamente a las interacciones de los componentes del baño entre sí. Las Ecuaciones (3.119) y (3.120) son equivalentes a la Ecuación (3.117), pues por el momento no hemos realizado ninguna aproximación. Si multiplicamos la Ecuación (3.120) por la izquierda por 2*A*, obtenemos [Messiah 83]

$$\frac{\partial}{\partial t}A^2 + \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \cdot \left(A^2 \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S\right) = 0$$
(3.122)

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

$$\dot{\mathbf{R}}_{\alpha} = m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S \tag{3.123}$$

El límite clásico de la Ecuación (3.119) se obtiene tomando  $\hbar \rightarrow 0$ , lo que proporciona la **ecuación** clásica de Hamilton-Jacobi

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \left( \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} S \right)^2 + \left\langle \psi | \hat{H}_{q} + \hat{V}_{c} + \hat{V}_{qc} | \psi \right\rangle = 0$$
(3.124)

donde identificamos a S(t) como la acción clásica

$$S(t) = -\int_0^t E(t') dt'$$
(3.125)

Si sustituimos la Ecuación (3.123), obtenemos

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left( \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \right)^{2} + \left\langle \psi | \hat{H}_{q} + \hat{V}_{c} + \hat{V}_{qc} | \psi \right\rangle = 0$$
(3.126)

y tomando el gradiente

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{R}_{\alpha}}(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \left( V_{c}(\mathbf{R}(t)) + \left\langle \boldsymbol{\psi} | \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t) | \boldsymbol{\psi} \right\rangle \right)$$
(3.127)

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

$$\dot{\mathbf{R}}_{\alpha} = \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}} / m_{\alpha} \tag{3.128}$$

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 (3.127) no es suficiente para definir el límite clásico, pues en la Ecuación (3.116) 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  $\langle \chi(\mathbf{R},t) | \hat{V}_{qc} | \chi(\mathbf{R},t) \rangle_{\mathbf{R}}$  por una cierta función dependiente de las coordenadas clásicas

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t)}{\partial t} = \left(\hat{H}_{q}(\mathbf{r}) + \bar{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))\right) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t)$$
(3.129)

Como consecuencia de esta sustitución, la función cuántica pasa a depender paramétricamente de las coordenadas clásicas, que ahora aparecen explícitamente en la Ecuación (3.129). Las Ecuaciones (3.127)-(3.129) 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 (3.127) del siguiente modo

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{R}_{\alpha}}(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} V_{\mathbf{c}}(\mathbf{R}(t)) - \left\langle \psi | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \hat{V}_{\mathbf{qc}} | \psi \right\rangle$$
(3.130)

Las Ecuaciones (3.127) y (3.130) son idénticas siempre que la función cuántica sea solución de la Ecuación (3.129) [Tully 98b].

Existen dos aproximaciones fundamentales para evaluar la energía potencial media  $\bar{V}_{qc}$  que aparece en la Ecuación (3.129). La primera consiste en expresar esta función como la media del valor de la energía potencial obtenida para un conjunto finito de trayectorias clásicas diferentes (i=1,...,N), esto es, trayectorias cuyo movimiento está gobernado por la Ecuación (3.127) pero con diferentes condiciones iniciales ( $\mathbf{R}^{(i)}(0), \mathbf{P}^{(i)}_{\mathbf{R}}(0)$ ), según

$$\bar{V}_{qc}^{STA}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^{(i)}(t))$$
(3.131)

Denominamos a ésta, **Aproximación de Trayectorias Simultáneas** (STA, *Simultaneous Trajectory Approximation*), pues el cálculo del potencial medio requiere la propagación simultánea de todas las trayectorias clásicas. En la bibliografía también puede encontrarse referida como *Trajectory Bundle Approximation* [Gerber 82, Gerber 88].

Una segunda posibilidad consiste en evaluar la función energía potencial media a partir de una única trayectoria clásica

$$\bar{V}_{qc}^{\text{ITA}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t) = \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))$$
(3.132)

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*).

La diferencia fundamental entre las aproximaciones STA e ITA es, por tanto, que en la primera se ejecutan simultáneamente las *N* trayectorias clásicas y hay una única función de estado cuántica que evoluciona en el potencial medio creado por ellas, mientras que en la segunda hay una propagación cuántica diferente por cada una de las *N* trayectorias clásicas y los resultados se obtienen promediando los valores obtenidos para cada una de esas propagaciones independientes. Analizaremos estas dos aproximaciones con detalle en los Capítulos 4 y 5.

En ambas aproximaciones se conserva la energía total del sistema. Así, dentro de la aproximación STA definimos dicha energía como la media de las energías cinética y potencial clásicas para todas las trayectorias más el valor medio del hamiltoniano cuántico que se utiliza para propagar la función cuántica

$$E^{\text{STA}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha} \left( \frac{\left( \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)} \right)^2}{2m_{\alpha}} + V_{\text{c}}(\mathbf{R}^{(i)}(t)) \right) + \left\langle \psi | \hat{H}_{\text{q}} + \bar{V}_{\text{qc}}^{\text{STA}} | \psi \right\rangle$$
(3.133)

Si derivamos respecto al tiempo esta expresión, obtenemos

$$\dot{E}^{\text{STA}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha} \left( \frac{\mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)} \dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)}}{m_{\alpha}} + \dot{V}_{c}(\mathbf{R}^{(i)}(t)) \right) + \left\langle \dot{\psi} | \hat{H}_{q} + \bar{V}_{qc}^{\text{STA}} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \hat{H}_{q} + \bar{V}_{qc}^{\text{STA}} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \frac{d}{dt} (\hat{H}_{q} + \bar{V}_{qc}^{\text{STA}}) | \psi \right\rangle$$
(3.134)

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

$$\dot{V}_{c}(\mathbf{R}^{(i)}(t)) = \sum_{\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} V_{c}(\mathbf{R}^{(i)}(t)) \cdot \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^{(i)} = \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} V_{c}(\mathbf{R}^{(i)}(t)) \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)}$$
(3.135)

Por su parte la suma

$$\left\langle \dot{\psi} | \hat{H}_{q} + \bar{V}_{qc}^{\text{STA}} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \hat{H}_{q} + \bar{V}_{qc}^{\text{STA}} | \dot{\psi} \right\rangle = 0$$
(3.136)

es nula por un razonamiento similar al que desarrollamos para justificar la Ecuación (3.108), teniendo en cuenta que la función  $\psi$  se propaga de acuerdo a la Ecuación (3.129). Además tenemos que

$$\frac{d\hat{H}_{q}}{dt} = 0 \tag{3.137}$$

pues el hamiltoniano cuántico es independiente del tiempo y a partir de la Ecuación (3.131), obtenemos

$$\frac{d\bar{V}_{qc}^{STA}}{dt} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \dot{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^{(i)}(t)) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^{(i)}(t)) \cdot \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^{(i)}$$
$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^{(i)}(t)) \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)}$$
(3.138)

Si sustituimos las Ecuaciones (3.135)-(3.138) en (3.134), obtenemos

$$\dot{E}^{\text{STA}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)} \left( \dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)} + \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} V_{\mathbf{c}}(\mathbf{R}^{(i)}(t)) + \left\langle \boldsymbol{\psi} | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^{(i)}(t)) | \boldsymbol{\psi} \right\rangle \right) = 0$$
(3.139)

puesto que cada una de las trayectorias se propaga de acuerdo a la Ecuación (3.130). Mediante una demostración similar, que omitimos, puede comprobarse que la energía de cada trayectoria dentro de la aproximación ITA definida como

$$E_i^{\text{ITA}} = \sum_{\alpha} \left( \frac{\left( \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^{(i)} \right)^2}{2m_{\alpha}} + V_c(\mathbf{R}^{(i)}(t)) \right) + \left\langle \boldsymbol{\psi}^{(i)} | \hat{H}_q + \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^{(i)}(t)) | \boldsymbol{\psi}^{(i)} \right\rangle$$
(3.140)

también se conserva.

#### 3.2.3. 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 (3.129). 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]

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{j} c_{j}(\mathbf{R}, t) \varphi_{j}(\mathbf{r})$$
(3.141)

$$\hat{H}_{q}(\mathbf{r})\boldsymbol{\varphi}_{j}(\mathbf{r}) = E_{j}\boldsymbol{\varphi}_{j}(\mathbf{r})$$
(3.142)

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 adiabáti-cos** correspondientes a la Ecuación (3.129) [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 el caso de la relajación vibracional de una molécula diatómica en disolución, el subsistema cuántico está formado por la coordenada vibracional del diátomo y los acoplamientos entre la vibración del soluto y el disolvente clásico incluidos en el término  $\bar{V}_{qc}$ , que modifican las energías y funciones propias respecto a las del operador  $\hat{H}_{q}(\mathbf{r})$ , pero este cambio es mucho menos dramático que en el caso electrónico. Nuestras pruebas realizadas para el sistema I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub> (véase el Capítulo 4) revelan que la elección de una base vibracional diabática o adiabática no modifica significativamente la escala temporal de la relajación. Sin embargo, las dos opciones sí se diferencian 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]. Este hecho implica un esfuerzo computacional que aumenta rápidamente con el tamaño de la base. Cuando solo se tienen en cuenta unos pocos estados vibracionales, como en el trabajo de Li y Thompson [Li 03], la evaluación de las funciones adiabáticas y de los elementos de matriz del vector acoplamiento no adiabático es una tarea menor dentro del proceso total de la simulación, pero si se desea simular una relajación en que se vean implicados muchos estados vibracionales la utilización de una base diabática es claramente preferible [Bastida 04].

Si sustituimos la Ecuación (3.141) en (3.129) obtenemos

$$i\hbar\sum_{j}\dot{c}_{j}\boldsymbol{\varphi}_{j} = \sum_{j}c_{j}\left(\hat{H}_{q} + \bar{V}_{qc}\right)\boldsymbol{\varphi}_{j}$$
(3.143)

A continuación multiplicamos por la izquierda por  $\varphi_k^*$  e integramos, con lo que obtenemos

$$i\hbar\dot{c}_k = \sum_j c_j H_{kj} \tag{3.144}$$

donde hemos tenido en cuenta la ortogonalidad de la base

$$\left\langle \mathbf{\varphi}_{k} | \mathbf{\varphi}_{j} \right\rangle = \delta_{k,j} \tag{3.145}$$

y hemos definido los elementos de matriz

$$H_{kj} = \left\langle \varphi_k | \hat{H}_{q} + \bar{V}_{qc} | \varphi_j \right\rangle \tag{3.146}$$

Si expresamos los coeficientes complejos  $c_k$  en notación polar

$$c_k = \rho_k e^{i\alpha_k} \tag{3.147}$$

y sustituimos en la Ecuación (3.144), obtenemos

$$i\hbar(\dot{\rho}_k + i\rho_k\dot{\alpha}_k) = \sum_j \rho_j e^{i(\alpha_j - \alpha_k)} H_{kj}$$
(3.148)

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

$$\hbar \dot{\mathbf{p}}_k = \sum_j \rho_j \operatorname{sen} \left( \alpha_j - \alpha_k \right) H_{kj}$$
(3.149)

$$-\hbar\rho_k\dot{\alpha}_k = \sum_j \rho_j \cos\left(\alpha_j - \alpha_k\right) H_{kj}$$
(3.150)

El sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas definido por las Ecuaciones (3.149) y (3.150) 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

$$\rho_k(0) = \delta_{k\nu} \tag{3.151}$$

$$\alpha_k(0) = 0 \tag{3.152}$$

# 3.2.4. Evaluación PO-DVR de los elementos de matriz

Desde un punto de vista práctico, la etapa más lenta en la propagación de la función de estado del subsistema cuántico, Ecuaciones (3.149) y (3.150), es la evaluación de los elementos de matriz  $H_{kj}$  definidos en la Ecuación (3.146) y, más concretamente, la parte correspondiente a la energía potencial de interacción entre la coordenada cuántica y el subsistema clásico  $\langle \varphi_k | \bar{V}_{qc} | \varphi_j \rangle$ , que han de evaluarse a cada paso de integración debido al desplazamiento de las coordenadas clásicas. Por eso, resulta fundamental disponer de un método que permita su cálculo de forma eficiente. En concreto, el método como PO-DVR (*Potential Optimized Discrete Variable Representation*) [Echave 92, Wei 92] suma a la conocida precisión y simplicidad del **tratamiento DVR** [Harris 65, Bacic 86, Bacic 87, Bacic 89] la eficiencia computacional.

Consideremos un sistema unidimensional caracterizado por la coordenada *x*. El método PO-DVR comienza por la elección de un cierto conjunto de funciones de base  $\{|\phi_i\rangle\}_{i=1}^N$  a las que denominamos **base primitiva**. Construimos la matriz del operador posición en dicha base primitiva

$$\left(\mathbf{X}_{\phi}\right)_{ij} = \left\langle \phi_i | \hat{x} | \phi_j \right\rangle \qquad i, j = 1, \dots, N \tag{3.153}$$

y la diagonalizamos mediante una transformación ortogonal

$$\mathbf{A}^{\dagger} \mathbf{X}_{\phi} \mathbf{A} = \mathbf{X}^{\text{DVR}} \tag{3.154}$$

donde los elementos diagonales de la matriz  $\mathbf{X}^{\text{DVR}}$ 

$$\left(\mathbf{X}^{\text{DVR}}\right)_{ij} = x_i^{\text{DVR}} \delta_{ij} \qquad i, j = 1, \dots, N$$
(3.155)

reciben el nombre de **puntos DVR** y son las aproximaciones variacionales a los valores propios del operador posición. Las correspondientes **funciones variacionales DVR**  $\{|x_i^{DVR}\rangle\}_{i=1}^N$  vienen dadas por

$$|x_i^{\text{DVR}}\rangle = \sum_{k=1}^N a_{ki} |\phi_k\rangle \qquad i = 1, \dots, N$$
(3.156)

mientras que también podemos expresar a las funciones primitivas en función de las DVR según

$$|\phi_i\rangle = \sum_{k=1}^{N} a_{ik} |x_k^{\text{DVR}}\rangle \qquad i = 1, \dots, N$$
(3.157)

donde los coeficientes  $a_{ii}$  son los elementos de la matriz A

$$(\mathbf{A})_{ij} = a_{ij}$$
  $i, j = 1, \dots, N$  (3.158)

La propiedad fundamental de las funciones DVR [Harris 65, Bacic 86, Bacic 87, Bacic 89] es que se encuentran muy localizadas en torno a su correspondiente punto DVR, de modo que la representación matricial de cualquier operador no diferencial  $\hat{V}(x)$  en la base DVR es prácticamente diagonal

$$\left\langle x_{i}^{\text{DVR}} | \hat{V}(x) | x_{j}^{\text{DVR}} \right\rangle \simeq V(x_{i}^{\text{DVR}}) \,\delta_{ij} \qquad i, j = 1, \dots, N$$
(3.159)

Esta propiedad permite evaluar la representación matricial de dicho operador en la base primitiva, simplemente expresando las funciones primitivas en función de las funciones DVR, de acuerdo a la Ecuación (3.157)

$$\left\langle \phi_{i} | \hat{V}(x) | \phi_{j} \right\rangle = \sum_{k=1}^{N} a_{ik} \sum_{l=1}^{N} a_{jl} \left\langle x_{k}^{\text{DVR}} | \hat{V}(x) | x_{l}^{\text{DVR}} \right\rangle$$

$$\simeq \sum_{k=1}^{N} a_{ik} \sum_{l=1}^{N} a_{jl} V(x_{l}^{\text{DVR}}) \delta_{kl}$$

$$= \sum_{k=1}^{N} a_{ik} a_{jk} V(x_{k}^{\text{DVR}}) \qquad i, j = 1, \dots, N$$

$$(3.160)$$

Esta expresión adopta una forma más compacta en notación matricial

$$\mathbf{V}_{\phi} = \mathbf{A} \, \mathbf{V}^{\text{DVR}} \, \mathbf{A}^{\dagger} \tag{3.161}$$

donde

$$\left( \mathbf{V}_{\phi} \right)_{ij} = \left\langle \phi_i | \hat{V}(x) | \phi_j \right\rangle$$

$$\left( \mathbf{V}^{\text{DVR}} \right)_{ij} = V(x_i^{\text{DVR}}) \delta_{ij} \qquad i, j = 1, \dots, N$$

$$(3.162)$$

Por tanto, la evaluación de la representación matricial de cualquier operador no diferencial en la base primitiva puede realizarse simplemente mediante una diagonalización, Ecuación (3.154), y una multiplicación matricial, Ecuación (3.161). El principal problema que podemos encontrar en la aplicación del tratamiento DVR es que el número de funciones primitivas que se necesiten para representar a las funciones propias del sistema sujeto a estudio sea elevado, lo que puede hacer que la multiplicación matricial de la Ecuación (3.161) sea costosa computacionalmente. Si dicha evaluación ha de repetirse un número considerable de veces, en nuestro caso a cada paso de integración, un valor de N elevado supone un problema de envergadura.

El **tratamiento PO-DVR** [Echave 92, Wei 92] fue desarrollado para solucionar este problema mediante la adaptación de la base DVR al sistema en concreto que se desee describir. Supongamos

que nuestro interés está en la evaluación de los elementos de matriz en una cierta base  $\{|\varphi_i\rangle\}_{\nu=1}^M$ , que es solución del hamiltoniano

$$\hat{H}(x)|\mathbf{\varphi}_{\nu}\rangle = \left(\hat{T}(x) + \hat{V}(x)\right)|\mathbf{\varphi}_{\nu}\rangle = E_{\nu}|\mathbf{\varphi}_{\nu}\rangle$$
(3.163)

y consideramos que la talla de esta base *M* es muy inferior al número de funciones primitivas o funciones DVR, *N*, que son necesarias para expresar de forma precisa a las funciones  $\{|\varphi_i\rangle\}_{\nu=1}^M$  en dicha base

$$|\mathbf{\varphi}_{v}\rangle = \sum_{i=1}^{N} d_{iv} |\phi_{i}\rangle = \sum_{i=1}^{N} e_{iv} |x_{i}^{\text{DVR}}\rangle \qquad v = 1, \dots, M$$
(3.164)

donde los coeficientes  $e_{iv}$  vienen dados por

$$e_{iv} = \sum_{k=1}^{N} d_{kv} a_{ki}$$
  $i = 1, \dots, N; \quad v = 1, \dots, M$  (3.165)

como se obtiene al sustituir (3.157) en (3.164). El primer paso consiste en construir la matriz hamiltoniana en la base DVR

$$\mathbf{H}^{\text{DVR}} = \mathbf{T}^{\text{DVR}} + \mathbf{V}^{\text{DVR}}$$
(3.166)

donde los elementos de matriz de la energía cinética pueden expresarse en función de los elementos en la base primitiva, que consideraremos conocidos, mediante la Ecuación (3.156)

$$\left(\mathbf{T}^{\text{DVR}}\right)_{ij} = \left\langle x_i^{\text{DVR}} | \hat{T} | x_j^{\text{DVR}} \right\rangle = \sum_{k=1}^N a_{ki} \sum_{l=1}^N a_{lj} \left\langle \phi_k | \hat{T} | \phi_l \right\rangle \qquad i, j = 1, \dots, N$$
(3.167)

y los elementos de matriz del potencial vienen dados por la Ecuación (3.159). La diagonalización de la matriz hamiltoniana en la base DVR

$$\mathbf{B}^{\dagger} \mathbf{H}^{\text{DVR}} \mathbf{B} = \mathbf{E}$$
(3.168)

proporciona las correspondientes aproximaciones variacionales a los valores propios de la energía

$$\left(\mathbf{E}\right)_{ij} = E_i \delta_{ij} \qquad i, j = 1, \dots, N \tag{3.169}$$

y a las funciones propias

$$|\mathbf{\phi}_{\nu}\rangle = \sum_{k=1}^{N} b_{k\nu} |x_{k}^{\text{DVR}}\rangle \qquad \nu = 1, \dots, M$$
(3.170)

A continuación construimos la base DVR optimizada (PO-DVR) mediante un método similar al descrito en las Ecuaciones (3.153)-(3.159), pero utilizando como funciones de partida las primeras *M* aproximaciones variacionales a las funciones propias del operador hamiltoniano. Así, comenzamos evaluando la matriz del operador posición en la base  $\{|\phi_i\rangle\}_{\nu=1}^M$ 

$$\begin{aligned} \left( \mathbf{X}_{\mathbf{\phi}} \right)_{\nu\nu'} &= \left\langle \mathbf{\phi}_{\nu} | \hat{x} | \mathbf{\phi}_{\nu'} \right\rangle = \sum_{k=1}^{N} b_{k\nu} \sum_{l=1}^{N} b_{l\nu'} \left\langle x_{k}^{\text{DVR}} | \hat{x} | x_{l}^{\text{DVR}} \right\rangle \\ &= \sum_{k=1}^{N} b_{k\nu} \sum_{l=1}^{N} b_{l\nu'} x_{l}^{\text{DVR}} \delta_{kl} \\ &= \sum_{k=1}^{N} b_{k\nu} b_{k\nu'} x_{l}^{\text{DVR}} \qquad \nu, \nu' = 1, \dots, M \end{aligned}$$
(3.171)

para a continuación diagonalizarla

$$\mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{X}_{\mathbf{0}} \mathbf{C} = \mathbf{X}^{\text{PODVR}} \tag{3.172}$$

lo que proporciona los puntos PO-DVR

$$\left(\mathbf{X}^{\text{PODVR}}\right)_{vv'} = x_v^{\text{PODVR}} \,\delta_{vv'} \qquad v, v' = 1, \dots, M \tag{3.173}$$

y las correspondientes funciones PO-DVR

$$|x_{v}^{\text{PODVR}}\rangle = \sum_{k=1}^{M} c_{kv} |\varphi_{k}\rangle \qquad v = 1, \dots, M$$
(3.174)

o lo que es lo mismo

$$|\mathbf{\varphi}_{v}\rangle = \sum_{k=1}^{M} c_{vk} |x_{k}^{\text{PODVR}}\rangle \qquad v = 1, \dots, M$$
(3.175)

Esta es la ecuación fundamental del tratamiento PO-DVR, pues permite expresar las funciones propias del hamiltoniano como una combinación lineal de un número muy reducido de funciones PO-DVR, lo que agiliza sobremanera la evaluación de los elementos de matriz de cualquier operador no diferencial. Así, por ejemplo, para el operador energía potencial tenemos

$$\langle \boldsymbol{\varphi}_{\nu} | \hat{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{x}) | \boldsymbol{\varphi}_{\nu'} \rangle = \sum_{k=1}^{M} c_{\nu k} \sum_{l=1}^{M} c_{\nu' l} \langle \boldsymbol{x}_{k}^{\text{PODVR}} | \hat{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{x}) | \boldsymbol{x}_{l}^{\text{PODVR}} \rangle$$

$$= \sum_{k=1}^{M} c_{\nu k} \sum_{l=1}^{M} c_{\nu' l} V(\boldsymbol{x}_{l}^{\text{PODVR}}) \delta_{kl}$$

$$= \sum_{k=1}^{M} c_{\nu k} c_{\nu' k} V(\boldsymbol{x}_{k}^{\text{PODVR}}) \quad \boldsymbol{\nu}, \boldsymbol{\nu}' = 1, \dots, M$$

$$(3.176)$$

En lo que respecta al cálculo de los elementos de matriz del operador energía cinética, podemos aprovechar el hecho de que la matriz hamiltoniana es diagonal en la base  $\{|\varphi_i\rangle\}_{\nu=1}^{M}$  y por tanto

$$\left\langle \varphi_{\nu} | \hat{H} | \varphi_{\nu'} \right\rangle = E_{\nu} \, \delta_{\nu\nu'} = \left\langle \varphi_{\nu} | \hat{T} | \varphi_{\nu'} \right\rangle + \left\langle \varphi_{\nu} | \hat{V} | \varphi_{\nu'} \right\rangle \tag{3.177}$$

de modo que

$$\left\langle \mathbf{\phi}_{\nu} | \hat{T} | \mathbf{\phi}_{\nu'} \right\rangle = E_{\nu} \, \delta_{\nu\nu'} - \left\langle \mathbf{\phi}_{\nu} | \hat{V} | \mathbf{\phi}_{\nu'} \right\rangle \tag{3.178}$$

expresión que permite su cálculo a partir de los valores propios de la energía y de los elementos de la energía potencial calculados en la Ecuación (3.176).

# 3.3. MÉTODO DE LOS SALTOS ENTRE ESTADOS CUÁNTICOS (SH)

# 3.3.1. Descripción

Según hemos descrito en la Sección 3.2, en el método híbrido clásico-cuántico del Campo Medio, la función energía potencial que gobierna el movimiento del subsistema clásico se escoge como la media ponderada con la función de estado dependiente del tiempo del subsistema cuántico de los potenciales individuales asociados a cada estado cuántico. Al obtenerse este tratamiento como el límite clásico del tratamiento cuántico TDSCF, comparte algunas de sus propiedades como la conservación de la energía total del sistema y la independencia de los resultados de la representación cuántica, diabática o adiabática, utilizada [Tully 98b]. Cuando las superficies de energía potencial correspondientes a los distintos estados cuánticos no son demasiado diferentes o cuando la energía cinética del subsistema clásico es alta, el método híbrido del Campo Medio es una buena elección, pues habitualmente se requieren pocas trayectorias para alcanzar convergencia en los resultados. Sin embargo, cuando las superficies de energía potencial de los distintos estados cuánticos difieren significativamente, las trayectorias divergen. Entonces, los valores de las magnitudes físicas dependen fuertemente del estado cuántico y el método del Campo Medio proporciona resultados medios con poco significado físico.

El **método de los Saltos entre Estados Cuánticos** (SH, *Surface Hopping*) propuesto por Tully y Preston [Tully 71] fue diseñado para solventar los problemas asociados a la utilización de campos medios. En este método, el subsistema clásico evoluciona en la superficie de energía potencial asociada a un estado cuántico

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{R}_{\alpha}}(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \left( V_{c}(\mathbf{R}(t)) + \left\langle \phi_{k} | \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t) | \phi_{k} \right\rangle \right)$$
(3.179)

si bien se permiten transiciones o saltos entre las distintas superficies durante la evolución de la trayectorias, mientras que la evolución del subsistema cuántico es idéntica a la deducida en el método del Campo Medio (*véase* la Ecuación (3.129)).

El método SH ha sido presentado [Tully 98a, Tully 98b] como el *análogo* clásico del **tratamiento cuántico TDSCF multiconfiguracional**, si bien no puede considerarse como un límite clásico riguroso. En razón de su origen *ad hoc*, su implementación requiere la realización de ciertas suposiciones adicionales respecto a la elección del estado cuántico [Tully 98a, Hack 00] (diabático o adiabático), el ajuste de los momentos [Miller 72, Herman 84, Tully 91, Jasper 01] y posiciones [Tully 91, Webster 91a, Webster 91b, Coker 95, Zhu 01] del subsistema clásico que son necesarios para compensar el cambio de superficie de energía potencial en los saltos y el criterio para decidir si una trayectoria en un momento determinado salta o no a otra superficie de energía potencial [Tully 90, Bastida 03].

El procedimiento más extendido para asegurar la conservación de la energía durante las transiciones cuánticas, consiste en ajustar los momentos de los grados de libertad clásicos, suponiendo una transición vertical, esto es, que las coordenadas clásicas permanecen constantes. Este ajuste no siempre es posible (*véase* la Subsección 3.3.2), pues el subsistema clásico puede no disponer de suficiente energía cinética como para compensar la diferencia de energía potencial entre el estado inicial y el final. Sin embargo, en los procesos de relajación vibracional de moléculas en disolución, el flujo de energía es siempre desde el subsistema cuántico al clásico, de modo que siempre es posible ajustar los momentos clásicos para mantener constante la energía del sistema. Así, si en un momento dado el sistema se encuentra descrito por el estado vibracional *v*, entonces la energía del sistema viene dada por

$$E_{\text{tot}}^{(\nu)} = H_{\text{c}}(\mathbf{R}(t), \mathbf{P}_{\mathbf{R}}(t)) + E_{\nu} + \left\langle \phi_{\nu} | \hat{V}_{\text{qc}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t) | \phi_{\nu} \right\rangle$$
(3.180)

Supongamos que en ese instante se produce la transición del sistema cuántico hacia el estado v'. Si representamos mediante  $\mathbf{P}'_{\mathbf{R}}(t)$  a los momentos clásicos tras la transición, la condición de conservación de la energía impone que

$$H_{c}(\mathbf{R}(t),\mathbf{P}_{\mathbf{R}}(t)) + E_{v} + \left\langle \varphi_{v} | \hat{V}_{qc}(\mathbf{r},\mathbf{R}(t),t) | \varphi_{v} \right\rangle = H_{c}(\mathbf{R}(t),\mathbf{P}_{\mathbf{R}}'(t)) + E_{v'} + \left\langle \varphi_{v'} | \hat{V}_{qc}(\mathbf{r},\mathbf{R}(t),t) | \varphi_{v'} \right\rangle \quad (3.181)$$

Se ha comprobado que cuando se utiliza una base adiabática para desarrollar la función dependiente del tiempo que caracteriza al subsistema cuántico, el ajuste de los momentos se debe realizar en la componente paralela al vector acoplamiento no adiabático [Tully 91, Miller 72, Herman 84, Coker 95]. De modo similar, en el caso de emplear una base diabática, los momentos se ajustan según la expresión [Bastida 98]

$$\mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}' = \mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}} + \gamma \left\langle \phi_{\nu} | \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t), t) | \phi_{\nu'} \right\rangle$$
(3.182)

La sustitución de esta ecuación en (3.181) proporciona una ecuación de segundo grado [Fang 99] para el parámetro  $\gamma$ . Las raíces reales de dicha ecuación permiten la conservación de la energía tras el salto. Por el contrario, las raíces imaginarias implican que los momentos clásicos no pueden reajustarse convenientemente y el sistema debe permanecer en su estado inicial. Es lo que se denomina un **salto prohibido**. La aparición de los saltos prohibidos provoca inconsistencias en el tratamiento SH que discutimos con más detalle junto con la elección del algoritmo de salto en la Subsección 3.3.2.

# 3.3.2. Algoritmo de salto

La formulación original del método SH [Tully 71] utilizaba la expresión perturbativa de Landau-Zener para calcular las probabilidades de transición entre las distintas superficies, pero Tully [Tully 90] propuso posteriormente un nuevo algoritmo de salto basado en la velocidad de cambio de las amplitudes cuánticas o poblaciones con el tiempo, que proporcionaba una solución más general y precisa. El nuevo algoritmo de salto fue diseñado para satisfacer dos condiciones fundamentales. En primer lugar, la fracción de trayectorias clásicas cuyo movimiento está gobernado por una determinada superficie de energía potencial cuántica, esto es, las poblaciones clásicas, debe ser igual a las poblaciones cuánticas durante todo el tiempo de propagación. Si las poblaciones clásicas y cuánticas difieren después de un paso de integración se obliga a que un cierto número de trayectorias clásicas salten para restaurar la igualdad entre ambas. En segundo lugar, el número de saltos debe ser el mínimo posible porque, un número alto aproximaría los resultados del método SH a los obtenidos del método del Campo Medio. En consecuencia, el algoritmo fue denominado como el del **Menor Número de Saltos** (FSA, *Fewest Switches Algorithm*) [Tully 90] y desde su proposición se ha convertido en el método estándar para decidir cuando se han de producir los saltos. La aplicación del método SH con el algoritmo FSA suele denominarse método de **Dinámica Molecular con Transiciones Cuánticas** (MDQT, *Molecular Dynamics with Quantum Transitions*).

Sin embargo, diversos trabajos [Müller 97, Thachuck 98, Fang 99, Hack 01, Jasper 02] han puesto de manifiesto que el método MDQT no asegura la coincidencia entre las poblaciones clásicas y cuánticas. Hay dos fuentes para esta divergencia. La primera procede del hecho de que el algoritmo FSA se deduce sin considerar la posible aparición de saltos que violen alguno de los principios de conservación (energía, momento angular,...) [Jasper 01]. Estos saltos prohibidos suelen descartarse durante la propagación de las trayectorias y, en consecuencia, las poblaciones clásicas no pueden reproducir exactamente las correspondientes cuánticas. Se han propuesto algunas modificaciones del algoritmo FSA para solucionar este problema [Fang 99, Jasper 02] aunque recientemente se ha señalado la necesidad de que bajo ciertas condiciones estos saltos prohibidos estén presentes [Parandekar 05]. La segunda fuente de divergencia es más fundamental, pues se encuentra presente incluso en la ausencia de saltos prohibidos. Proviene del hecho de que el algoritmo FSA solo es exacto en el límite de superficies de energía potencial degeneradas [Thachuck 98, Fang 99, Hack 01, Jasper 02], porque en su deducción se supone que las poblaciones de las distintas trayectorias son idénticas [Tully 90]. En las regiones en las que las superficies sean significativamente diferentes, las poblaciones cuánticas y también las coordenadas y momentos clásicos de las trayectorias, tendrán valores muy diferentes y el algoritmo FSA solo podrá considerarse una aproximación.

Para solventar la divergencia entre las poblaciones clásicas y cuánticas en el método MDQT, en la presente tesis proponemos dos nuevos algoritmos de salto que mantienen rigurosamente la identidad entre las poblaciones clásicas y cuánticas en ausencia de saltos prohibidos. A continuación, analizaremos los detalles de los distintos algoritmos de salto y compararemos los resultados numéricos obtenidos mediante su aplicación a un modelo sencillo, entre sí y con los obtenidos mediante el método de Campo Medio o método de Ehrenfest (*véase* la Sección 3.2) en dicho modelo.

Consideremos un gran número N de trayectorias que pueden ocupar  $N_{\phi}$  estados cuánticos. La función de onda dependiente del tiempo para la trayectoria *i* a tiempo *t* viene dada por

$$\Psi^{(i)}(t) = \sum_{j=1}^{N_{\phi}} c_j^{(i)}(t) \varphi_j \qquad i = 1, \dots, N$$
(3.183)

donde  $\varphi_j$  son funciones de onda estacionarias adiabáticas o diabáticas de los estados cuánticos. Las poblaciones cuánticas para las diferentes trayectorias vienen dadas por

$$a_j^{(i)}(t) = |c_j^{(i)}(t)|^2$$
  $j = 1, \dots, N_{\varphi}; \ i = 1, \dots, N$  (3.184)

de modo que la **población cuántica media** a un tiempo t se calcula como

$$\bar{a}_j(t) = \sum_{i=1}^N a_j^{(i)}(t)/N$$
  $j = 1, \dots, N_{\varphi}$  (3.185)

Definimos la función de ocupación para el estado *j* de la trayectoria *i*,  $\alpha_j^{(i)}(t)$ , como una función que toma el valor 1 si la trayectoria evoluciona en ese estado, y 0 si la trayectoria ocupa otro estado. El número de trayectorias en el estado *j* a tiempo *t*,  $N_j(t)$ , vendrá dado por

$$N_j(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_j^{(i)}(t) \qquad j = 1, \dots, N_{\varphi}$$
(3.186)

siendo entonces las poblaciones clásicas medias

$$n_j(t) = N_j(t)/N$$
  $j = 1, \dots, N_{\varphi}$  (3.187)

Suponemos que las poblaciones clásicas y cuánticas medias son iguales a cierto tiempo t

$$\bar{a}_j(t) = n_j(t)$$
  $j = 1, \dots, N_{\varphi}$  (3.188)

La propagación de las *N* trayectorias desde el tiempo *t* al tiempo  $t + \Delta t$  proporciona las funciones de onda dependientes del tiempo en  $t + \Delta t$ 

$$\Psi^{(i)}(t + \Delta t) = \sum_{j=1}^{N_{\phi}} c_j^{(i)}(t + \Delta t) \varphi_j \qquad i = 1, \dots, N$$
(3.189)

obteniéndose así un nuevo conjunto de poblaciones cuánticas  $a_j^{(i)}(t + \Delta t)$ , y poblaciones cuánticas medias,  $\bar{a}_j(t + \Delta t)$ . Para mantener iguales las poblaciones medias clásicas y cuánticas a tiempo  $t + \Delta t$ , es decir

$$\bar{a}_j(t+\Delta t) = n_j(t+\Delta t) \qquad \qquad j = 1, \dots, N_{\varphi} \qquad (3.190)$$

hemos de modificar el estado cuántico de algunas de las trayectorias permitiendo saltos entre las superficies de potencial involucradas. Nuestro propósito es obtener algoritmos de salto que aseguren el cumplimiento de la Ecuación (3.190) durante toda la simulación. Supondremos la ausencia de saltos prohibidos, de modo que todos los saltos estarán energéticamente permitidos y siempre será posible escalar la energía cinética de los grados de libertad clásicos para compensar el cambio de energía potencial en los saltos y que la energía total de cada trayectoria permanezca constante.

Ciertamente, existe un número ilimitado de algoritmos de salto que nos permiten definir unas nuevas funciones de ocupación  $\alpha_j^{(i)}(t + \Delta t)$ , de modo que la Ecuación (3.190) se satisfaga. Por ejemplo, podemos seleccionar las primeras  $N\bar{a}_1(t + \Delta t)$  trayectorias y situarlas en el estado 1, las siguientes  $N\bar{a}_2(t + \Delta t)$  en el estado 2 y así sucesivamente. Este tipo de estrategia es, sin embargo, completamente arbitraria. En el ejemplo considerado, las primeras trayectorias en la lista tendrían una mayor probabilidad de ocupar el estado 1 que las situadas al final de la lista. Esto no parece razonable ya que la dinámica de una trayectoria dependería del lugar que ocupe ésta en una

lista arbitraria. Además, este tipo de algoritmo requeriría un gran número de saltos, los cuales provocarían que los resultados del método SH fueran muy próximos a los obtenidos mediante el método del Campo Medio [Tully 90]. Es por ello, por lo que los algoritmos de salto se formulan en términos de probabilidades de que las trayectorias permanezcan en el mismo estado cuántico y probabilidades de que las trayectorias salten a estados cuánticos diferentes. Estas probabilidades se han de deducir, si es posible, de modo que se minimice el número de saltos implicados.

Definimos  $P_{jk}^{(i)}(t)$  como la probabilidad de que una trayectoria *i* que ocupa un estado *j* a tiempo *t*, ocupe un estado *k* a un tiempo  $t + \Delta t$ . Todas estas probabilidades han de satisfacer la condición de normalización

$$\sum_{k=1}^{N_{\phi}} P_{jk}^{(i)}(t) = 1 \qquad \text{si } \alpha_{j}^{(i)}(t) = 1 \qquad i = 1, \dots, N; \ j = 1, \dots, N_{\phi} \qquad (3.191)$$

y han de ser números reales positivos

$$P_{jk}^{(i)}(t) \ge 0$$
 si  $\alpha_j^{(i)}(t) = 1$   $i = 1, \dots, N; \ j, k = 1, \dots, N_{\varphi}$  (3.192)

El número total de trayectorias en un estado j a tiempo  $t + \Delta t$  viene dado por dos contribuciones, de la forma

$$N_{j}(t+\Delta t) = \sum_{i=1}^{N} \alpha_{j}^{(i)}(t) P_{jj}^{(i)}(t) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{k=1\\k \neq j}}^{N_{\phi}} \alpha_{k}^{(i)}(t) P_{kj}^{(i)}(t) \qquad j = 1, \dots, N_{\phi}$$
(3.193)

El primer término del segundo miembro de la anterior ecuación es el número de trayectorias que están en el estado *j* a tiempo *t* y permanecen en el mismo estado a tiempo  $t + \Delta t$ , mientras que el segundo término es el número de trayectorias que a tiempo *t* ocupan un estado *k* diferente de *j* y saltan al estado *j* a tiempo  $t + \Delta t$ . Sustituyendo esta ecuación en la condición de igualdad entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias (Ecuación (3.190)), se obtiene

$$\sum_{i=1}^{N} \alpha_{j}^{(i)}(t) P_{jj}^{(i)}(t) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{k=1\\k \neq j}}^{N_{\phi}} \alpha_{k}^{(i)}(t) P_{kj}^{(i)}(t) = N\bar{a}_{j}(t + \Delta t) \qquad j = 1, \dots, N_{\phi}$$
(3.194)

Las Ecuaciones (3.191), (3.192) y (3.194) definen las condiciones que ha de cumplir cualquier algoritmo de salto para asegurar la igualdad entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias a todo tiempo. Como se observa, el número de probabilidades de transición  $(N \cdot N_{\phi})$  es mucho mayor que el número de condiciones que han de cumplirse. Así, existen muchas posibilidades para que se cumplan estas condiciones, por lo que hay que establecer algunas otras hipótesis para especificar el algoritmo de salto. En la presente tesis detallamos dos tipos de algoritmos, denominados **Algoritmo de Probabilidades Independientes** (IPA, *Independent Probabilities Algorithm*), y **Algoritmo de Probabilidades Colectivas** (CPA, *Collective Probabilities Algorithm*).

En el caso del algoritmo CPA consideraremos que hay un único conjunto de probabilidades para todas las trayectorias

$$P_{jk}^{(i)}(t) = P_{jk}(t) \qquad j, k = 1, \dots, N_{\varphi}; \ i = 1, \dots, N$$
(3.195)

Para simplificar la discusión consideraremos primero un sistema de dos estados cuánticos ( $N_{\phi}=2$ ). Sustituyendo la Ecuación (3.195) en las Ecuaciones generales (3.191), (3.192) y (3.194), se obtiene

$$\sum_{k=1}^{2} P_{jk}(t) = 1 \qquad j = 1,2 \tag{3.196}$$

$$P_{jk}(t) \ge 0$$
  $j,k=1,2$  (3.197)

$$n_1(t)P_{11}(t) + n_2(t)P_{21}(t) = \bar{a}_1(t + \Delta t)$$
(3.198)

Las Ecuaciones (3.196) y (3.198) nos permiten expresar tres de las probabilidades en función de la cuarta. Si escogemos por ejemplo,  $P_{12}(t)$  como variable independiente, tenemos

$$P_{11}(t) = 1 - P_{12}(t) \tag{3.199}$$

$$P_{21}(t) = \frac{\bar{a}_1(t + \Delta t) - n_1(t)(1 - P_{12}(t))}{n_2(t)}$$
(3.200)

$$P_{22}(t) = 1 - \frac{\bar{a}_1(t + \Delta t) - n_1(t)(1 - P_{12}(t))}{n_2(t)}$$
(3.201)

Teniendo en cuenta ahora que las probabilidades han de ser positivas (Ecuación (3.197)), se obtiene

$$\max\left(0, \frac{n_1(t) - \bar{a}_1(t + \Delta t)}{n_1(t)}\right) \le P_{12} \le \min\left(1, \frac{\bar{a}_2(t + \Delta t)}{n_1(t)}\right)$$
(3.202)

Para especificar el valor de  $P_{12}$  imponemos la condición de minimización del número medio de saltos por trayectoria,  $N_s$ , el cual viene dado por

$$N_{\rm s}(t) = n_1(t)P_{12}(t) + n_2(t)P_{21}(t) = \bar{a}_1(t + \Delta t) - n_1(t) + 2n_1(t)P_{12}(t)$$
(3.203)

de modo que el mínimo número de saltos corresponde al mínimo valor de  $P_{12}$ , el cual se obtiene directamente de la Ecuación (3.202). Así, podemos escribir

$$P_{12}^{\text{CPA}}(t) = \max\left(0, \frac{n_1(t) - \bar{a}_1(t + \Delta t)}{n_1(t)}\right)$$
(3.204)

y sustituyendo esta expresión en las Ecuaciones (3.199)-(3.201), se obtiene

$$P_{11}^{\text{CPA}}(t) = \min\left(1, \frac{\bar{a}_1(t + \Delta t)}{n_1(t)}\right)$$
(3.205)

$$P_{21}^{\text{CPA}}(t) = \max\left(0, \frac{n_2(t) - \bar{a}_2(t + \Delta t)}{n_2(t)}\right)$$
(3.206)

$$P_{22}^{\text{CPA}}(t) = \min\left(1, \frac{\bar{a}_2(t + \Delta t)}{n_2(t)}\right)$$
(3.207)

Las Ecuaciones (3.204)-(3.207) especifican el algoritmo CPA para un sistema de dos estados cuánticos. Para ilustrar el algoritmo CPA, supongamos por ejemplo, que la población del estado 1 aumenta desde el tiempo t al tiempo  $t + \Delta t$ , de modo que  $\bar{a}_1(t + \Delta t) > n_1(t) = \bar{a}_1(t)$ . En ese caso las probabilidades de transición son

$$P_{12}^{\text{CPA}}(t) = 0 \tag{3.208}$$

$$P_{11}^{\rm CPA}(t) = 1 \tag{3.209}$$

$$P_{21}^{\text{CPA}}(t) = \frac{n_2(t) - \bar{a}_2(t + \Delta t)}{n_2(t)}$$
(3.210)

$$P_{22}^{\text{CPA}}(t) = \frac{\bar{a}_2(t + \Delta t)}{n_2(t)}$$
(3.211)

y el número medio de saltos viene dado por

$$N_{\rm s}(t) = \bar{a}_1(t + \Delta t) - n_1(t) \tag{3.212}$$

Por lo tanto, todas las trayectorias que estaban en el estado 1 permanecen en él, y solo se producen saltos desde el estado 2 al 1. La probabilidad para esas transiciones es, precisamente, la disminución relativa de la población del estado 2, y el mínimo número de saltos es igual al incremento de la población del estado 1. La simplicidad de este resultado nos permite extender el algoritmo CPA a un sistema de  $N_{\phi}$  estados cuánticos, considerando el siguiente principio: cuando el sistema evoluciona desde el tiempo t al tiempo  $t + \Delta t$ , el mínimo número de saltos se alcanza si solo se producen saltos desde estados cuyas poblaciones medias disminuyen hacia estados cuyas poblaciones medias aumentan. De este modo, las ecuaciones del algoritmo CPA generalizadas a un sistema de  $N_{\phi}$  estados cuánticos vienen dadas por

$$P_{jk}(t) = P_{j\to}(t)P_{\to k}(t)$$
  $j \neq k; \ j,k = 1,...,N_{\varphi}$  (3.213)

donde  $P_{j\to}(t)$  es la probabilidad de transición desde el estado *j* a cualquier otro estado, y  $P_{\to k}(t)$  es la probabilidad de que un salto termine en el estado *k*. La probabilidad  $P_{j\to}(t)$  viene dada por

$$P_{j\to}(t) = \max\left(0, \frac{n_j(t) - \bar{a}_j(t + \Delta t)}{n_j(t)}\right) \qquad j = 1, \dots, N_{\varphi}$$
(3.214)

la cual será nula para aquellos estados cuya población media aumente, mientras que para estados cuya población media disminuya, será igual a esa disminución relativa. La probabilidad  $P_{\rightarrow k}(t)$  viene dada por

$$P_{\rightarrow k}(t) = \max\left(0, \frac{\bar{a}_k(t + \Delta t) - n_k(t)}{N_{\rm s}}\right) \qquad k = 1, \dots, N_{\varphi} \tag{3.215}$$

donde N<sub>s</sub> es el número total de saltos, que viene dado por

$$N_{\rm s} = \sum_{k=1}^{N_{\rm op}} \max(0, \bar{a}_k(t + \Delta t) - n_k(t))$$
(3.216)

que es igual a la suma de los cambios de las poblaciones medias de los estados que aumentan su población. Así, aquellos estados cuya población media disminuye, no son destino de ningún salto. En el caso contrario, la probabilidad de que un estado sea el destino de un salto es igual a la contribución relativa de ese estado al aumento global de las poblaciones medias.

La implementación del algoritmo CPA requiere conocer las poblaciones medias a cada intervalo temporal para calcular las probabilidades de transición. Como consecuencia, se requieren los resultados para la evolución temporal de todas las trayectorias después de cada paso temporal. Si bien la dinámica de cada trayectoria es independiente de todas las demás durante el intervalo de propagación  $\Delta t$ , ya que las ecuaciones para el movimiento de cada trayectoria no están acopladas con las del resto de trayectorias, se necesitan los resultados de las poblaciones cuánticas de todas las trayectorias para continuar con la propagación. Por lo tanto, es necesario almacenar las variables clásicas y cuánticas de todas las trayectorias a un tiempo dado. Ello no supone un serio problema computacional, ya que la memoria típica de los computadores actuales es del orden de gigabytes, de modo que éstos pueden almacenar los datos para miles de trayectorias con cientos de grados de libertad clásicos. También es necesario reiniciar los propagadores numéricos a cada paso temporal para cada trayectoria, lo cual implica un coste computacional mayor que el requerido mediante la propagación individual de las trayectorias. Esto es compensado, como veremos más tarde, por el hecho de que el algoritmo CPA requiere un menor número de trayectorias para alcanzar convergencia que los algoritmos en los que cada trayectoria se propaga independientemente de las otras.

Para completar la presentación del algoritmo CPA es necesario discutir el efecto de los errores numéricos asociados con el uso de un número finito de trayectorias en las simulaciones. En la deducción presentada del algoritmo CPA hemos supuesto que el número de trayectorias es suficientemente grande para considerar que las poblaciones medias cuánticas  $(\bar{a}_j(t))$  y clásicas  $(n_j(t))$ son iguales a tiempo t. Sin embargo, el uso de un número finito de trayectorias hace diferir estas poblaciones en un factor  $\sim \pm N^{-1}$ . Si las probabilidades de transición se definen únicamente a partir de las poblaciones cuánticas medias  $(\bar{a}_j(t))$  y  $(\bar{a}_j(t + \Delta t))$ , tal error numérico se iría acumulando y provocaría la divergencia entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias. Por esta razón, hemos definido las ecuaciones del algoritmo CPA utilizando las poblaciones clásicas medias a tiempo t y las poblaciones cuánticas medias a tiempo  $t + \Delta t$ . De este modo, el error numérico mencionado se mantiene siempre del mismo orden en el transcurso de toda la simulación.

En el caso del algoritmo IPA se considera que las probabilidades de transición para cada trayectoria son independientes de las otras trayectorias. Consideremos primero un sistema de dos estados cuánticos. Sustituyendo la ecuación (3.185) en la ecuación (3.194) y tomando  $N_{\phi}=2$ , se obtiene

$$\sum_{i=1}^{N} \left( \alpha_{j}^{(i)}(t) P_{jj}^{(i)}(t) + \alpha_{k}^{(i)}(t) P_{kj}^{(i)}(t) - a_{j}^{(i)}(t + \Delta t) \right) = 0 \qquad k, j = 1, 2; \ k \neq j$$
(3.217)

Si las probabilidades para todas las trayectorias son completamente independientes, cada término de la suma ha de anularse, es decir

$$\alpha_{j}^{(i)}(t)P_{jj}^{(i)}(t) + \alpha_{k}^{(i)}(t)P_{kj}^{(i)}(t) - a_{j}^{(i)}(t + \Delta t) = 0 \qquad k, j = 1, 2; \ k \neq j; \ i = 1, \dots, N \qquad (3.218)$$

De acuerdo con esta expresión, la probabilidad de que una trayectoria en el estado *j* a tiempo *t* ( $\alpha_j(t) = 1$  y  $\alpha_k(t) = 0$ ) permanezca en el mismo estado a tiempo  $t + \Delta t$ , viene dada por la población

cuántica de ese estado a ese tiempo

$$P_{jj}^{\text{IPA}}(t) = a_j^{(i)}(t + \Delta t)$$
 si  $\alpha_j^{(i)}(t) = 1$  (3.219)

y la probabilidad de que una trayectoria en el estado k ( $\alpha_j(t)=0$  y  $\alpha_k(t)=1$ ) salte al estado j a tiempo  $t + \Delta t$  viene dada por la población cuántica del estado j

$$P_{kj}^{\text{IPA}}(t) = a_j^{(i)}(t + \Delta t)$$
 si  $\alpha_k^{(i)}(t) = 1$  (3.220)

De este modo, todas las probabilidades de transición en el algoritmo IPA son iguales a las poblaciones cuánticas del estado de llegada, siendo este resultado fácilmente extendido a un sistema de  $N_{\phi}$  estados.

El algoritmo IPA ha sido cuestionado por Tully [Tully 90] principalmente por dos razones. La primera es que este algoritmo implica un gran número de saltos y, como consecuencia, las trayectorias llegan a estar gobernadas por una función de energía potencial que no difiere esencialmente de la descripción de Campo Medio. La segunda es que el algoritmo IPA provoca saltos incluso cuando las poblaciones cuánticas de las trayectorias permanecen constantes debido a que los acoplamientos entre los estados cuánticos son despreciables, lo cual no parece físicamente razonable. Además, como veremos más tarde, el algoritmo IPA es computacionalmente ineficiente, ya que requiere un elevado número de trayectorias para alcanzar la convergencia. La presente deducción del algoritmo IPA demuestra, como novedad, que el único algoritmo basado en trayectorias totalmente independientes que asegura la igualdad entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias, es el algoritmo IPA.

En el caso del algoritmo FSA, implementado por Tully [Tully 90], las probabilidades de transición para un sistema de dos estados cuánticos vienen dadas por

$$P_{12}^{(i)}(t) = \max\left(0, \frac{a_1^{(i)}(t) - a_1^{(i)}(t + \Delta t)}{a_1^{(i)}(t)}\right)$$
(3.221)

$$P_{11}^{(i)}(t) = \min\left(1, \frac{a_1^{(i)}(t + \Delta t)}{a_1^{(i)}(t)}\right)$$
(3.222)

$$P_{21}^{(i)}(t) = \max\left(0, \frac{a_2^{(i)}(t) - a_2^{(i)}(t + \Delta t)}{a_2^{(i)}(t)}\right)$$
(3.223)

$$P_{22}^{(i)}(t) = \min\left(1, \frac{a_2^{(i)}(t + \Delta t)}{a_2^{(i)}(t)}\right) \qquad i = 1, \dots, N$$
(3.224)

donde vemos que las probabilidades de transición para cada trayectoria vienen dadas por los cambios relativos de las poblaciones cuánticas de esa trayectoria desde el tiempo *t* hasta el tiempo  $t + \Delta t$ . En la práctica, esos cambios relativos se obtienen de las derivadas temporales de las poblaciones cuánticas, suponiendo que para pasos temporales pequeños podemos escribir

$$\dot{a}_{j}^{(i)}(t) \simeq \frac{a_{j}^{(i)}(t+\Delta t) - a_{j}^{(i)}(t)}{\Delta t} \qquad j = 1, 2; \quad i = 1, \dots, N$$
(3.225)

## 96 Capítulo 3 Métodos híbridos clásico-cuánticos

El algoritmo FSA considera a las trayectorias como totalmente independientes, pero como hemos demostrado antes, el único algoritmo de trayectorias independientes que asegura la igualdad entre poblaciones clásicas y cuánticas medias en ausencia de saltos prohibidos a cualquier valor de tiempo es el algoritmo IPA, mientras que, como comprobaremos con un modelo numérico, el algoritmo FSA provoca la divergencia entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias.

Podríamos considerar al algoritmo FSA como un híbrido entre los algoritmos IPA y CPA, en el sentido en el que las trayectorias se consideran independientes, mientras que las probabilidades de transición se calculan evaluando los cambios relativos de las poblaciones cuánticas. Cuando la energía total del sistema es mucho mayor que la energía potencial de los estados cuánticos (no degenerados), la dinámica del subsistema clásico no depende esencialmente del estado cuántico, de modo que las poblaciones cuánticas de todas las trayectorias son muy similares. En ese caso, los resultados obtenidos utilizando los algoritmos FSA y CPA son muy similares. Sin embargo, a medida que la energía total se aproxima a la energía potencial de los estados cuánticos, las poblaciones cuánticas para las distintas trayectorias pueden diferir significativamente y en ese caso, el algoritmo FSA predice valores medios diferentes para las poblaciones clásicas y cuánticas. A continuación examinaremos la magnitud de esas diferencias mediante la aplicación de los distintos algoritmos de salto aquí mencionados a un sistema modelo.

El modelo corresponde a un sistema unidimensional con dos estados cuánticos con dos regiones de cruces evitados, el cual fue utilizado por Tully para probar el algoritmo FSA [Tully 90] en la simulación de transiciones entre los estados adiabáticos. En la representación diabática, los elementos de matriz del potencial vienen dados por

$$V_{11}^{\rm dia}(x) = 0 \tag{3.226a}$$

$$V_{22}^{\text{dia}}(x) = -Ae^{-Bx^2} + E_0 \tag{3.226b}$$

$$V_{12}^{\text{dia}}(x) = V_{21}^{\text{dia}}(x) = Ce^{-Dx^2}$$
 (3.226c)

Los valores de los parámetros son A = 0.10, B = 0.28,  $E_0 = 0.05$  C = 0.015 y D = 0.06, en unidades atómicas (u.a.), y *x* es la coordenada de la partícula clásica de masa 2000 u.a..

Comenzamos por desarrollar la función de onda dependiente del tiempo en la base formada por  $N_{\phi}$  funciones adiabáticas

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{i=1}^{N_{\varphi}} c_i(\mathbf{R}, t) \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$
(3.227)

donde las funciones adiabáticas  $\varphi_i$  dependen tanto de las coordenadas del subsistema cuántico, **r**, como de las del subsistema clásico, **R**. Estas funciones diagonalizan la matriz hamiltoniana del subsistema cuántico incluyendo el término de acoplamiento entre los dos subsistemas, es decir

$$\langle \boldsymbol{\varphi}_i(\mathbf{r};\mathbf{R}) | \hat{H}_q(\mathbf{r}) + \hat{V}_{qc}(\mathbf{r},\mathbf{R}) | \boldsymbol{\varphi}_j(\mathbf{r};\mathbf{R}) \rangle = E_i(\mathbf{R}) \delta_{ij}$$
(3.228)

donde  $E_i(\mathbf{R})$  son las energías de los estados adiabáticos. De este modo, las funciones adiabáticas son funciones propias de  $\hat{H}_q(\mathbf{r}) + \hat{V}_{qc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ . Si sustituimos (3.227) en la ecuación que gobierna la

evolución temporal de la función de onda (Ecuación (3.129)) y a continuación multiplicamos por la izquierda por  $\varphi_k^*$  e integramos sobre **r**, haciendo uso de (3.228) se obtiene

$$i\hbar\dot{c}_{k} = \sum_{j=1}^{N_{\phi}} c_{j} (E_{k}(\mathbf{R})\delta_{k,j} - i\hbar\dot{\mathbf{R}}\cdot\mathbf{d}_{kj})$$
(3.229)

donde dkj es el vector de acoplamiento no adiabático definido como

$$\mathbf{d}_{kj}(\mathbf{R}) = \left\langle \mathbf{\phi}_k | \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{\phi}_j \right\rangle = \frac{\left\langle \mathbf{\phi}_k | \nabla_{\mathbf{R}} V_{qc} | \mathbf{\phi}_j \right\rangle}{E_j - E_k} \tag{3.230}$$

cumpliéndose que  $d_{kj} = -d_{jk}$  y donde hemos empleado la Aproximación de Trayectorias Independientes para la energía potencial media  $\bar{V}_{qc}$  (*véase* la Subsección 3.2.2). Expresando los coeficientes complejos  $c_k$  en forma polar (Ecuación (3.147)) y sustituyendo en (3.229), tras separar parte real e imaginaria se obtiene

$$-\dot{\boldsymbol{p}}_{k} = \sum_{j} \rho_{j} \cos\left(\boldsymbol{\alpha}_{j} - \boldsymbol{\alpha}_{k}\right) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj}$$
(3.231a)

$$-\boldsymbol{\rho}_{k} \dot{\boldsymbol{\alpha}}_{k} = \hbar^{-1} E_{k} + \sum_{j} \boldsymbol{\rho}_{j} \operatorname{sen} \left( \boldsymbol{\alpha}_{j} - \boldsymbol{\alpha}_{k} \right) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj}$$
(3.231b)

Las Ecuaciones (3.231) definen la evolución temporal del subsistema cuántico, mientras que la evolución de las coordenadas clásicas del sistema viene dada por las Ecuaciones (3.127) y (3.128) cuando se aplica el método de Ehrenfest y por las Ecuaciones (3.179) y (3.128) para el método SH.

Para obtener las superficies de potencial adiabáticas hemos de diagonalizar la matriz del potencial en la base diabática  $V^{dia}$ , dada por las Ecuaciones (3.226). Para ello, utilizamos el método de diagonalización de Jacobi para matrices reales y simétricas, que diagonaliza una matriz mediante una transformación de similaridad

$$\mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{V}^{\text{dia}} \mathbf{C} = \mathbf{V}^{\text{ad}} \tag{3.232}$$

siendo  $V^{ad}$  la matriz diagonal de los potenciales adiabáticos. La matriz de transformación C ha de ser ortonormal. Para un sistema de dos estados esa matriz es

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta \\ -\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}$$
(3.233)

y el valor de  $\beta$  que hace diagonal a la matriz V<sup>dia</sup> es

$$\beta_{\rm d} = \frac{1}{2} \arctan \left[ \frac{2V_{12}^{\rm dia}}{V_{22}^{\rm dia} - V_{11}^{\rm dia}} \right]$$
(3.234)

De este modo, los elementos de la matriz diagonal  $\mathbf{V}^{ad}$ , esto es, las energías adiabáticas  $E_k$ , vendrán dados por

$$E_1 = V_{11}^{\rm ad} = V_{11}^{\rm dia} \cos^2 \beta_{\rm d} - V_{12}^{\rm dia} \sin 2\beta_{\rm d} + V_{22}^{\rm dia} \sin^2 \beta_{\rm d}$$
(3.235a)

$$E_2 = V_{22}^{\rm ad} = V_{11}^{\rm dia} \, {\rm sen}^2 \,\beta_{\rm d} + V_{12}^{\rm dia} \, {\rm sen} \, 2\beta_{\rm d} + V_{22}^{\rm dia} \, \cos^2 \beta_{\rm d} \tag{3.235b}$$



FIGURA 3.1: Curvas de los potenciales adiabáticos (líneas continuas) y acoplamiento no adiabático (línea de trazos) en función de la posición x. El acoplamiento no adiabático se ha escalado por 1/10. Las líneas de puntos corresponden a la energía de las trayectorias con k = 16, 22 y 33 u.a.. Se muestra también (círculos) la densidad de probabilidad para la distribución de posiciones iniciales dada por la ecuación (3.238) en unidades arbitrarias.

Las funciones adiabáticas pueden obtenerse como combinación lineal de las funciones diabáticas de la forma [Fang 99]

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{\varphi}_{1}(\mathbf{r};\mathbf{R})\\ \boldsymbol{\varphi}_{2}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \end{pmatrix} = \mathbf{C}^{\dagger} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\varphi}_{1}^{\text{dia}}(\mathbf{r})\\ \boldsymbol{\varphi}_{2}^{\text{dia}}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$
(3.236)

y sustituyendo (3.236) en (3.230), se obtiene que el vector de acoplamiento no adiabático viene dado por

$$\mathbf{d}_{12}(\mathbf{R}) = -\mathbf{d}_{21}(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \boldsymbol{\beta}_{\mathbf{d}} \tag{3.237}$$

Por lo tanto, la diagonalización de la matriz de los potenciales diabáticos proporciona los potenciales adiabáticos en los que se mueve la partícula clásica y el acoplamiento no adiabático (*véase* la Figura 3.1).

Este modelo, como destaca Tully [Tully 90], es muy adecuado para examinar los métodos híbridos clásico-cuánticos, ya que las dos regiones de cruces evitados de las superficies de potencial adiabáticas provocan efectos cuánticos de interferencia que hacen que las probabilidades de transmisión oscilen en función de la energía de la partícula. Además, hemos escogido específicamente este modelo para analizar los algoritmos de salto, en primer lugar porque las poblaciones cuánticas de los dos estados adiabáticos cambian significativamente a lo largo de la evolución temporal de las trayectorias, de modo que los algoritmos de salto han de ser capaces de reproducir esos cambios; y en segundo lugar porque este modelo no presenta saltos prohibidos para energías mayores de 0.05 u.a., de modo que cualquier diferencia entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias debe ser atribuida a fallos de los algoritmos de salto.
Hemos llevado a cabo simulaciones numéricas para un rango de valores iniciales de momento k, desde 15 a 35 u.a.. En la Figura 3.1 se muestran las energías totales para los valores de k = 16, 22 y 33 u.a., cuyas simulaciones hemos utilizado para comparar los distintos algoritmos. Todas las trayectorias comienzan en la región asintótica negativa de x, con un momento positivo y en el estado adiabático inferior, y las ecuaciones de movimiento son integradas hasta que la partícula abandona completamente la región de interacción definida por el acoplamiento no adiabático (*véase* la Figura 3.1). Hemos empleado dos distribuciones diferentes de posiciones iniciales para la partícula clásica. La primera consiste en una distribución gaussiana, dada por

$$\Psi(x,t=0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{(x-x_0)/2\sigma^2} e^{ik(x-x_0)}$$
(3.238)

utilizada previamente para este modelo por Tully [Tully 90] y por Coker y Xiao [Coker 95] con  $\sigma^2 = 2.5176$  u.a. y  $x_0 = -8$  u.a. (*véase* la Figura 3.1). La segunda distribución consiste en situar la partícula clásica siempre en  $x_0$ , esto es, una distribución puntual. La evolución temporal de las poblaciones cuánticas medias para esas dos distribuciones es esperable que sea diferente por dos razones. La primera, es que el tiempo requerido para que la partícula clásica llegue a la región de interacción depende, para una energía dada, de su posición inicial. Así, la evolución temporal de las poblaciones cuánticas medias será más suave empleando la distribución gaussiana, ya que a cada tiempo habrá contribuciones de las trayectorias retrasadas y adelantadas con respecto a la posición inicial  $x_0$ . La segunda, es que la distribución gaussiana sitúa inicialmente una pequeña fracción de las trayectorias en la región donde el acoplamiento no adiabático no es despreciable (*véase* la cola derecha de la densidad de probabilidad de la distribución gaussiana en la Figura 3.1), y la dinámica de esas trayectorias es ligeramente diferente de la de las trayectorias que comienzan en la región do nulo. Discutiremos estos efectos más tarde.

El paso temporal utilizado en las simulaciones fue de  $\Delta t = 3$  u.a., y las trayectorias se propagaron hasta que se alcanzó la posición x = 10 u.a. para la partícula clásica. El momento se ajustó en los saltos en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático por el método descrito por Fang y Hammes-Schiffer [Fang 99]. Así, para una transición desde el estado *i* al *j*, el momento de la partícula clásica se ajusta mediante

$$\mathbf{P}_{\mathbf{R}}' = \mathbf{P}_{\mathbf{R}} + \gamma \mathbf{d}_{ij}(\mathbf{R}) \qquad i, j = 1, 2 \qquad (3.239)$$

El valor de  $\gamma$  se obtiene teniendo en cuenta la condición de conservación de la energía antes y después del salto, que en la base adiabática se expresa como

$$H_{c}(\mathbf{R}(t), \mathbf{P}_{\mathbf{R}}(t)) + E_{i} = H_{c}(\mathbf{R}(t), \mathbf{P}_{\mathbf{R}}'(t)) + E_{j}$$
(3.240)

Sustituyendo (3.239) en esta ecuación se obtiene una ecuación de segundo grado [Fang 99] para  $\gamma$ , cuyas raíces reales permiten la conservación de la energía tras el salto, mientras que las imaginarias implican transiciones clásicamente prohibidas.

Vamos a considerar primero el número de trayectorias necesarias para alcanzar la convergencia en los resultados de los diferentes algoritmos. El criterio de convergencia que adoptamos es que las poblaciones clásicas medias en la zona asintótica, probabilidades de transmisión, sean



FIGURA 3.2: Probabilidad de transmisión en el estado superior para trayectorias con k = 16 u.a. y una distribución inicial de posiciones gaussiana. Los resultados para los algoritmos FSA (círculos), CPA (cuadrados), e IPA (rombos) corresponden a las poblaciones clásicas medias finales y para el método de Ehrenfest (triángulos) se trata de la población cuántica media final. Nótese la escala logarítmica para el eje de abscisas.

estables, ya que nuestros resultados revelan que las poblaciones cuánticas medias requieren un número mucho menor de trayectorias para alcanzar la convergencia. En general, hemos encontrado que este criterio también asegura la convergencia de las poblaciones medias a tiempos intermedios. En la Figura 3.2 se muestran las poblaciones clásicas medias asintóticas para el estado de energía superior en función del número de trayectorias, para un valor inicial de momento k = 16u.a. y la distribución inicial de posiciones gaussiana. Como se observa, los resultados para los tres algoritmos presentan oscilaciones que disminuyen conforme aumenta el número de trayectorias, pero la velocidad de convergencia de cada algoritmo es muy diferente. El número de trayectorias necesario para alcanzar convergencia en los resultados FSA e IPA es un orden de magnitud mayor que para el algoritmo CPA. Este resultado refleja las estrategia diferente empleada para desarrollar el Algoritmo de Probabilidades Colectivas frente a los algoritmos de trayectorias independientes FSA e IPA. En estos dos últimos algoritmos las probabilidades de transición dependen únicamente de la evolución temporal de las poblaciones cuánticas de cada trayectoria. Ya que estos valores oscilan mucho más que sus valores medios, estos algoritmos requieren más trayectorias para alcanzar la convergencia que el algoritmo CPA, el cual emplea poblaciones medias. En la Figura 3.2 hemos incluido también los resultados para el método de Ehrenfest, donde solo hay, en este caso, poblaciones cuánticas, las cuales convergen rápidamente como se indicó previamente para los resultados SH. Los resultados de la Figura 3.2 muestran que para alcanzar convergencia dentro del 1 % de desviación, necesitamos 20 000, 2 000 y 35 000 trayectorias para los algoritmos FSA, CPA e IPA respectivamente, y 750 para el método de Ehrenfest.

La eficiencia computacional de los algoritmos de salto depende también del número de saltos. Los métodos de propagación numérica más eficientes, como el de Adams-Moulton empleado en este estudio, calculan los valores de las variables a un tiempo dado a partir de varios valores co-



FIGURA 3.3: Número medio de saltos por trayectoria en función del número de trayectorias para los algoritmos FSA (círculos), CPA (cuadrados), e IPA (rombos). La línea discontinua indica el mínimo número de saltos (0.104) requerido para la igualdad entre poblaciones clásicas y cuánticas medias, considerando que la población cuántica del estado superior aumenta de forma monótona. Todas las trayectorias comienzan con k = 16 u.a. y una distribución inicial de posiciones gaussiana.

rrespondientes a pasos de propagación anteriores. Así, cuando tiene lugar un salto, se produce una discontinuidad en el valor del momento, lo que obliga a reiniciar el propagador. Este reinicio, junto con el tiempo de ejecución requerido para ajustar los nuevos valores del momento, ralentiza la propagación. En la Figura 3.3 se muestra el número medio de saltos por trayectoria en función del número de trayectorias para los tres algoritmos de salto y utilizando las mismas condiciones iniciales detalladas anteriormente. Se observa que el algoritmo IPA presenta un número de saltos que es más de dos órdenes de magnitud mayor que para los algoritmos FSA y CPA. Así, la condición de minimización del número de saltos empleada para deducir los algoritmos FSA y CPA resulta muy significativa a la vista de los resultados. Cabe destacar también que el número de saltos para el algoritmo IPA aumenta conforme disminuye  $\Delta t$ , mientras que para los algoritmos FSA y CPA permanece esencialmente constante con el paso temporal, pues las probabilidades de transición disminuyen conforme  $\Delta t$  es más pequeño.

Como era de esperar, el número de saltos para los algoritmos IPA y FSA no depende del número de trayectorias, dentro de la imprecisión estadística, ya que la evolución de cada trayectoria en estos algoritmos es totalmente independiente de las demás. Sin embargo, para el algoritmo CPA el número de saltos disminuye asintóticamente con el número de trayectorias, lo cual es consecuencia de utilizar un número finito de trayectorias en las simulaciones. De este modo, las poblaciones clásicas medias solo pueden reproducir las poblaciones cuánticas medias dentro de un factor  $\pm N^{-1}$ , siendo N el número de trayectorias. Por lo tanto, hay un número de saltos que proviene de esas diferencias, y la contribución de estos saltos disminuye conforme disminuyen dichas diferencias al aumentar el número de trayectorias. Así, el número de saltos para el algoritmo



FIGURA 3.4: Poblaciones cuánticas (líneas) y clásicas (círculos) medias para el estado superior en función del tiempo para los algoritmos FSA, CPA e IPA. Se muestra también el valor medio de  $|c_2(t)|^2$  para el método de Ehrenfest. Todas las trayectorias comienzan con k = 16 u.a. y una posición inicial  $x_0 = -8$  u.a..

CPA tiende asintóticamente hacia un valor mínimo. Para el valor de momento inicial k = 16 u.a., podemos evaluar aproximadamente este mínimo número de saltos, ya que la población cuántica media del estado superior aumenta de forma casi monótona (hay un pequeño mínimo y máximo local, véase la Figura 3.5), hasta un valor de 0.104, el cual viene dado en la Figura 3.3 en línea discontinua. Los resultados para el algoritmo CPA tienden asintóticamente hacia ese valor, el cual es menor que el obtenido para el algoritmo FSA. Así mismo, los resultados para otros momentos iniciales confirman que el número de saltos por trayectoria es mayor en el algoritmo FSA que para el algoritmo CPA. Por otro lado, las 2000 trayectorias empleadas en las simulaciones con el algoritmo CPA son insuficientes para alcanzar el valor asintótico del número de saltos, y por tanto nuestras simulaciones involucran más saltos de los estrictamente necesarios. Sin embargo, hemos comprobado que la evolución temporal de las poblaciones cuánticas medias no se ve afectada por este incremento del número de saltos. De hecho, como veremos más tarde, la evolución temporal de las poblaciones cuánticas medias es muy similar para los algoritmos CPA y FSA, aunque este último requiere un 70 % más de saltos en promedio. Ciertamente, solo se observan cambios significativos en las poblaciones cuánticas medias cuando el número de saltos es muy grande, como en el caso del algoritmo IPA.

De las anteriores consideraciones podemos concluir que el algoritmo CPA requiere el menor número de trayectorias para alcanzar convergencia y presenta el menor número de saltos. Estos hechos compensan la necesidad de propagar todas las trayectorias simultáneamente. Así, los cálculos con el algoritmo FSA requieren de media un 75 % más de tiempo de ejecución que con el algoritmo CPA, mientras que el algoritmo IPA es el más lento de todos (7 veces más lento que el



FIGURA 3.5: Poblaciones cuánticas (líneas) y clásicas (círculos) medias para el estado superior en función del tiempo para los algoritmos FSA, CPA e IPA. Se muestra también el valor medio de  $|c_2(t)|^2$  para el método de Ehrenfest y los resultados cuánticos exactos (línea discontinua) de Coker y Xiao [Coker 95]. Todas las trayectorias comienzan con k=16 u.a. y una distribución inicial de posiciones gaussiana.

algoritmo CPA) ya que éste requiere el mayor número de trayectorias para alcanzar convergencia e implica el mayor número de saltos.

Vamos a analizar ahora la evolución temporal de las poblaciones medias. En la Figura 3.4 se muestran los resultados para las trayectorias con momento inicial k = 16 u.a. y posición inicial  $x_0$ . Como se observa, las poblaciones cuánticas medias son muy similares para los algoritmos FSA y CPA, mientras que en el caso del algoritmo IPA son mayores después de un tiempo de 1200 u.a. y muy similares éstas a los resultados del método de Ehrenfest. En cuanto a las poblaciones clásicas medias, los algoritmos CPA e IPA reproducen los valores cuánticos, aunque en el último caso, hay pequeñas desviaciones motivadas por la lenta convergencia de este algoritmo. Por el contrario, las poblaciones clásicas medias para el algoritmo FSA presentan desviaciones significativas de los valores cuánticos en el intervalo de tiempo 1000–1500 u.a.. Inicialmente los valores clásicos son menores, pero después superan los valores cuánticos, aunque a tiempos largos las poblaciones clásicas medias tienden hacia un límite asintótico muy similar al resultado cuántico. Cabe destacar, que ese límite asintótico se alcanza mucho después para las poblaciones clásicas medias que para las cuánticas.

Cuando las trayectorias se generan empleando la distribución inicial de posiciones gaussiana, la evolución temporal de las poblaciones es más suave, como se muestra en la Figura 3.5. En cierto sentido, estos resultados pueden considerarse como una convolución gaussiana de los presentados en la Figura 3.4. De acuerdo con esto, las diferencias entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias para el algoritmo FSA son ahora más pequeñas, debido a la cancelación de las desvia-



FIGURA 3.6: Poblaciones cuánticas (líneas) y clásicas (círculos) medias para el estado superior en función del tiempo para los algoritmos FSA, CPA e IPA. Se muestra también el valor medio de  $|c_2(t)|^2$  para el método de Ehrenfest. Todas las trayectorias comienzan con k = 22 u.a. y una distribución inicial de posiciones gaussiana.

ciones positivas y negativas. Es interesante destacar que las poblaciones cuánticas medias con los algoritmos FSA y CPA son de nuevo muy similares. En el algoritmo CPA las trayectorias están acopladas a través de las probabilidades de transición y una distribución inicial de posiciones diferente puede modificar la dinámica del sistema, ya que las poblaciones cuánticas medias resultantes son diferentes. Sin embargo, los resultados obtenidos para las poblaciones finales para distintos valores de momento inicial son muy similares para las dos distribuciones de posiciones iniciales empleadas, lo que prueba la alta estabilidad del algoritmo CPA.

En la Figura 3.5, se muestran los resultados cuánticos exactos de Coker y Xiao [Coker 95], donde se observa que los resultados de todos los tratamientos híbridos proporcionan valores de la población del estado superior menores que los cuánticos exactos. En este caso los resultados para el algoritmo IPA y el método de Ehrenfest son más próximos a los cuánticos exactos que los obtenidos mediante los algoritmos FSA y CPA. Sin embargo, para otros valores de momento inicial hemos encontrado que las poblaciones asintóticas para los algoritmos CPA y FSA son más próximas a las poblaciones cuánticas exactas. Cabe destacar también en la Figura 3.5, que las poblaciones clásicas medias para el algoritmo FSA son ligeramente mejores que sus correspondientes poblaciones cuánticas medias a tiempos intermedios, pero presentan un valor asintótico ligeramente peor. Estas variaciones no se observan al emplear los algoritmos IPA y CPA, debido a la consistencia interna de estos algoritmos. En cualquier caso, para este sistema las diferencias entre las poblaciones cuánticas y clásicas medias obtenidas empleando los diferentes tratamientos híbridos son, en general, mucho menores que las diferencias con los tratamientos cuánticos exactos.



FIGURA 3.7: Poblaciones cuánticas (líneas) y clásicas (círculos) medias para el estado superior en función del tiempo para los algoritmos FSA, CPA e IPA. Se muestra también el valor medio de  $|c_2(t)|^2$  para el método de Ehrenfest. Todas las trayectorias comienzan con k = 33 u.a. y una distribución inicial de posiciones gaussiana.

Aunque el acuerdo entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias obtenidas empleando el algoritmo FS mejora en el ejemplo anterior al emplear la distribución gaussiana, este hecho no es una tendencia general. Así por ejemplo, en la Figura 3.6 se muestran los resultados para un momento inicial k = 22 u.a., donde se observa que para el algoritmo FSA las poblaciones clásicas medias están sistemáticamente por debajo de las cuánticas para tiempos mayores de 800 u.a.. Cabe destacar que incluso en este caso, las poblaciones cuánticas medias para los algoritmos FSA y CPA permanecen similares. Así, hemos comprobado que, en general, las desviaciones de las poblaciones clásicas medias con respecto a las cuánticas. Estas desviaciones son ciertamente importantes, ya que las poblaciones clásicas medias son las que habitualmente son empleadas para compararlas con los resultados cuánticos exactos o para analizar la dinámica del sistema [Tully 90, Müller 97, Fang 99]. Para el algoritmo IPA se observa una evolución temporal de las poblaciones cuánticas son de nuevo similares a los obtenidos mediante el método de Ehrenfest y en este caso a las poblaciones clásicas del algoritmo FSA.

Finalmente, en la Figura 3.7 presentamos los resultados para un valor inicial de momento k=33 u.a.. En este caso, la energía total del sistema es mucho mayor que la de las curvas de los potenciales adiabáticos (*véase* la Figura 3.1), y el algoritmo FSA reproduce las poblaciones cuánticas con bastante precisión, como ya argumentamos anteriormente. En efecto, los resultados para los tres algoritmos de salto y el método de Ehrenfest coinciden en estas condiciones.

A partir de los resultados presentados podemos concluir que el algoritmo CPA es el más eficiente computacionalmente, pues requiere el menor número de trayectorias para alcanzar convergencia y provoca el menor número de saltos, lo que compensa la necesidad de propagar todas las trayectorias simultáneamente. Aunque la evolución temporal de las poblaciones cuánticas es similar en este modelo para los algoritmos CPA y FSA para todas las condiciones iniciales estudiadas, las poblaciones clásicas para el algoritmo FSA pueden desviarse significativamente de las cuánticas, mientras que la identidad entre ambas es alcanzada siempre por el algoritmo CPA. El algoritmo IPA también es capaz de mantener la igualdad entre las poblaciones cuánticas y clásicas medias, pero el elevado número de saltos que provoca hacen necesario un numero muy alto de trayectorias para alcanzar convergencia y que además sus resultados sean próximos a los obtenidos en la descripción de Campo Medio. Los resultados obtenidos mediante los tres algoritmos de salto estudiados y mediante el método de Ehrenfest son muy próximos cuando la energía total del sistema es elevada. En esta situación, el algoritmo FSA sí mantiene la identidad entre las poblaciones clásicas depende poco del estado cuántico del sistema.

# 3.4. EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE UN SISTEMA CUÁNTICO EN UN BAÑO TÉRMICO CLÁSICO

Los métodos híbridos clásico-cuánticos del Campo Medio y de los Saltos entre Estados 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, Käb 02, Neufeld 03, Käb 04, Parandekar 05] que ambos son incapaces de reproducir las poblaciones cuánticas de equilibrio dadas por la distribución de Boltzmann

$$\rho_{j,\text{eq}}^{2} = \frac{e^{-\beta E_{j}}}{\sum\limits_{i=1}^{N_{\phi}} e^{-\beta E_{i}}} = \frac{e^{-\beta E_{j}}}{Z} \qquad j = 1, \dots, N_{\phi}$$
(3.241)

donde  $N_{\phi}$  es el número de funciones incluidas para desarrollar la función de estado dependiente del tiempo (*véase* la Ecuación (3.141)) y Z es la función de partición. Evidentemente, este problema limita enormemente su aplicabilidad. Hemos de destacar, que la distribución de Boltzmann solo es correcta para las energías adiabáticas. Sin embargo, las diferencias entre los estados vibracionales diabáticos y adiabáticos de una molécula en disolución son habitualmente suficientemente pequeñas, como comprobamos en los Capítulos 4 y 5 para los sistemas estudiados, de modo que podemos considerar a la Ecuación (3.241) también válida para las energías diabáticas. En cualquier caso, el método que proponemos para alcanzar la distribución de equilibrio de Boltzmann puede deducirse también en términos de la representación adiabática, trabajo que desarrollamos actualmente.

Sin embargo, no se trata de 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 (*véase* la Subsección 3.1.2)

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,  $k_{ii}^{p}$ . Este resultado no satisface la **condición de equilibrio microscópico** 

$$k_{ji} = e^{-\beta \hbar \omega_{ij}} k_{ij}$$
  $i, j = 1, \dots, N_{\Phi}$  (3.242)

que es la condición cinética necesaria para reproducir las poblaciones de equilibrio de Boltzmann.

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*) [Egorov 98, Egorov 99a, Egorov 99b, Cherayil 01, Skinner 01] y la más sencilla [Oxtoby 81] transforma la constante de velocidad como sigue

$$k_{ij}^{p-qc} = \frac{2}{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{ij}}} k_{ij}^{p} \qquad i, j = 1, \dots, N_{\varphi}$$
(3.243)

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

$$\frac{k_{ij}^{\text{p-qc}}}{k_{ii}^{\text{p-qc}}} = \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{ji}}}{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{ij}}} = e^{\beta\hbar\omega_{ij}} \qquad i, j = 1, \dots, N_{\Phi}$$
(3.244)

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

$$H_{ji}^{\rm qc} = \left(\frac{2}{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{ij}}}\right)^{1/2} H_{ji} \qquad i, j = 1, \dots, N_{\rm p}$$
(3.245)

Estos elementos satisfacen la relación

$$\frac{H_{ji}^{qc}}{H_{ij}^{qc}} = \left(\frac{1+e^{-\beta\hbar\omega_{ji}}}{1+e^{-\beta\hbar\omega_{ij}}}\right)^{1/2} = e^{\beta\hbar\omega_{ij}/2} \qquad i,j=1,\dots,N_{\varphi}$$
(3.246)

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

$$H_{ji}^{\rm sqc} = H_{ij}^{\rm sqc} = \rho_i H_{ji}^{\rm qc} - \rho_j H_{ij}^{\rm qc} \qquad i > j$$
(3.247a)

$$H_{ii}^{\rm sqc} = H_{ii}$$
  $i, j = 1, \dots, N_{\varphi}$  (3.247b)

La sustitución de los elementos de matriz originales,  $H_{ij}$ , por los definidos en la Ecuación (3.247),  $H_{ij}^{sqc}$ , en las Ecuaciones (3.149) y (3.150) proporciona los que hemos denominado **métodos híbri-dos modificados** [Bastida 05].

Los métodos híbridos modificados satisfacen tres condiciones que los hacen adecuados 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, los métodos híbridos proporcionan resultados hasta primer orden idénticos a los obtenidos del tratamiento perturbativo híbrido con correcciones cuánticas y, finalmente, los elementos de matriz no diagonales definidos en la Ecuación (3.247a) 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 (3.247a), (3.241) y (3.246)

$$(H_{ji}^{\text{sqc}})_{\text{eq}} = (H_{ij}^{\text{sqc}})_{\text{eq}} = \rho_{i,\text{eq}} H_{ji}^{\text{qc}} - \rho_{j,\text{eq}} H_{ij}^{\text{qc}}$$

$$= \frac{1}{Z^{1/2}} \left( e^{-\beta E_i/2} H_{ji}^{\text{qc}} - e^{-\beta E_j/2} H_{ij}^{\text{qc}} \right)$$

$$= \frac{e^{-\beta E_i/2}}{Z^{1/2}} \left( H_{ji}^{\text{qc}} - e^{\beta \hbar \omega_{ij}/2} H_{ij}^{\text{qc}} \right) = 0$$
(3.248)

Una vez alcanzados los valores de equilibrio termodinámicos las poblaciones cuánticas permanecen constantes. En los Capítulos 4 y 5 mostraremos aplicaciones numéricas de los tratamientos híbridos modificados. Sin embargo, hemos de anticipar que nuestras simulaciones revelan que, en la práctica, las poblaciones obtenidas con los tratamientos híbridos modificados para una trayectoria única nunca alcanzan 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.

# 3.5. DETERMINACIÓN TEÓRICA DE LAS MAGNITUDES MEDIDAS EXPERIMENTALMENTE

La aparición de los láseres de pulsos ultrarrápidos en las últimas décadas, ha permitido el desarrollo de técnicas como la espectroscopía Raman resuelta en el tiempo y los experimentos de bombeo-sonda (*pump-probe*), haciendo posible el acceso a información experimental de procesos moleculares que transcurren en la escala temporal de nanosegundos, picosegundos e incluso femtosegundos. En particular, estas técnicas permiten el estudio de los procesos de relajación vibracional de moléculas en líquidos, que tienen lugar en esa escala temporal. La información que ofrecen las técnicas experimentales facilita la comprensión de estos procesos, pero al mismo tiempo se demandan estudios teóricos que ayuden al entendimiento de los detalles microscópicos de los mecanismos moleculares de la relajación. En ausencia de resultados teóricos exactos con los que validar los métodos teóricos aproximados, la comparación de las magnitudes obtenidas en los cálculos con las extraídas de los experimentos supone una valiosa prueba para juzgar la calidad de cualquier simulación. En concreto, las técnicas experimentales mencionadas ofrecen medidas de las **curvas de decaimiento de energía vibracional**, **tiempos de relajación** ( $T_1$ ), **desplazamientos de frecuencias** ( $\delta\omega$ ) y **tiempos de desfase vibracional** ( $T_2$ ). A continuación definiremos estas magnitudes y describiremos cómo calcularlas en las simulaciones híbridas clásico-cuánticas.

Las simulaciones de Dinámica Molecular clásica permiten obtener la evolución temporal de la energía vibracional evaluando el hamiltoniano vibracional (Ecuación (2.154)) en cada instante

$$E_{\rm vib}(t) = \frac{P_r^2}{2\mu} + V_{\rm s-s}(r)$$
(3.249)

Los tiempos de relajación  $T_1$  pueden calcularse a partir de las curvas de relajación de energía vibracional, obtenidas mediante la anterior expresión, si éstas se ajustan a una curva exponencial del tipo [Li 03, Jang 99a]

$$E_{\rm vib}(t) = E_{\rm vib,eq} + \left[ E_{\rm vib}(0) - E_{\rm vib,eq} \right] e^{-t/T_1}$$
(3.250)

donde  $E_{vib}(0)$  y  $E_{vib,eq}$  son las energías vibracionales inicial y en el equilibrio, respectivamente, siendo esta última igual a kT en una simulación clásica. Tomando logaritmos en la anterior expresión podemos calcular el tiempo de relajación  $T_1$  a partir de un ajuste lineal basado en la siguiente ecuación

$$\ln\left[\frac{E_{\rm vib}(t) - E_{\rm vib,eq}}{E_{\rm vib}(0) - E_{\rm vib,eq}}\right] = -t/T_1 \tag{3.251}$$

Para un sistema de dos estados cuánticos es posible determinar las constantes de velocidad de las transiciones,  $k_{10}$  y  $k_{01}$ , a partir del tiempo de relajación [Li 03]. Para ello suponemos el siguiente esquema cinético

$$\rho_1^2 \underset{k_{01}}{\overset{k_{10}}{\leftrightarrow}} \rho_0^2 \tag{3.252}$$

Si inicialmente solo se halla poblado el estado excitado,  $\rho_1^2(0)=1$ , entonces su población en función del tiempo viene dada por

$$\rho_1^2(t) = \frac{k_{01} + k_{10} e^{-(k_{01} + k_{10})t}}{k_{01} + k_{10}}$$
(3.253)

mientras que la población del estado fundamental es  $\rho_0^2(t) = 1 - \rho_1^2(t)$ . Sustituyendo esta ecuación en (3.278), se obtiene

$$E_{\rm vib}(t) = \frac{E_0 k_{10} + E_1 k_{01}}{k_{01} + k_{10}} + \frac{(E_1 - E_0) k_{10}}{k_{01} + k_{10}} e^{-(k_{01} + k_{10})t}$$
(3.254)

y si suponemos que se cumple la condición de equilibrio microscópico,  $k_{01} = k_{10} e^{-\beta(E_1 - E_0)}$ , entonces podemos escribir la anterior ecuación como

$$E_{\rm vib}(t) = \frac{E_0 + E_1 e^{-\beta(E_1 - E_0)}}{1 + e^{-\beta(E_1 - E_0)}} + \frac{E_1 - E_0}{1 + e^{-\beta(E_1 - E_0)}} e^{-k_{10}(1 + e^{-\beta(E_1 - E_0)})t}$$
(3.255)

El primer término corresponde a la energía vibracional de equilibrio dada por la distribución de Boltzmann (*véase* la Ecuación (2.198)), mientras que el factor que multiplica a la exponencial del segundo término corresponde a  $E_1 - E_{vib,eq}$ . Por tanto, esta ecuación es equivalente a (3.250), de modo que el tiempo de relajación  $T_1$  es en este caso

$$T_1 = \left[k_{10}\left(1 + e^{-\beta(E_1 - E_0)}\right)\right]^{-1} = (k_{10} + k_{01})^{-1}$$
(3.256)

Las constantes de velocidad para las transiciones entre dos estados cuánticos también pueden calcularse directamente a partir de cálculos perturbativos híbridos clásico-cuánticos (*véase* la Subsección 3.1.2). Para el caso particular en que el espaciado entre los estados vibracionales sea muy superior a la energía térmica ( $\hbar\omega_{10} \gg kT$ ), la condición de equilibrio microscópico establece que la constante de velocidad de la transición inversa es despreciable frente a la directa, de modo que según las Ecuaciones (3.256) y (3.99), el tiempo de relajación para la transición del estado 1 al 0 se calcula según la siguiente expresión

$$T_1^{-1} = k_{10} = \gamma \hbar^{-2} (Q_{10})^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{10}t} \langle F_r(t)F_r(0) \rangle dt$$
(3.257)

donde  $Q_{10}$  son los elementos de matriz de la coordenada internuclear, que vienen definidos en la Ecuación (3.100) y  $\gamma$  es el factor de corrección cuántica, que se detalla en la Sección 3.4. La anterior ecuación permite calcular el tiempo de relajación  $T_1$  para la transición entre dos estados cuánticos, evaluando la transformada de Fourier de la fuerza sobre la coordenada vibracional, en una simulación de Dinámica Molecular clásica en la que la distancia internuclear del soluto se mantiene fija en su valor de equilibrio. La Ecuación (3.257) hace uso de la llamada aproximación de respuesta lineal, consistente en expresar el potencial de interacción entre los subsistemas clásico y cuántico como un desarrollo en serie de Taylor en términos de la coordenada vibracional, despreciando los términos no lineales. Sin embargo, es posible calcular el tiempo de relajación sin hacer ninguna aproximación para el potencial. El tiempo de relajación para la transición 1 $\rightarrow$ 0 viene dado entonces, según la Ecuación (3.79), por

$$T_1^{-1} = \gamma \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{10}t} \left\langle V_{10}(t) V_{01}(0) \right\rangle_c dt$$
(3.258)

En este caso, el cálculo del tiempo de relajación  $T_1$  requiere realizar una simulación en la que el estado cuántico del soluto se mantiene fijo, evaluando la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de los elementos de matriz de acoplamiento  $(V_{10}(t))$ . Este procedimiento es, en principio, más riguroso que el anterior, aunque como veremos en el Capítulo 5, las Ecuaciones (3.257) y (3.258) suelen proporcionar resultados muy similares, al menos para las transiciones de un cuanto entre los primeros estados vibracionales. Sin embargo, la utilización de la expresión (3.257) resulta más cómoda, pues solo implica evaluar las fuerzas sobre el soluto en una simulación clásica, mientras que el uso de (3.258) requiere el cálculo de los elementos de matriz de acoplamiento entre los estados vibracionales en una simulación híbrida, que siempre resulta más costosa computacionalmente. Por esta razón, para calcular los tiempos de relajación en las simulaciones perturbativas híbridas clásico-cuánticas se emplea habitualmente la Ecuación (3.257).

Veamos ahora cómo calcular el desplazamiento de las frecuencias vibracionales ( $\delta\omega$ ) y los tiempos de desfase vibracional ( $T_2$ ) en simulaciones híbridas perturbativas. En la fase gas resulta sencillo describir el fenómeno del desfase vibracional. En este caso, las moléculas experimentan una serie de colisiones binarias elásticas con el resto, que cambian la fase de la función de onda vibracional en cierta cantidad. Después de un número suficiente de colisiones, la fase deja de estar correlacionada con su valor inicial. En el caso de los líquidos, la moléculas están en continua interacción con sus vecinos, de modo que el desfase vibracional ocurre debido al acoplamiento del movimiento vibracional de una molécula con las traslaciones, rotaciones y vibraciones de las demás. La manifestación experimental más directa del desfase vibracional se encuentra en la forma de las bandas espectrales vibracionales. Considerando la aproximación de acoplamiento débil, y despreciando las variaciones de la polarizabilidad debidas a las interacciones, la forma del las bandas Raman isotrópicas viene dada por [Oxtoby 78, Rey 98]

$$I_{\rm iso} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle Q(t)Q(0) \rangle e^{i\omega t} dt \qquad (3.259)$$

siendo  $\langle Q(t)Q(0)\rangle$  la función de correlación de la coordenada vibracional de desplazamiento respecto a la distancia internuclear de equilibrio  $Q=r-r_e$ , y  $\omega$  la frecuencia vibracional. En los líquidos, en general la relajación de energía vibracional es comparativamente más lenta que el desfase, de modo que su contribución al mismo es despreciable y podemos considerar solamente el desfase puro. Para una transición entre el primer estado excitado de una molécula y el fundamental, tenemos [Oxtoby 78, Rey 98]

$$\langle Q(t)Q(0)\rangle = Q_{10}^2 e^{i(\omega_0 + \langle \delta \omega \rangle)t} \langle e^{i\int_0^t (\delta \omega(\tau) - \langle \delta \omega \rangle)d\tau} \rangle$$
(3.260)

donde  $\delta\omega$  es el desplazamiento de la frecuencia del soluto inducido por las interacciones con el disolvente respecto al valor correspondiente a la molécula aislada  $\omega_0$ , y  $\langle \delta \omega \rangle$  es su valor medio, mientras que  $Q_{10}^2$  es el elemento de matriz

$$Q_{10}^2 = \left\langle \varphi_1 \left| r^2 \right| \varphi_0 \right\rangle \tag{3.261}$$

Según el tratamiento perturbativo independiente del tiempo de primer orden, el desplazamiento de la frecuencia viene dado por [Oxtoby 78, Rey 98]

$$\hbar \delta \omega(t) = V_{11}(t) - V_{00}(t) \tag{3.262}$$

donde  $V_{11}$  y  $V_{00}$  son los elementos de matriz de acoplamiento definidos como

$$V_{\nu\nu} = \langle \mathbf{\varphi}_{\nu} | \hat{V}_{qc} | \mathbf{\varphi}_{\nu} \rangle \qquad \nu = 0, 1 \tag{3.263}$$

Utilizando la Ecuación (3.262) podemos calcular el desplazamiento de la frecuencia de vibración de la molécula en cada instante, evaluando los elementos de matriz de interacción del soluto con el disolvente, mediante una simulación en la que mantenemos fijo el estado cuántico del soluto. Por otro lado, es posible aproximar el potencial de interacción como un desarrollo en serie de Taylor

# 112 Capítulo 3 Métodos híbridos clásico-cuánticos

en términos de la coordenada vibracional del soluto, análogo al empleado para obtener la Ecuación (3.99)

$$V_{\rm qc}(r, \mathbf{R}) \simeq \left(\frac{dV_{\rm qc}}{dr}\right)_{r=r_{\rm e}} (r-r_{\rm e}) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 V_{\rm qc}}{dr^2}\right)_{r=r_{\rm e}} (r-r_{\rm e})^2 = F_r (r-r_{\rm e}) + F_r' (r-r_{\rm e})^2 \quad (3.264)$$

Sin embargo, en este caso se incluye hasta el término de segundo orden, pues se ha demostrado que es esencial incluir la contribución anarmónica en cálculos de desfase vibracional [Oxtoby 78]. Sustituyendo en la Ecuación (3.262) obtenemos

$$\hbar \delta \omega(t) = (Q_{11} - Q_{00})F_r + (Q_{11}^2 - Q_{00}^2)F_r'$$
(3.265)

Para los elementos de matriz de  $Q^2$  escogemos los correspondientes al oscilador armónico, de modo que

$$Q_{11}^2 - Q_{00}^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega_0} \tag{3.266}$$

Sin embargo, los elementos  $Q_{\nu\nu}$  son nulos para el oscilador armónico. Por tanto, para evaluarlos incluimos términos anarmónicos en el hamiltoniano de la molécula aislada, que puede escribirse como [Oxtoby 78]

$$\hat{H}_{q}(r) = \frac{P_{r}^{2}}{2\mu} + \frac{\mu\omega_{0}^{2}}{2}r^{2} + \frac{f}{6}r^{3}$$
(3.267)

siendo f un coeficiente que puede determinarse para cada molécula mediante constantes espectroscópicas. Empleando la teoría de perturbaciones se obtiene [Oxtoby 78]

$$Q_{11} - Q_{00} = -\frac{f}{2\hbar\omega_0} \left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^2 \tag{3.268}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (3.266) y (3.268) en (3.265) se obtiene

$$\hbar \delta \omega(t) = -\frac{f}{2\mu^2 \omega_0^3} F_r + \frac{1}{\mu \omega_0} F_r'$$
(3.269)

Esta ecuación permite el cálculo del desplazamiento de la frecuencia vibracional en simulaciones de Dinámica Molecular donde la distancia internuclear del soluto se fija en su valor de equilibrio, evaluando la fuerza sobre la coordenada vibracional ( $F_r$ ) y la derivada de ésta ( $F'_r$ ). En el Capítulo 5 comprobamos la validez de esta aproximación respecto a la Ecuación (3.262), que supone la realización de una simulación en la que el soluto se mantiene en un estado cuántico vibracional constante. Por otro lado, la forma más precisa de calcular  $\delta\omega(t)$  es resolver la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el hamiltoniano vibracional adiabático, que incluye el término de interacción  $\hat{V}_{qc}$ , obteniendo así las energías adiabáticas de los estados vibracionales en cada instante [Thompson 01, Thompson 03, Li 05]. Recientemente, Li y Thompson [Li 05] han comparado los resultados de los desplazamientos de la frecuencia vibracional obtenidos mediante simulaciones perturbativas híbridas con los obtenidos a partir de las energías de los estados vibracionales adiabáticos, para moléculas diatómicas en fluidos monoatómicos. Sus resultados revelan que, en general, el tratamiento perturbativo híbrido predice con bastante exactitud las frecuencias vibracionales, aunque casi siempre sobrestima los valores exactos. Frecuentemente en los líquidos las fluctuaciones de la frecuencia, definidas como

$$\Delta \omega = \delta \omega - \langle \delta \omega \rangle \tag{3.270}$$

son relativamente pequeñas y rápidas. Esta situación define el denominado **límite de estrechamiento cinético** (*motional narrowing*), caracterizado por la desigualdad [Oxtoby 78, Rey 98]

$$\tau_{\rm c} \left< \Delta \omega(0) \Delta \omega(0) \right>^{1/2} \ll 1 \tag{3.271}$$

siendo  $\tau_c$  el llamado tiempo de correlación, que viene dado por

$$\tau_{\rm c} = \int_0^\infty \frac{\langle \Delta \omega(t) \Delta \omega(0) \rangle}{\langle \Delta \omega(0) \Delta \omega(0) \rangle} dt \tag{3.272}$$

En este límite, la función de correlación de la coordenada vibracional (Ecuación (3.260)) puede escribirse como

$$\langle Q(t)Q(0)\rangle = Q_{10}^2 e^{i(\omega_0 + \langle \delta \omega \rangle)t} e^{-t/T_2}$$
 (3.273)

donde T<sub>2</sub> es el tiempo de desfase vibracional, que se define como [Oxtoby 78, Rey 98]

$$T_2^{-1} = \int_0^\infty \left\langle \Delta \omega(t) \Delta \omega(0) \right\rangle dt \tag{3.274}$$

es decir, la integral de la función de correlación del desplazamiento de frecuencia. Este tiempo puede obtenerse a partir de la **anchura media de banda** (FWHM, *full width at half-maximum*) de las bandas de los espectros Raman vibracionales, pues cumple la relación FWHM =  $2/T_2$ , ya que en este caso la forma de las bandas es Lorentziana.

En las simulaciones híbridas clásico-cuánticas del Campo Medio y de los Saltos entre Estados Cuánticos es posible calcular directamente las curvas de relajación de energía vibracional. En estos métodos obtenemos la evolución temporal de la función de onda, de modo que es posible definir la energía vibracional en cada instante, eligiendo una base diabática, como

$$E_{\rm vib}(t) = \langle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \hat{H}_{\rm q}(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rangle$$
(3.275)

siendo  $\hat{H}_q$  el hamiltoniano de la molécula aislada y  $\psi(t)$  la función de onda dependiente del tiempo. Si expresamos la función de onda total como combinación lineal de las funciones propias de la molécula aislada

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{\nu=0}^{N_{\phi}} c_{\nu}(\mathbf{R}, t) \varphi(\mathbf{r})$$
(3.276)

sustituyendo en la anterior ecuación, obtenemos

$$E_{\rm vib}(t) = \sum_{\nu=0}^{N_{\rm o}} |c_{\nu}(t)|^2 E_{\nu}$$
(3.277)

siendo  $E_v$  la energía de cada estado vibracional de la molécula aislada. Expresando los coeficientes del desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo en forma polar (Ecuación (3.147)), la energía vibracional viene dada finalmente por

$$E_{\rm vib}(t) = \sum_{\nu=0}^{N_{\rm op}} \rho_{\nu}^2(t) E_{\nu}$$
(3.278)

La anterior ecuación permite obtener las curvas de relajación de energía vibracional en simulaciones híbridas clásico-cuánticas en las que el estado cuántico del sistema evoluciona con el tiempo, a partir de las energías diabáticas de los estados vibracionales y de sus poblaciones cuánticas. En el caso particular de las simulaciones SH podemos, además, calcular la evolución de la energía vibracional a partir de las poblaciones clásicas medias, definidas como

$$n_{\nu}(t) = N_{\nu}(t)/N$$
  $\nu = 0, \dots, N_{\varphi}$  (3.279)

siendo  $N_v(t)$  el número de trayectorias que se desarrollan a tiempo *t* en el estado vibracional *v* de un total de *N* trayectorias. De este modo, la energía vibracional calculada a partir de las poblaciones clásicas medias viene dada por una expresión análoga a la Ecuación (3.278)

$$E_{\rm vib}(t) = \sum_{\nu=0}^{N_{\rm op}} n_{\nu}(t) E_{\nu}$$
(3.280)

La energía vibracional calculada mediante la anterior expresión suele ser la utilizada para comparar con los resultados experimentales en simulaciones SH.

A partir de las curvas de relajación de energía vibracional calculadas según (3.278) o mediante (3.280) es posible calcular los tiempos de relajación  $T_1$ , ajustándolas a la exponencial dada por la Ecuación (3.250) o mediante un ajuste lineal basado en la Ecuación (3.251), donde la energía vibracional de equilibrio viene ahora dada por la distribución de Boltzmann. Para un sistema de dos estados cuánticos podemos, alternativamente, calcular  $T_1$  ajustando las poblaciones vibracionales cuánticas (o clásicas en el método SH) a la Ecuación (3.253).

El desplazamiento de la frecuencia vibracional ( $\delta\omega$ ) y el tiempo de desfase vibracional ( $T_2$ ) pueden calcularse también en simulaciones híbridas MF o SH, donde la función de onda dependiente del tiempo se desarrolla en términos de las funciones propias de la molécula aislada (funciones diabáticas). Haciendo uso de la Ecuación (3.262) podemos calcular el desplazamiento de la frecuencia vibracional, evaluando los elementos de matriz de acoplamiento en una simulación híbrida donde el estado cuántico del soluto evoluciona con el tiempo. Una vez calculado así  $\delta\omega$ , evaluando la función de autocorrelación de las fluctuaciones de la frecuencia ( $\Delta\omega = \delta\omega - \langle \delta\omega \rangle$ ), el tiempo de desfase vibracional  $T_2$  se obtiene mediante la Ecuación (3.274). En el Capítulo 5 compararemos los resultados para los tiempos de desfase vibracional del ión CN<sup>-</sup> en agua obtenidos mediante cálculos perturbativos híbridos y simulaciones de Campo Medio.

# CAPÍTULO 4

# Relajación vibracional de l<sub>2</sub> en xenón líquido

La relajación vibracional de I<sub>2</sub> en xenón líquido ha sido ampliamente estudiada tanto de forma experimental [Paige 86, Harris 88, Paige 90b] como teórica [Nesbitt 82, Brown 87, Brown 88, Stote 88, Egorov 96, Larsen 99, Stratt 01, Käb 01, Miller 02, Li 03, Li 04]. La simplicidad de este sistema, compuesto por un soluto diatómico inmerso en un disolvente monoatómico, ofrece una excelente oportunidad para evaluar los flujos de energía y los detalles microscópicos de las interacciones entre el soluto y el disolvente, ya que en este caso el único mecanismo para la relajación del soluto es la transferencia de la energía vibracional de la molécula de I<sub>2</sub> al movimiento traslacional del disolvente. Además, la Dinámica Molecular clásica proporciona para este sistema tiempos de relajación mucho más cortos que los obtenidos experimentalmente, lo que sugiere que los efectos cuánticos del movimiento de vibración de soluto han de tener una importancia notable en este sistema. En la Sección 4.1 discutimos la importancia de realizar un tratamiento cuántico de la vibración del I2 para estudiar su relajación vibracional en xenón líquido y describimos la generación de las condiciones iniciales de las simulaciones híbridas clásico-cuánticas en este sistema y la evolución del subsistema cuántico. Describimos la simulación SH en la Sección 4.2, donde analizamos la importancia del uso de un algoritmo de salto que asegure la igualdad entre las poblaciones cuánticas y clásicas medias. En la Subsección 4.2.1 mostramos las curvas de relajación de energía vibracional de las simulaciones y las comparamos con las experimentales para diferentes temperaturas y densidades del disolvente. El acuerdo entre estas curvas, cuando escalamos el eje temporal linealmente, se interpreta en la Subsección 4.2.2 en términos de las constantes de velocidad deducidas del tratamiento perturbativo híbrido clásico-cuántico. Analizamos el mecanismo del proceso de relajación en la Subsección 4.2.3. Finalmente en la Sección 4.3 estudiamos la capacidad de los métodos híbridos modificados, propuestos en la Sección 3.4, para alcanzar las poblaciones de equilibrio realizando simulaciones de Campo Medio de la relajación de los primeros estados vibracionales de I2 en xenón líquido.

# 4.1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

El proceso de relajación vibracional del I2 en xenón líquido es lento comparado con otros sistemas similares. Así, Nesbitt y Hynes [Nesbitt 82] mostraron que la transferencia de energía desde la vibración del soluto a la traslación del disolvente (V-T) en una colisión entre la molécula de I<sub>2</sub> y un modelo sin estructura para la molécula CCl<sub>4</sub> es notablemente ineficiente. Los autores argumentaron que este modelo es un facsímil razonable para el sistema  $I_2/Xe_{(1)}$  y predijeron que el tiempo de la relajación vibracional, en este caso, estaría en el rango de nanosegundos. Esta predicción fue confirmada más tarde por los experimentos de Harris et al. [Paige 86, Harris 88, Paige 90b], quienes midieron las curvas de relajación de la molécula de yodo en xenón líquido a diferentes temperaturas y densidades, después de la recombinación geminal del yodo. Sus resultados muestran que la relajación es muy rápida para los estados vibracionales más altos pero se ralentiza continuamente conforme se pueblan los estados vibracionales más bajos. Como era de esperar, la relajación es más rápida para las densidades y temperaturas mayores pero, sorprendentemente, todas las curvas se superponen si se escala linealmente el eje temporal. Pronto se comprobó [Brown 88] que estas tendencias podían reproducirse mediante simulaciones de Dinámica Molecular. Sin embargo, estos cálculos proporcionan tiempos de relajación que son más de diez veces menores que los experimentales. Los autores atribuyeron estos tiempos de relajación tan cortos a que el potencial  $I_2$ -Xe empleado en los cálculos MD era demasiado repulsivo, y basados en esta hipótesis, Li y Thompson [Li 04] han obtenido, recientemente, una función de potencial ab ini*tio* que proporciona, mediante simulaciones MD, tiempos de relajación cercanos a los resultados experimentales.

La cuestión que queda todavía por resolver concierne a la validez de la aproximación clásica para describir el movimiento vibracional del soluto. Bajo las condiciones experimentales, la frecuencia de vibración de la molécula de I<sub>2</sub> ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) es similar a la energía térmica del disolvente (kT) y mucho mayor que las frecuencias traslacionales típicas del disolvente [Larsen 99]  $(\omega_s < 120 \text{ cm}^{-1})$ . La descripción clásica de la vibración de la molécula I<sub>2</sub> permite al soluto transferir al disolvente cantidades de energía menores que un cuanto vibracional. Esta energía se acomoda más fácilmente en los grados de libertad traslacionales del disolvente, pues la transformada de Fourier de la función de autocorrelación del potencial soluto-disolvente (power spectrum), también referida como la fricción vibracional, aumenta rápidamente cuando la frecuencia disminuye, como detallan Larsen y Stratt [Larsen 99], de modo que también aumentan las constantes de velocidad del proceso de relajación (véase la Subsección 3.1.2). De acuerdo con los cálculos perturbativos híbridos clásico-cuánticos llevados a cabo por estos autores, una disminución de tan solo 77 cm $^{-1}$ en la frecuencia hace el proceso de relajación nueve veces más rápido. En consecuencia, es de esperar que las velocidades de relajación clásicas sean sustancialmente mayores que las obtenidas mediante la descripción cuántica de la vibración de la molécula de I<sub>2</sub>. Esta conclusión está sostenida por algunos estudios teóricos [Stote 88, Egorov 96, Miller 02] basados en la utilización de tratamientos perturbativos híbridos clásico-cuánticos [Oxtoby 81, Chesnoy 84, Chesnoy 88] (véase la Subsección 3.1.2), los cuales proporcionan tiempos de relajación sustancialmente mayores

que los obtenidos mediante simulaciones de Dinámica Molecular. Sin embargo, la dependencia de los resultados perturbativos con la aproximación empleada para evaluar la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de la fuerza [Stote 88, Egorov 96, Miller 02] y el uso de un modelo para el soluto que incluye un parámetro ajustable [Egorov 96] hace difícil cuantificar el verdadero efecto sobre los tiempos de relajación de la descripción cuántica de la vibración de la molécula de I<sub>2</sub>. Efectivamente, otro estudio también basado en el uso de tratamientos perturbativos híbridos clásico-cuánticos proporciona [Li 03] tiempos de relajación, solo moderadamente más largos que los obtenidos mediante simulaciones de Dinámica Molecular.

Otra forma alternativa de incluir los efectos derivados de la naturaleza cuántica de la vibración del soluto es realizar simulaciones híbridas clásico-cuánticas de Campo Medio (MF) o de Saltos entre Estados Cuánticos (SH) (*véanse* las Secciones 3.2 y 3.3, respectivamente). Estos métodos han sido recientemente aplicados para describir la relajación vibracional de moléculas en disolución [Okazaki 01, Terashima 01, Li 03]. En concreto, Li y Thompson [Li 03] han simulado la relajación vibracional del primer estado vibracional excitado de I<sub>2</sub> en xenón líquido, aplicando el método SH con el algoritmo de salto FSA (método MDQT) (*véase* la Subsección 3.3.2). Para el sistema I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub>, la comparación de las curvas de relajación vibracional obtenidas empleando simulaciones MD y MDQT y de las velocidades de relajación obtenidas mediante el tratamiento perturbativo muestra que los tiempos de relajación de las tres aproximaciones están en razonable acuerdo, pero la relajación es varias veces más rápida que la observada en los experimentos.

Para solventar las deficiencias de los tratamientos clásicos e híbridos clásico-cuánticos utilizados hasta ahora para la descripción de la relajación vibracional de I<sub>2</sub> en xenón líquido, hemos realizado simulaciones SH empleando el algoritmo CPA (*véase* la Sección 4.2), el cual asegura la igualdad entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias en ausencia de saltos prohibidos. Como veremos en la Subsección 4.2.1, las curvas de relajación así obtenidas están en buen acuerdo con las medidas experimentalmente en distintas condiciones de temperatura y densidad. Por otro lado, como discutimos en el Capítulo 3, los métodos híbridos clásico-cuánticos son incapaces de reproducir las poblaciones de equilibrio dadas por la distribución de Boltzmann. La utilización de los que hemos denominado métodos híbridos modificados (*véase* la Sección 3.4), permite alcanzar las poblaciones de equilibrio empleando elementos de matriz con correcciones cuánticas. Así, hemos llevado a cabo (*véase* la Sección 4.3) simulaciones de Campo Medio con correcciones cuánticas de la relajación vibracional de I<sub>2</sub> en xenón líquido desde distintos niveles vibracionales, comprobando que las poblaciones de equilibrio se alcanzan de forma precisa.

Nuestras simulaciones del sistema  $I_2/Xe_{(1)}$  [Bastida 04] comienzan con la generación de condiciones iniciales compatibles con las condiciones experimentales [Paige 86, Paige 90b]. Primero simulamos el disolvente puro mediante una simulación de Dinámica Molecular a temperatura y densidad constantes (*véase* el Capítulo 2). Inicialmente colocamos 256 átomos de xenón en una red FCC ocupando uniformemente la caja cúbica de simulación, aplicando condiciones periódicas de contorno y el criterio de la mínima imagen. Previamente, se ha puesto de manifiesto [Brown 88] que los sistemas con menor número de átomos presentan diferencias significativas en la disminución inicial de la densidad local del número de átomos de xenón en torno al yodo inducida por el proceso de relajación. Estas diferencias son menores para sistemas con 257 y 501 átomos. La longitud de la caja de simulación se calcula para reproducir la densidad dada. Las velocidades

Potencial	Tipo	Parámetros
Xe–Xe <sup>a</sup>	Lennard-Jones	$\begin{array}{l} \sigma_{Xe-Xe} = 4.1 \text{ \AA} \\ \epsilon_{Xe-Xe} = 154 \text{ cm}^{-1} \end{array}$
I–Xe <sup>a</sup>	Lennard-Jones	$\begin{array}{l} \sigma_{I-Xe}{=}3.94 \text{ \AA} \\ \epsilon_{I-Xe}{=}225 \text{ cm}^{-1} \end{array}$
$\mathrm{I}\mathrm{-I}^b$	Morse	$D_{\rm e}$ =12541.73 cm <sup>-1</sup> $\alpha$ =1.867 Å <sup>-1</sup> $r_{\rm e}$ =2.668 Å

TABLA 4.1: Potenciales del sistema  $I_2/Xe_{(1)}$ .

<sup>a</sup>Referencia [Brown 88].

<sup>b</sup>Referencia [Wang 94].

iniciales de los átomos de xenón se asignan aleatoriamente con distribución uniforme y luego son escaladas para reproducir la temperatura deseada, aplicando sucesivamente las Ecuaciones (2.6) y (2.8).

Si utilizamos coordenadas cartesianas para describir el movimiento de los átomos de xenón, el hamiltoniano del disolvente viene dado por

$$H_{\rm dis}(\mathbf{R}_{\rm Xe}, \mathbf{P}_{\rm Xe}) = \frac{\mathbf{P}_{\rm Xe}^2}{2m_{\rm Xe}} + V_{\rm dis}(\mathbf{R}_{\rm Xe})$$
(4.1)

donde  $\mathbf{R}_{Xe} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2,..., \mathbf{R}_N)$  y  $\mathbf{P}_{Xe} = (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2,..., \mathbf{P}_N)$  son las coordenadas y momentos de los *N* átomos de disolvente, y  $m_{Xe}$  es la masa del átomo de xenón. El potencial del disolvente  $V_{dis}$  se expresa como la suma de interacciones átomo-átomo de la forma

$$V_{\rm dis}(\mathbf{R}_{\rm Xe}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} V_{\rm Xe-Xe}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|)$$

$$(4.2)$$

donde el potencial átomo-átomo  $V_{Xe-Xe}$  es un potencial de Lennard-Jones truncado a la distancia de corte  $r_c = 2.5 \sigma_{Xe-Xe}$ , cuyos parámetros vienen dados en la Tabla 4.1. Las ecuaciones del movimiento de los átomos de xenón vienen entonces dadas por

$$\dot{\mathbf{R}}_{\mathrm{Xe}} = \mathbf{P}_{\mathrm{Xe}} / m_{\mathrm{Xe}} \tag{4.3}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathrm{Xe}} = -\nabla_{\mathbf{R}_{\mathrm{Xe}}} V_{\mathrm{dis}}(\mathbf{R}_{\mathrm{Xe}}) \tag{4.4}$$

Cada trayectoria se propaga empleando el algoritmo Verlet de velocidades (*véase* la Subsección 2.3.1), con un paso de integración  $\Delta t = 10$  fs, durante un periodo de equilibrado de 1 ns, escalando la temperatura cada 25 pasos de integración, aplicando la Ecuación (2.8) para mantener la temperatura constante en el valor deseado. Empleamos una lista de vecinos de Verlet para reducir el tiempo de ejecución con un radio de lista  $r_1 = 2.7 \sigma_{Xe-Xe}$ , la cual se actualiza cada diez pasos de integración. Una vez finalizado el periodo de equilibrado seleccionamos aleatoriamente un átomo de xenón y su vecino más cercano y sustituimos ambos por la molécula de I<sub>2</sub>. El movimiento traslacional de la molécula de I<sub>2</sub> se describe mediante las coordenadas cartesianas de su centro de masas  $\mathbf{R}_{CM}$ , y los movimientos internos (rotación y vibración) mediante las coordenadas esféricas polares  $(r, \theta, \phi)$  del vector internuclear **r**. Como alternativa al uso de las coordenadas  $\theta$  y  $\phi$  para describir el movimiento de rotación de la molécula, hemos empleado también las coordenadas cartesianas del vector unitario en la dirección del vector internuclear  $\mathbf{e} = \mathbf{r}/r$  (*véase* la Sección 2.5). El hamiltoniano completo del sistema  $I_2/Xe_{(1)}$  viene dado por

$$\hat{H}_{I_2/Xe_{(1)}} = H_{I_2}^{\text{tras}} + \hat{H}_{I_2}^{\text{vib}} + \hat{H}_{I_2}^{\text{rot}} + \hat{V}_{I_2-\text{dis}} + H_{\text{dis}}$$
(4.5)

donde los dos primeros términos corresponden a los hamiltonianos traslacional y vibracional, que vienen dados por

$$H_{I_2}^{\text{tras}}(\mathbf{P}_{\text{CM}}) = \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}^2}{2M}$$
(4.6)

$$\hat{H}_{I_2}^{\text{vib}}(r, P_r) = \frac{P_r^2}{2\mu} + \hat{V}_{I_2}(r)$$
(4.7)

siendo  $\mu$  y *M* la masa reducida y la del centro de masas de la molécula de I<sub>2</sub>, respectivamente. El tercer término de la Ecuación (4.5) corresponde al hamiltoniano rotacional, que en el caso de emplear las coordenadas de rotación  $\theta$  y  $\phi$  viene dado por

$$\hat{H}_{I_2}^{\text{rot}}(r,\theta,P_{\theta},P_{\phi}) = \frac{1}{2\mu r^2} \left( P_{\theta}^2 + \frac{P_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right)$$
(4.8)

mientras que en función de la coordenada internuclear r y del vector unitario e se expresa como

$$\hat{H}_{I_2}^{\rm rot}(r, \mathbf{e}) = \frac{1}{2} \mu r^2 \dot{\mathbf{e}}^2$$
(4.9)

El cuarto término de la Ecuación (4.5) incluye las interacciones soluto-disolvente, que dependen de las coordenadas de los átomos de disolvente y de las coordenadas del soluto. Dependiendo de las coordenadas elegidas para describir el movimiento interno de la molécula podemos expresar este término como

$$\hat{V}_{I_2-dis}(r,\theta,\phi,\mathbf{R}_{CM},\mathbf{R}_{Xe}) = \sum_{j=1}^{N} \hat{V}_{I_2-Xe}(r,\theta,\phi,\mathbf{R}_{CM},\mathbf{R}_j)$$
(4.10)

o bien como

$$\hat{V}_{I_2-dis}(r, \mathbf{e}, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{Xe}) = \sum_{j=1}^{N} \hat{V}_{I_2-Xe}(r, \mathbf{e}, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_j)$$
(4.11)

donde ahora N = 254. Finalmente el último término de (4.5) corresponde al hamiltoniano del disolvente, dado por la Ecuación (4.1). La curva de energía potencial para la molécula de I<sub>2</sub> se describe mediante un oscilador de Morse

$$\hat{V}_{I_2}(r) = D_e \left( 1 - e^{-\alpha(r - r_e)} \right)^2$$
(4.12)



FIGURA 4.1: Potencial de Morse para la molécula de  $I_2$ . Las líneas horizontales corresponden a las energías de los 100 primeros niveles vibracionales, mostrándose el número cuántico vibracional para las energías dadas.

donde  $D_e$  es la energía de disociación de equilibrio,  $r_e$  la distancia internuclear de equilibrio y  $\alpha$  un parámetro que determina la variación de las ramas atractivas y repulsivas de la energía potencial con la distancia internuclear de equilibrio (*véase* la Figura 4.1). La interacción entre los átomos de soluto y disolvente,  $\hat{V}_{I_2-Xe}$ , se expresa mediante la suma de potenciales de Lennard-Jones átomoátomo. Los parámetros para estas dos funciones de energía potencial vienen dados en la Tabla 4.1.

En las simulaciones híbridas clásico-cuánticas describimos el movimiento de vibración de la molécula de  $I_2$  de forma mecano-cuántica, mientras que el resto de los grados de libertad del sistema (rotación del soluto y traslación del soluto y el disolvente) se tratan clásicamente. En consecuencia, la evolución temporal de la vibración del soluto viene dada por la siguiente ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, \mathbf{Q}, t)}{\partial t} = (\hat{H}_{I_2}^{\text{vib}} + \hat{H}_{I_2}^{\text{rot}} + \hat{V}_{I_2-\text{dis}})\Psi(r, \mathbf{Q}, t)$$
(4.13)

donde los términos  $\hat{H}_{I_2}^{rot}$  y  $\hat{V}_{I_2-dis}$  dependen del tiempo a través de su dependencia con las coordenadas clásicas  $\mathbf{Q} = (\theta, \phi, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{Xe})$  o bien  $\mathbf{Q} = (\mathbf{e}, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{Xe})$ . Esta ecuación se resuelve expresando la función de onda dependiente del tiempo como

$$\Psi(r, \mathbf{Q}, t) = \sum_{\nu=0}^{N_{\varphi}} c_{\nu}(\mathbf{Q}, t) \,\varphi_{\nu}(r) \tag{4.14}$$

donde  $\varphi_v(r)$  son las funciones propias para la molécula aislada (funciones diabáticas), obtenidas

mediante la ecuación de autovalores

$$\hat{H}_{\mathrm{I}_{2}}^{\mathrm{vib}}(r)\,\boldsymbol{\varphi}_{\nu}(r) = E_{\nu}\boldsymbol{\varphi}_{\nu}(r) \tag{4.15}$$

y  $c_v(\mathbf{Q},t)$  son coeficientes complejos dependientes del tiempo. En la Subsección 3.2.3 discutimos la conveniencia de utilizar una base diabática para desarrollar la función de onda dependiente del tiempo.

Para deducir la evolución temporal de los coeficientes  $c_v(\mathbf{Q},t)$  (*véase* la Subsección 3.2.3) los expresamos en forma polar

$$c_{\nu} = \rho_{\nu} e^{i\alpha_{\nu}} \qquad \nu = 0, \dots, N_{\Phi}$$
(4.16)

donde la evolución temporal de los módulos  $\rho_v$  y las fases  $\alpha_v$  viene dada, según las Ecuaciones (3.149) y (3.150), por

$$\hbar \dot{\rho}_{\nu} = \sum_{j=0}^{N_{\phi}} \rho_j \operatorname{sen} \left( \alpha_j - \alpha_{\nu} \right) H_{\nu j}$$
(4.17)

$$-\hbar\rho_{\nu}\dot{\alpha}_{\nu} = \sum_{j=0}^{N_{\varphi}} \rho_{j}\cos\left(\alpha_{j} - \alpha_{\nu}\right)H_{\nu j}$$
(4.18)

siendo  $H_{vi}$  los elementos de matriz dados por

$$H_{\nu j} = \langle \mathbf{\phi}_{\nu} | \hat{H}_{I_2}^{\text{vib}} + \hat{H}_{I_2}^{\text{rot}} + \hat{V}_{I_2 - \text{dis}} | \mathbf{\phi}_j \rangle$$
(4.19)

donde hemos empleado la Aproximación de Trayectorias Independientes (*véase* la Subsección 3.2.2).

# 4.2. SIMULACIÓN CPA-SH

En la presente tesis hemos realizado simulaciones híbridas clásico-cuánticas de la relajación vibracional de I<sub>2</sub> altamente excitado en xenón líquido, empleando el método de los Saltos entre Estados Cuánticos (SH) [Bastida 04], el cual ha sido aplicado con anterioridad por nuestro grupo para estudiar la predisociación vibracional de agregados de van der Waals  $X_2Rg_n$  (X = I, Cl, Br; Rg = Ar, Ne) [Bastida 97, Bastida 98, Bastida 99b, Fernández-Alberti 99, Bastida 99a, Miguel 00]. Como discutiremos más tarde, resulta de gran importancia la utilización de algoritmos de salto que aseguren la igualdad entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias durante toda la simulación. De acuerdo con esto, empleamos el Algoritmo de Probabilidades Colectivas (CPA) (*véase* la Subsección 3.3.2) que proporciona un buen acuerdo entre ambas poblaciones.

En nuestras simulaciones, consideramos que la molécula de I<sub>2</sub> se excita inicialmente al nivel vibracional v=75, cuya energía (10995 cm<sup>-1</sup>) da cuenta de ~90% de la energía de disociación de la molécula (*véase* la Figura 4.1). El desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo,

dada por la Ecuación (4.14), incluye hasta  $N_{\varphi}$ =75. Así, los valores iniciales de los coeficientes del desarrollo vienen dados, de acuerdo a las Ecuaciones (3.151) y (3.152), por

$$\rho_{\nu}(0) = \delta_{\nu,75}$$
  
 $\alpha_{\nu}(0) = 0 \qquad \nu = 0, \dots, 75$ 
(4.20)

Las coordenadas clásicas de cada trayectoria en el método SH se mueven en una superficie cuántica de potencial definida, dada por

$$H_{\rm SH}^{\nu'}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}_{\mathbf{Q}}, t) = \langle \varphi_{\nu'} | \hat{H}_{\rm I_2/Xe_{(1)}} | \varphi_{\nu'} \rangle \tag{4.21}$$

donde v' es el número cuántico del estado vibracional en el que se desarrolla la trayectoria y  $\mathbf{Q} = (\theta, \phi, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{Xe})$  y  $\mathbf{P}_{\mathbf{Q}} = (P_{\theta}, P_{\phi}, \mathbf{P}_{CM}, \mathbf{P}_{Xe})$  son las coordenadas clásicas y sus correspondientes momentos conjugados, cuya evolución temporal viene gobernada por las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{\mathbf{Q}} = \nabla_{\mathbf{P}_0} H_{\mathrm{SH}}^{\nu'} \tag{4.22}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{Q}} = -\nabla_{\mathbf{Q}} H_{\mathrm{SH}}^{\nu'} \tag{4.23}$$

La forma explícita de estas ecuaciones para cada grado de libertad clásico  $\mathbf{Q}$  puede deducirse sustituyendo las funciones que dependen de la coordenada cuántica *r* por su correspondiente valor esperado para el estado vibracional *v*' en las ecuaciones de Hamilton para una simulación clásica, dadas en la Sección 2.5, obteniéndose

$$\dot{\mathbf{R}}_{\rm CM} = \frac{\mathbf{P}_{\rm CM}}{M} \tag{4.24a}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{CM} = -\langle \varphi_{\nu'} | \nabla_{\mathbf{R}_{CM}} \hat{V}_{l_2 - dis}(r, \theta, \phi, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{Xe}) | \varphi_{\nu'} \rangle$$
(4.24b)

$$\dot{\theta}(t) = \left\langle \varphi_{\nu'} \left| \frac{1}{r^2} \right| \varphi_{\nu'} \right\rangle \frac{P_{\theta}}{\mu}$$
(4.24c)

$$\dot{\phi}(t) = \left\langle \phi_{\nu'} \left| \frac{1}{r^2} \right| \phi_{\nu'} \right\rangle \frac{P_{\phi}}{\mu \operatorname{sen}^2 \theta}$$
(4.24d)

$$\dot{P}_{\theta}(t) = \left\langle \varphi_{\nu'} \left| \frac{1}{r^2} \right| \varphi_{\nu'} \right\rangle \frac{P_{\phi}^2 \cos \theta}{\mu \sin^3 \theta} - \left\langle \varphi_{\nu'} \left| \frac{\partial \hat{V}_{I_2 - dis}(r, \theta, \phi, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{Xe})}{\partial \theta} \right| \varphi_{\nu'} \right\rangle$$
(4.24e)

$$\dot{P}_{\phi}(t) = -\left\langle \phi_{\nu'} \left| \frac{\partial \hat{V}_{I_2-\text{dis}}(r,\theta,\phi,\mathbf{R}_{\text{CM}},\mathbf{R}_{\text{Xe}})}{\partial \phi} \right| \phi_{\nu'} \right\rangle$$
(4.24f)

mientras que para el disolvente tenemos

$$\dot{\mathbf{R}}_{\mathrm{Xe}} = \mathbf{P}_{\mathrm{Xe}}/m_{\mathrm{Xe}} \tag{4.25}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathrm{Xe}} = -\nabla_{\mathbf{R}_{\mathrm{Xe}}} V_{\mathrm{dis}}(\mathbf{R}_{\mathrm{Xe}}) - \langle \boldsymbol{\varphi}_{\nu'} | \nabla_{\mathbf{R}_{\mathrm{Xe}}} \hat{V}_{\mathrm{I}_{2}-\mathrm{dis}}(r, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\varphi}, \mathbf{R}_{\mathrm{CM}}, \mathbf{R}_{\mathrm{Xe}}) | \boldsymbol{\varphi}_{\nu'} \rangle$$
(4.26)

Las derivadas del potencial soluto-disolvente  $\hat{V}_{I_2-dis}$  con respecto a las coordenadas clásicas, que aparecen en las anteriores ecuaciones, se obtienen siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 2.5. Estas ecuaciones se integran simultáneamente con las Ecuaciones (4.17) y (4.18) para obtener la evolución temporal de las coordenadas clásicas y sus momentos conjugados, así como de los coeficientes de la función de onda dependiente del tiempo. Tras probar diferentes esquemas de integración, hemos encontrado conveniente emplear el algoritmo Verlet de velocidades para propagar el movimiento de los átomos de disolvente y el integrador de Adams-Moulton, que es un algoritmo de predicción-corrección tipo Gear de orden 12, para propagar los grados de libertad clásicos del soluto y los coeficientes de la función de onda. Esta combinación ofrece el paso de integración más largo ( $\Delta t = 10$  fs) capaz de conservar al mismo tiempo la energía de cada trayectoria  $(H_{SH}^{\nu'})$  y la norma de la función de onda dependiente del tiempo en simulaciones a energía constante. Finalmente, llevamos a cabo las simulaciones de la relajación vibracional de I<sub>2</sub> manteniendo la temperatura constante, escalando las velocidades del disolvente mediante la Ecuación (2.8) cada 25 pasos de propagación, para evitar un aumento artificial de la temperatura del disolvente debido a la transferencia de energía desde la vibración del I2 a la traslación del disolvente [Brown 88] (véase la Sección 2.4). Todas las trayectorias se propagaron durante un tiempo de 4 ns.

Los elementos de matriz de la función de energía potencial  $I_2$ -Xe y sus derivadas, que aparecen en las Ecuaciones (4.17), (4.18), (4.22) y (4.23), deben evaluarse a cada paso de integración ya que éstos cambian debido al movimiento de los átomos. Debido al gran número de ecuaciones que han de integrarse resulta crucial evaluar estos elementos de matriz de manera eficiente. Para ello, en esta tesis hemos empleado el método PO-DVR (*véase* la Subsección 3.2.4) que reduce notablemente el número de puntos de cuadratura necesarios para evaluar los elementos de matriz. Por ejemplo, la evaluación de los elementos de matriz para el estado v=75 requiere 300 puntos DVR equiespaciados, para una rejilla definida entre r=2.25 Å y r=5.0 Å, frente a solo 100 puntos PO-DVR.

La dependencia explícita de  $H_{SH}^{\nu'}$  (Ecuación (4.21)) con el tiempo proviene de los saltos entre los estados vibracionales de I<sub>2</sub>, cuyo propósito es mantener las poblaciones cuánticas medias de los estados vibracionales igual a la fracción de trayectorias que los ocupan, es decir, las poblaciones clásicas medias. El algoritmo de salto especifica la forma en la que se elige qué estado vibracional gobierna el movimiento de cada trayectoria en cada instante. En esta tesis hemos empleado el Algoritmo de Probabilidades Colectivas (véase la Subsección 3.3.2), que supone que las probabilidades de transición son idénticas para todas las trayectorias a un tiempo dado. Ya que las probabilidades de transición dependen de las poblaciones cuánticas y clásicas medias en cada intervalo de tiempo, hemos de propagar simultáneamente todas las travectorias. Estas travectorias difieren en las condiciones iniciales de los grados de libertad clásicos, que han de ser generadas previamente al comienzo de la simulación CPA-SH. La propagación simultánea de todas las trayectorias implica un mayor esfuerzo computacional que el requerido para la propagación individual de cada trayectoria. Sin embargo, esto se ve compensado con el menor número de trayectorias requerido por el algoritmo CPA, en comparación con los algoritmos en los que cada trayectoria se propaga independientemente de las otras, como el algoritmo FSA. A modo de comparación, Li y Thompson [Li 03] utilizan 450 trayectorias para promediar las poblaciones dependientes del tiempo de los estados vibracionales, en su simulación de la relajación del estado vibracional v = 1 de la



FIGURA 4.2: Energía vibracional para la molécula de I<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>) calculada empleando las poblaciones medias cuánticas (Q) y clásicas (C) y los algoritmos FSA y CPA en la simulación SH de la relajación vibracional del primer estado vibracional excitado ( $\nu = 1$ ) en Xe líquido con densidad 3.0 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 303 K.

molécula de I<sub>2</sub> en xenón líquido empleando el algoritmo FSA, mientras que nuestros cálculos de la relajación del estado vibracional v = 75 solo requieren 100 trayectorias para alcanzar un grado similar de convergencia. Hemos observado también que el número de trayectorias requerido para alcanzar convergencia en las curvas de relajación de energía vibracional varía lentamente con la excitación inicial del soluto. En concreto, se requieren 50 trayectorias para la relajación del estado vibracional excitado en comparación con las 100 necesarias para la relajación del estado vibracional v = 75. Ya que los cambios de las poblaciones medias son muy pequeños en cada paso de integración, evaluamos las probabilidades de transición cada 100 pasos, lo que reduce el tiempo computacional.

Cuando se produce un salto desde un estado vibracional v' hasta otro v'' es necesario ajustar los momentos clásicos para que se conserve la energía de cada trayectoria. Este ajuste se realiza, de acuerdo con la Ecuación (3.182), de la forma siguiente

$$\mathbf{P}_{\mathbf{Q}}' = \mathbf{P}_{\mathbf{Q}} + \gamma \langle \boldsymbol{\varphi}_{\nu'} | \nabla_{\mathbf{Q}} (\hat{V}_{\mathrm{I}_{2}-\mathrm{dis}} + \hat{H}_{\mathrm{I}_{2}}^{\mathrm{rot}}) | \boldsymbol{\varphi}_{\nu''} \rangle \tag{4.27}$$

siendo  $\mathbf{P}'_{\mathbf{Q}}$  los momentos clásicos ajustados tras la transición. Cuando los momentos clásicos no pueden ajustarse convenientemente, para conservar la energía de una trayectoria tras una transición entre dos estados vibracionales, se dice que la transición está prohibida clásicamente (*véase* la Subsección 3.3.1). En tal caso la transición no tiene lugar finalmente. La aparición de saltos prohibidos implica que las poblaciones clásicas no pueden seguir la evolución de las poblaciones cuánticas de forma precisa. Se han propuesto algunas modificaciones del algoritmo FSA para solventar este problema [Fang 99, Jasper 02].

	$T_1^{\mathrm{LJ}}$		$T_1^{\exp-6}/T_1^{\mathrm{LJ}}$		
	Soluto anarmónico	Soluto armónico		Soluto anarmónico	Soluto armónico
NEMD <sup>a</sup>	169 <sup>b</sup>	116 <sup>b</sup>		15.3 <sup>c</sup>	
$\mathrm{EMD}^d$		149 <sup>b</sup>			$11.2^{c}$
FSA-SH (adiabático) <sup>e</sup>	$114^{b}$	$88^b$		$\sim 2^{c,f}$	
FSA-SH (diabático) <sup>e</sup>					
Cuántico <sup>g</sup>	386				
Clásico <sup>g</sup>	44				
CPA-SH <sup>e</sup>	307			5.3	

TABLA 4.2: Tiempos de relajación (en ps) para el primer estado vibracional excitado de  $I_2/Xe_{(1)}$  obtenido utilizando diferentes aproximaciones.

<sup>*a*</sup>Energía vibracional inicial igual a 321 cm<sup>-1</sup>+ kT.

<sup>b</sup>Referencia [Li 03].

<sup>c</sup>Referencia [Li 04].

<sup>*d*</sup>Resultados obtenidos considerando que tanto el soluto como el disolvente son tratados clásica o cuánticamente.

<sup>*e*</sup>Resultados obtenidos considerando solo los niveles vibracionales de  $I_2 v = 0$  y v = 1.

<sup>f</sup>Resultados preliminares.

<sup>g</sup>Resultados obtenidos a partir de las poblaciones clásicas o cuánticas.

En el caso de la relajación de I2 en xenón líquido, las transiciones prohibidas corresponden a saltos desde un nivel vibracional dado a otro de energía superior. La relajación de una molécula diatómica altamente excitada en un disolvente a temperatura ambiente debe ser un proceso casi irreversible, ya que la energía transferida al disolvente es rápidamente disipada a través de las colisiones entre los átomos de disolvente. Ello implica que en este sistema no es esperable que los saltos prohibidos sean frecuentes. Por tanto, las diferencias entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias deben ser pequeñas cuando se utiliza el algoritmo CPA. En la Figura 4.2 se muestra la energía vibracional de la molécula de yodo calculada utilizando las poblaciones cuánticas y clásicas medias en una simulación CPA-SH de la relajación del primer estado vibracional excitado (v = 1). Como se observa, las diferencias entre ambos resultados son despreciables. En la figura también se muestra la misma simulación llevada a cabo empleando el algoritmo FSA. En este caso, la energía vibracional calculada con las poblaciones clásicas medias decae aproximadamente nueve veces más rápido que cuando se calcula a partir de las poblaciones cuánticas medias. Las discrepancias entre las curvas cuántica y clásica de la energía vibracional en el método FSA-SH proviene del hecho de que el algoritmo FSA es un algoritmo de salto aproximado (véase la Subsección 3.3.2). El error asociado al algoritmo FSA depende de la evolución temporal de las poblaciones cuánticas de cada trayectoria individual y la magnitud de este error, por tanto, varía



FIGURA 4.3: Poblaciones clásicas medias dependientes del tiempo para los dos primeros estados vibracionales diabáticos de I<sub>2</sub>, calculadas empleando el algoritmo CPA en la simulación SH de la relajación vibracional del primer estado vibracional excitado (v = 1) en Xe líquido con densidad 3.0 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 303 K. Las líneas suavizadas corresponden a ajustes basados en la Ecuación (4.28).

con la base, diabática o adiabática, empleada para desarrollar la función de onda dependiente del tiempo y con las funciones de energía potencial utilizadas para describir las interacciones del sistema. Esto podría explicar por qué el tiempo de relajación encontrado por Li y Thompson [Li 03], utilizando estados vibracionales adiabáticos ( $T_1 = 114$  ps), es sustancialmente mayor que nuestros resultados FSA-SH, obtenidos utilizando estados vibracionales diabáticos calculados a partir de las poblaciones clásicas ( $T_1$  = 44 ps), pero más corto que el tiempo de relajación extraído de las poblaciones cuánticas ( $T_1 = 386$  ps). Esta diferencia puede provenir también, en parte, del diferente número de átomos en la celda de simulación, el paso de integración, el uso de un procedimiento de decoherencia que más tarde discutiremos y el método del reescalado de velocidades para mantener la temperatura constante. A este respecto, es interesante comparar los resultados de las simulaciones CPA-SH con los obtenidos mediante otros métodos aproximados. En la Tabla 4.2 incluimos los tiempos de relajación ( $T_1$ ) del primer estado vibracional excitado de I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub> calculados por Li y Thompson [Li 03, Li 04] mediante cálculos de Dinámica Molecular clásica, denominados también frecuentemente como Dinámica Molecular de No Equilibrio (NEMD, Nonequilibrium Molecular Dynamics); mediante cálculos perturbativos híbridos clásico-cuánticos, llamados también de Dinámica Molecular de Equilibrio (EMD, Equilibrium Molecular Dynamics), y mediante simulaciones FSA-SH empleando la base adiabática, junto con los resultados de nuestras simulaciones CPA-SH y FSA-SH empleando una base diabática. Hemos calculado este tiempo de relajación siguiendo el mismo procedimiento empleado por Li y Thompson [Li 03], basado en un esquema cinético de dos estados. De acuerdo con esto, la población del estado excitado  $\rho_1^2(t)$  viene dada por

$$\rho_1^2(t) = \frac{k_{0\to 1} + k_{1\to 0} e^{-(k_{0\to 1} + k_{1\to 0})t}}{k_{0\to 1} + k_{1\to 0}}$$
(4.28)

donde  $k_{0\rightarrow 1}$  y  $k_{1\rightarrow 0}$  son las correspondientes constantes de velocidad. Estas constantes están rela-

cionadas entre sí mediante la ecuación

$$k_{0\to 1} = e^{-(E_1 - E_0)/kT} k_{1\to 0} \tag{4.29}$$

que se obtiene suponiendo que el método CPA-SH satisface la condición de equilibrio microscópico. En la Figura 4.3 mostramos las poblaciones clásicas medias dependientes del tiempo de los dos estados vibracionales diabáticos, calculadas en una simulación CPA-SH de la relajación del primer estado vibracional excitado (v = 1), para Xe con una densidad de 3.0 g/cm<sup>3</sup> a una temperatura de 303 K. La buena calidad de los ajustes a las poblaciones, llevados a cabo para determinar las constantes de velocidad de la Ecuación (4.28), proporciona una prueba numérica a la validez de esta suposición, como cuando se emplea el método FSA-SH [Li 03]. Sin embargo, cabe destacar que en este caso las poblaciones no tienden exactamente a sus valores de equilibrio dados por la distribución de Boltzmann. Como discutimos en la Sección 3.4 los métodos SH y de Campo Medio no satisfacen la condición de equilibrio microscópico. En nuestras simulaciones CPA-SH esta condición se cumple solo de forma aproximada, gracias al método de eliminación de la coherencia de las amplitudes cuánticas que expondremos más tarde. El tiempo de relajación viene entonces dado por

$$T_1 = (k_{0 \to 1} + k_{1 \to 0})^{-1} \tag{4.30}$$

Como se observa en la Tabla 4.2, el tiempo de relajación para la simulación CPA-SH es sustancialmente mayor que el obtenido mediante simulaciones NEMD, para el caso en el que el soluto se describe incluyendo la anarmonicidad. Esto parece validar nuestros argumentos previos acerca de la importancia de tener en cuenta la naturaleza cuántica de la vibración de I<sub>2</sub>. Por el contrario, el tiempo de relajación para la simulación FSA-SH es sustancialmente menor que el valor obtenido mediante el método NEMD. Sin embargo, puede afirmarse, a la luz de los resultados presentados en la Figura 4.2, que el tiempo de relajación para la simulación FSA-SH está subestimado. De hecho, el tiempo de relajación para el método FSA-SH está por debajo del valor para la simulación NEMD, incluso cuando el soluto se describe como un oscilador armónico, mientras que el tiempo de relajación obtenido utilizando el tratamiento EMD, en el cual el soluto se trata cuánticamente es, en contraste, mayor que el valor para el cálculo clásico NEMD.

En la Tabla 4.2 incluimos también el ratio entre los tiempos de relajación obtenidos utilizando el potencial de Lennard-Jones (LJ) y el potencial *ab initio* (exp-6) propuesto por Li y Thompson [Li 04] para la interacción I–Xe. Como se observa, todos los métodos aproximados utilizados proporcionan tiempos de relajación significativamente mayores para el potencial exp-6, pero estos se escalan de manera diferente dependiendo del método. El menor ratio corresponde al método FSA-SH, cuyos tiempos de relajación son diez veces menores que para los otros métodos, lo que refuerza nuestras conclusiones previas. En definitiva, los resultados muestran que las variaciones de los tiempos de relajación  $T_1$  con el potencial I–Xe dependen fuertemente del método aproximado para obtenerlos. Es por tanto bastante difícil afirmar qué tratamiento o qué potencial I–Xe es mejor, a partir de los resultados de los tiempos de relajación de energía vibracional calculadas mediante el método CPA-SH y los resultados experimentales a diferentes temperaturas y densidades (*véase* la Subsección 4.2.1) proporciona, en este sentido, un mayor apoyo al uso del método CPA-SH y la función de energía potencial I–Xe de Lennard-Jones.

La última cuestión acerca de la aplicación del método CPA-SH concierne a la retención de la coherencia cuántica en los métodos SH [Bittner 95, Schwartz 96]. En un estudio SH de un modelo simple de dos niveles para los estados  $S_1(n\pi^*)$  y  $S_2(\pi\pi^*)$  de la pirazina, Müller y Stock [Müller 97] encontraron que las poblaciones cuánticas medias de los estados electrónicos permanecen prácticamente constantes después de 50 fs, aunque las correspondientes poblaciones clásicas medias oscilan para tiempos más largos, conforme a los resultados cuánticos exactos. Más tarde, Fang y Hammes-Schiffer [Fang 99] observaron que este efecto persistía incluso cuando el método SH se modifica para evitar las transiciones prohibidas. Ellos mostraron que esta inconsistencia interna entre las poblaciones clásicas y cuánticas puede evitarse eliminando la coherencia de las amplitudes cuánticas cuando cada trayectoria abandona la región de acoplamiento no adiabático. Tal reinicio de las amplitudes cuánticas está físicamente justificado cuando se suprimen los efectos cuánticos de interferencia debido a la decoherencia en sistemas de fase condensada. En nuestro caso, hemos encontrado que las poblaciones cuánticas permanecen casi constantes después de  $\sim$  250 ps. Este comportamiento es prácticamente independiente de la excitación inicial del soluto y de la densidad y temperatura del disolvente. En la relajación de I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub> no hay una región de acoplamiento bien definida, ya que el modo cuántico está siempre rodeado por átomos de disolvente que acoplan los estados vibracionales. En consecuencia, hemos modificado el método de Fang y Hammes-Schiffer de la forma siguiente. Comprobamos la magnitud del valor medio de la energía vibracional  $(\langle \psi(t) | \hat{H}_{I_2}^{vib} | \psi(t) \rangle)$  de cada trayectoria cada 5000 pasos de propagación (50 ps). Si este valor no ha disminuido en ese intervalo, consideramos necesario eliminar la coherencia de las amplitudes cuánticas para esa trayectoria. Para ello, elegimos aleatoriamente uno de los estados vibracionales ( $v_s$ ) con probabilidades iguales a sus amplitudes cuánticas ( $|c_v|^2$ ). La función de onda dependiente del tiempo para esa trayectoria se iguala entonces a la función diabática de ese estado vibracional  $v_s$ , incluyendo en el desarrollo de la Ecuación (4.14) solo el estado vibracional  $v_s$  y los inferiores al mismo ( $N_{\phi} = v_s$ ) para acelerar la simulación. Este procedimiento estocástico también asegura la continuidad con el tiempo de las poblaciones medias. La elección del intervalo de 50 ps responde a dos razones: por una lado, es deseable elegir este intervalo tan largo como sea posible para minimizar la influencia del reinicio de la función de onda en la evolución temporal del sistema, pero por otro lado es conveniente elegirlo tan corto como sea posible para evitar la estabilización de las poblaciones cuánticas. Hemos implementando esta última condición analizando la evolución temporal de las curvas de relajación de energía vibracional. Consideramos válido cierto intervalo temporal para el reinicio de la función de onda solo si la primera derivada de esas curvas es una función continua. Nuestros resultados muestran que esta condición se cumple sin afectar prácticamente a los tiempos de relajación para intervalos de tiempo en el rango de 20 a 50 ps.

# 4.2.1. Curvas de relajación vibracional

Los experimentos realizados por Harris *et al.* [Paige 86, Harris 88, Paige 90b, Paige 90a] sobre la relajación vibracional de  $I_2$  en xenón líquido, tras la recombinación geminal de los átomos de yodo, proporcionan la dependencia temporal de la energía vibracional de la molécula de yodo desde su límite disociativo para diferentes densidades y temperaturas del xenón. En la Figura 4.4 mostramos la energía vibracional media experimental para el  $I_2$  en función del tiempo para Xe



FIGURA 4.4: Resultados experimentales [Paige 90b] (línea continua), de la simulación CPA-SH (línea de trazos) y de la simulación MD (línea de puntos) para la energía vibracional media de I<sub>2</sub> en Xe líquido de densidad 3.0 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 280 K. Las barras de error corresponden al intervalo de confianza del 70 % para la energía media de los resultados experimentales [Paige 90b]. En las simulaciones CPA-SH y MD se ha sustraído de los resultados el límite termodinámico clásico de la energía vibracional (*kT*).

a una densidad de 3.0 g/cm<sup>3</sup> y una temperatura de 280 K. Inicialmente la relajación vibracional es muy rápida [Paige 90b], pues la molécula de yodo transfiere la mitad de su energía vibracional ( $\sim 6000 \text{ cm}^{-1}$ ) en menos de 150 ps. La pérdida de energía vibracional se ralentiza progresivamente a partir de la mitad inferior de la curva de potencial de I<sub>2</sub> y la relajación tarda más de 3 ns en completarse. La disminución de la velocidad de la relajación es una consecuencia del incremento de la frecuencia del oscilador conforme la molécula se relaja, debido a la anarmonicidad de la curva de potencial de I<sub>2</sub>. El único mecanismo posible para la relajación del soluto es la transferencia de su energía de vibración a la traslación del disolvente, y la fricción vibracional (la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de la fuerza sobre el modo vibracional) disminuye rápidamente conforme la frecuencia aumenta [Larsen 99].

Los cálculos de Dinámica Molecular realizados por Brown, Harris y Tully [Brown 88] para el  $I_2/Xe_{(1)}$  reproducen la disminución de la velocidad de la relajación, pero sobrestiman estas velocidades en un orden de magnitud con respecto a los experimentos. Hemos llevado a cabo simulaciones de Dinámica Molecular similares a las efectuadas por Brown *et al.*, pero eligiendo las condiciones iniciales de la simulación de manera diferente. Concretamente, nuestras condiciones iniciales se obtienen a partir de la simulación de xenón líquido puro, mientras que Brown *et al.* [Brown 88] las obtienen de la simulación de la fotodisociación y subsiguiente recombinación geminal de la molécula de yodo. A pesar de estas condiciones iniciales diferentes, los resultados de nuestras simulaciones MD son muy similares a los obtenidos por Brown *et al.* y, por tanto, proporcionan las mismas tendencias que estos, como se observa en la Figura 4.4.

Brown *et al.* [Brown 88] atribuyen los tiempos de relajación tan cortos en las simulaciones MD a que la función de potencial I–Xe utilizada es demasiado repulsiva. Como hemos indicado antes, Li y Thompson [Li 04], basándose en esta hipótesis, han propuesto una función de potencial



FIGURA 4.5: Resultados de la simulación CPA-SH (arriba) y experimentales [Paige 90b] (abajo) para la energía vibracional media de I<sub>2</sub> en función del tiempo para Xe líquido a temperatura 280 K y densidades 1.8 (líneas continuas), 2.2 (líneas de trazos), y 3.0 g/cm<sup>3</sup> (líneas de puntos). En la simulación CPA-SH se ha sustraído de los resultados el límite termodinámico clásico de la energía vibracional (kT).

I–Xe *ab initio* más suave que ofrece resultados MD próximos a los experimentales. Sin embargo, ha de resaltarse que la descripción clásica de cualquier sistema atómico o molecular es una aproximación. El error asociado con el uso de la mecánica clásica se incrementa con la frecuencia del movimiento considerado, debido a la aparición de efectos cuánticos. Como consecuencia, las descripciones clásicas del movimiento de traslación del disolvente y de la rotación y traslación del soluto están, en principio, justificadas para este sistema, pero no así para el movimiento de vibración del soluto. Efectivamente, como indica Stratt [Stratt 01], la relajación de I<sub>2</sub> disuelto en xenón líquido puede considerarse como uno de los ejemplos más simples de una relajación vibracional de alta frecuencia, puesto que la frecuencia vibracional del I<sub>2</sub> (211 cm<sup>-1</sup>) es sustancialmente mayor que las frecuencias traslacionales del disolvente, ya que la densidad de estados de modos normales instantáneos es despreciable más allá de 120 cm<sup>-1</sup>. Esta es la razón principal de por qué el I<sub>2</sub> se relaja tan lentamente en xenón líquido, con tiempos de relajación de cientos de picosegundos. En la misma línea, los resultados obtenidos por Nesbitt y Hynes [Nesbitt 82] muestran que la transferencia desde la vibración de I<sub>2</sub> a la traslación del Xe es notablemente ineficiente para todos



FIGURA 4.6: Resultados de la simulación CPA-SH (arriba) y experimentales [Paige 90b] (abajo) para la energía vibracional media de I<sub>2</sub> en función del tiempo para Xe líquido de densidad  $3.0 \text{ g/cm}^3$  y temperaturas 253 (líneas continuas), 280 (líneas de trazos), y 323 K (líneas de puntos). En la simulación CPA-SH se ha sustraído de los resultados el límite termodinámico clásico de la energía vibracional (*kT*).

los niveles vibracionales. El uso de un tratamiento perturbativo híbrido clásico-cuántico (*véase* la Subsección 3.1.2), en el cual se tienen en cuenta tanto la densidad de estados del disolvente como las interacciones soluto-disolvente, permite cuantificar mejor este efecto [Larsen 99, Stratt 01]. La fricción vibracional calculada disminuye rápidamente con la frecuencia, de manera que si se fuerza al soluto a transferir un cuanto vibracional completo, como ocurre cuando éste se describe cuánticamente, el proceso de relajación será más lento que si la energía puede transferirse en cantidades más pequeñas, como ocurre cuando el soluto se trata clásicamente. Como consecuencia, la relajación de energía vibracional para las simulaciones CPA-SH es sustancialmente más lenta que para los cálculos MD, como se observa en la Figura 4.4, y está en buen acuerdo con los resultados experimentales. Este acuerdo es más notable cuando confirmamos la capacidad de las simulaciones CPA-SH para reproducir el cambio en las curvas de relajación vibracional de I<sub>2</sub> con la densidad y la temperatura, como se muestra en las Figuras 4.5 y 4.6. En estas figuras presentamos las curvas de energía vibracional desde 6000 cm<sup>-1</sup>, ya que la gran velocidad inicial de la relajación hace difícil cualquier comparación de las curvas en su comienzo. Tanto los resultados

experimentales [Paige 90b] como los de las simulaciones CPA-SH muestran relajaciones de la energía vibracional de  $I_2$  más rápidas conforme aumenta la densidad y temperatura del disolvente. Este comportamiento está acorde con la interpretación del proceso de relajación como una consecuencia directa de las interacciones entre los átomos de soluto y de disolvente, las cuales serán más frecuentes conforme aumenta la densidad y más energéticas conforme aumenta la temperatura del disolvente.

# 4.2.2. Escalado temporal de las curvas de relajación

Se ha comprobado que las curvas de relajación vibracional experimentales y las obtenidas mediante simulaciones de Dinámica Molecular a distintas densidades y temperaturas se escalan linealmente con el tiempo [Paige 90b, Brown 88]. El escalado temporal de las curvas a diferentes densidades se ha propuesto como una prueba de la validez del modelo de colisiones binarias independientes [Paige 90b, Brown 88, Paige 90a, Russell 94] para la relajación vibracional en líquidos, pero este modelo no predice el escalado temporal de las curvas a diferentes temperaturas [Paige 90b]. En la Figura 4.7 mostramos los resultados de las simulaciones CPA-SH para diferentes densidades y temperaturas en los cuales el eje temporal se ha multiplicado por el factor de escalado apropiado. Al igual que en los resultados experimentales y de los cálculos MD, el acuerdo entre las curvas escaladas es excelente.

Para explicar el escalado temporal lineal de las curvas de relajación, utilizamos un modelo cinético de reacciones reversibles consecutivas

$$a_{\nu+1} \xrightarrow[k_{\nu+1,\nu}]{k_{\nu,\nu+1}} a_{\nu} \xrightarrow[k_{\nu,\nu-1}]{k_{\nu-1,\nu}} a_{\nu-1} \dots$$

La evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales viene dada por

$$\frac{da_{\nu}}{dt} = k_{\nu-1,\nu} a_{\nu-1} + k_{\nu+1,\nu} a_{\nu+1} - (k_{\nu,\nu-1} + k_{\nu,\nu+1}) a_{\nu}$$
(4.31)

donde solo hemos incluido las transiciones que involucran un cuanto vibracional, puesto que las constantes de velocidad para transiciones entre estados vibracionales no contiguos son pequeñas respecto a las primeras. Las constantes de velocidad dependen de los estados vibracionales involucrados en la transición y de la densidad ( $\rho$ ) y temperatura (T) del disolvente, y pueden calcularse utilizando un tratamiento perturbativo híbrido clásico-cuántico (*véase* la Subsección 3.1.2) de la forma siguiente

$$k_{\nu,\nu\pm1}(\rho,T) = \gamma(\omega_{\nu,\nu\pm1},T) k_{\nu,\nu\pm1}^{\rm p}$$
(4.32)

donde  $k_{\nu,\nu\pm 1}^{p}$  es la constante perturbativa híbrida y  $\gamma$  su corrección cuántica (*véase* la Sección 3.4), que viene dada por

$$\gamma(\omega_{\nu,\nu\pm 1}, T) = \frac{2}{1 + e^{-\beta\hbar\omega_{\nu,\nu\pm 1}}}$$
(4.33)

siendo  $\omega$  la frecuencia de Bohr de la transición

$$\omega_{\nu,\nu\pm 1} = \frac{E_{\nu} - E_{\nu\pm 1}}{\hbar}$$
(4.34)



FIGURA 4.7: Resultados de la simulación CPA-SH de las Figuras 4.5 y 4.6 representados con el tiempo escalado en referencia a las curvas de menor densidad (arriba) y temperatura (abajo). El eje temporal de las curvas de relajación se ha multiplicado por el correspondiente factor de escalado.

Empleando la expresión de la constante perturbativa híbrida dada por la Ecuación (3.99) podemos escribir (4.32) como

$$k_{\nu,\nu\pm1}(\rho,T) = \hbar^{-2} \gamma(\omega_{\nu,\nu\pm1},T) (Q_{\nu,\nu\pm1})^2 P(\omega_{\nu,\pm1},\rho,T)$$
(4.35)

donde  $Q_{\nu,\nu\pm 1}$  son los elementos de matriz no diagonales de la coordenada vibracional

$$Q_{\nu,\nu\pm1} = \langle \mathbf{\varphi}_{\nu}(r) | r | \mathbf{\varphi}_{\nu\pm1}(r) \rangle \tag{4.36}$$

y  $P(\omega_{\nu,\pm 1},\rho,T)$  es la función de autocorrelación de la fuerza sobre la coordenada vibracional evaluada a la frecuencia  $\omega_{\nu,\nu\pm 1}$ 

$$P(\omega_{\nu,\pm 1},\rho,T) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{\nu,\nu\pm 1}t} \langle F_r(t)F_r(0)\rangle dt$$
(4.37)

La función de autocorrelación de la fuerza se evalúa a partir de simulaciones en las que el soluto se mantiene en su configuración de equilibrio  $(r = r_e)$ .

#### 134 Capítulo 4 Relajación vibracional de l<sub>2</sub> en xenón líquido

Consideremos que el soluto puede describirse mediante un oscilador armónico de frecuencia  $\omega$ . En ese caso  $\omega_{\nu,\nu\pm 1} = \pm \omega$  y las constantes de velocidad vienen dadas por

$$k_{\nu,\nu\pm1}^{\rm ar}(\rho,T) = \hbar^{-2} (Q_{\nu,\nu\pm1})^2 \gamma(\omega,T) P(\omega,\rho,T)$$
(4.38)

La clave aquí es que la única dependencia de la constante de velocidad con el estado vibracional proviene del elemento de matriz  $Q_{\nu,\nu\pm 1}$ , que a su vez solo depende de la curva de energía potencial del soluto. El ratio entre dos constantes de velocidad correspondientes a diferentes temperaturas y densidades del disolvente viene dado por

$$\frac{k_{\nu,\nu\pm1}^{\mathrm{ar}}(\rho,T)}{k_{\nu,\nu\pm1}^{\mathrm{ar}}(\rho',T')} = \frac{\gamma(\omega,T)P(\omega,\rho,T)}{\gamma(\omega,T')P(\omega,\rho',T')} = S(\omega,\rho,T,\rho',T')$$
(4.39)

que no depende del estado vibracional. Como consecuencia, cualquier cambio de la densidad y/o la temperatura del disolvente modifica el valor de todas las constantes de velocidad con el mismo factor de escalado. Ello implica que la evolución de las poblaciones, dada por la Ecuación (4.31), puede ser linealmente escalada en el tiempo de la misma forma. Por supuesto, las contribuciones anarmónicas han de cobrar importancia para la molécula de  $I_2$  conforme aumenta el estado vibracional, lo que modifica la frecuencia de la transición. En ese caso, las constantes de velocidad dadas por la Ecuación (4.35) dependen de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de la fuerza evaluada a diferentes frecuencias y el factor de escalado cambia con el estado vibracional considerado. Sin embargo, la relajación de los estados vibracionales más altos es muy rápida y esto hace difícil cualquier comparación detallada al inicio de las curvas de relajación. En los estados vibracionales más bajos, para los cuales el proceso de relajación se hace más lento y alcanza la escala del nanosegundo, la aproximación armónica parece plausible.

# 4.2.3. Mecanismo de relajación

Una vez establecida la calidad de las simulaciones CPA-SH, centramos nuestra atención en el mecanismo del proceso de relajación. En la Figura 4.8 mostramos las poblaciones vibracionales medias de I<sub>2</sub> a diferentes tiempos para Xe de densidad 3.0 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 280 K, junto con la distribución de equilibrio de las poblaciones vibracionales. Como se observa, la rápida relajación inicial del soluto provoca que se pueblen 20 estados vibracionales en menos de 0.1 ps y 20 más durante los primeros 8 ps. Después de 0.3 ns la distribución de poblaciones es muy ancha, con ~50 estados vibracionales con población mayor del 1 %. Cuando los estados vibracionales de la mitad inferior de la curva de potencial de I<sub>2</sub> ( $v \leq 32$ ) están significativamente poblados, el proceso de relajación se ralentiza. Los estados vibracionales más bajos se pueblan entonces después de ~1 ns y en 2.5 ns la distribución de poblaciones está ya cercana a la de equilibrio. A partir de estos resultados, podemos concluir que el proceso de relajación a un tiempo dado no puede caracterizarse por una única constante de velocidad, ya que se hallan simultáneamente poblados un gran número de estados vibracionales con diferentes constantes de velocidad de estado a estado  $k_{v,v\pm1}$ .

Respecto al papel de los átomos de disolvente en el proceso de relajación, en primer lugar hemos calculado la función de distribución de densidades de los átomos de xenón en torno a la molécula de soluto, definida como

$$g(x,y) = \frac{dN}{\rho \, dV} \tag{4.40}$$


FIGURA 4.8: Poblaciones vibracionales medias de  $I_2$  a diferentes tiempos obtenidas de la simulación CPA-SH para Xe líquido de densidad 3.0 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 280 K. También se muestra la distribución de equilibrio de las poblaciones vibracionales. Nótese la ruptura en la escala del eje de ordenadas.

donde dN es el número de átomos de xenón en un elemento diferencial de volumen dV y donde las coordenadas cartesianas (x,y) para los átomos de xenón tienen origen en el centro de masas de I<sub>2</sub> con el eje y colineal al enlace I–I (*véase* la Figura 4.9). Para calcular esta función de distribución hacemos un histograma generando una rejilla en el plano xy, cuyas celdillas tienen dimensiones  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ , y calculamos el número de átomos  $N_{xy}$  contenidos en cada celdilla. Los átomos incluidos en una misma celdilla pueden tener diferentes orientaciones (*véase* la Figura 4.9). Al hacer girar la celdilla en torno al eje y cubrimos todas las posibles orientaciones, generando un anillo cilíndrico de volumen

$$V_{xy} = \pi \Delta y \left( (x + \Delta x)^2 - x^2) \right) \tag{4.41}$$

Finalmente, la función de distribución para cada celdilla g(x, y) se calcula como

$$g(x,y) = \frac{N_{xy}}{\rho V_{xy}} \tag{4.42}$$

En la Figura 4.10 mostramos la función de distribución para Xe de densidad de 2.2 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 280 K, cuando la molécula de I<sub>2</sub> se fija en el estado vibracional v = 5. Como se observa, pueden identificarse tres capas de solvatación alrededor de la molécula de yodo. La primera está centrada en torno a la distancia de equilibrio del potencial I $-Xe (\sqrt[6]{2}\sigma_{I-Xe} = 4.4 \text{ Å})$  y presenta una mayor densidad en el plano ecuatorial, donde los átomos de xenón están simultáneamente atraídos por los dos átomos de yodo. La función de distribución disminuye rápidamente para distancias I-Xe menores, debido al brusco aumento de la repulsión entre los dos átomos. La segunda capa de solvatación presenta un máximo mucho más pequeño debido al corto rango de las interacciones de van der Waals (*véase* la Subsección 2.2.1). Los cambios de estado vibracional durante el proceso de relajación modifican la función de distribución de los átomos de xenón de dos formas.



FIGURA 4.9: Rejilla de posiciones para calcular la función de distribución g(x, y) de los átomos de xenón en torno al I<sub>2</sub> y la contribución al cambio de la población (PCC) de los estados vibracionales. La molécula de I<sub>2</sub> se coloca con su vector internuclear colineal al eje y, con el centro de masas en el origen de coordenadas. Cada celdilla incluye todas las posibles orientaciones  $\alpha$  correspondientes al giro en torno al eje y.

En primer lugar, la distancia media I–I decrece cuanto menor es el número cuántico vibracional. Sin embargo, este cambio es solo significativo en la mitad superior de la curva de potencial de I<sub>2</sub> (*véase* la Figura 4.1), donde la relajación es muy rápida y la contribución estadística de estos estados a la función de distribución media es por tanto pequeña. En segundo lugar, cuando la molécula de I<sub>2</sub> transfiere un cuanto vibracional a los átomos de xenón que la rodean su distribución es obviamente perturbada. Sin embargo, nuestras simulaciones revelan que la energía se disipa rápidamente a través de las colisiones entre los átomos, de modo que la perturbación inducida por la transferencia de energía desaparece rápidamente. La función de distribución mostrada en la Figura 4.10 puede considerarse, por tanto, representativa de todo el proceso de relajación para la temperatura y densidad dadas.

Una vez que conocemos dónde se localizan los átomos de xenón, en promedio, podemos cuantificar su influencia en las transiciones vibracionales. En las simulaciones CPA-SH las transiciones ocurren como consecuencia de los cambios de las poblaciones de los estados vibracionales. Consideremos que la molécula de yodo está inicialmente en el estado vibracional *v*. Para intervalos de tiempo pequeños podemos aproximar el cambio de la población de ese estado como

$$\Delta a_{\nu}(t) = a_{\nu}(t + \Delta t) - a_{\nu}(t) \simeq \Delta t \, \dot{a}_{\nu}(t) \tag{4.43}$$

Utilizando aquí las Ecuaciones (4.10), (4.17) y (4.19) podemos expresar el cambio de la población de la forma siguiente

$$\Delta a_{\nu}(t) = \Delta a_{\nu}^{\mathrm{VR}} + \sum_{i=1}^{N} \Delta a_{\nu}^{(i)}$$
(4.44)

El primer término del segundo miembro viene dado por

$$\Delta a_{\nu}^{\mathrm{VR}} = \frac{2\Delta t \, \rho_{\nu}}{\hbar} \sum_{j=0}^{N_{\varphi}} \rho_{j} \, \mathrm{sen}(\alpha_{j} - \alpha_{\nu}) \, \langle \varphi_{\nu} | \hat{H}_{\mathrm{I}_{2}}^{\mathrm{rot}} | \varphi_{j} \rangle \tag{4.45}$$



FIGURA 4.10: Función de distribución de densidad de los átomos de Xe de densidad 2.2 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 280 K cuando la molécula de I<sub>2</sub> se fija en el estado cuántico vibracional v = 5. El círculo oscuro representa el átomo de yodo cuya posición viene dada por la distancia media I–I para ese estado.

y da cuenta de la **contribución al cambio de la población** (PCC, *population change contribution*) del acoplamiento vibración-rotación (VR) de I<sub>2</sub>, mientras que cada término  $\Delta a_{\nu}^{(i)}$  depende de la posición de un átomo de xenón *i* de la forma

$$\Delta a_{\nu}^{(i)} = \frac{2\Delta t \,\rho_{\nu}}{\hbar} \sum_{j=0}^{N_{\phi}} \rho_{j} \operatorname{sen}(\alpha_{j} - \alpha_{\nu}) \langle \varphi_{\nu} | \hat{V}_{I_{2} - Xe}(r, \theta, \phi, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{i}) | \varphi_{j} \rangle \qquad i = 1, \dots, N$$
(4.46)

Acumulando estas contribuciones para cada trayectoria y paso temporal de la simulación CPA-SH, podemos cuantificar las contribuciones totales a la relajación del acoplamiento VR de I2 y de los átomos de xenón. En el último caso, es interesante analizar la contribución de los átomos de xenón, de acuerdo con sus posiciones relativas a la molécula de soluto. En la Figura 4.11 mostramos las curvas de nivel del histograma de PCC de los átomos de xenón calculado de una simulación CPA-SH, donde la molécula de  $I_2$  está inicialmente en el estado vibracional v=5. Como se observa, la contribución principal al cambio de la población del estado vibracional proviene de átomos de xenón que están en una región bien localizada. Esta región está situada a distancias I-Xe menores que la correspondiente al máximo de la función de distribución de los átomos de xenón, también mostrada en la Figura 4.11. Los cambios a la población son, por tanto, debidos principalmente a las contribuciones de los átomos de xenón que están dentro de la región de interacción I-Xe repulsiva, es decir, que las transiciones vibracionales de I<sub>2</sub> son inducidas principalmente por colisiones fuertes con los átomos de xenón. La función de distribución de los átomos de xenón toma valores pequeños en esa región, de modo que en esas colisiones están involucrados pocos átomos. De hecho, a partir de la función de distribución y del histograma de PCC de la Figura 4.11 hemos encontrado que, aproximadamente, tres átomos de xenón son responsables del 80% del cambio de la población del estado vibracional inicial. Este resultado confirma las conclusiones alcanzadas en trabajos previos por Stratt et al. [Larsen 99, Stratt 01, Larsen 97, Ladanyi 98] y por Li y Thompson [Li 03, Li 04] acerca de la participación de sólo un pequeño número de átomos de xenón en



FIGURA 4.11: Curvas de nivel del histograma de contribución al cambio de la población (PCC) para una simulación donde la molécula de I<sub>2</sub> se encuentra inicialmente en el estado vibracional v=5 para Xe de densidad 2.2 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 280 K. La función de distribución g(x, y) es la misma que la mostrada en la Figura 4.10. Los resultados se obtuvieron como la media de 20 ejecuciones de 150 trayectorias simultáneas cada una.

la transferencia de energía. El trabajo de Stratt *et al.* está basado en el éxito de la teoría de pares instantáneos para reproducir la fricción vibracional de alta frecuencia obtenida de simulaciones MD, mientras que Li y Thompson cuantifican la componente del acoplamiento no adiabático de cada átomo de xenón durante una simulación FSA-SH y la fuerza media que cada átomo de xenón ejerce a lo largo del enlace I–I durante simulaciones EMD.

También hemos observado que hay dos orientaciones de los átomos de xenón con respecto a la molécula de yodo para las cuales las contribuciones a la relajación son pequeñas. Para analizar esto con detalle mostramos, en la Figura 4.12(a), las PCCs de los átomos de xenón dentro de la primera capa de solvatación, y localizados dentro de cierto intervalo de ángulos entre el vector del centro de masas  $I_2$ —Xe y el enlace I—I, en función del estado cuántico vibracional del soluto. Los tiempos de propagación se eligen en cada caso para reducir aproximadamente a la mitad la población del estado inicial. Ya que las ejecuciones realizadas para obtener estos datos tienen diferentes tiempos de propagación, dependiendo del estado vibracional, hemos normalizado los resultados por paso temporal. Como se observa, las PCCs aumentan para todas las orientaciones conforme el estado vibracional es más alto, como se esperaba, debido al aumento de la velocidad de la relajación. Las PCCs de los átomos de xenón dentro de los intervalos ( $15^{\circ}$ - $30^{\circ}$ ), ( $30^{\circ}$ - $45^{\circ}$ ), ( $45^{\circ}$ - $60^{\circ}$ ) y



FIGURA 4.12: Contribuciones al cambio de la población (PCC) por paso temporal (a) y por paso temporal y átomo (b) en función del número cuántico vibracional, para diferentes orientaciones de los átomos de Xe con respecto a la molécula de I<sub>2</sub>. Estas contribuciones son la suma de las contribuciones de todos los átomos de Xe de la primera capa de solvatación, dentro de un intervalo dado del ángulo entre el vector del centro de masas Xe–I<sub>2</sub> y el vector del enlace I–I. Los resultados para cada nivel vibracional se obtuvieron como la media de 20 ejecuciones de 150 trayectorias simultáneas. El número de pasos temporales para las ejecuciones fue de 10000, 6000, 3000, 1500, 1000 y 500 para los estados vibracionales 5, 10, 15, 20, 25 y 30, respectivamente. Durante el tiempo de propagación las poblaciones de los estados iniciales se redujeron en  $\approx 50\%$ .

 $(75^{\circ}-90^{\circ})$  son prácticamente iguales. La contribución de los átomos cerca de la región colineal al enlace de la molécula de I<sub>2</sub>, es decir dentro del intervalo  $(0^{\circ}-15^{\circ})$  es, sin embargo, menor y la contribución de los átomos en el intervalo  $(60^{\circ}-75^{\circ})$  es prácticamente despreciable. A primera vista, estos resultados parecen ir en contra de lo esperable, ya que es bien conocido que las colisiones colineales son más efectivas en la transferencia de energía que las angulares. De ahí que se espere que sean estas colisiones las que produzcan mayores cambios en las poblaciones de los estados vibracionales. Sin embargo, ha de prestarse atención a que en la Figura 4.12(a) presentamos la suma de las contribuciones de los átomos de xenón dentro de un intervalo de orientaciones dado, y de acuerdo a la función de distribución mostrada en la Figura 4.10, el número de átomos de xenón de la primera capa de solvatación es diferente en esas regiones. Para comparar la efectividad de

las colisiones hemos, por tanto, de comparar la contribución al cambio de la población por átomo de xenón de la primera capa de solvatación en cada intervalo. Los datos resultantes se muestran en la Figura 4.12(b), donde se observa claramente que las colisiones colineales son las que provocan los mayores cambios en la población de los estados vibracionales. La efectividad de las colisiones decrece entonces conforme aumenta el ángulo hasta el intervalo (60°-75°), en el cual las colisiones tienen poco efecto sobre la población del estado vibracional. Resulta interesante que incluso para ángulos mayores encontramos de nuevo una contribución mensurable. Esta contribución proviene de átomos de xenón que están próximos al plano ecuatorial, en el intervalo (75°-90°), para el cual no es creíble el mecanismo balístico considerado para las orientaciones previas. Estas colisiones ecuatoriales siguen un mecanismo diferente en el cual los átomos de xenón se aproximan hacia el centro de masas del soluto hasta que colisionan con los dos átomos de yodo que están vibrando. Cabe resaltar, que la dependencia con la orientación de las contribuciones al cambio de la población, por paso temporal y átomo, está en buen acuerdo con los resultados de Li y Thompson [Li 03, Li 04] para la fuerza ejercida por el disolvente sobre el soluto en simulaciones EMD y la magnitud del acoplamiento no adiabático en simulaciones FSA-SH, lo que refuerza nuestras conclusiones previamente expuestas. Por supuesto, estos mecanismos son solo válidos para los estados vibracionales más bajos. Para estados vibracionales elevados, los acoplamientos entre estados inducidos por los átomos de xenón son fuertes para cualquier configuración del disolvente y la relajación es incluso más rápida que el movimiento de los átomos de xenón.

Para completar nuestra discusión, hemos de recordar que el acoplamiento VR de I<sub>2</sub> también contribuye al cambio de la población (véanse las Ecuaciones (4.44) y (4.45)). Nuestros resultados revelan que para los estados vibracionales más bajos este término contribuye en un 15-20 % de la disminución total de la población del estado vibracional y para estados más altos cae hasta  $\sim 5\%$ , debido al aumento del momento de inercia de la molécula de soluto. A pesar de la importante contribución del acoplamiento VR a la relajación, vale la pena resaltar que la energía rotacional de la molécula de I<sub>2</sub> está siempre próxima a la de equilibrio durante todo el proceso de relajación. Es destacable que Käb y Vikhrenko [Käb 01] han llegado a las mismas conclusiones a partir de su simulación MD de la relajación de I<sub>2</sub> en xenón líquido, encontrando que la contribución a la transferencia de energía de la vibración-rotación del soluto al disolvente corresponde al 15-20 % de la energía total. El acuerdo entre el cambio de las poblaciones inducido por el acoplamiento VR, que es una magnitud puramente mecano-cuántica, y el porcentaje de energía transferido desde la vibración al disolvente a través del movimiento rotacional, calculado mediante simulaciones puramente clásicas, es excelente a la vez que intrigante, y confirma que en ausencia de resultados mecano-cuánticos exactos, la única forma de entender la relajación de las moléculas en disolución es a través de la comparación de los resultados ofrecidos por los diferentes tratamientos aproximados.

### 4.3. SIMULACIÓN MF-QC

Como comentamos en la Sección 3.4, la deficiencia más importante de los métodos híbridos clásico-cuánticos de Campo Medio y de Saltos entre Estados Cuánticos es que no satisfacen la

condición de equilibrio microscópico y, por tanto, son incapaces de reproducir las poblaciones cuánticas de equilibrio. Para solventar este problema hemos propuesto la utilización de los que hemos denominado métodos híbridos modificados, en los cuales se redefinen los elementos de matriz de acoplamiento entre los estados cuánticos para que satisfagan la condición de equilibrio microscópico, escalándolos por un factor (corrección cuántica), que depende de la temperatura del subsistema clásico y de la frecuencia de las transiciones. La inclusión de estos elementos de matriz con correcciones cuánticas, tras su simetrización, en las ecuaciones de propagación de la función de onda conduce a las poblaciones cuánticas hacia sus valores de equilibrio, dados por la distribución de Boltzmann. Para comprobar la capacidad de los métodos híbridos modificados de alcanzar las poblaciones cuánticas de equilibrio, hemos realizado simulaciones de Campo Medio con correcciones cuánticas (MF-QC) [Bastida 05] de la relajación vibracional de I<sub>2</sub> en xenón líquido desde distintos niveles vibracionales iniciales. Este sistema supone una buena prueba para el método propuesto, pues a temperatura ambiente se encuentran poblados significativamente varios de los estados vibracionales más bajos, ya que  $\hbar\omega/kT \approx 1$ .

La función de onda del sistema  $I_2/Xe_{(1)}$  evoluciona, según el método MF, mediante las Ecuaciones (4.17) y (4.18), donde ahora los elementos de matriz de acoplamiento entre los estados cuánticos,  $H_{vi}$ , vienen dados por

$$H_{\nu j} = \langle \boldsymbol{\varphi}_{\nu} | \hat{H}_{\mathrm{I}_{2}}^{\mathrm{vib}} + \bar{H}_{\mathrm{I}_{2}}^{\mathrm{rot}} + \bar{V}_{\mathrm{I}_{2}-\mathrm{dis}} | \boldsymbol{\varphi}_{j} \rangle \tag{4.47}$$

Los operadores  $\bar{H}_{I_2}^{rot}$  y  $\bar{V}_{I_2-dis}$  pueden evaluarse mediante dos aproximaciones (*véase* la Subsección 3.2.2). En el caso de la Aproximación de Trayectorias Independientes (ITA) son los correspondientes a una única trayectoria clásica

$$\bar{H}_{\mathrm{I}_2}^{\mathrm{rot}}(r, \mathbf{Q}) = \hat{H}_{\mathrm{I}_2}^{\mathrm{rot}}(r, \mathbf{Q}) \tag{4.48}$$

$$\bar{V}_{I_2-dis}(r, \mathbf{Q}) = \hat{V}_{I_2-dis}(r, \mathbf{Q})$$
 (4.49)

El uso de esta aproximación implica la necesidad de realizar un cierto número de ejecuciones independientes correspondientes a condiciones iniciales diferentes para el subsistema clásico y propagar una función de onda por cada trayectoria clásica. Posteriormente han de promediarse los resultados de todas las trayectorias. La otra posibilidad, Aproximación de Trayectorias Simultáneas (STA), consiste en calcular estos términos como la media de un conjunto de *N* trayectorias clásicas diferentes

$$\bar{H}_{I_2}^{\text{rot}}(r, \mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_{I_2}^{\text{rot}}(r, \mathbf{Q}^{(i)})$$
(4.50)

$$\bar{V}_{I_2-dis}(r, \mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \hat{V}_{I_2-dis}(r, \mathbf{Q}^{(i)})$$
(4.51)

En este caso, las *N* trayectorias clásicas han de ejecutarse simultáneamente pero solo hay que propagar una única función de estado cuántica. En ambas aproximaciones las trayectorias clásicas se mueven en una superficie cuántica de potencial dada por

$$H_{\rm MF}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}_{\mathbf{Q}}, t) = \langle \psi(t) | \hat{H}_{\rm I_2/Xe_{(l)}} | \psi(t) \rangle$$
(4.52)

y las coordenadas clásicas  ${\bf Q}$  y sus momentos conjugados  ${\bf P}_{{\bf Q}}$  evolucionan según las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{\mathbf{Q}} = \nabla_{\mathbf{P}_{\mathbf{O}}} H_{\mathrm{MF}} \tag{4.53}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{Q}} = -\nabla_{\mathbf{Q}} H_{\mathrm{MF}} \tag{4.54}$$

En la simulación MF, hemos elegido las coordenadas cartesianas del vector unitario **e** (*véase* la Sección 2.5) para definir la orientación de la molécula. Ello permite propagar estas coordenadas mediante el algoritmo *leap-frog*, frente a los algoritmos del tipo predicción-corrección necesarios para propagar las coordenadas  $\theta$  y  $\phi$ . En consecuencia, podemos escribir las ecuaciones de propagación para el disolvente como

$$\dot{\mathbf{R}}_{\mathrm{Xe}} = \mathbf{P}_{\mathrm{Xe}} / m_{\mathrm{Xe}} \tag{4.55}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathrm{Xe}} = -\nabla_{\mathbf{R}_{\mathrm{Xe}}} V_{\mathrm{dis}}(\mathbf{R}_{\mathrm{Xe}}) - \langle \psi(t) | \nabla_{\mathbf{R}_{\mathrm{Xe}}} \hat{V}_{\mathrm{I}_{2}-\mathrm{dis}}(r, \mathbf{e}, \mathbf{R}_{\mathrm{CM}}, \mathbf{R}_{\mathrm{Xe}}) | \psi(t) \rangle$$
(4.56)

mientras que para el centro de masas del soluto tenemos

$$\dot{\mathbf{R}}_{\rm CM} = \frac{\mathbf{P}_{\rm CM}}{M} \tag{4.57}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{\rm CM} = -\langle \boldsymbol{\psi}(t) | \nabla_{\mathbf{R}_{\rm CM}} \hat{V}_{\rm I_2-dis}(r, \mathbf{e}, \mathbf{R}_{\rm CM}, \mathbf{R}_{\rm Xe}) | \boldsymbol{\psi}(t) \rangle$$
(4.58)

A partir de la Ecuación (2.184), podemos escribir la ecuación del movimiento para el vector **e** como

$$\langle \Psi(t) | I | \Psi(t) \rangle \ddot{\mathbf{e}} = \langle \Psi(t) | \mathbf{g}^{\perp} | \Psi(t) \rangle - 2\lambda \mathbf{e}$$
 (4.59)

donde el valor esperado del momento de inercia viene dado por

$$\langle \Psi(t)|I|\Psi(t)\rangle = \mu \langle \Psi(t)|r^2|\Psi(t)\rangle$$
(4.60)

Teniendo en cuenta la definición de  $\mathbf{g}^{\perp}$ , dada por la Ecuación (2.181), tenemos

$$\langle \boldsymbol{\Psi}(t) | \mathbf{g}^{\perp} | \boldsymbol{\Psi}(t) \rangle = \langle \boldsymbol{\Psi}(t) | \mathbf{g} | \boldsymbol{\Psi}(t) \rangle - \langle \boldsymbol{\Psi}(t) | \mathbf{g} | \boldsymbol{\Psi}(t) \rangle \mathbf{e} \cdot \mathbf{e}$$
(4.61)

donde el valor esperado del vector g se obtiene como

$$\langle \boldsymbol{\Psi}(t) | \mathbf{g} | \boldsymbol{\Psi}(t) \rangle = \sum_{i=1}^{2} \langle \boldsymbol{\Psi}(t) | d_i \mathbf{F}_i | \boldsymbol{\Psi}(t) \rangle$$
(4.62)

siendo  $\mathbf{F}_i$  la fuerza que actúa sobre cada átomo de yodo, y  $d_i$  relaciona el vector  $\mathbf{e}$  con la posición de los átomos de yodo relativa al centro de masas de la molécula, mediante la Ecuación (2.176). Finalmente, el vector  $\mathbf{e}$  se propaga siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.5, basada en la aplicación del algoritmo SHAKE con el algoritmo de integración *leap-frog*, sustituyendo  $\mathbf{g}^{\perp} \in I$  por sus correspondientes valores esperados dados por la anteriores ecuaciones. La propagación de las coordenadas cartesianas del disolvente se realiza empleando el algoritmo Verlet de velocidades, mientras que para el centro de masas de I<sub>2</sub> se utiliza el algoritmo *leap-frog*. Los coeficientes de la función de onda dependiente del tiempo se propagan mediante el integrador de Adams-Moulton. El



FIGURA 4.13: Evolución temporal del elemento de matriz de acoplamiento entre los dos primeros estados vibracionales de I<sub>2</sub> en xenón líquido ( $\rho$  = 3.0 g/cm<sup>3</sup>, *T* = 303 K), obtenido de una simulación MF-ITA de una trayectoria (línea discontinua) y MF-STA de 10 trayectorias simultáneas (línea continua gruesa).

paso de integración en las simulaciones es de  $\Delta t = 10$  fs. Los elementos de matriz que aparecen en las ecuaciones de propagación se calculan utilizando el método PO-DVR descrito en la Subsección 3.2.4.

Hemos realizado simulaciones MF de I<sub>2</sub> en xenón líquido de densidad 3.0 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 303 K, con la molécula de I<sub>2</sub> inicialmente en los primeros estados vibracionales. Previamente a estas simulaciones, hemos realizado un equilibrado del sistema durante  $\sim$ 0.2 ns, escalando las velocidades del disolvente a cada paso de propagación mediante la Ecuación (2.8), tras introducir la molécula de soluto en el líquido en equilibrio, para mantener la temperatura constante en el valor inicial y manteniendo el estado cuántico de la molécula de I<sub>2</sub> fijo en el estado vibracional fundamental. Tras este periodo, la molécula de I<sub>2</sub> 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.

La primera cuestión concierne a la aproximación a emplear para calcular los operadores  $\bar{H}_{I_2}^{rot}$  y  $\bar{V}_{I_2-dis}$  que aparecen en la Ecuación (4.47). El método ITA es el habitualmente utilizado [Tully 98b], pues elimina la dificultad computacional de tratar con trayectorias acopladas propagándolas independientemente. En contrapartida a la sencillez computacional del método ITA, éste añade un grado de aproximación adicional a la consideración del límite clásico de las ecuaciones del tratamiento TDSCF en la deducción de los métodos híbridos clásico-cuánticos de Campo Medio y de los Saltos entre Estados Cuánticos, pues reduce el movimiento del subsistema clásico al de trayectorias individuales desacopladas. Una forma de tener en cuenta el acoplamiento entre



FIGURA 4.14: Evolución temporal de la energía vibracional media para I<sub>2</sub> inicialmente excitado en el estado v = 3 en xenón líquido ( $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ , T = 303 K) en simulaciones MF-STA con y sin correcciones cuánticas (QC), empleando grupos de 10 y 25 trayectorias simultáneas y  $N_{\phi} = 3$ . Los resultados son la media de 120 ejecuciones. La línea de trazos y puntos corresponde a la energía vibracional de equilibrio obtenida de la distribución de Boltzmann.

las trayectorias clásicas es propagarlas simultáneamente empleando el método STA sugerido por Gerber et al. [Gerber 82], más cercano al espíritu del método TDSCF, pues sustituye la integral sobre las coordenadas clásicas  $\mathbf{R}$  en la Ecuación (3.116) por el valor medio sobre una cierta distribución de coordenadas clásicas (trayectorias) en lugar de un único valor empleado mediante el método ITA. Además, cabe destacar que los acoplamientos medios calculados para un conjunto de trayectorias simultáneas varían más suavemente que para cada trayectoria individual. En la Figura 4.13 mostramos la evolución temporal del elemento de matriz de acoplamiento entre los dos primeros estados vibracionales de I2, H10, obtenido en simulaciones MF-ITA de una única trayectoria y MF-STA para una ejecución de 10 trayectorias simultáneas en xenón líquido de densidad 3.0 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 303 K, y donde solo se han incluido en la función de estado dependiente del tiempo los dos primeros estados vibracionales. Como se observa, el valor obtenido para la trayectoria MF-ITA presenta grandes oscilaciones, de magnitud hasta seis veces mayor que su valor medio ( $\sim 27 \text{ cm}^{-1}$ ). Por el contrario, el valor obtenido a partir de la simulación MF-STA de 10 trayectorias simultáneas oscila en torno al mismo valor medio que el anterior, pero la magnitud de las oscilaciones se reduce drásticamente. Este hecho facilita notablemente la integración de las ecuaciones de propagación de los coeficientes de la función de onda dependiente del tiempo (Ecuaciones (4.17) y (4.18)) y la convergencia de los resultados cuando se emplea el método MF-STA. Es más, nuestros resultados demuestran que las rápidas oscilaciones de los acoplamientos obtenidos en simulaciones MF-ITA durante la propagación pueden dificultar que se reproduzcan las poblaciones de equilibrio correctas a tiempos largos.

El número de trayectorias simultáneas a ejecutar en una simulación MF-STA es ciertamente arbitrario. En principio se requiere que este número sea suficientemente grande para suavizar las oscilaciones de los elementos de matriz de acoplamiento entre los estados vibracionales. Por otro

	Diabáticas		Adia	Adiabáticas	
v	$\Delta E_{v}$	$\bar{\rho}_{\nu,eq}^2$	$\Delta E_{v}$	$\bar{\rho}_{\nu,eq}^2$	
0	0.0	0.647	0.0	0.653	
1	213.7	0.235	217.2	0.233	
2	425.5	0.086	433.2	0.084	
3	635.5	0.032	651.7	0.030	

TABLA 4.3: Energías vibracionales adiabáticas y diabáticas medias (en cm<sup>-1</sup>) y poblaciones de equilibrio a la temperatura de 303 K y densidad 3.0 g/cm<sup>3</sup>. Las energías vibracionales se dan con respecto a los valores correspondientes al estado fundamental.

lado, cabe destacar que los valores medios de las poblaciones vibracionales, obtenidos en una sola ejecución de N trayectorias simultáneas, no alcanzan el mismo grado de convergencia que los valores medios obtenidos de N trayectorias individuales. De hecho, hemos comprobado en simulaciones MF-STA que para alcanzar el mismo grado de convergencia se requiere prácticamente el mismo número de ejecuciones, independientemente del número de trayectorias simultáneas por ejecución. Interesa, por tanto, que el número de trayectorias simultáneas en cada ejecución sea el mínimo posible para reducir el coste computacional. También resulta de interés analizar el efecto del número de trayectorias simultáneas cuando se incluyen los elementos de matriz de acoplamiento con correcciones cuánticas simetrizados en la propagación MF (véase la Sección 3.4). En la Figura 4.14 se muestran los resultados de la evolución temporal de la energía vibracional media, calculada mediante la Ecuación (3.278), para simulaciones MF-STA de la relajación de I<sub>2</sub> inicialmente excitado en el estado v=3 incluyendo en el desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo (Ecuación (4.14)) hasta  $N_{\phi} = 3$  para xenón líquido ( $\rho = 3.0$  g/cm<sup>3</sup>, T = 303 K), utilizando los elementos de matriz con y sin correcciones cuánticas (QC) y grupos de 10 y 25 trayectorias. Como se observa, los resultados obtenidos de simulaciones con correcciones cuánticas de 10 y 25 trayectorias simultáneas son prácticamente iguales y ambos tienden al valor de equilibrio. Por el contrario, los resultados sin correcciones cuánticas difieren apreciablemente según se obtengan de ejecuciones de 10 ó 25 trayectorias simultáneas. Cabe destacar, que el valor asintótico para las simulaciones sin correcciones cuánticas, empleando 25 trayectorias simultáneas, se aleja todavía más del valor de equilibrio que el obtenido en simulaciones de 10 trayectorias simultáneas. Por tanto, podemos concluir que los resultados de las simulaciones MF-QC-STA son estables al cambio en el número de trayectorias simultáneas. No ocurre así para las simulaciones MF-STA sin correcciones cuánticas, pues sus energías vibracionales medias siempre subestiman el valor de equilibrio. Hemos de destacar que la distribución de Boltzmann (Ecuación (3.241)), de la que extraemos las poblaciones y energías vibracionales de equilibrio, solo es estrictamente válida para las energías adiabáticas. Sin embargo, como discutimos en la Sección 3.4, las energías adiabáticas y diabáticas de los estados vibracionales de una molécula en disolución son habitualmente muy parecidas. Para demostrar esto en el sistema I2/Xe(1) mostramos en la Tabla 4.3 las

energías diabáticas y adiabáticas y las poblaciones de equilibrio para una trayectoria representativa. Como se observa, el acoplamiento entre el soluto y el disolvente aumenta las energías de los estados vibracionales adiabáticos en menos de un 2.5% con respecto a las de los diabáticos. En consecuencia, las poblaciones de equilibrio diabáticas y adiabáticas son muy similares, lo que valida el uso de la Ecuación (3.241) para las energías diabáticas. Previamente se ha encontrado [Terashima 01, Käb 02, Käb 04, Parandekar 05] que el método MF, en ausencia de correcciones cuánticas, siempre sobrestima la energía vibracional de equilibrio del subsistema cuántico cuando las trayectorias se propagan independientemente unas de otras, es decir mediante el método ITA, lo que ha sido demostrado analíticamente por Parandekar y Tully [Parandekar 05] para un sistema simple de dos estados. Hemos comprobado este hecho realizando simulaciones MF-ITA de la relajación de los primeros estados vibracionales de I2 en xenón líquido. Así por ejemplo, en una simulación MF de la relajación del estado v = 3 de I<sub>2</sub> con  $N_{\phi} = 3$  en xenón líquido ( $\rho = 3.0$  g/cm<sup>3</sup>, T = 303 K), el valor asintótico de la energía vibracional obtenida del promedio de 300 trayectorias independientes ( $\sim 375 \text{ cm}^{-1}$ ) está bastante por encima del valor de equilibrio (214.4 cm<sup>-1</sup>) obtenido de la distribución de Boltzmann. Sin embargo, el comportamiento es notablemente diferente si se emplea el método STA (véase la Figura 4.14). En este caso, la energía vibracional media, obtenida en simulaciones sin correcciones cuánticas, tiende hacia un valor asintótico ( $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$ para grupos de 10 trayectorias simultáneas) que está por debajo del valor de equilibrio. Hemos comprobado estas tendencias realizando otras simulaciones donde la molécula de I<sub>2</sub> se encuentra inicialmente en los estados vibracionales  $v = 0, 1, 2 \neq 3$ , incluyendo distinto número de funciones en el desarrollo de la Ecuación (4.14). Nuestros resultados confirman que los valores asintóticos de la energía vibracional obtenidos de simulaciones MF-ITA siempre están por encima del valor de equilibrio, mientras que los obtenidos de simulaciones MF-STA siempre están por debajo. Además, los resultados MF-STA de la energía vibracional tienden a un valor más cercano al de equilibrio que los obtenidos mediante simulaciones MF-ITA, incluso en ausencia de correcciones cuánticas.

El método MF está diseñado para que el subsistema cuántico evolucione de forma autoconsistente con el movimiento del subsistema clásico. Hemos tratado de mantener esta característica en el método MF-QC. La inclusión de las correcciones cuánticas dependientes de la temperatura en la definición de los elementos de matriz de acoplamiento (véase la Ecuación (3.245)) modifica los valores relativos de estos elementos para las transiciones directa e inversa, de manera que las constantes de velocidad perturbativas satisfagan la condición de equilibrio microscópico a una temperatura dada del disolvente. Sin embargo, esta transformación no altera el tiempo de relajación global para cada pareja de estados cuánticos, ya que la suma de las constantes de velocidad perturbativas con y sin corrección cuántica es la misma, como puede comprobarse a partir de la Ecuación (3.243). Si la energía transferida durante la relajación desde la vibración del soluto hacia la traslación del disolvente calienta la región de átomos de disolvente en torno al soluto, la magnitud de los elementos de acoplamiento entre los estados cuánticos del soluto  $H_{vj}$  y también los correspondientes incluyendo las correcciones cuánticas ha de aumentar. En consecuencia, podría argumentarse que la temperatura empleada para evaluar las correcciones cuánticas en cada momento habría de ser la temperatura instantánea correspondiente a esa región local en lugar de la temperatura inicial del disolvente. Sin embargo, parece poco realista asignar una temperatura al



FIGURA 4.15: Evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales v=0, 1, 2 y 3 para la relajación del estado v=3 de I<sub>2</sub> en xenón líquido ( $\rho=3.0$  g/cm<sup>3</sup>, T=303 K), obtenida en una única ejecución MF-QC-STA de 10 trayectorias simultáneas y  $N_{\phi}=3$ . Las líneas de trazos y puntos corresponden a las poblaciones de equilibrio.

pequeño grupo de átomos de disolvente que rodean a la molécula de soluto. Así por ejemplo, de la función de distribución de los átomos de xenón para una densidad de 2.2 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 280 K, presentada en la Figura 4.10, se obtiene que la primera capa de solvatación contiene en promedio solo unos 13-14 átomos de disolvente. Además, nuestras simulaciones CPA-SH del sistema  $I_2/Xe_{(1)}$ , discutidas en la Sección 4.2, revelan que la energía transferida desde el soluto se disipa rápidamente en el disolvente a través de las colisiones entre los átomos, de modo que la perturbación inducida por la transferencia de energía dura muy poco tiempo, incluso cuando la relajación se inicia en niveles vibracionales con energía próxima a la de disociación de la molécula, donde varios miles de cm<sup>-1</sup> se transfieren en unos pocos picosegundos. Así mismo, hemos comprobado en simulaciones a energía constante mediante el método MF-QC-STA, donde la molécula de I<sub>2</sub> se excita inicialmente a los primeros estados vibracionales y la temperatura instantánea del disolvente fluctúa en torno al valor inicial, que las curvas de relajación de energía vibracional son prácticamente idénticas, cuando las correcciones cuánticas se evalúan empleando la temperatura instantánea global del disolvente o su temperatura inicial. En el caso de que se transfiera una gran cantidad de energía al disolvente, es decir, cuando el soluto está altamente excitado inicialmente, conviene realizar las simulaciones a temperatura constante, como se discute en la Sección 2.4, para evitar un calentamiento artificial del disolvente. De esta forma, las correcciones cuánticas pueden

evaluarse también considerando la temperatura inicial del disolvente.

Como discutimos en la Sección 3.4, los métodos híbridos modificados están diseñados de manera que los elementos de matriz de acoplamiento no diagonales con correcciones cuánticas simetrizados, que incluimos en las ecuaciones de propagación de la función de onda dependiente del tiempo, se anulen cuando las poblaciones alcanzan sus valores de equilibrio. Ello implica que las poblaciones vibracionales han de permanecer constantes una vez alcanzados los valores de equilibrio. Este resultado parece carecer de sentido físico, pues solo para un conjunto completo las poblaciones medias han de permanecer constantes una vez alcanzado el equilibrio. Sin embargo, nuestras simulaciones revelan que las poblaciones obtenidas empleando el método MF-QC-STA para cada ejecución de un grupo de travectorias simultáneas nunca alcanzan exactamente sus valores de equilibrio. De hecho, éstas oscilan finalmente en torno a los valores de equilibrio con amplitudes que cambian a lo largo de la propagación y que son diferentes para cada grupo. Solo los valores de las poblaciones vibracionales promediados para un conjunto de ejecuciones de grupos de travectorias simultáneas tienden exactamente hacia los valores de equilibrio y permanecen constantes una vez alcanzado éste. Para ilustrar este comportamiento, en la Figura 4.15 mostramos la evolución temporal de las poblaciones de los cuatro primeros estados vibracionales de  $I_2$ , obtenida en una única ejecución MF-QC-STA de 10 trayectorias simultáneas. Como se observa, las poblaciones obtenidas de una sola ejecución sufren grandes oscilaciones, aunque éstas se sitúan finalmente en torno a sus valores de equilibrio. Como veremos más tarde, al promediar los resultados de un conjunto de ejecuciones las oscilaciones se cancelan y el valor medio permanece finalmente casi constante en el valor de equilibrio.

Según la distribución de Boltzmann (Ecuación (2.195)), los valores de las poblaciones de equilibrio de los estados cuánticos a una temperatura dada y, por tanto, de la energía vibracional de equilibrio solo dependen del número de estados que se incluyen en el subsistema cuántico y del espaciado energético entre ellos. Así, un test fundamental para probar el método MF-QC-STA consiste en comprobar si es capaz de reproducir las poblaciones de equilibrio cuando la molécula de I<sub>2</sub> se excita inicialmente a distintos niveles vibracionales. En este sentido, hemos realizado simulaciones de la relajación vibracional de I<sub>2</sub>, inicialmente excitado en los estados vibracionales v = 1, 2, y 3 en xenón líquido a la densidad de 3.0 g/cm<sup>3</sup> y la temperatura de 303 K, mediante los métodos MF-STA y MF-OC-STA. Por simplicidad, en cada caso hemos incluido en el desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo únicamente el estado vibracional excitado inicialmente y los restantes inferiores. En todos los cálculos utilizamos grupos de 10 trayectorias simultáneas. Los resultados de la evolución temporal de las poblaciones vibracionales y de las energías vibracionales medias para estas simulaciones se presentan en las Figuras 4.16–4.18. En primer lugar, en la Figura 4.16 observamos que en la relajación del estado vibracional v = 1 los valores asintóticos de las poblaciones vibracionales medias, obtenidas mediante el método MF-STA, difieren notablemente de los valores de equilibrio, mostrados por las líneas horizontales de trazos y puntos. En concreto, la población del estado v = 1 disminuve hasta situarse por debajo de su valor de equilibrio y, por tanto, la del estado fundamental (v=0) lo supera. En consecuencia, la energía vibracional media subestima su valor de equilibrio (164.4 cm $^{-1}$ ) en  $\sim$  20 %. En comparación, vemos que las poblaciones de los dos estados vibracionales obtenidas mediante el método MF-QC-STA tienden de forma precisa a sus valores de equilibrio y, por tanto, la energía vibracional media también. Como se deduce de esta figura, la inclusión de las correcciones cuánticas



FIGURA 4.16: Evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales v = 0 y 1 (izquierda) y de la energía vibracional (derecha) para la relajación del estado v = 1 de I<sub>2</sub> en xenón líquido ( $\rho = 3.0$  g/cm<sup>3</sup>, T = 303 K), obtenida mediante los métodos MF-STA y MF-QC-STA con  $N_{\phi} = 1$ . Los resultados son la media de 70 ejecuciones de 10 trayectorias simultáneas. Las líneas de trazos y puntos corresponden a las poblaciones y energía vibracional de equilibrio.

no modifica en gran medida el tiempo global de la relajación, que se mantiene tanto en el método MF-STA como en el MF-QC-STA en el rango de nanosegundos, en acuerdo con los experimentos de Harris *et al.* [Paige 86, Harris 88, Paige 90b]. En la Figura 4.17 se muestran los resultados de simulaciones donde la molécula de I<sub>2</sub> se excita inicialmente al estado vibracional v=2. En este caso, vemos que para los resultados obtenidos mediante el método MF-STA la población del estado vibracional v=0 alcanza finalmente un valor claramente superior al de equilibrio, mientras que las poblaciones de los estados v=1 y v=2 terminan siendo muy similares. Como consecuencia, la energía vibracional tiende a un valor por debajo del de equilibrio. Las poblaciones y la energía vibracional obtenidas mediante el método MF-QC-STA tienden, de nuevo, exactamente a sus valores de equilibrio. Los resultados de la relajación del I<sub>2</sub> excitado inicialmente en el estado vibracional v=3, presentados en la Figura 4.18, siguen una tendencia muy similar a los de la figura anterior. De nuevo el valor asintótico de la población del estado v=0 obtenido mediante el método MF-STA sobrestima claramente su valor de equilibrio, mientras que las poblaciones del a relajación del estado v=0 obtenido mediante el método MF-STA sobrestima claramente su valor de equilibrio, mientras que las poblaciones del a nuevo el valor asintótico de la población del estado v=0 obtenido mediante el método MF-STA sobrestima claramente su valor de equilibrio, mientras que las poblaciones del resto de los estados son muy similares. Como en los dos casos anteriores, el valor asintótico de la energía vibracional, obtenida mediante el método de MF-STA, subestima claramente el valor



FIGURA 4.17: Evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales v=0, 1 y 2 (izquierda) y de la energía vibracional (derecha) para la relajación del estado v=2 de I<sub>2</sub> en xenón líquido ( $\rho=3.0$  g/cm<sup>3</sup>, T=303 K), obtenida mediante los métodos MF-STA y MF-QC-STA con  $N_{\phi}=2$ . Los resultados son la media de 70 ejecuciones de 10 trayectorias simultáneas. Las líneas de trazos y puntos corresponden a las poblaciones y energía vibracional de equilibrio.

de equilibrio, mientras que el obtenido del método MF-QC-STA coincide exactamente con el de equilibrio. Por tanto, a partir de los resultados presentados en las Figuras 4.16–4.18 puede concluirse que el método MF-QC-STA es capaz de reproducir las poblaciones de equilibrio, dictadas por la distribución de Boltzmann, con independencia del cuál sea el estado vibracional inicial del soluto.

El número de estados cuánticos a incluir en el desarrollo de la función de estado del subsistema cuántico es, en cierto modo, arbitrario. En una simulación realista de un sistema, han de incluirse al menos todos los estados cuánticos que puedan participar en el proceso de relajación. Cuando la separación entre los estados vibracionales del soluto es del orden de la energía térmica clásica del disolvente ( $\hbar \omega \approx kT$ ), como es el caso de I<sub>2</sub> en xenón líquido a temperatura ambiente, si la molécula se excita inicialmente en los estados vibracionales más bajos, algunos de los estados superiores a éste se poblarán en el transcurso de la relajación e incluso una vez alcanzado el equilibrio. Por ello, para reproducir los resultados de experimentos de relajación vibracional es indispensable incluir en la función de estado cuántica un número suficiente de estados cuánticos para describir el sistema simulado. Previamente se ha mostrado [Käb 02, Käb 04, Terashima 01], que cuando



FIGURA 4.18: Evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales v = 0, 1, 2 y 3 (izquierda) y de la energía vibracional (derecha) para la relajación del estado v = 3 de I<sub>2</sub> en xenón líquido ( $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3, T = 303 \text{ K}$ ), obtenida mediante los métodos MF-STA y MF-QC-STA con  $N_{\varphi} = 3$ . Los resultados son la media de 120 ejecuciones de 10 trayectorias simultáneas. Las líneas de trazos y puntos corresponden a las poblaciones y energía vibracional de equilibrio.

se utiliza el método MF propagando las trayectorias independientemente, el valor asintótico de la energía vibracional media depende dramáticamente del número de estados vibracionales superiores al excitado inicialmente incluidos en el desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo. Además, en los trabajos de Käb [Käb 02, Käb 04], en los que se estudia la relajación de un oscilador armónico cuántico excitado en el estado vibracional v = 5 en un baño térmico clásico, se evidencia que incluso la energía del oscilador aumenta cuando se incluyen 25 estados diabáticos en el desarrollo de la función de onda del oscilador, lo cual carece totalmente de sentido físico, ya que se ha incluido un número de estados cuánticos más que suficiente para describir el proceso de relajación del oscilador. Ello es debido a que todos los estados vibracionales acaban teniendo poblaciones prácticamente iguales y se hallan significativamente poblados estados vibracionales elevados que no debieran participar en el proceso de relajación. Nuestras simulaciones previas de la relajación vibracional de I<sub>2</sub> en xenón líquido mediante el método MF-ITA confirman estas tendencias. Este hecho supone, por tanto, una grave deficiencia del método MF, pues sus resultados resultan totalmente arbitrarios dependiendo del número de funciones estacionarias utilizadas para describir al subsistema cuántico. Para comprobar que el método MF-QC-STA no presenta estas



FIGURA 4.19: Evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales v=0, 1, 2 y 3 (arriba) y de la energía vibracional (abajo) para la relajación de I<sub>2</sub> inicialmente excitado en diferentes estados vibracionales  $v_{ini}$  en xenón líquido ( $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ , T = 303 K), obtenida mediante el método MF-QC-STA con  $N_{\phi} = 3$ . Los resultados son la media de 120 ejecuciones de 10 trayectorias simultáneas. Las líneas de trazos y puntos corresponden a las poblaciones y energía vibracional de equilibrio.

deficiencias, hemos realizado simulaciones de la relajación vibracional de  $I_2$  en xenón líquido con densidad 3.0 g/cm<sup>3</sup> y temperatura 303 K, incluyendo en la función de estado cuántica dependiente del tiempo hasta la función estacionaria correspondiente al estado vibracional v=3, donde la molécula de I<sub>2</sub> se excita inicialmente, en cada caso, a los estados v = 0, 1, 2 y 3. En la Figura 4.19 presentamos los resultados de estas simulaciones obtenidos mediante el método MF-QC-STA para la evolución temporal de las poblaciones y de la energía vibracional de I<sub>2</sub>. Como puede verse, las poblaciones vibracionales tienden exactamente hacia sus valores de equilibrio, independientemente de cuál sea el estado vibracional inicial. Para los estados vibracionales iniciales v = 1, 2y 3, la energía vibracional inicial es mayor que su valor en el equilibrio, esto es, la molécula de soluto está más caliente que el disolvente. En estos casos se observa que el tiempo que requiere el sistema para alcanzar el equilibrio termodinámico aumenta con el estado inicial de excitación de la molécula, debido a la mayor cantidad de energía que ha de transferirse desde la vibración del soluto al disolvente. Pero quizás, el caso más interesante corresponde al estado vibracional inicial v = 0, puesto que su energía vibracional inicial,  $E_0 = 107.5$  cm<sup>-1</sup>, es menor que la energía vibracional de equilibrio (214.4 cm<sup>-1</sup>), esto es, el soluto está más frío que el disolvente. En consecuencia, las poblaciones vibracionales de equilibrio de la molécula de  $I_2$  solo pueden alcanzarse si el disolvente transfiere la energía necesaria al soluto. Como se observa en la Figura 4.19, el método MF-QC-STA también es capaz de simular este flujo de energía inverso. Cabe destacar, que los resultados de simulaciones idénticas a las presentadas en la Figura 4.19 pero realizadas mediante el método MF-STA (no mostradas) siguen las mismas tendencias que las observadas en las Figuras 4.16–4.18, es decir, que los valores finales de la energía vibracional subestiman de nuevo el valor de equilibrio.

Una vez probada la capacidad del método MF-QC-STA para reproducir las poblaciones cuánticas de equilibrio de los estados vibracionales, manteniendo los tiempos de relajación dentro del orden de los resultados experimentales, resulta interesante comprobar si este método también es capaz de reproducir los cambios en las curvas de relajación con la densidad y temperatura del disolvente, que se observan en las curvas experimentales, y que ya han sido reproducidos mediante cálculos de Dinámica Molecular clásica y mediante nuestras simulaciones CPA-SH, como se describe en la Subsección 4.2.1. Para comprobar estas tendencias, hemos realizado simulaciones mediante el método MF-QC-STA de la relajación de I<sub>2</sub> inicialmente excitado en el estado vibracional v = 30 (5712.5 cm<sup>-1</sup>), incluyendo en el desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo hasta  $N_{\phi} = 30$  funciones diabáticas, en xenón líquido en diferentes condiciones de temperatura y densidad. En estas simulaciones no hemos realizado el equilibrado previo del sistema  $I_2/Xe_{(1)}$  después de incluir al soluto en el líquido en equilibrio, pues en este caso pretendemos simular la parte más lenta de la relajación después de la recombinación geminal de los átomos de yodo, que corresponde a la mitad inferior de la curva de potencial I-I (véase la Figura 4.1). En este caso, la energía que se transfiere desde la vibración del soluto hacia la traslación de los átomos de disolvente es suficiente para provocar un calentamiento artificial del disolvente, de modo que realizamos las simulaciones a temperatura constante, escalando las velocidades de los átomos de disolvente cada 25 pasos de propagación, aplicando la Ecuación (2.8). Los resultados de estas simulaciones se muestran en la Figura 4.20. Como se observa, la energía vibracional de I2 decae más rápidamente cuanto mayor es la densidad y la temperatura, como se esperaba de acuerdo a los



FIGURA 4.20: Evolución temporal de la energía vibracional media de la molécula de  $I_2$  inicialmente excitada en el estado vibracional v = 30, obtenida mediante el método MF-QC-STA con  $N_{\phi} = 30$ , para xenón líquido a la temperatura de 280 K y las densidades 1.8, 2.2, y 3.0 g/cm<sup>3</sup> (arriba) y a la densidad de 3.0 g/cm<sup>3</sup> y las temperaturas 253, 280 y 323 K (abajo). Los resultados son la media de 20 ejecuciones de 10 trayectorias simultáneas.

resultados experimentales y las simulaciones MD y CPA-SH. Los tiempos de relajación obtenidos mediante el método MF-QC-STA están en el rango de nanosegundos, aunque son unas cinco veces mayores que los experimentales y los obtenidos mediante simulaciones CPA-SH, como se deduce comparando los resultados de las Figuras 4.5 y 4.6 con los de la Figura 4.20. Estos tiempos de relajación discrepan de los resultados perturbativos híbridos de Li y Thompson [Li 03]. Para una simulación híbrida perturbativa (EMD) de la relajación del estado vibracional v = 1, donde solo se incluyen los dos primeros estados vibracionales, estos autores obtienen un tiempo de relajación de 149 ps (*véase* la Tabla 4.2), que es un orden de magnitud menor que los tiempos de relajación obtenidos de los resultados del método MF-QC-STA. El desacuerdo entre los resultados del método MF-QC-STA y del tratamiento perturbativo resulta paradójico, ya que el primer método se ha deducido de manera que coincida, hasta primer orden, con el segundo, como se discute en la Sección 3.4. Esto ha de ser cierto mientras el tratamiento perturbativo sea válido. Las ecuaciones del tratamiento perturbativo se deducen suponiendo que



FIGURA 4.21: Mismos resultados de la Figura 4.20 obtenidos mediante el método MF-QC-STA, con el tiempo escalado en referencia a las curvas de menor densidad (arriba) y temperatura (abajo). El eje temporal de las curvas de relajación se ha multiplicado por el correspondiente factor de escalado.

la perturbación es pequeña y, por tanto, solo se consideran las correcciones hasta primer orden (*véase* la Subsección 3.1.1). Esta suposición limita la aplicabilidad del tratamiento perturbativo al régimen de acoplamiento débil. Como puede verse a partir de la Figura 4.13, el elemento de matriz de acoplamiento entre los dos primeros estados vibracionales ( $H_{10}$ ), obtenido de una trayectoria en una simulación que incluye solamente los estados vibracionales v = 0 y v = 1, presenta un valor medio de ~27 cm<sup>-1</sup>. Además, los valores de  $H_{10}$  presentan oscilaciones que alcanzan una magnitud hasta unas 6 veces su valor medio (~170 cm<sup>-1</sup>). Si se comparan estos valores con la diferencia de energía entre los estados vibracionales  $E_1 - E_0 = 213.7$  cm<sup>-1</sup>, se infiere que el sistema I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub> está claramente lejos del límite de acoplamiento débil. Ello pone en seria duda la fiabilidad de los resultados del tratamiento perturbativo para este sistema, pues las correcciones de orden mayor que uno han de tener aquí una magnitud importante. Sin embargo, la aplicabilidad del método MF-QC-STA no se limita al régimen de acoplamiento débil, pues no se introduce ninguna aproximación de este tipo en la deducción de las ecuaciones de este tratamiento. La concordancia con los resultados experimentales no es suficiente para justificar la calidad de cualquier método teórico aproximado, debido a las incertidumbres de las funciones de potencial empleadas para describir las interacciones interatómicas. Sin embargo, en ausencia de resultados cuánticos exactos, cabe pensar que el acuerdo en la escala de tiempo de la relajación entre el método MF-QC-STA y los resultados experimentales es una valiosa prueba.

Al igual que para los resultados experimentales y de las simulaciones de Dinámica Molecular clásica y CPA-SH (*véase* la Subsección 4.2.2), las curvas de relajación de energía vibracional obtenidas mediante el método MF-QC-STA pueden escalarse linealmente con el tiempo para diferentes temperaturas y densidades. En la Figura 4.21 mostramos los mismos resultados presentados en la Figura 4.20, pero donde el eje temporal se ha multiplicado en cada caso por el correspondiente factor de escalado. Como se observa, el acuerdo entre las curvas escaladas es de nuevo excelente. Cabe destacar que los factores de escalado son ligeramente diferentes a los obtenidos en las simulaciones CPA-SH (*véase* la Figura 4.7). En cualquier caso, los factores de escalado de las curvas experimentales [Paige 90b] y los obtenidos mediante las simulaciones MD [Brown 88], así como de nuestras simulaciones CPA-SH y mediante el método MF-QC-STA, son todos ligeramente diferentes entre sí, lo que puede atribuirse a las imprecisiones, tanto en los resultados experimentales como teóricos.

## CAPÍTULO 5

# Relajación vibracional del ión CN<sup>-</sup> en agua

La relajación del primer estado vibracional excitado del ión CN<sup>-</sup> en agua ha sido objeto de diversos estudios teóricos [Rey 98, Jang 99a, Shiga 99, Shiga 00, Terashima 01, Mikami 01, Okazaki 01, Mikami 03, Mikami 04, Sato 04, Sato 05] y medidas experimentales [Heilweil 82, Hamm 97]. Puesto que el soluto es diatómico, no hay transferencia intramolecular de energía vibracional, de modo que ésta se disipa directamente a los grados de libertad del disolvente. El carácter poliatómico del disolvente, la presencia de interacciones electrostáticas de largo alcance y la elevada frecuencia del soluto ( $\sim 2080 \text{ cm}^{-1}$ ) hacen que este sistema presente características muy distintas a las del estudiado en el capítulo precedente. De hecho, mientras que para la relajación de  $I_2$  en xenón líquido, los tiempos de relajación están en el rango del nanosegundo, en el sistema  $CN^{-}/H_2O$  son más de un orden de magnitud inferiores. La aplicación de métodos híbridos clásico-cuánticos al estudio de la relajación vibracional en sistemas de naturaleza tan diferente supone una importante prueba a la validez y aplicabilidad de los mismos. En este sentido, hemos realizado simulaciones híbridas clásico-cuánticas de Campo Medio de la relajación del primer estado vibracional excitado del ión CN<sup>-</sup> en agua. En la Sección 5.1 describimos el sistema estudiado y los detalles de nuestras simulaciones, mientras que en la Sección 5.2 presentamos los resultados de las mismas, comparándolos con los obtenidos por otros métodos teóricos y con los resultados experimentales y analizamos la capacidad de los métodos híbridos modificados, que proponemos en la Sección 3.4, para reproducir las poblaciones cuánticas de equilibrio dictadas por la distribución de Boltzmann. Finalmente, analizamos algunos detalles del mecanismo molecular del proceso de relajación vibracional del soluto.

### 5.1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA Y METODOLOGÍA

El sistema  $CN^-/H_2O$  es uno de los pocos sistemas polares en los que se ha estudiado la relajación vibracional del soluto, tanto de forma experimental [Heilweil 82, Hamm 97] como teórica [Rey 98, Jang 99a, Shiga 99, Shiga 00, Terashima 01, Mikami 01, Okazaki 01, Mikami 03, Mikami 04, Sato 04, Sato 05]. Heilweil *et al.* [Heilweil 82] estudiaron la relajación del primer estado vibracional excitado del ión  $CN^-$  en agua mediante espectroscopía Raman (*Stimulated Raman pump-anti-Stokes-Raman probe experiments*). Debido a la débil señal Raman anti-Stokes, los experimentos utilizaron concentraciones de soluto cercanas a la saturación, obteniendo un tiempo de relajación de 6.7 ps. Sin embargo, este tiempo dependía de la concentración de soluto, probablemente debido a la formación de pares iónicos o efectos de agregación. Las medidas de la señal Raman estimulada se extrapolaron entonces para proporcionar un tiempo de relajación de ~25 ps a dilución infinita. Este resultado fue posteriormente confirmado por Hamm *et al.* [Hamm 97], utilizando técnicas espectroscópicas de infrarrojo (IR *pump-IR-probe experiments*), proporcionando un tiempo de relajación de 28±7 ps.

Desde un punto de vista teórico, el proceso de relajación del ión CN<sup>-</sup> en agua está gobernado por el fuerte acoplamiento entre las moléculas de soluto y disolvente, debido a la presencia de fuerzas electrostáticas de largo alcance. Además, la frecuencia de vibración del ión  $CN^{-}$  (~2080) cm<sup>-1</sup>) es mucho mayor que la energía térmica de equilibrio ( $kT \simeq 210 \text{ cm}^{-1}$ ), en las condiciones en las que se han realizado las medidas experimentales, lo que hace indispensable un tratamiento cuántico de la vibración del soluto. Así, Rey y Hynes [Rey 98] estudiaron este sistema mediante el tratamiento perturbativo híbrido clásico-cuántico, analizando con detalle el papel de las fuerzas culombianas y no culombianas en el proceso de relajación. Más recientemente, Sato y Okazaki [Sato 04] también han utilizado esta metodología pero empleando un modelo flexible para la molécula de agua, lo que permite obtener un tiempo de relajación más cercano al experimental (véase la Tabla 5.1). La posible participación del modo angular de vibración de las moléculas de agua en la relajación del ión CN<sup>-</sup> ya había sido anticipada en la interpretación de los resultados experimentales [Hamm 97] y ha sido posteriormente discutida en detalle por Okazaki et al. [Shiga 99, Shiga 00, Mikami 01, Mikami 03, Mikami 04, Sato 04], en su estudio teórico basado en la Teoría del Funcional Influencia (IFT, Influence Functional Theory). El método IFT extiende el tratamiento perturbativo cuántico de Feynman y Vernon en el que se supone un acoplamiento lineal entre el soluto y el baño para inducir acoplamientos no lineales hasta cierto orden, que permitan dar cuenta de los procesos de relajación multifonónicos. Se trata, por tanto, de un tratamiento perturbativo cuántico en el que el disolvente se modela mediante osciladores armónicos, si bien también se ha considerado la posibilidad de estudiar el límite clásico del disolvente [Mikami 01]. Otro tratamiento de naturaleza cuántica que se ha aplicado a la descripción de la relajación vibracional del ión CN<sup>-</sup> en agua [Jang 99a] es el denominado Dinámica Molecular Centroide (CMD, Centroid Molecular Dynamics) propuesto por Voth et al. [Jang 99b].

Todos los tratamientos teóricos hasta ahora mencionados presentan la limitación de no ofrecer una verdadera simulación del proceso de relajación del soluto y la consiguiente transferencia ener-

		Modelo del H <sub>2</sub> O	
Método	Referencia	Rígido	Flexible
Perturbativo híbrido	[Rey 98]	58	
	[Sato 04]	138	30
IFT/Disolvente cuántico	[Mikami 01]	3	
	[Mikami 04]	7.9	
IFT/Disolvente clásico	[Mikami 01]	200	28
CMD	[Jang 99a]		15
MF	[Terashima 01]	110	
	[Sato 04]		24

TABLA 5.1: Tiempos de relajación (en ps) del primer estado vibracional excitado del ión  $CN^-$  en agua, obtenidos mediante diversos tratamientos teóricos.

gética al disolvente. En el tratamiento CMD no se sigue la evolución del estado vibracional del soluto, sino la posición de los átomos mediante la evolución de los centroides. En estos cálculos, las transiciones entre estados se investigan indirectamente a través de los cambios energéticos. Por su parte, el tratamiento perturbativo híbrido clásico-cuántico y el método IFT permiten evaluar la velocidad de transición entre los estados, pero no se observa directamente el flujo energético entre el soluto y el disolvente, ya que solo se evalúan, respectivamente, la función de autocorrelación de la fuerza y las derivadas espectrales.

El tratamiento híbrido clásico-cuántico del Campo Medio aparece entonces como una alternativa interesante, pues permite simular la evolución del sistema completo incluyendo los flujos energéticos que se produzcan entre sus diversos componentes. Para el caso concreto del sistema  $CN^-/H_2O$ , Okazaki *et al.* han realizado simulaciones híbridas de Campo Medio considerando a las moléculas de agua como rígidas [Terashima 01] o flexibles [Sato 04]. En la Tabla 5.1 hemos recogido los tiempos de relajación del primer estado vibracional excitado del ión  $CN^-$  en agua, obtenidos mediante los antedichos tratamientos teóricos.

Pese a la diversidad de los estudios teóricos citados no creemos que se pueda afirmar que exista ya una descripción teórica satisfactoria del proceso de relajación vibracional del ión  $CN^-$  en agua. La diversidad de aproximaciones utilizadas y la variación en los potenciales intra e intermoleculares utilizados hacen difícil extraer conclusiones categóricas. Sin embargo, sí podemos afirmar a la vista de los resultados, que la utilización de modelos flexibles para la descripción de las moléculas de agua acelera el proceso de relajación respecto al caso de modelos rígidos, lo que parece confirmar la participación del modo angular de vibración de las moléculas de agua en el proceso de relajación como aceptor del cuanto vibracional del soluto. Sin embargo, hemos de ser cuidadosos en cuanto a esta afirmación, pues en tres de los métodos que utilizan un modelo flexible del agua (tratamiento perturbativo híbrido clásico-cuántico, IFT y MF) el disolvente

se describe clásicamente, de modo que la energía del modo vibracional angular del agua es muy inferior a su energía del punto cero ( $\hbar\omega_b \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) y no está cuantizada. Nuestra aportación en la presente tesis está centrada en la realización de simulaciones híbridas clásico-cuánticas de Campo Medio del proceso de relajación del sistema  $\text{CN}^-/\text{H}_2\text{O}$ , que reproduzcan correctamente la situación final de equilibrio termodinámico. Dado que para este sistema  $\hbar\omega_{\text{CN}^-} \gg kT$ , el único estado vibracional poblado del ión  $\text{CN}^-$  en el equilibrio es el fundamental. En nuestras simulaciones utilizamos un modelo rígido para la molécula de agua. Evidentemente esta simplificación nos impedirá una discusión realista sobre el mecanismo de la relajación al eliminar de partida la, más que posible, participación de las vibraciones intramoleculares de las moléculas de agua en el proceso de relajación. Sin embargo, hemos de aclarar que nuestra aportación es de carácter metodológico y que tiene como fin evitar la distorsión artificial de los resultados que supone que el método híbrido del Campo Medio no reproduzca las poblaciones termodinámicas de equilibrio. Según comprobaremos, la corrección de los resultados para reproducir dichas poblaciones tiene efectos importantes sobre los tiempos de relajación. En trabajos posteriores de nuestro grupo de investigación abordaremos la inclusión de las vibraciones intramoleculares del disolvente.

La validez del método del Campo Medio está supeditada a que la interacción entre el soluto y el disolvente dependa débilmente del estado cuántico del soluto. Ciertamente, cuando tiene lugar una transición entre dos estados cuánticos del soluto, la distribución de átomos de disolvente en su entorno ha de cambiar. Según apuntan Okazaki *et al.* [Terashima 01], este cambio ha de ser muy pequeño o local durante la relajación del estado vibracional v=1 del ión CN<sup>-</sup> en agua. Estos autores calculan el valor esperado de la interacción entre el soluto y una de las moléculas de agua más cercanas  $\langle \phi_v | \hat{V}_{CN^-} - H_2O | \phi_v \rangle$  a lo largo de una trayectoria, manteniendo constante el estado cuántico del soluto en el estado v=0 ó v=1. La magnitud de la diferencia entre los valores calculados para los dos estados cuánticos del soluto es del orden de la milésima parte del valor original. Además, comparan las trayectorias clásicas del centro de masas de la molécula de agua escogida, comprobando que son idénticas durante cierto tiempo, independientemente de si el soluto se encuentra en el estado vibracional fundamental o en el primer estado vibracional excitado. Estos resultados para este sistema.

Nuestras simulaciones del sistema  $CN^-/H_2O$  comienzan con la generación de condiciones iniciales (*véase* la Sección 2.1) compatibles con las condiciones experimentales [Heilweil 82, Hamm 97]. Para ello, en primer lugar, distribuimos 108 moléculas de agua en una red FCC, co-locando a los átomos de oxígeno en las posiciones de la red y a los de hidrógeno con orientación aleatoria, y aplicamos condiciones periódicas de contorno y el criterio de la mínima imagen. Hemos empleado el mismo número de moléculas de agua que utilizan Rey y Hynes [Rey 98] en la simulación perturbativa híbrida, comprobando además, que nuestras simulaciones de Campo Medio reproducen las realizadas por Okazaki *et al.* [Terashima 01] con 254 moléculas de agua, como veremos en la Sección 5.2. A continuación, sustituimos una molécula de agua al azar por el ión  $CN^-$ , colocando a los átomos de nitrógeno y carbono en las posiciones que previamente ocupaban los átomos de hidrógeno de la molécula de agua sustituida. La longitud de la arista de la caja de simulación se escoge de manera que reproduzca la densidad del agua ( $\rho=0.996$  g/cm<sup>3</sup>) a la temperatura de 300 K. Las velocidades de los átomos de las moléculas de las moléculas de disolvente y del centro de masas del soluto se asignan aleatoriamente con distribución gaussiana y luego son escaladas para

reproducir la temperatura mencionada, aplicando sucesivamente las Ecuaciones (2.6) y (2.8). La energía cinética de rotación de la molécula de soluto es inicialmente nula.

Si utilizamos coordenadas cartesianas para describir el movimiento de los átomos de las moléculas de agua, el hamiltoniano del disolvente puede expresarse como la suma de sus energías cinética y potencial

$$H_{\rm dis}(\mathbf{R}_{\rm dis}, \mathbf{P}_{\rm dis}) = T_{\rm dis}(\mathbf{P}_{\rm dis}) + V_{\rm dis}(\mathbf{R}_{\rm dis})$$
(5.1)

donde  $\mathbf{R}_{dis} = (\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\beta}, \dots, \mathbf{R}_{N_{mol}})$  y  $\mathbf{P}_{dis} = (\mathbf{P}_{\alpha}, \mathbf{P}_{\beta}, \dots, \mathbf{P}_{N_{mol}})$  son las coordenadas y momentos de las  $N_{mol}$  moléculas de agua que integran la caja de simulación, que se componen de las correspondientes coordenadas y momentos de sus dos átomos de hidrógeno y de su átomo de oxígeno. De este modo, para la molécula de agua  $\alpha$  tenemos

$$\mathbf{R}_{\alpha} = (\mathbf{r}_{\mathrm{H}_{1\alpha}}, \mathbf{r}_{\mathrm{H}_{2\alpha}}, \mathbf{r}_{\mathrm{O}_{\alpha}}) \tag{5.2a}$$

$$\mathbf{P}_{\alpha} = (\mathbf{p}_{\mathrm{H}_{1\alpha}}, \mathbf{p}_{\mathrm{H}_{2\alpha}}, \mathbf{p}_{\mathrm{O}_{\alpha}}) \qquad \alpha = 1, \dots, N_{\mathrm{mol}}$$
(5.2b)

siendo  $\mathbf{r}_{H_{i\alpha}}$  y  $\mathbf{p}_{H_{i\alpha}}$  los vectores posición y momento del átomo de hidrógeno *i*, y  $\mathbf{r}_{O_{\alpha}}$  y  $\mathbf{p}_{O_{\alpha}}$  los correspondientes al átomo de oxígeno. Por tanto, la energía cinética del disolvente viene dada por

$$T_{\rm dis} = \frac{1}{2m_{\rm H}} \sum_{\alpha=1}^{N_{\rm mol}} \sum_{i=1}^{2} \mathbf{p}_{\rm H_{i\alpha}}^2 + \frac{1}{2m_{\rm O}} \sum_{\alpha=1}^{N_{\rm mol}} \mathbf{p}_{\rm O\alpha}^2$$
(5.3)

siendo  $m_{\rm H}$  la masa del átomo de hidrógeno y  $m_{\rm O}$  la del átomo de oxígeno. La energía potencial del disolvente se expresa como la suma de las interacciones entre cada par de moléculas de agua

$$V_{\rm dis}(\mathbf{R}_{\rm dis}) = \sum_{\alpha=1}^{N_{\rm mol}} \sum_{\beta > \alpha}^{N_{\rm mol}} V_{\rm H_2O-H_2O}(\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\beta})$$
(5.4)

que a su vez viene dada como la suma de dos contribuciones

$$V_{\rm H_{2}O-H_{2}O}(\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\beta}) = V_{\rm H_{2}O-H_{2}O}^{\rm C}(\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\beta}) + V_{\rm H_{2}O-H_{2}O}^{\rm LJ}(|\mathbf{r}_{\rm O_{\alpha}} - \mathbf{r}_{\rm O_{\beta}}|)$$
(5.5)

 $V_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}^{\text{C}}$  es el término culombiano debido a la presencia de cargas en las moléculas, y depende de las coordenadas de todos sus átomos y  $V_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}^{\text{LJ}}$  es un potencial de Lennard-Jones que depende únicamente de la distancia relativa entre los átomos de oxígeno de las moléculas. Para modelar a la molécula de agua hemos escogido el modelo TIP4P [Jorgensen 83]. Se trata de un modelo rígido, es decir que mantiene fijas las distancias y ángulo de enlace de la molécula y que, por tanto, ignora las vibraciones intramoleculares. En este modelo (*véase* la Figura 5.1), se sitúa una carga positiva en la posición de cada átomo de hidrógeno y otra negativa en un punto M situado en la bisectriz del ángulo  $\widehat{HOH}$ , a una distancia fija  $r_{\text{OM}}$  del átomo de oxígeno. Los parámetros del modelo TIP4P vienen dados en la Tabla 5.2. Para calcular la contribución culombiana de la energía y las fuerzas electrostáticas entre las moléculas de agua hemos utilizado el método de la suma de Ewald, descrito en la Subsección 2.2.2. La anchura de la distribución de carga gaussiana se ha tomado como  $\alpha = 5/L$ , siendo *L* la longitud de la arista de la caja de simulación. La suma en el espacio recíproco hemos definido los vectores **k** para un valor  $k_{máx} = 3$ , truncando la



FIGURA 5.1: Disposición de las cargas de la molécula de agua en el modelo TIP4P.

suma en  $h_{\text{máx}}^2 = 14$ . En el Apéndice A discutimos con detalle cómo calcular la energía y las fuerzas electrostáticas entre las moléculas de agua para el modelo TIP4P.

En lo que respecta a la molécula de  $CN^-$ , su movimiento traslacional se describe mediante las coordenadas cartesianas de su centro de masas  $\mathbf{R}_{CM}$ , y los movimientos internos de vibración y rotación por la coordenada internuclear *r* y el vector unitario en la dirección del vector internuclear  $\mathbf{e}=\mathbf{r}/r$ , respectivamente (*véase* la Sección 2.5). El hamiltoniano completo del sistema  $CN^-/H_2O$ , viene dado por

$$\hat{H}_{\rm CN^-/H_2O} = H_{\rm CN^-}^{\rm tras} + \hat{H}_{\rm CN^-}^{\rm vib} + \hat{H}_{\rm CN^-}^{\rm rot} + \hat{V}_{\rm CN^--dis} + H_{\rm dis}$$
(5.6)

donde los tres primeros términos del segundo miembro corresponden a los hamiltonianos traslacional, vibracional y rotacional de la molécula de CN<sup>-</sup>, que vienen dados por

$$H_{\rm CN^-}^{\rm tras}(\mathbf{P}_{\rm CM}) = \frac{\mathbf{P}_{\rm CM}^2}{2M}$$
(5.7)

$$\hat{H}_{\rm CN^-}^{\rm vib}(r, P_r) = \frac{P_r^2}{2\mu} + \hat{V}_{\rm CN^-}(r)$$
(5.8)

$$\hat{H}_{\mathrm{CN}^{-}}^{\mathrm{rot}}(r,\mathbf{e}) = \frac{1}{2}\mu r^{2}\dot{\mathbf{e}}^{2}$$
(5.9)

siendo  $\mu$  y *M* la masa reducida y la del centro de masas de la molécula de CN<sup>-</sup>, respectivamente. Para el potencial intramolecular del ión CN<sup>-</sup>,  $\hat{V}_{CN^-}(r)$ , hemos utilizado el potencial *ab initio* calculado por Botschwina [Botschwina 85]. Concretamente el que refiere como base A corregida, que incluye una corrección empírica, y que viene dado por

$$\hat{V}_{\rm CN^-}(r) = a_2 Q^2 + a_3 Q^3 + a_4 Q^4 + a_5 Q^5 + a_6 Q^6 + a_7 Q^7 + a_8 Q^8$$
(5.10)

TABLA 5.2: Parámetros del modelo TIP4P para la energía potencial intermolecular de la molécula de agua [Jorgensen 83].

$q_{\rm H}$ (e)	$q_{\rm M}$ (e)	$r_{\rm OH}$ (Å)	$r_{\rm OM}$ (Å)	α (°)	$\epsilon_{O} (cm^{-1})$	$\sigma_{0}(\text{\AA})$
0.52	-1.04	0.9572	0.15	104.52	54.211	3.154



FIGURA 5.2: Disposición de las cargas de la molécula de CN<sup>-</sup> en el modelo FMK.

donde  $Q = r - r_e$ , siendo  $r_e = 1.17682$  Å la distancia internuclear de equilibrio, y los coeficientes  $a_i$  vienen dados, en unidades atómicas, por

$$a_2 = 0.52696;$$
  $a_3 = -0.61663;$   $a_4 = 0.44377;$   $a_5 = -0.25427$   
 $a_6 = 0.12510;$   $a_7 = -0.05860;$   $a_8 = 0.02121$  (5.11)

El cuarto término de la Ecuación (5.6) incluye las interacciones soluto-disolvente que dependen de las coordenadas de los átomos de las moléculas de disolvente y de las coordenadas del soluto

$$\hat{V}_{\mathrm{CN}^{-}-\mathrm{dis}}(r,\mathbf{e},\mathbf{R}_{\mathrm{CM}},\mathbf{R}_{\mathrm{dis}}) = \sum_{\alpha=1}^{N_{\mathrm{mol}}} \hat{V}_{\mathrm{CN}^{-}-\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}(r,\mathbf{e},\mathbf{R}_{\mathrm{CM}},\mathbf{R}_{\alpha})$$
(5.12)

El potencial entre la molécula de  $CN^-$  y cada molécula de agua se expresa como la suma de tres contribuciones

$$\hat{V}_{CN^{-}-H_{2}O}(r, \mathbf{e}, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{\alpha}) = \hat{V}_{CN^{-}-H_{2}O}^{C}(r, \mathbf{e}, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{\alpha}) + \hat{V}_{N-O}^{LJ}(r, \mathbf{e}, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{r}_{O_{\alpha}}) + \hat{V}_{C-O}^{LJ}(r, \mathbf{e}, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{r}_{O_{\alpha}}) \qquad \alpha = 1, \dots, N_{mol}$$
(5.13)

El primer término corresponde a la contribución culombiana debida a la interacción entre las cargas de las moléculas, mientras que el segundo y tercero son potenciales de Lennard-Jones debidos a la interacción del átomo de oxígeno del agua con los átomos de nitrógeno y carbono. Hemos utilizado dos modelos para describir la energía potencial intermolecular de la molécula de  $CN^-$ . El primero de ellos, al que nos referiremos como FMK original, fue propuesto por Ferrario *et al.* [Ferrario 86, Ferrario 92] y el segundo es una modificación del anterior propuesta por Rey y Hynes [Rey 98], que denotaremos como FMK ajustado. En ambos modelos (*véase* la Figura 5.2) se sitúa una carga en la posición del átomo de nitrógeno y otras dos,  $q_1$  y  $r_{Cq_2}$  del átomo de carbono colineales al enlace de la molécula y distantes  $r_{Cq_1}$  y  $r_{Cq_2}$  del átomo de carbono. Los parámetros de los modelos FMK original y ajustado vienen dados en la Tabla 5.3. Los parámetros de los potenciales de Lennard-Jones entre el ión  $CN^-$  y el agua se calculan a partir de los correspondientes a cada molécula, empleando las habituales reglas de combinación de Lorentz-Berthelot

$$\varepsilon_{\rm XO} = \sqrt{\varepsilon_{\rm X}\varepsilon_{\rm O}}$$
  $\sigma_{\rm XO} = \frac{\sigma_{\rm X} + \sigma_{\rm O}}{2}$   $X = {\rm N,C}$  (5.14)

Las fuerzas electrostáticas entre la molécula de  $CN^-$  y las de agua se calculan mediante el método de la suma de Ewald, utilizando los mismos parámetros empleados para la interacción culombiana entre las moléculas de agua. En el Apéndice B explicamos con detalle el cálculo de estas fuerzas.

	FMK original <sup>a</sup>	FMK ajustado <sup>b</sup>
<i>q</i> <sub>1</sub> (e)	0.8	1.31
<i>q</i> <sub>2</sub> (e)	-1.0	-1.31
$q_{\rm N}$ (e)	-0.8	-1.00
$r_{\mathbf{C}q_1}$ (Å)	0.2039	0.20
$r_{\mathrm{C}q_2}$ (Å)	0.2221	0.22
$\epsilon_N~(cm^{-1})$	29.678	29.678
$\epsilon_{\rm C}~({\rm cm}^{-1})$	35.846	35.846
$\sigma_N  (\text{\AA})$	3.32	3.32
$\sigma_{C}(\text{\AA})$	3.43	3.43

TABLA 5.3: Parámetros de los modelos de energía potencial intermolecular de la molécula de CN<sup>-</sup>.

<sup>*a*</sup>Referencias [Ferrario 86, Ferrario 92].

<sup>b</sup>Referencia [Rey 98].

En las simulaciones híbridas clásico-cuánticas describimos el movimiento de vibración de la molécula de  $CN^-$  de forma mecano-cuántica, mientras que el resto de los grados de libertad del sistema se tratan clásicamente. En consecuencia, la evolución temporal de la vibración del soluto viene dada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, \mathbf{Q}, t)}{\partial t} = (\hat{H}_{CN^-}^{vib} + \hat{H}_{CN^-}^{rot} + \hat{V}_{CN^--dis})\Psi(r, \mathbf{Q}, t)$$
(5.15)

donde los términos  $\hat{H}_{CN^-}^{rot}$  y  $\hat{V}_{CN^--dis}$  dependen del tiempo a través de su dependencia con las coordenadas clásicas  $\mathbf{Q} = (\mathbf{e}, \mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{dis})$ . Esta ecuación se resuelve mediante el desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo como

$$\Psi(r, \mathbf{Q}, t) = \sum_{\nu=0}^{N_{\varphi}} c_{\nu}(\mathbf{Q}, t) \,\varphi_{\nu}(r)$$
(5.16)

donde  $\phi_v(r)$  son las funciones propias del hamiltoniano de la molécula aislada (funciones diabáticas)

$$\hat{H}_{\mathrm{CN}^{-}}^{\mathrm{vib}}(r)\,\boldsymbol{\varphi}_{\boldsymbol{\nu}}(r) = E_{\boldsymbol{\nu}}\boldsymbol{\varphi}_{\boldsymbol{\nu}}(r) \tag{5.17}$$

y  $c_{\nu}(\mathbf{Q},t)$  son coeficientes complejos dependientes del tiempo, cuya evolución temporal en términos de sus módulos y fases viene dada, según las Ecuaciones (3.149) y (3.150), por

$$\hbar \dot{\rho}_{\nu} = \sum_{j=0}^{N_{\phi}} \rho_j \operatorname{sen} \left( \alpha_j - \alpha_{\nu} \right) H_{\nu j}$$
(5.18)

$$-\hbar\rho_{\nu}\dot{\alpha}_{\nu} = \sum_{j=0}^{N_{\varphi}}\rho_{j}\cos\left(\alpha_{j} - \alpha_{\nu}\right)H_{\nu j}$$
(5.19)

siendo  $H_{vj}$  los elementos de matriz dados por

$$H_{\nu j} = \langle \boldsymbol{\varphi}_{\nu} | \hat{H}_{\mathrm{CN}^{-}}^{\mathrm{vib}} + \bar{H}_{\mathrm{CN}^{-}}^{\mathrm{rot}} + \bar{V}_{\mathrm{CN}^{-}-\mathrm{dis}} | \boldsymbol{\varphi}_{j} \rangle$$
(5.20)

Los operadores  $\bar{H}_{CN^-}^{rot}$  y  $\bar{V}_{CN^--dis}$  pueden calcularse empleando la Aproximación de Trayectorias Independientes (ITA), correspondiendo entonces a los de una única trayectoria clásica

$$\bar{H}_{\mathrm{CN}^{-}}^{\mathrm{rot}}(r,\mathbf{Q}) = \hat{H}_{\mathrm{CN}^{-}}^{\mathrm{rot}}(r,\mathbf{Q})$$
(5.21)

$$\bar{V}_{\mathrm{CN}^--\mathrm{dis}}(r,\mathbf{Q}) = \hat{V}_{\mathrm{CN}^--\mathrm{dis}}(r,\mathbf{Q})$$
(5.22)

o bien mediante la Aproximación de Trayectorias Simultáneas (STA), como la media de un conjunto de *N* trayectorias clásicas diferentes

$$\bar{H}_{\rm CN^-}^{\rm rot}(r, \mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_{\rm CN^-}^{\rm rot}(r, \mathbf{Q}^{(i)})$$
(5.23)

$$\bar{V}_{\rm CN^--dis}(r, \mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \hat{V}_{\rm CN^--dis}(r, \mathbf{Q}^{(i)})$$
(5.24)

La primera opción implica realizar un cierto número de trayectorias independientes correspondientes a condiciones iniciales diferentes para el subsistema clásico, propagando una función de onda por cada trayectoria clásica y posteriormente promediar los resultados de todas las trayectorias. En el segundo caso se han de ejecutar simultáneamente las *N* trayectorias clásicas propagando una única función de onda.

En una simulación de Campo Medio (MF), las trayectorias clásicas se mueven en una superficie cuántica de potencial dada por

$$H_{\rm MF}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}_{\mathbf{Q}}, t) = \langle \psi(t) | \hat{H}_{\rm CN^-/H_2O} | \psi(t) \rangle$$
(5.25)

y las coordenadas clásicas  ${\bf Q}$  y sus momentos conjugados  ${\bf P}_{{\bf Q}}$  evolucionan según las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{\mathbf{Q}} = \nabla_{\mathbf{P}_{\mathbf{Q}}} H_{\mathrm{MF}} \tag{5.26}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{\mathbf{Q}} = -\nabla_{\mathbf{Q}} H_{\mathrm{MF}} \tag{5.27}$$

Estas ecuaciones se integran simultáneamente con las Ecuaciones (5.18) y (5.19) para obtener la evolución temporal de las coordenadas clásicas y sus momentos conjugados, así como de los coeficientes de la función de onda dependiente del tiempo. Las coordenadas de los átomos de la molécula de disolvente, sujetas a restricciones de distancias fijas, se propagan mediante el algoritmo SHAKE, descrito en la Subsección 2.3.2, que emplea el algoritmo de integración *leap-frog*. En consecuencia, podemos escribir las ecuaciones de propagación de los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua como

$$\dot{\mathbf{r}}_{\mathrm{H}_{i\alpha}} = \frac{\mathbf{p}_{\mathrm{H}_{i\alpha}}}{m_{\mathrm{H}}}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{\mathrm{H}_{i\alpha}} = -\nabla_{\mathbf{r}_{\mathrm{H}_{i\alpha}}} \left[ V_{\mathrm{dis}} + \sum_{j} {}^{\prime} \lambda_{\mathrm{H}_{i\alpha}j}(t) \sigma_{\mathrm{H}_{i\alpha}j} \right]$$

$$- \langle \psi(t) | \nabla_{\mathbf{r}_{\mathrm{H}_{i\alpha}}} \hat{V}_{\mathrm{CN}^{-} - \mathrm{dis}} | \psi(t) \rangle \qquad i = 1, 2; \quad \alpha = 1, \dots, N_{\mathrm{mol}}$$
(5.28a)
$$(5.28a)$$

y análogamente para los átomos de oxígeno

$$\dot{\mathbf{r}}_{O_{\alpha}} = \frac{\mathbf{p}_{O_{\alpha}}}{m_{O}}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{O_{\alpha}} = -\nabla_{\mathbf{r}_{O_{\alpha}}} \left[ V_{dis} + \sum_{j} \lambda_{O_{\alpha}j}(t) \mathbf{\sigma}_{O_{\alpha}j} \right]$$

$$- \langle \Psi(t) | \nabla_{\mathbf{r}_{O_{\alpha}}} \hat{V}_{CN^{-}-dis} | \Psi(t) \rangle \qquad \alpha = 1, \dots, N_{mol}$$
(5.29b)

donde  $\sigma_{H_{i\alpha,j}}$  y  $\sigma_{O_{\alpha,j}}$  representan las restricciones de distancias entre un átomo de hidrógeno u oxígeno de la molécula de agua  $\alpha$  con otro átomo *j* de la misma molécula, y  $\lambda_{H_{i\alpha,j}}(t)$ ,  $\lambda_{O_{\alpha,j}}(t)$  son los multiplicadores de Lagrange dependientes del tiempo asociados a las restricciones. Por otro lado, las ecuaciones del movimiento del centro de masas del soluto vienen dadas por

$$\dot{\mathbf{R}}_{\rm CM} = \frac{\mathbf{P}_{\rm CM}}{M} \tag{5.30}$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{\rm CM} = -\langle \boldsymbol{\Psi}(t) | \nabla_{\mathbf{R}_{\rm CM}} \hat{V}_{\rm CN^--dis} | \boldsymbol{\Psi}(t) \rangle \tag{5.31}$$

y se integran mediante el algoritmo *leap-frog*. El movimiento de rotación del soluto evoluciona según las Ecuaciones (4.59)–(4.62), que se integran siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.5, basada en la aplicación del algoritmo SHAKE con el algoritmo de integración *leap-frog*. Los coeficientes de la función de onda dependiente del tiempo se propagan mediante el método de Runge-Kutta-Verner [Press 92] de paso adaptable. El paso de integración utilizado en las simulaciones es de  $\Delta t = 1.5$  fs. Los elementos de matriz que aparecen en las ecuaciones de propagación se calculan utilizando el método PO-DVR, descrito en la Subsección 3.2.4, utilizando 400 puntos DVR equiespaciados en una rejilla definida entre r=0.9 Å y r=1.8 Å, y el conveniente número de puntos PO-DVR dependiendo del número de estados ( $N_{\phi}+1$ ) incluidos en el desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo (Ecuación (5.16)). Por ejemplo, para  $N_{\phi}=10$  se requieren 20 puntos PO-DVR y solo 5 para  $N_{\phi}=2$ .

Nuestras simulaciones comienzan con un periodo de equilibrado del sistema  $\text{CN}^-/\text{H}_2\text{O}$  de 10 ps en el que el estado cuántico del soluto se mantiene constante en el nivel vibracional fundamental  $(\rho_v = \delta_{0v}, \alpha_v = 0; v = 0, ..., N_{\phi})$  y la temperatura se mantiene en torno a un valor inicial de 300 K, escalando las velocidades del disolvente por el método de acoplamiento con un baño térmico propuesto por Berendsen *et al.* [Berendsen 84], descrito en la Sección 2.4, con una constante de acoplamiento  $\tau_T = 0.1$  ps. Una vez completado el equilibrado, se excita al soluto al estado vibracional v=1 asignando a los coeficientes de la expansión de la función de onda dependiente del tiempo los valores iniciales  $\rho_v(0) = \delta_{1v}$ ,  $\alpha_v(0) = 0$  para  $v=0,...,N_{\phi}$  y se realiza la simulación híbrida propagando conjuntamente los subsistemas clásico y cuántico a energía constante, puesto que el aumento de temperatura del disolvente en la relajación del estado vibracional v=1 del ión CN<sup>-</sup> en agua es pequeño [Terashima 01].

#### 5.2. RESULTADOS NUMÉRICOS

Comenzamos nuestro estudio del proceso de relajación del primer estado vibracional excitado del ión CN<sup>-</sup> en agua realizando simulaciones de Dinámica Molecular clásica. Inicialmente situamos al soluto con la energía vibracional correspondiente a la del estado cuántico vibracional v=1 $(\langle \phi_1 | \hat{H}_{CN^-}^{vib} | \phi_1 \rangle \sim 3085.8 \text{ cm}^{-1})$ . En la Figura 5.3 presentamos las curvas de energía vibracional clásica, definida por la Ecuación (3.249), obtenidas de estas simulaciones para los modelos FMK original y ajustado. Como se observa, las curvas clásicas de relajación de energía vibracional tienden, para ambos modelos, a la energía del límite termodinámico clásico ( $kT = 208.5 \text{ cm}^{-1}$ ), que dista mucho de la energía vibracional de equilibrio dada por la distribución de Boltzmann, la cual debido a la alta frecuencia de vibración del soluto ( $\sim 2080 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponde en este caso aproximadamente a la energía del estado vibracional fundamental (véase la Sección 2.5),  $E_0 = 1034.8$ cm<sup>-1</sup>. A la vista de este resultado, queda patente que la descripción clásica de la vibración del ión CN<sup>-</sup> es totalmente inadecuada, al ignorar el efecto cuántico de la energía vibracional del punto cero. En la Figura 5.3 mostramos también el decaimiento exponencial de energía vibracional, que según la Ecuación (3.250) correspondería al tiempo de relajación  $T_1 = 28$  ps encontrado en los experimentos [Hamm 97]. Como se observa en la figura, la caída inicial de energía vibracional es mucho más rápida en los cálculos clásicos que en la curva experimental. De hecho, en apenas 3 ps el soluto pierde más de 1000  $\text{cm}^{-1}$  de energía vibracional, mientras que la curva experimental requiere un tiempo de  $\sim 40$  ps para experimentar una disminución similar. Además, para el modelo FMK ajustado en solo unos 10 ps la energía vibracional ya se encuentra por debajo de su valor de equilibrio correcto, lo que ocurre en  $\sim$ 25 ps para el modelo FMK original. Esto pone de manifiesto, como argumentamos en la Sección 2.5, que el tratamiento clásico de la vibración del soluto acelera la transferencia de energía de la vibración desde el soluto al disolvente al permitir que esa transferencia tenga lugar mediante cantidades de energía menores que un cuanto vibracional. Esta energía puede ser acomodada más fácilmente en los grados de libertad del disolvente, ya que la densidad de estados de modos normales del agua a la frecuencia del soluto es muy pequeña, mientras que tiene un valor apreciable para frecuencias  $\leq 1600 \text{ cm}^{-1}$  [Shiga 99, Shiga 00].

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, hemos realizado simulaciones de la relajación del primer estado vibracional excitado de  $CN^-$  en agua mediante el método de Campo Medio con la Aproximación de Trayectorias Independientes (MF-ITA). En primer lugar, hemos llevado a cabo una simulación análoga a la realizada por Okazaki *et al.* [Terashima 01], empleando los mismos potenciales y modelos moleculares (FMK original para  $CN^-$ ) e incluyendo en el desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo hasta el estado vibracional diabático  $N_{\phi}$  = 10. En la Figura 5.4 presentamos los resultados de la evolución temporal de las poblaciones de los estados cuánticos y de la energía vibracional media (calculada mediante la Ecuación (3.278)) para esta simulación. Los resultados mostrados reproducen los realizados por Okazaki *et al.*, salvo pequeñas diferencias en la evolución de las poblaciones vibracionales debidas al diferente número de trayectorias utilizadas para promediar los resultados (100 en nuestra simulación y 20 en la de Okazaki *et al.*). Cabe destacar, que nosotros mostramos las poblaciones de los estados vibracionales



FIGURA 5.3: Evolución temporal de la energía vibracional del ión  $CN^-$  en agua obtenida en simulaciones de Dinámica Molecular clásica para los modelos FMK original y ajustado. Los resultados son la media de 300 trayectorias. También se muestra la curva exponencial correspondiente a la Ecuación (3.250) para el tiempo de relajación experimental  $T_1$ =28 ps [Hamm 97]. La línea de trazos y puntos corresponde a la energía vibracional de equilibrio obtenida de la distribución de Boltzmann, y la línea de puntos al límite termodinámico clásico (*kT*).

diabáticos, mientras que Okazaki et al. [Terashima 01] presenta las correspondientes a los estados adiabáticos, que incluyen la interacción con el disolvente. Sin embargo, estos autores muestran que ambas poblaciones son muy similares [Terashima 01] y que solo se diferencian en la magnitud de sus oscilaciones, de modo que el análisis de la relajación vibracional puede hacerse igualmente a partir de los estados adiabáticos o diabáticos [Sato 05]. Nuestras simulaciones confirman este hecho al igual que en el sistema  $I_2/Xe_{(1)}$ , como discutimos en la Sección 4.3. Como puede verse en la Figura 5.4, las poblaciones de los estados cuánticos v = 2 y v = 3 adquieren un valor significativo en la simulación MF-ITA, y además la población del estado v = 3 aumenta de forma monótona. Según la distribución de Boltzmann, debido a que el espaciado entre los estados vibracionales es mucho mayor que kT, solo el estado vibracional fundamental (diabático o adiabático) tiene una población mensurable en el equilibrio, es decir,  $\rho_{\nu,eq}^2 \simeq \delta_{0\nu}$  para  $\nu = 0, \dots, N_{\phi}$ , de modo que la energía vibracional de equilibrio es prácticamente igual a la energía del estado vibracional fundamental  $E_0$ . Okazaki *et al.* [Terashima 01] argumentan que si bien sus resultados no alcanzan el estado de equilibrio correcto en 100 ps, sí lo harían si se prolongara la simulación. Sin embargo, este argumento no es válido, pues si una simulación obedece la condición de equilibrio microscópico,  $k_{ii} = k_{ii} e^{-\hbar \omega_{ji}/kT}$ , las transiciones hacia estados superiores en energía tendrán unas constantes de velocidad casi nulas, pues  $\hbar \omega_{ij}/kT \sim 10$  en el presente sistema. Por tanto, los estados superiores al inicial nunca deben poblarse durante la simulación y no solo una vez alcanzado el equilibrio. El hecho de que en las simulaciones MF-ITA esos estados superiores sí se pueblen es, por tanto, una prueba de que dicho método no reproduce las poblaciones de equilibrio de Boltzmann. En la Figura 5.4 presentamos también los resultados de la evolución temporal de las poblaciones y la energía



FIGURA 5.4: Evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales v = 0, 1, 2 y 3 (izquierda) y de la energía vibracional (derecha) para la relajación del estado v = 1 del ión CN<sup>-</sup> en agua, obtenida mediante simulaciones MF-ITA y MF-QC-ITA empleando el modelo FMK original y  $N_{\phi} = 10$ . Los resultados son la media de 100 trayectorias independientes. La línea de trazos y puntos en el gráfico derecho representa la energía vibracional de equilibrio.

vibracional obtenidas en una simulación en condiciones idénticas a la anterior pero empleando los elementos de matriz de acoplamiento con correcciones cuánticas simetrizados, lo que hemos denominado método MF-QC-ITA (*véase* la Sección 3.4). Este método está diseñado expresamente para satisfacer la condición de equilibrio microscópico. Como se observa en la figura, en la simulación MF-QC-ITA solo aparecen significativamente poblados el estado vibracional fundamental y el primero excitado, mientras que los estados v=2 y v=3 adquieren poblaciones inferiores a  $10^{-4}$  y  $10^{-12}$  respectivamente. Falta, sin embargo, comprobar cuál es el estado de equilibrio que se alcanza en simulaciones lo suficientemente largas. Para ello, hemos realizado simulaciones análogas a las anteriores pero para un tiempo de simulación 5 veces mayor que el anterior (500 ps). Puesto que en el proceso de relajación solamente participan los estados vibracionales más bajos, hemos reducido el número de estados diabáticos incluidos en el desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo hasta  $N_{\phi}=2$ , lo que nos permite disminuir considerablemente la talla de la base PO-DVR, acortando así el tiempo de ejecución de las simulaciones. Los resultados de la evolución temporal de las poblaciones y de la energía vibracional obtenidos de estas simulaciones se presentan en la Figura 5.5. Como vemos, en la simulación MF-ITA aparece de nuevo un valor



FIGURA 5.5: Evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales v = 0, 1 y 2 (izquierda) y de la energía vibracional (derecha) para la relajación del estado v = 1 del ión CN<sup>-</sup> en agua, obtenida mediante simulaciones MF-ITA y MF-QC-ITA empleando el modelo FMK original y  $N_{\varphi} = 2$ . Los resultados son la media de 100 trayectorias independientes. La línea de trazos y puntos en el gráfico derecho representa la energía vibracional de equilibrio.

significativo de la población del estado vibracional v = 2, que no desaparece en un tiempo de propagación de 500 ps, y como consecuencia, la energía vibracional media tiende a estabilizarse en un valor superior al de equilibrio termodinámico. Por el contrario, en la simulación MF-QC-ITA la población del estado v = 2 no adquiere un valor relevante, pues es siempre inferior a  $2 \cdot 10^{-4}$ , mientras que las poblaciones de los estados vibracionales v = 0 y v = 1 tienden a sus respectivos valores de equilibrio,  $\rho_{0,eq}^2 \simeq 1$  y  $\rho_{1,eq}^2 \simeq 0$ . En consecuencia, la energía vibracional media se aproxima asintóticamente a  $E_0$ . Hemos de destacar, que al igual que en el caso del sistema I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub> (*véase* la Sección 4.3), la introducción de las correcciones cuánticas no altera la escala temporal del proceso de relajación, ya que los factores de corrección cuántica se han escogido de modo que la suma de las constantes de velocidad de las transiciones entre dos estados cuánticos, para el proceso directo e inverso, sean iguales, con y sin corrección cuántica (*véase* la Sección 3.4). Para reforzar nuestras conclusiones hemos realizado simulaciones análogas a las presentadas en la Figura 5.5 pero empleando el modelo FMK ajustado para el ión CN<sup>-</sup>. Este modelo, propuesto por Rey y Hynes [Rey 98], modifica el valor de las cargas parciales y su posición respecto a los valores inicialmente propuestos por Ferrario *et al.* [Ferrario 86] para aproximar los valores del tiempo de relajación


FIGURA 5.6: Evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales v = 0, 1 y 2 (izquierda) y de la energía vibracional (derecha) para la relajación del estado v = 1 del ión CN<sup>-</sup> en agua, obtenida mediante simulaciones MF-ITA y MF-QC-ITA empleando el modelo FMK ajustado y  $N_{\phi} = 2$ . Los resultados son la media de 100 trayectorias independientes. La línea de trazos y puntos en el gráfico derecho representa la energía vibracional de equilibrio.

 $(T_1)$  y del desplazamiento de la frecuencia ( $\langle \delta \omega \rangle$ ), obtenidos en su simulación híbrida perturbativa, a los valores experimentales [Heilweil 82, Hamm 97]. El uso del modelo FMK ajustado acelera el proceso de relajación, pues disminuye el tiempo de relajación con respecto al FMK original en torno a un factor 2 en los cálculos perturbativos [Rey 98, Okazaki 01, Sato 04], e igualmente en las simulaciones de Dinámica Molecular clásica, como observamos de la Figura 5.3. Este hecho, nos permite ver con mayor claridad cómo las poblaciones vibracionales se aproximan a sus valores de equilibrio en las simulaciones MF-QC-ITA, ya que necesitan un menor tiempo para alcanzarlas. En la Figura 5.6 mostramos los resultados de las poblaciones vibracionales y la energía vibracional en función del tiempo para las simulaciones MF-ITA y MF-QC-ITA, empleando el modelo FMK ajustado y desarrollando la función de onda dependiente del tiempo hasta  $N_{\phi}=2$ . Como vemos en la figura, los resultados con y sin correcciones cuánticas siguen la misma tendencia que los obtenidos con el modelo FMK original, aunque ahora la energía vibracional decae más rápidamente, al igual que sucedía en los cálculos perturbativos y en los de Dinámica Molecular clásica. De nuevo, la población del estado v = 2 para la simulación MF-ITA toma un valor apreciable y se estabiliza a tiempos largos en un valor claramente superior al de equilibrio. Por el contrario, el estado vi-



FIGURA 5.7: Evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales v = 0, 1, 2 y 3 (izquierda) y de la energía vibracional (derecha) para la relajación del estado v = 1 del ión CN<sup>-</sup> en agua, obtenida mediante simulaciones MF-ITA y MF-QC-ITA empleando el modelo FMK ajustado y  $N_{\varphi} = 3$ . Los resultados son la media de 100 trayectorias independientes. La línea de trazos y puntos en el gráfico derecho representa la energía vibracional de equilibrio.

bracional v = 2 no aparece poblado en la simulación MF-QC-ITA y las poblaciones de los estados vibracionales v = 0 y v = 1 tienden hacia sus valores de equilibrio, así como la energía vibracional media.

Para describir bien a la función de onda dependiente del tiempo durante el proceso de relajación hemos de incluir en el desarrollo, al menos, todas las funciones de los estados vibracionales que puedan verse implicados en él. En el caso de la relajación del estado vibracional v = 1del ión CN<sup>-</sup> en agua, debido a que el espaciado entre los estados vibracionales es mucho mayor que kT, el único estado significativamente poblado en el equilibrio, según la distribución de Boltzmann, es el fundamental. Además, la condición de equilibrio microscópico implica que las constantes de velocidad de las transiciones desde los estados v=1 ó v=0 hacia estados superiores son despreciables. Por tanto, no han de resultar poblados estados superiores al primer excitado, y la función de onda debería estar bien descrita durante el proceso de relajación incluyendo solamente los estados v=0 y v=1 en su desarrollo. La inclusión de más estados estacionarios en la función de onda dependiente del tiempo no debería tener, en este caso, ningún efecto apreciable en la velocidad con la que transcurre el proceso de relajación ni en el valor asintótico alcanzado por las poblaciones y la energía vibracional. Como discutimos en la Sección 4.3, se ha observa-



FIGURA 5.8: Evolución temporal de la energía vibracional para la relajación del estado v = 1 del ión CN<sup>-</sup> en agua, obtenida en simulaciones MF-ITA y MF-QC-ITA con el modelo FMK ajustado, desarrollando la función de onda total hasta  $N_{\phi} = 2$  ó  $N_{\phi} = 3$ . Los resultados son la media de 100 trayectorias independientes. La línea de trazos y puntos representa la energía vibracional de equilibrio.

do [Käb 02, Käb 04, Terashima 01] que el número de estados cuánticos incluidos en el desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo modifica, en gran medida, los resultados de las simulaciones MF sin correcciones cuánticas, lo que supone introducir un apreciable grado de arbitrariedad en la interpretación de las simulaciones. En la Sección 4.3 demostramos para el sistema  $I_2/Xe_{(1)}$  que la inclusión de las correcciones cuánticas permite corregir esta deficiencia de los métodos MF. Para comprobar que también ocurre así para el sistema  $CN^{-}/H_2O$ , hemos realizado simulaciones idénticas a las que se presentan en la Figura 5.6, pero incluyendo en este caso hasta el estado diabático  $N_{0}=3$  en el desarrollo de la función de onda dependiente del tiempo. Los resultados de estas simulaciones se presentan en la Figura 5.7. La inclusión del estado vibracional v=3 conlleva que éste se pueble significativamente en la simulación MF-ITA y, por tanto, la energía vibracional cae más lentamente y hacia un valor asintótico mayor que en la simulación con  $N_{\phi}$ =2. Por el contrario, los resultados de la simulación MF-QC-ITA no se ven afectados por la inclusión de un nuevo estado en el desarrollo de la función de estado dependiente del tiempo, ya que los estados vibracionales v = 2 y v = 3 no adquieren población significativa, de modo que la curva de energía vibracional decae, de nuevo, hacia su valor de equilibrio y a la misma velocidad que para  $N_{\phi}=2$ . Estos hechos se observan más claramente en la Figura 5.8, donde mostramos la evolución temporal de la energía vibracional media obtenida mediante simulaciones MF-ITA y MF-QC-ITA, para el modelo FMK ajustado, desarrollando la función de onda total hasta  $N_{\phi} = 2$  y  $N_{\phi}$  = 3. Como vemos, para las simulaciones MF-ITA la curva para  $N_{\phi}$  = 3 tiende a un límite asintótico mayor que para  $N_0 = 2$  y decae más lentamente, mientras que las dos curvas correspondientes a las simulaciones MF-QC-ITA son prácticamente idénticas.

En la Sección 4.3 argumentamos la conveniencia de utilizar la Aproximación de Trayectorias Simultáneas (STA) frente a la de Trayectorias Independientes (ITA), pues el método STA reduce las oscilaciones de los elementos de matriz de acoplamiento entre los estados cuánticos, facili-



FIGURA 5.9: Evolución temporal de las poblaciones de los estados vibracionales v=0 y 1 (izquierda) y de la energía vibracional (derecha) para la relajación del estado v=1 del ión CN<sup>-</sup> en agua, obtenida mediante simulaciones MF-QC mediante los métodos ITA y STA empleando el modelo FMK ajustado y  $N_{\phi}=3$ . Los resultados ITA son la media de 100 trayectorias independientes y los STA de 20 ejecuciones de 5 trayectorias simultáneas. La línea de trazos y puntos en el gráfico derecho representa la energía vibracional de equilibrio.

tando la integración de las ecuaciones de propagación de los coeficientes de la función de onda dependiente del tiempo y la consecución de las poblaciones de equilibrio. Sin embargo, el método STA resulta más costoso computacionalmente, pues el número de ejecuciones de *N* trayectorias simultáneas, necesarias para alcanzar convergencia en los resultados de simulaciones STA, es del mismo orden que el de trayectorias independientes en simulaciones ITA. Ello implica que cuando se emplea el método STA es necesario un número total de trayectorias *N* veces mayor que en las simulaciones ITA. En el sistema  $I_2/Xe_{(1)}$  esto no supone una limitación dramática del método STA, pues en este caso las fuerzas que operan son de Lennard-Jones y pueden truncarse a una distancia de corte (*véase* la Sección 2.2.1), de modo que su evaluación no supone un gran coste computacional y cada trayectoria se ejecuta en un tiempo relativamente corto. Sin embargo, la evaluación de las fuerzas electrostáticas en el sistema  $CN^-/H_2O$ , incluso utilizando el método de la suma de Ewald, demanda gran cantidad de tiempo computacional, y las trayectorias requieren un tiempo bastante superior para ejecutarse que en el sistema  $I_2/Xe_{(1)}$ . Teniendo en cuenta estas consideraciones, es deseable el uso del método ITA frente al STA, si ambos conducen a resultados



FIGURA 5.10: Evolución temporal del elemento de matriz de acoplamiento entre los dos primeros estados vibracionales del ión  $CN^-$  en agua, obtenido de una simulación MF-ITA de una trayectoria (línea discontinua) y MF-STA de 5 trayectorias simultáneas (línea continua gruesa) para el modelo FMK original.

similares. Para comprobar esto último, hemos realizado una simulación MF-QC-STA de la relajación del estado v = 1 del ión CN<sup>-</sup> en agua para el modelo FMK ajustado y  $N_{\phi}=3$ , empleando grupos de 5 trayectorias simultáneas. Los resultados de las poblaciones y energías vibracionales en función del tiempo obtenidos de esta simulación, junto con los de la simulación MF-QC-ITA análoga, se presentan en la Figura 5.9. Como vemos, la evolución temporal de las poblaciones y energías vibracionales obtenida por ambos métodos es similar, aunque cabe destacar que los resultados del método STA se aproximan algo más rápidamente a los de equilibrio que los obtenidos de la simulación ITA. En cualquier caso, la diferencia entre las poblaciones y energías vibracionales obtenidas por ambos métodos es pequeña. Por tanto, estos resultados justifican el uso de la Aproximación de Trayectorias Independientes para este sistema en simulaciones MF con correcciones cuánticas.

Hemos calculado los tiempos de relajación de la energía vibracional ( $T_1$ ) en las simulaciones MF-QC-ITA (con  $N_{\phi}=2$ ) realizando ajustes lineales basados en la Ecuación (3.251). Para el modelo FMK original obtenemos un valor de 170 ps, y de 57 ps para el FMK ajustado. El valor de  $T_1$  para el modelo FMK ajustado está en excelente acuerdo con el obtenido por Rey y Hynes [Rey 98] para este modelo (58 ps), mediante un cálculo perturbativo híbrido clásico-cuántico. Para el modelo FMK original, Okazaki obtiene, también por el mismo tipo de cálculo perturbativo, un valor de  $T_1$  de 138 ps [Okazaki 01], que está en razonable acuerdo con el valor obtenido de nuestra simulación MF-QC-ITA. Por otro lado, Okazaki *et al.* [Terashima 01] calculan un tiempo de relajación de la población del estado vibracional v = 1 de 110 ps en sus simulaciones MF-ITA. Sin embargo, ya que en su simulación se pueblan significativamente los estados v = 2 y v = 3, el tiempo de relajación de la población no es equivalente al de la energía, que según afirman, es más de dos veces mayor que el primero. Resulta destacable el buen acuerdo en los tiempos de relajación  $T_1$ obtenidos mediante nuestras simulaciones MF-QC-ITA y mediante métodos perturbativos híbri-

dos clásico-cuánticos. De hecho, el método de Campo Medio con correcciones cuánticas se ha deducido de forma que coincida, hasta primer orden, con los tratamientos perturbativos híbridos clásico-cuánticos (véase la Sección 3.4). Esto se cumplirá siempre que sea válida la aproximación perturbativa de primer orden, que se restringe al régimen de acoplamiento débil. En el caso del sistema I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub> (véase la Sección 4.3), los resultados MF-QC discrepan en un orden de magnitud con los perturbativos, pero en este caso el valor medio del acoplamiento es  $\sim 13$  % de la diferencia de energía entre el primer estado vibracional excitado y el fundamental. Para el caso del ión CN<sup>-</sup> en agua, hemos calculado la evolución temporal del elemento de matriz de acoplamiento entre los estados v=1 y v=0 en una simulación MF de trayectorias independientes y de 5 trayectorias simultáneas con el modelo FMK original. Como puede verse en la Figura 5.10, el valor medio del acoplamiento es, en ambos casos, del orden de 100 cm<sup>-1</sup>, que supone  $\sim 5$  % de la diferencia  $E_1 - E_0 = 2080 \text{ cm}^{-1}$ . A la vista de los resultados, la mayor magnitud del acoplamiento relativo a la frecuencia de las transiciones en el sistema I2/Xe(1), respecto al valor encontrado en el sistema  $CN^{-}/H_2O$ , podría ser la razón de que en el sistema  $I_2/Xe_{(1)}$  los tiempos de relajación perturbativos y los obtenidos en simulaciones MF-QC discrepen notablemente, mientras que en el sistema  $CN^{-}/H_{2}O$  son muy próximos.

El cálculo de los tiempos de relajación  $T_1$  perturbativos realizados por Rey y Hynes [Rey 98] y por Okazaki [Okazaki 01] se ha llevado a cabo haciendo uso de la llamada aproximación de respuesta lineal (véase la Subsección 3.1.2). En esta aproximación, el potencial de interacción entre el soluto y el disolvente se aproxima como un desarrollo en serie de Taylor en torno al valor de equilibrio de la coordenada vibracional, truncando la serie en el término lineal. Esto permite calcular el tiempo de relajación realizando una simulación clásica donde la distancia internuclear del soluto se fija en su valor de equilibrio, evaluando la fuerza sobre la coordenada vibracional (véase la Ecuación (3.257)). Según Rey y Hynes [Rey 98], la inclusión de términos de mayor orden en el desarrollo del potencial de interacción supone una corrección despreciable al tiempo de relajación, lo que confirma la precisión de la aproximación lineal. Por otra parte, es posible calcular el tiempo de relajación vibracional sin hacer ninguna aproximación para el potencial de interacción. Para ello, podemos calcular la función de autocorrelación clásica del acoplamiento entre el soluto y el disolvente en una simulación en la que el estado cuántico del soluto se mantiene fijo, según la Ecuación (3.258). Así, hemos calculado los tiempos de relajación para simulaciones donde el estado cuántico del soluto se fija en v=1, para los modelos FMK original y ajustado, haciendo uso de la Ecuación (3.258). Si expresamos el potencial de interacción como la suma de sus partes culombiana y no culombiana (Lennard-Jones), la función de correlación del potencial puede descomponerse de la siguiente forma [Rey 98]

$$\langle V_{10}(t)V_{10}(0)\rangle = \langle V_{10}^{\rm C}(t)V_{10}^{\rm C}(0)\rangle + \langle V_{10}^{\rm LJ}(t)V_{10}^{\rm LJ}(0)\rangle + 2\langle V_{10}^{\rm C}(t)V_{10}^{\rm LJ}(0)\rangle$$
(5.32)

El primer término del segundo miembro corresponde a la correlación debida puramente a las interacciones culombianas, el segundo a las no culombianas de Lennard-Jones y el tercero a las correlaciones cruzadas. En la Figura 5.11 mostramos estas contribuciones y el valor total de la función de correlación del acoplamiento entre los estados v = 0 y v = 1, para los modelos FMK original y ajustado en una simulación con el estado cuántico del ión CN<sup>-</sup> fijo en v = 1. Como se observa, inicialmente el valor asociado al término no culombiano es mayor y decae rápidamente, mientras



FIGURA 5.11: Contribuciones y valor total de la función de correlación del acoplamiento entre los estados vibracionales v=0 y v=1 del ión  $CN^-$  en agua, obtenida en una simulación donde el ión  $CN^-$  permanece fijo en el estado vibracional v=1 para los modelos FMK original (arriba) y FMK ajustado (abajo). Los resultados son la media de 60 trayectorias.

que el término culombiano decae más lentamente, debido a que las interacciones culombianas presentan una variación lenta. También se observa una contribución significativa del término de correlación cruzado entre las interacciones culombianas y no culombianas. Cabe destacar, que las contribuciones y el valor total de la función de correlación del acoplamiento para el modelo FMK ajustado, presentadas en la Figura 5.11, concuerdan bien con las presentadas para la fuerza por Rey y Hynes [Rey 98] para este modelo. La transformada de Fourier de la función de correlación del acoplamiento (**fricción vibracional**) evaluada a la frecuencia de la transición  $1 \rightarrow 0$  (2080 cm<sup>-1</sup>) corresponde a la inversa del tiempo de relajación  $T_1$ , de acuerdo con la Ecuación (3.258). Hemos utilizado el llamado método de máxima entropía [Press 92] para evaluar la transformada de Fourier. En la Figura 5.12 presentamos las contribuciones culombiana y no culombiana así como el valor total de la fricción vibracional, obtenidas a partir de las funciones de correlación mostradas en la Figura 5.11. Como se observa, a la frecuencia de la transición, la contribución más importante a la fricción vibracional es la correspondiente a las interacciones culombianas, mientras que



FIGURA 5.12: Transformada de Fourier de las funciones de correlación del acoplamiento (fricción vibracional) entre los estados vibracionales v=0 y v=1 del ión  $CN^-$  en agua, presentadas en la Figura 5.11. La línea vertical de puntos corresponde a la frecuencia de vibración del ión  $CN^-$ .

la contribución no culombiana es pequeña. Ello implica que el proceso de relajación vibracional está dominado por las fuerzas electrostáticas. A partir de la Figura 5.12, para la frecuencia de 2080 cm<sup>-1</sup> obtenemos un tiempo de relajación de 125 ps para el modelo FMK original y 47 ps para el FMK ajustado. Estos resultados están en razonable acuerdo con los obtenidos por Okazaki [Okazaki 01] y Rey y Hynes [Rey 98] en sus cálculos perturbativos, aplicando la aproximación de respuesta lineal, teniendo en cuenta las posibles imprecisiones derivadas del cálculo de la transformada de Fourier. En consecuencia, nuestros resultados añaden otra prueba a la validez de la aproximación de respuesta lineal para el cálculo de tiempos de relajación vibracional.

Otro parámetro interesante a evaluar en los procesos de relajación vibracional es el llamado tiempo de desfase vibracional ( $T_2$ ), que contribuye a la anchura de las líneas espectrales y que puede medirse experimentalmente. Como discutimos en la Sección 3.5, este tiempo puede obtenerse a partir de cálculos perturbativos. Para ello, el desplazamiento de la frecuencia vibracional ( $\delta\omega$ ) inducido por las interacciones con el disolvente respecto a su valor para la molécula aislada, se calcula evaluando la fuerza y su derivada sobre la coordenada vibracional en una simulación clásica donde la distancia internuclear del soluto se fija en su valor de equilibrio. En ese caso, el



FIGURA 5.13: Contribuciones y valor total de la función de correlación del desplazamiento vibracional de  $CN^-$  en agua, obtenida en una simulación MF-QC-ITA con  $CN^-$  inicialmente en el estado vibracional v = 1 y  $N_{\phi} = 3$  para los modelos FMK original (arriba) y FMK ajustado (abajo). Los resultados son la media de 50 trayectorias independientes.

potencial de interacción entre el soluto y el disolvente se aproxima como un desarrollo en serie de Taylor hasta segundo orden en torno al valor de equilibrio de la coordenada vibracional. También es posible evaluar el desplazamiento de la frecuencia  $\delta \omega$  empleando directamente la Ecuación (3.262), en una simulación MF en la que utilizamos una base diabática (las funciones propias de la molécula aislada) para desarrollar la función de onda dependiente del tiempo. En este caso,  $\delta \omega$  se evalúa a partir de la diferencia entre los elementos diagonales del hamiltoniano total del sistema,  $\hbar \delta \omega = H_{11} - H_{00}$ . Una vez evaluado así  $\delta \omega$ , hemos de calcular la función de autocorrelación de  $\Delta \omega = \delta \omega - \langle \delta \omega \rangle$  para obtener el tiempo de desfase  $T_2$  (*véase* la Ecuación (3.274)). Si separamos las contribuciones culombiana y no culombiana (Lennard-Jones) del potencial de interacción, la función de autocorrelación de  $\Delta \omega$  puede descomponerse de la misma manera que la del potencial (*véase* la Ecuación (5.32)), es decir, como la suma de las correlaciones debidas a las interacciones culombianas (C), no culombianas (LJ) y a las correlaciones cruzadas [Rey 98]

$$\langle \Delta \omega_{10}(t) \Delta \omega_{10}(0) \rangle = \langle \Delta \omega_{10}^{C}(t) \Delta \omega_{10}^{C}(0) \rangle + \langle \Delta \omega_{10}^{LJ}(t) \Delta \omega_{10}^{LJ}(0) \rangle + 2 \langle \Delta \omega_{10}^{C}(t) \Delta \omega_{10}^{LJ}(0) \rangle$$
(5.33)

Según los resultados de Rey y Hynes [Rey 98], para el sistema CN<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O se cumple la condición de estrechamiento cinético (véase la Ecuación (3.271)), de modo que la anterior expresión nos permite estudiar cuáles son las contribuciones de cada tipo de fuerza al tiempo de desfase, y por tanto a la forma de la banda vibracional. En la Figura 5.13 presentamos las contribuciones y el valor total de la función de correlación del desplazamiento de la frecuencia vibracional del ión  $CN^-$ , inicialmente en el estado vibracional v = 1 con  $N_0 = 3$ , en simulaciones MF-QC-ITA para los modelos FMK original y ajustado. Como vemos, la forma de estas funciones de correlación es similar a las de las funciones de correlación del potencial de interacción mostradas en la Figura 5.11. Además, nuestro resultado para el modelo FMK ajustado es muy similar al resultado perturbativo obtenido por Rey y Hynes [Rey 98], el cual revela que las contribuciones culombiana y no culombiana al desfase vibracional son muy similares. Ello implica que las fuerzas culombianas no juegan el mismo papel dominante en el desfase vibracional que desempeñan en el proceso de relajación de energía vibracional. El tiempo de desfase  $T_2$ , que obtenemos integrando (hasta 1 ps) la función de correlación total de la Figura 5.13 para el modelo FMK ajustado (1.1 ps), es idéntico al obtenido por estos autores, y el tiempo de correlación calculado a partir de la Ecuación (3.272) (45 ps) es también prácticamente igual. De la misma forma, obtenemos para el modelo FMK original un tiempo de desfase  $T_2 = 2.3$  ps y un tiempo de correlación  $\tau_c = 30$  ps. Hemos de destacar, que si calculamos el desplazamiento de la frecuencia (Ecuación (3.262)) en una simulación donde fijamos el estado vibracional del soluto y evaluamos la diferencia de los elementos de matriz diagonales del hamiltoniano del sistema, los valores medios del desplazamiento ( $\langle \delta \omega \rangle$ ) y del tiempo de desfase T<sub>2</sub> así obtenidos son prácticamente idénticos independientemente de si el estado cuántico del soluto se mantiene fijo en v=0 ó v=1, y a su vez coinciden con los valores calculados de una simulación MF-QC-ITA donde el estado cuántico del soluto, inicialmente en el primer estado vibracional excitado, evoluciona con el tiempo. Ello confirma que las interacciones entre el soluto y el disolvente se ven poco afectadas por cuál sea el estado cuántico del soluto, de acuerdo con las conclusiones de Okazaki et al. [Terashima 01].

Concentramos ahora nuestra atención sobre el papel de los átomos de las moléculas de disolvente en el proceso de relajación. En primer lugar, hemos calculado la función de distribución de densidad de átomos de oxígeno y de hidrógeno de las moléculas de agua en torno a la molécula de  $CN^-$ , siguiendo un procedimiento análogo al descrito en la Subsección 4.2.3 para la distribución de átomos de xenón en torno a I<sub>2</sub>. En la Figura 5.14 mostramos las curvas de nivel del histograma correspondiente a esta distribución, obtenida en una simulación MF-QC-ITA para el modelo FMK ajustado. Esta distribución, análoga a la obtenida por Rey y Hynes [Rey 98], muestra que las moléculas de agua en la primera capa de solvatación del ión  $CN^-$  se orientan con sus átomos de hidrógeno hacia el soluto, lo que parece razonable, pues el ión  $CN^-$  porta una carga neta negativa, mientras que los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua, menos electronegativos que los de oxígeno, presentan una carga parcial positiva. En la simulación MF, el intercambio de energía entre el soluto y el disolvente es debido a los cambios en las poblaciones de los estados vibracionales del soluto. De forma análoga a como describimos en la Subsección 4.2.3 para el sistema I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub>, podemos expresar el cambio de la población *a<sub>v</sub>* de un estado vibracional *v* en un paso temporal, como la suma de dos contribuciones



FIGURA 5.14: Curvas de nivel del histograma de distribución de densidad de átomos de hidrógeno (líneas continuas) y de oxígeno (líneas discontinuas) de las moléculas de agua en torno al ión CN<sup>-</sup>. Los resultados se han obtenido promediando 150 trayectorias propagadas 45 ps en una simulación MF-QC-ITA para el modelo FMK ajustado, donde la molécula de soluto se excita inicialmente en el estado v = 1 con  $N_{\phi} = 3$ . La posición del átomo de carbono y nitrógeno del soluto, aproximadamente a su distancia internuclear de equilibrio, se indica en el gráfico.

$$\Delta a_{\nu}(t) = \Delta a_{\nu}^{\text{VR}} + \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{mol}}} \Delta a_{\nu}^{(\alpha)}$$
(5.34)

La primera corresponde a la contribución al cambio de la población (PCC, *population change contribution*) debida al acoplamiento vibración-rotación del soluto y viene dada por

$$\Delta a_{\nu}^{\mathrm{VR}} = \frac{2\Delta t \,\rho_{\nu}}{\hbar} \sum_{j=0}^{N_{\varphi}} \rho_{j} \,\mathrm{sen}(\alpha_{j} - \alpha_{\nu}) \,\langle \varphi_{\nu} | \hat{H}_{\mathrm{CN}^{-}}^{\mathrm{rot}} | \varphi_{j} \rangle \tag{5.35}$$

mientras que cada término  $\Delta a_{\nu}^{(\alpha)}$  depende de la posición de cada molécula de agua  $\alpha$  a través de su interacción con el soluto, de la forma siguiente

$$\Delta a_{\nu}^{(\alpha)} = \frac{2\Delta t \,\rho_{\nu}}{\hbar} \sum_{j=0}^{N_{\varphi}} \rho_{j} \,\operatorname{sen}(\alpha_{j} - \alpha_{\nu}) \,\langle \varphi_{\nu} | \hat{V}_{\mathrm{CN}^{-} - \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}(r, \mathbf{e}, \mathbf{R}_{\mathrm{CM}}, \mathbf{R}_{\alpha}) | \varphi_{j} \rangle \quad \alpha = 1, \dots, N_{\mathrm{mol}} \quad (5.36)$$

La energía potencial  $\hat{V}_{CN^--H_2O}$  puede expresarse como la suma de los términos debidos a la interacción del soluto con los átomos de hidrógeno (culombiano), con los átomos de oxígeno (Lennard-Jones) y con la carga  $q_M$  (culombiano) de cada molécula de agua. De esta forma, podemos evaluar sus contribuciones individuales al cambio de las poblaciones vibracionales del soluto. En la Figura 5.15 mostramos la evolución de estas contribuciones al cambio de la población del estado vibracional inicial v = 1 para todas las moléculas de agua, acumuladas para cada trayectoria y paso temporal, en una simulación MF-QC-ITA para el modelo FMK ajustado. Como se observa en la figura, la contribución más importante al cambio de la población de los estados vibracionales



FIGURA 5.15: Evolución temporal de las contribuciones al cambio de la población (PCC) del estado vibracional v=1 debidas a los átomos de hidrógeno y oxígeno y a las cargas  $q_M$  de todas las moléculas de agua, calculadas en una simulación MF-QC-ITA de la relajación del estado vibracional v=1 del ión CN<sup>-</sup> en agua, para el modelo FMK ajustado y  $N_{\phi}=3$ . Las líneas de puntos corresponden a las poblaciones de los estados vibracionales v=0 y v=1. Los resultados son la media de 300 trayectorias independientes.

se debe fundamentalmente a los átomos de hidrógeno, mientras que las interacciones del soluto con los átomos de oxígeno y las cargas  $q_M$  contribuyen muy poco al proceso de relajación. Esto concuerda con la función de distribución de los átomos de las moléculas de agua presentada en la Figura 5.14, pues son los átomos de hidrógeno los que se orientan hacia el soluto provocando un mayor acoplamiento con éste. Ello implica que son las interacciones culombianas entre el soluto y el disolvente, concretamente con los átomos de hidrógeno de éste, las que dominan el proceso de relajación, confirmando así las conclusiones obtenidas a partir de la fricción vibracional en cálculos perturbativos, donde su componente culombiana es la más importante. Cabe destacar que la contribución del acoplamiento vibración-rotación al cambio de las poblaciones (no mostrada en la figura) es totalmente despreciable frente a las otras contribuciones.

Para completar nuestra discusión sobre la contribución del disolvente a la relajación del soluto, hemos evaluado las contribuciones al cambio de la población del estado inicial del soluto, debidas a los átomos de oxígeno y de hidrógeno de las moléculas de agua según su posición relativa al soluto, aplicando la Ecuación (5.36). Para ello, hemos realizado un histograma análogo al de la distribución de densidades de los átomos de la molécula de agua que se muestra en la Figura 5.14, pero asignando en cada celdilla del mismo la contribución al cambio de la población de los átomos contenidos en ella. Nuestros resultados muestran que la distribución de las contribuciones al cambio de las poblaciones vibracionales es bastante uniforme, es decir, no existen regiones privilegiadas del disolvente en torno al soluto en las que se provoquen cambios en las poblaciones significativamente más grandes que en otras zonas. Esto contrasta notablemente con la distribución de las contribuciones al cambio de las poblaciones que hemos encontrado para el sistema  $I_2/Xe_{(1)}$  (*véase* la Figura 4.11). En este caso, las mayores contribuciones se encuentran claramente delimitadas en una región correspondiente a la parte repulsiva del potencial de interacción solutodisolvente, siendo éste de Lennard-Jones, lo que implica que son las colisiones fuertes entre el soluto y los átomos de disolvente las que inducen el proceso de relajación. Sin embargo, en el sistema  $CN^-/H_2O$  no encontramos ninguna dependencia de las contribuciones con la posición relativa al soluto de las moléculas de agua. Estas contribuciones se hallan repartidas aproxima-damente por igual por toda la caja de simulación. Ello ha de ser debido a que en este caso las interacciones culombianas, que dominan el proceso de relajación, son de largo alcance y varían suavemente con la distancia, provocando acoplamientos significativos a distancias cortas y largas. Por tanto, podemos concluir que en el sistema  $CN^-/H_2O$  la relajación de energía vibracional no está dominada por colisiones fuertes. Sato y Okazaki [Sato 05] alcanzan conclusiones análogas mediante un análisis del acoplamiento soluto-disolvente en función del tiempo, observando que el cambio en las probabilidades de transición inducido por este acoplamiento presenta un comportamiento aleatorio, donde no se distinguen grandes cambios atribuibles a colisiones.

### CAPÍTULO 6

## Conclusiones

- **Primera.** El estudio teórico de los procesos de relajación vibracional de moléculas en disolución no puede llevarse a cabo, de forma realista, mediante la mecánica clásica, pues ésta ignora los efectos derivados de la cuantización del movimiento de vibración, tales como la energía vibracional del punto cero y la transmisión discreta de la energía de la vibración del soluto hacia el movimiento del disolvente. Así mismo, en los líquidos las simulaciones cuánticas exactas son inviables, debido al número tan elevado de grados de libertad implicados. Como alternativa a estos tratamientos surgen los métodos híbridos clásico-cuánticos, en los que la vibración del soluto se trata cuánticamente, mientras que el resto de grados de libertad se describen mediante la mecánica clásica. En esta tesis, hemos desarrollado la aplicación de moléculas en disolución. Estos métodos permiten un análisis detallado del mecanismo de relajación y del flujo de energía entre el soluto y el disolvente a la vez que superan las limitaciones inherentes a los tratamientos clásicos.
- Segunda. Presentamos una deducción, alternativa a la encontrada en la bibliografía, de las ecuaciones del tratamiento perturbativo híbrido clásico-cuántico, basada en considerar que el baño térmico clásico actúa como una perturbación dependiente del tiempo del subsistema cuántico.
- **Tercera.** Hemos deducido las ecuaciones generales que han de cumplir las probabilidades de transición de las trayectorias, en el método híbrido clásico-cuántico de los Saltos entre Estados Cuánticos, para garantizar que las poblaciones clásicas y cuánticas medias sean idénticas cuando todas las transiciones estén energéticamente permitidas.
- Cuarta. Consideramos, en particular, dos soluciones de las anteriores ecuaciones. En la primera suponemos que las probabilidades de transición son las mismas para todas las trayectorias e imponemos la condición de que el número medio de saltos por trayectoria sea mínimo, lo que define el que referimos como Algoritmo de Probabilidades Colectivas, pues las probabilidades de transición dependen de las poblaciones medias de todas las trayectorias. La

segunda solución se basa en la suposición de que las probabilidades de transición de cada trayectoria solo dependen de las poblaciones cuánticas de cada trayectoria en particular. En este caso, la única solución posible implica que las probabilidades de transición son idénticas a las poblaciones cuánticas de los estados de destino, lo que define el llamado Algoritmo de Probabilidades Independientes. Podemos considerar pues al algoritmo *Fewest Switches* como un algoritmo aproximado que toma elementos de los dos anteriores.

- Quinta. Las pruebas numéricas realizadas para un modelo unidimensional de dos estados cuánticos con dos regiones de cruces evitados revelan que el Algoritmo de Probabilidades Colectivas requiere el menor número de trayectorias para alcanzar convergencia en los resultados y produce el menor número de saltos, lo que compensa la necesidad de propagar todas las trayectorias simultáneamente y hace que este algoritmo sea el más eficiente computacionalmente.
- **Sexta.** La evolución temporal de las poblaciones cuánticas medias obtenidas mediante los algoritmos de Probabilidades Colectivas y *Fewest Switches* es muy similar en dicho modelo, pero las poblaciones clásicas medias presentan desviaciones significativas de las cuánticas en el segundo algoritmo, mientras que en el primero se mantiene siempre la identidad entre ambas. Aunque el Algoritmo de Probabilidades Independientes también mantiene iguales a las poblaciones clásicas y cuánticas medias, este algoritmo induce un gran número de saltos, lo que provoca que sus resultados sean análogos a los obtenidos mediante una descripción de Campo Medio y que sea computacionalmente ineficiente. Los resultados para los tres algoritmos de salto y la descripción de Campo Medio se hacen más próximos entre sí conforme aumenta la energía total del sistema.
- Séptima. La aplicación del método de los Saltos entre Estados Cuánticos utilizando el Algoritmo de Probabilidades Colectivas al estudio de la relajación vibracional de I<sub>2</sub> altamente excitado en xenón líquido, muestra que el decaimiento de las curvas de relajación de energía vibracional de I<sub>2</sub> es un orden de magnitud más lento que el obtenido mediante simulaciones de Dinámica Molecular clásica, a la vez que concuerda bien con las medidas experimentales para diferentes temperaturas y densidades del disolvente.
- **Octava.** Hemos demostrado que el solapamiento observado entre las curvas de relajación de energía vibracional experimentales y las obtenidas en simulaciones de Dinámica Molecular y de Saltos entre Estados Cuánticos para diferentes densidades y temperaturas del disolvente, cuando el eje temporal se escala linealmente, puede interpretarse en términos de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, suponiendo que el soluto puede describirse aproximadamente como un oscilador armónico.
- Novena. Hemos evaluado la contribución de cada átomo de xenón al cambio de la población de los estados vibracionales según su posición relativa a la molécula de I<sub>2</sub>. Nuestros resultados revelan que los cambios en las poblaciones vibracionales son debidos, principalmente, a las contribuciones de átomos de disolvente situados en la región repulsiva del potencial de interacción I<sub>2</sub>-Xe, es decir, que las transiciones vibracionales de la molécula de I<sub>2</sub> son inducidas por colisiones fuertes con los átomos de xenón.

- **Décima.** Es posible distinguir dos mecanismos de colisión dependiendo de la orientación relativa de los átomos de xenón respecto al eje de la molécula de I<sub>2</sub>. Las colisiones axiales, en la dirección del enlace de la molécula, son las que provocan un mayor cambio en las poblaciones vibracionales del soluto, y su efectividad disminuye conforme la dirección de la colisión se aleja del plano axial. Las contribuciones de los átomos de xenón en el plano ecuatorial provienen, sin embargo, de un mecanismo diferente en el cual los átomos de xenón se mueven hacia el centro de masas de la molécula y colisionan con los dos átomos de yodo. Debido a que la función de distribución de densidad de átomos de disolvente presenta un valor más alto en la zona ecuatorial, las contribuciones al cambio de las poblaciones vibracionales del soluto, debidas a todos los átomos de disolvente en esa región, son mayores que en la zona axial, aunque la efectividad de cada colisión sea menor. Estos mecanismos son válidos solo para los estados vibracionales más bajos, puesto que las transiciones vibracionales para los estados transcurren en una escala de tiempo más corta que la del movimiento de los átomos de xenón.
- **Undécima.** Hemos propuesto una modificación del método híbrido clásico-cuántico del Campo Medio que permite alcanzar las poblaciones vibracionales de equilibrio, dadas por la distribución de Boltzmann, cuando se simula el proceso de transferencia de energía vibracional entre sistemas cuánticos y baños térmicos clásicos, superando así una limitación general de los métodos de simulación híbridos clásico-cuánticos.
- **Duodécima.** El método del Campo Medio modificado es capaz de simular correctamente los flujos de energía entre los subsistemas cuántico y clásico en ambas direcciones, dependiendo de sus temperaturas relativas.
- **Decimotercera.** Las simulaciones mediante el método del Campo Medio modificado son capaces de reproducir las poblaciones de equilibrio del proceso de relajación vibracional de  $I_2$ en xenón líquido y del ión  $CN^-$  en agua. La aplicación con éxito de este método a sistemas de naturaleza tan diferente, en cuanto a la escala de tiempo del proceso de relajación, las diferentes interacciones intermoleculares implicadas y la energía de los estados vibracionales del soluto, supone una importante prueba de su validez para el estudio de los procesos de relajación vibracional en líquidos.
- **Decimocuarta.** El análisis de las contribuciones de los átomos de las moléculas de agua al cambio de las poblaciones vibracionales del ión CN<sup>-</sup> revela que la contribución más importante es la debida a las interacciones culombianas de los átomos de hidrógeno del agua con la molécula de CN<sup>-</sup>. En contraste con los resultados obtenidos para la relajación vibracional de I<sub>2</sub> en xenón líquido, los cambios en las poblaciones vibracionales del ión CN<sup>-</sup> no son inducidos principalmente por colisiones fuertes con las moléculas de disolvente.
- **Decimoquinta.** En esta tesis, hemos aplicado métodos híbridos clásico-cuánticos al estudio de los procesos de relajación vibracional de moléculas en disolución. En primer lugar, hemos implementado un algoritmo de salto, en el método de los Saltos entre Estados Cuánticos, que asegura la identidad entre las poblaciones clásicas y cuánticas medias en ausencia de saltos

prohibidos, a la vez que resulta ventajoso computacionalmente y adecuado para el estudio de los procesos de relajación vibracional en líquidos. Hemos aplicado este algoritmo al estudio de la relajación vibracional de I<sub>2</sub> altamente excitado en xenón líquido, reproduciendo los resultados experimentales, para distintas temperaturas y densidades del disolvente, y analizando en detalle el mecanismo de relajación. Por otro lado, proponemos una modificación del método híbrido del Campo Medio que permite alcanzar las poblaciones vibracionales de equilibrio, dadas por la distribución de Boltzmann, y simula los flujos de energía entre los subsistemas clásico y cuántico en ambas direcciones, dependiendo de sus temperaturas relativas. La aplicación, con éxito, de este método a los sistemas I<sub>2</sub>/Xe<sub>(1)</sub> y CN<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O, de naturaleza tan diferente, confirma su capacidad para la simulación de los procesos de relajación vibracional de moléculas en disolución.

## Apéndices

#### APÉNDICE A. CÁLCULO DE LAS FUERZAS ELECTROSTÁTICAS H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O

En el modelo TIP4P escogido para simular las interacciones intermoleculares de las moléculas de agua, las cargas se sitúan en las posiciones de los átomos de hidrógeno y en un punto M sin masa en la bisectriz del ángulo  $\widehat{HOH}$  (*véase* la Figura A.1), a una distancia  $r_{OM}$  del átomo de oxígeno. De este modo, la energía potencial electrostática o culombiana entre dos moléculas de agua distintas puede escribirse como la suma de las contribuciones de tres tipos de términos

$$V_{\rm H_2O-H_2O}^{\rm C} = V_{\rm HH} + V_{\rm HM} + V_{\rm MM} \tag{A.1}$$

El primer término del segundo miembro corresponde a la interacción entre las cargas de dos átomos de hidrógeno pertenecientes a distintas moléculas. El segundo se refiere a la interacción entre la carga de un átomo de hidrógeno de una molécula y la carga situada en el punto M,  $q_M$ , de la otra, mientras que el tercero describe la interacción entre las cargas  $q_M$  de cada molécula. Tanto la energía electrostática como las fuerzas calculadas con el método de Ewald dependen, según las Ecuaciones (2.29) y (2.51), de las posiciones relativas de las distintas cargas. Durante la simulación, las posiciones de los átomos de hidrógeno y de oxígeno de cada molécula se propagan de acuerdo a sus ecuaciones del movimiento. Por tanto, el término  $V_{HH}$  y sus fuerzas asociadas pueden calcularse a partir de las posiciones de cada átomo de hidrógeno en cada instante, aplicando directamente las Ecuaciones (2.29) y (2.51). Para calcular los términos  $V_{HM}$  y  $V_{MM}$  y sus respectivas fuerzas asociadas hemos de calcular las posiciones de las cargas  $q_M$  de cada molécula (*véase* la Figura A.1). Para ello, comenzamos por definir las posiciones relativas de los dos átomos de hidrógeno H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub> de cada molécula de agua con respecto al átomo de oxígeno

$$\mathbf{r}_{\mathrm{OH}_{1}} = \mathbf{r}_{\mathrm{H}_{1}} - \mathbf{r}_{\mathrm{O}} \tag{A.2a}$$

$$\mathbf{r}_{\mathrm{OH}_2} = \mathbf{r}_{\mathrm{H}_2} - \mathbf{r}_{\mathrm{O}} \tag{A.2b}$$

El vector que se obtiene al sumar los dos anteriores  $\mathbf{r}_{OX}$ , tiene la dirección de la bisectriz del ángulo  $\widehat{HOH}$ , si los módulos de los vectores  $\mathbf{r}_{OH_1}$  y  $\mathbf{r}_{OH_2}$  son iguales

$$\mathbf{r}_{\mathrm{OX}} = \mathbf{r}_{\mathrm{OH}_1} + \mathbf{r}_{\mathrm{OH}_2} \tag{A.3}$$



FIGURA A.1: Vectores de posición de la molécula de agua en el modelo TIP4P.

Sustituyendo las Ecuaciones (A.2) en la anterior, se obtiene

$$\mathbf{r}_{\mathrm{OX}} = \mathbf{r}_{\mathrm{H}_{1}} + \mathbf{r}_{\mathrm{H}_{2}} - 2\mathbf{r}_{\mathrm{O}} \tag{A.4}$$

La posición de la carga  $q_{\rm M}$  relativa al oxígeno,  $\mathbf{r}_{\rm OM}$ , puede escribirse como

$$\mathbf{r}_{\rm OM} = \frac{\mathbf{r}_{\rm OX}}{|\mathbf{r}_{\rm OX}|} r_{\rm OM} \tag{A.5}$$

siendo  $r_{\text{OM}}$  la distancia fija de la carga  $q_{\text{M}}$  al átomo de oxígeno. El vector de posición de la carga  $q_{\text{M}}$  viene dado por

$$\mathbf{r}_{\mathrm{M}} = \mathbf{r}_{\mathrm{OM}} + \mathbf{r}_{\mathrm{O}} \tag{A.6}$$

Por tanto, sustituyendo la Ecuación (A.5) en la anterior, se obtiene

$$\mathbf{r}_{\mathrm{M}} = \frac{\mathbf{r}_{\mathrm{OX}}}{|\mathbf{r}_{\mathrm{OX}}|} r_{\mathrm{OM}} + \mathbf{r}_{\mathrm{O}}$$
(A.7)

Una vez calculada la posición de las cargas  $q_{\rm M}$  podemos calcular los términos  $V_{\rm HM}$  y  $V_{\rm MM}$  de la energía electrostática aplicando en cada caso la Ecuación (2.29).

Vamos ahora a calcular las fuerzas asociadas al término  $V_{\text{HM}}$ . La fuerza sobre un átomo de hidrógeno de una molécula de agua  $\beta$  debida a la interacción entre la carga del propio átomo de hidrógeno, H<sub>\beta</sub>, y la carga  $q_{\text{M}}$  de otra molécula  $\alpha$ ,  $\mathbf{F}_{\text{M}_{\alpha}\text{H}_{\beta}}$ , puede calcularse a partir de las posiciones relativas de las cargas, aplicando la Ecuación (2.51). Evidentemente, la fuerza sobre la carga  $q_{\text{M}}$ debida a la carga del hidrógeno de la molécula  $\beta$  será la opuesta. Sin embargo, la carga  $q_{\text{M}}$  no aparece en las ecuaciones del movimiento, ya que no tiene masa, de modo que la fuerza sobre ella  $\mathbf{F}_{\text{H}_{\beta}\text{M}_{\alpha}}$ , ha de repartirse entre los átomos de la molécula de agua a la que pertenece

$$\mathbf{F}_{\mathrm{H}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = \mathbf{F}_{\mathrm{H}_{1}}^{\mathrm{H}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} + \mathbf{F}_{\mathrm{H}_{2}}^{\mathrm{H}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} + \mathbf{F}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{H}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = -\mathbf{F}_{\mathrm{M}_{\alpha}\mathrm{H}_{\beta}}$$
(A.8)

donde denotamos como H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> y O a los átomos de hidrógeno y oxígeno de la molécula  $\alpha$ . Cada una de estas fuerzas contiene un término asociado a la suma en el espacio real, que proviene del término V<sub>1</sub> de la energía electrostática, y otro asociado a la suma en el espacio recíproco o de Fourier que proviene del término V<sub>2</sub> (*véase* la Ecuación (2.29)). Añadiremos el subíndice r a las fuerzas que provienen de la suma en el espacio real y el subíndice f a las asociadas a la suma en el espacio recíproco. Así, los términos en el espacio real de cada una de las fuerzas en las que se descompone, según la Ecuación (A.8), la fuerza sobre la carga q<sub>M</sub> de la molécula  $\alpha$ , debida a un átomo de hidrógeno de otra molécula  $\beta$ , pueden escribirse de la forma siguiente

$$\mathbf{F}_{\mathbf{H}_{1},\mathbf{r}}^{\mathbf{H}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}} = -\frac{\partial V_{1}}{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}} \left( \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathbf{H}_{1}}} \mathbf{i} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathbf{H}_{1}}} \mathbf{j} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathbf{H}_{1}}} \mathbf{k} \right)$$
(A.9a)

$$\mathbf{F}_{\mathrm{H}_{2},\mathrm{r}}^{\mathrm{H}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = -\frac{\partial V_{1}}{\partial r_{\mathrm{M}_{\alpha}\mathrm{H}_{\beta}}} \left( \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\alpha}\mathrm{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathrm{H}_{2}}} \mathbf{i} + \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\alpha}\mathrm{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathrm{H}_{2}}} \mathbf{j} + \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\alpha}\mathrm{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathrm{H}_{2}}} \mathbf{k} \right)$$
(A.9b)

$$\mathbf{F}_{\mathrm{O},\mathrm{r}}^{\mathrm{H}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = -\frac{\partial V_{1}}{\partial r_{\mathrm{M}_{\alpha}\mathrm{H}_{\beta}}} \left( \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\alpha}\mathrm{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathrm{O}}} \mathbf{i} + \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\alpha}\mathrm{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathrm{O}}} \mathbf{j} + \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\alpha}\mathrm{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathrm{O}}} \mathbf{k} \right)$$
(A.9c)

donde  $r_{M_{\alpha}H_{\beta}}$  es la distancia entre la carga  $q_{M}$  de la molécula  $\alpha$  y el átomo de hidrógeno de la molécula  $\beta$ , y ( $x_{H_1}$ ,  $y_{H_1}$ ,  $z_{H_1}$ ), ( $x_{H_2}$ ,  $y_{H_2}$ ,  $z_{H_2}$ ) y ( $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ ), son las componentes cartesianas de los vectores de posición de los átomos de la molécula  $\alpha$ . La derivada del término de la energía electrostática en el espacio real  $V_1$  con respecto a la distancia  $r_{M_{\alpha}H_{\beta}}$  se obtiene a partir de la Ecuación (2.29) y viene dada, truncando la suma para  $|\mathbf{n}|=0$ , por

$$\frac{\partial V_1}{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}} = -q_{\mathbf{M}}q_{\mathbf{H}}\left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}e^{-(\alpha r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}})^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}})}{r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}^2}\right)$$
(A.10)

Las derivadas de la distancia  $r_{M_{\alpha}H_{\beta}}$  con respecto a las componentes cartesianas de los vectores de posición de los átomos de hidrógeno de la molécula  $\alpha$  pueden expresarse como

$$\frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathbf{H}_{i}}} = \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{H}_{i}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{H}_{i}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{H}_{i}}}$$
(A.11a)

$$\frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathbf{H}_{i}}} = \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{H}_{i}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{H}_{i}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{H}_{i}}}$$
(A.11b)

$$\frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathbf{H}_{i}}} = \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{H}_{i}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{H}_{i}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{H}_{i}}} \qquad i = 1, 2$$
(A.11c)

mientras que para las derivadas con respecto a las componentes cartesianas del vector de posición

#### 192 Apéndices

del átomo de oxígeno tenemos

$$\frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathbf{O}}} = \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{O}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{O}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{O}}}$$
(A.12a)

$$\frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathbf{O}}} = \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{O}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{O}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{O}}}$$
(A.12b)

$$\frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathbf{O}}} = \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{O}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{O}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\alpha}\mathbf{H}_{\beta}}}{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{O}}}$$
(A.12c)

La distancia  $r_{M_{\alpha}H_{\beta}}$ , es decir el módulo del vector  $\mathbf{r}_{M_{\alpha}H_{\beta}} = \mathbf{r}_{H_{\beta}} - \mathbf{r}_{M_{\alpha}}$ , viene dada por

$$r_{M_{\alpha}H_{\beta}} = \sqrt{(x_{H_{\beta}} - x_{M_{\alpha}})^2 + (y_{H_{\beta}} - y_{M_{\alpha}})^2 + (z_{H_{\beta}} - z_{M_{\alpha}})^2}$$
(A.13)

de manera que sus derivadas con respecto a las componentes cartesianas del vector de posición de la carga  $q_M$  de la molécula  $\alpha$  son

$$\frac{\partial r_{M_{\alpha}H_{\beta}}}{\partial x_{M_{\alpha}}} = \frac{x_{M_{\alpha}} - x_{H_{\beta}}}{r_{M_{\alpha}H_{\beta}}}; \qquad \frac{\partial r_{M_{\alpha}H_{\beta}}}{\partial y_{M_{\alpha}}} = \frac{y_{M_{\alpha}} - y_{H_{\beta}}}{r_{M_{\alpha}H_{\beta}}}; \qquad \frac{\partial r_{M_{\alpha}H_{\beta}}}{\partial z_{M_{\alpha}}} = \frac{z_{M_{\alpha}} - z_{H_{\beta}}}{r_{M_{\alpha}H_{\beta}}}$$
(A.14)

Para calcular las derivadas de las componentes cartesianas del vector de posición de la carga  $q_M$  de la molécula  $\alpha$  con respecto a las componentes cartesianas de los vectores de posición de los átomos de la molécula de agua, escribimos las componentes del vector  $\mathbf{r}_{M_{\alpha}}$  (*véase* la Ecuación (A.7)) como

$$x_{\mathrm{M}_{\alpha}} = \frac{x_{\mathrm{OX}}}{|\mathbf{r}_{\mathrm{OX}}|} r_{\mathrm{OM}} + x_{\mathrm{O}}; \qquad y_{\mathrm{M}_{\alpha}} = \frac{y_{\mathrm{OX}}}{|\mathbf{r}_{\mathrm{OX}}|} r_{\mathrm{OM}} + y_{\mathrm{O}}; \qquad z_{\mathrm{M}_{\alpha}} = \frac{z_{\mathrm{OX}}}{|\mathbf{r}_{\mathrm{OX}}|} r_{\mathrm{OM}} + z_{\mathrm{O}}$$
(A.15)

donde las componentes del vector  $\mathbf{r}_{OX}$  se obtienen, según la Ecuación (A.4), como

$$x_{\text{OX}} = x_{\text{H}_1} + x_{\text{H}_2} - 2x_{\text{O}};$$
  $y_{\text{OX}} = y_{\text{H}_1} + y_{\text{H}_2} - 2y_{\text{O}};$   $z_{\text{OX}} = z_{\text{H}_1} + z_{\text{H}_2} - 2z_{\text{O}}$  (A.16)

y su módulo es

$$|\mathbf{r}_{\mathrm{OX}}| = |\mathbf{r}_{\mathrm{H}_{1}} + \mathbf{r}_{\mathrm{H}_{2}} - \mathbf{r}_{\mathrm{O}}| \tag{A.17}$$

Derivando las Ecuaciones (A.15) con respecto a las coordenadas de los átomos de la molécula de agua se obtiene, para los átomos de hidrógeno

$$\frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial x_{H_i}} = \frac{r_{OM}}{|\mathbf{r}_{OX}|} - \frac{r_{OM}}{|\mathbf{r}_{OX}|^3} x_{OX}^2$$
(A.18a)

$$\frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial y_{H_i}} = \frac{r_{OM}}{|\mathbf{r}_{OX}|} - \frac{r_{OM}}{|\mathbf{r}_{OX}|^3} y_{OX}^2$$
(A.18b)

$$\frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{H}_{i}}} = \frac{r_{\mathbf{OM}}}{|\mathbf{r}_{\mathbf{OX}}|} - \frac{r_{\mathbf{OM}}}{|\mathbf{r}_{\mathbf{OX}}|^{3}} z_{\mathbf{OX}}^{2}$$
(A.18c)

$$\frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial x_{H_{i}}} = \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial y_{H_{i}}} = -\frac{r_{OM}}{|\mathbf{r}_{OX}|^{3}} x_{OX} y_{OX}$$
(A.18d)

Apéndice A Cálculo de las fuerzas electrostáticas H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 193

$$\frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial x_{H_{i}}} = \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial z_{H_{i}}} = -\frac{r_{OM}}{|\mathbf{r}_{OX}|^{3}} x_{OX} z_{OX}$$
(A.18e)

$$\frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{H}_{i}}} = \frac{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{H}_{i}}} = -\frac{r_{\mathrm{OM}}}{|\mathbf{r}_{\mathrm{OX}}|^{3}} y_{\mathrm{OX}} z_{\mathrm{OX}} \qquad i = 1,2$$
(A.18f)

y para el átomo de oxígeno

$$\frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial x_{O}} = 1 - 2 \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial x_{H_{i}}}$$
(A.19a)

$$\frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial y_{O}} = 1 - 2 \frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial y_{H_{i}}}$$
(A.19b)

$$\frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial z_{O}} = 1 - 2 \frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial z_{H_{i}}}$$
(A.19c)

$$\frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial x_{O}} = \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial y_{O}} = -2 \frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial x_{H_{i}}}$$
(A.19d)

$$\frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial x_{O}} = \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial z_{O}} = -2 \frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial x_{H_{i}}}$$
(A.19e)

$$\frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial y_{O}} = \frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial z_{O}} = -2 \frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial y_{H_{i}}} \qquad i = 1,2$$
 (A.19f)

Como se deduce de las Ecuaciones (A.9), (A.11) y (A.18), las fuerzas en el espacio real sobre los dos átomos de hidrógeno de una molécula, debidas a la fuerza ejercida por un átomo de hidrógeno de otra molécula sobre la carga  $q_{\rm M}$  de la primera, son iguales, es decir  $\mathbf{F}_{\rm H_1,r}^{\rm H_\beta M_\alpha} = \mathbf{F}_{\rm H_2,r}^{\rm H_\beta M_\alpha}$ . Por otro lado, los términos de las fuerzas sobre la carga  $q_{\rm M}$  de la molécula  $\alpha$  en el espacio recíproco, asociadas al término  $V_2$  de la energía electrostática, pueden calcularse como el gradiente negativo de  $V_2$  con respecto a las coordenadas de la molécula  $\alpha$ 

$$\mathbf{F}_{\mathbf{H}_{1},\mathbf{f}}^{\mathbf{H}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}} = -\left(\frac{\partial V_{2}}{\partial x_{\mathbf{H}_{1}}}\mathbf{i} + \frac{\partial V_{2}}{\partial y_{\mathbf{H}_{1}}}\mathbf{j} + \frac{\partial V_{2}}{\partial z_{\mathbf{H}_{1}}}\mathbf{k}\right)$$
(A.20a)

$$\mathbf{F}_{\mathrm{H}_{2},\mathrm{f}}^{\mathrm{H}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = -\left(\frac{\partial V_{2}}{\partial x_{\mathrm{H}_{2}}}\,\mathbf{i} + \frac{\partial V_{2}}{\partial y_{\mathrm{H}_{2}}}\,\mathbf{j} + \frac{\partial V_{2}}{\partial z_{\mathrm{H}_{2}}}\,\mathbf{k}\right) \tag{A.20b}$$

$$\mathbf{F}_{\mathrm{O},\mathrm{f}}^{\mathrm{H}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = -\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_{\mathrm{O}}}\,\mathbf{i} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{\mathrm{O}}}\,\mathbf{j} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{\mathrm{O}}}\,\mathbf{k}\right) \tag{A.20c}$$

donde las derivadas de la anterior ecuación pueden escribirse para los átomos de hidrógeno como

$$\frac{\partial V_2}{\partial x_{\mathbf{H}_i}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{\mathbf{M}_\alpha}} \frac{\partial x_{\mathbf{M}_\alpha}}{\partial x_{\mathbf{H}_i}} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{\mathbf{M}_\alpha}} \frac{\partial y_{\mathbf{M}_\alpha}}{\partial x_{\mathbf{H}_i}} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{\mathbf{M}_\alpha}} \frac{\partial z_{\mathbf{M}_\alpha}}{\partial x_{\mathbf{H}_i}}$$
(A.21a)

$$\frac{\partial V_2}{\partial y_{H_i}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{M_\alpha}} \frac{\partial x_{M_\alpha}}{\partial y_{H_i}} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{M_\alpha}} \frac{\partial y_{M_\alpha}}{\partial y_{H_i}} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{M_\alpha}} \frac{\partial z_{M_\alpha}}{\partial y_{H_i}}$$
(A.21b)

$$\frac{\partial V_2}{\partial z_{H_i}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{M_\alpha}} \frac{\partial x_{M_\alpha}}{\partial z_{H_i}} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{M_\alpha}} \frac{\partial y_{M_\alpha}}{\partial z_{H_i}} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{M_\alpha}} \frac{\partial z_{M_\alpha}}{\partial z_{H_i}} \qquad i = 1,2$$
(A.21c)

#### 194 Apéndices

y para el átomo de oxígeno

$$\frac{\partial V_2}{\partial x_0} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{M_{\alpha}}} \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial x_0} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{M_{\alpha}}} \frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial x_0} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{M_{\alpha}}} \frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial x_0}$$
(A.22a)

$$\frac{\partial V_2}{\partial y_0} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{M_{\alpha}}} \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial y_0} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{M_{\alpha}}} \frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial y_0} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{M_{\alpha}}} \frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial y_0}$$
(A.22b)

$$\frac{\partial V_2}{\partial z_0} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{M_{\alpha}}} \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial z_0} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{M_{\alpha}}} \frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial z_0} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{M_{\alpha}}} \frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial z_0}$$
(A.22c)

Las derivadas de las coordenadas cartesianas de la carga  $q_{\rm M}$  de la molécula  $\alpha$  con respecto a las coordenadas de sus átomos vienen dadas por las Ecuaciones (A.18) y (A.19), mientras que las derivadas de  $V_2$  con respecto a las coordenadas de la carga  $q_{\rm M}$ , es decir, las componentes cartesianas de la fuerza cambiada de signo en el espacio recíproco sobre la carga  $q_{\rm M}$ , se obtienen a partir de la Ecuación (2.29), y vienen dadas por

$$\frac{\partial V_2}{\partial x_{M_{\alpha}}} = \frac{q_M q_H}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{M_{\alpha}H_{\beta}}) k_x$$
(A.23a)

$$\frac{\partial V_2}{\partial y_{M_{\alpha}}} = \frac{q_M q_H}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{M_{\alpha} H_{\beta}}) k_y$$
(A.23b)

$$\frac{\partial V_2}{\partial z_{M_{\alpha}}} = \frac{q_M q_H}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{M_{\alpha}H_{\beta}}) k_z$$
(A.23c)

siendo  $\mathbf{r}_{M_{\alpha}H_{\beta}} = \mathbf{r}_{H_{\beta}} - \mathbf{r}_{M_{\alpha}}$ . Nótese, que las fuerzas en el espacio recíproco sobre los dos átomos de hidrógeno de una molécula  $\alpha$ , debidas a la fuerza de un átomo de hidrógeno de otra molécula  $\beta$  sobre la carga  $q_{M}$  de la  $\alpha$  son, al igual que en el espacio real, idénticas.

Nos ocuparemos ahora de cómo calcular las fuerzas sobre los átomos de dos moléculas de agua debidas la interacción entre sus cargas  $q_{\rm M}$ . La fuerza sobre la carga  $q_{\rm M}$  de una molécula  $\alpha$ ,  $\mathbf{F}_{\rm M_{B}M_{\alpha}}$ , se descompone, de nuevo, en la suma de las fuerzas sobre cada uno de sus átomos

$$\mathbf{F}_{M_{\beta}M_{\alpha}} = \mathbf{F}_{H_{1}}^{M_{\beta}M_{\alpha}} + \mathbf{F}_{H_{2}}^{M_{\beta}M_{\alpha}} + \mathbf{F}_{O}^{M_{\beta}M_{\alpha}} = -\mathbf{F}_{M_{\alpha}M_{\beta}}$$
(A.24)

y de nuevo éstas en un término para el espacio real y otro para el espacio recíproco. Así, los términos de la fuerza en el espacio real para cada átomo de la molécula  $\alpha$  vienen dados por

$$\mathbf{F}_{\mathrm{H}_{1},\mathrm{r}}^{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = -\frac{\partial V_{1}}{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}} \left( \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathrm{H}_{1}}} \mathbf{i} + \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathrm{H}_{1}}} \mathbf{j} + \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathrm{H}_{1}}} \mathbf{k} \right)$$
(A.25a)

$$\mathbf{F}_{\mathrm{H}_{2},\mathrm{r}}^{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = -\frac{\partial V_{1}}{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}} \left( \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathrm{H}_{2}}} \mathbf{i} + \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathrm{H}_{2}}} \mathbf{j} + \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathrm{H}_{2}}} \mathbf{k} \right)$$
(A.25b)

$$\mathbf{F}_{\mathrm{O},\mathrm{r}}^{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = -\frac{\partial V_{1}}{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}} \left( \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathrm{O}}} \mathbf{i} + \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathrm{O}}} \mathbf{j} + \frac{\partial r_{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathrm{O}}} \mathbf{k} \right)$$
(A.25c)

donde  $r_{M_{\beta}M_{\alpha}}$  es la distancia entre las cargas  $q_M$  de las moléculas  $\alpha$  y  $\beta$ . La derivada de  $V_1$  con respecto a la distancia  $r_{M_{\beta}M_{\alpha}}$  se obtiene de la Ecuación (2.29) como

$$\frac{\partial V_1}{\partial r_{M_\beta M_\alpha}} = -q_M^2 \left( \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-(\alpha r_{M_\beta M_\alpha})^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{M_\beta M_\alpha})}{r_{M_\beta M_\alpha}^2} \right)$$
(A.26)

Las derivadas de la distancia  $r_{M_{\beta}M_{\alpha}}$  con respecto a las coordenadas cartesianas de los átomos de la molécula de agua son, para los átomos de hidrógeno

$$\frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{H}_{i}}} = \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{H}_{i}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{H}_{i}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{H}_{i}}}$$
(A.27a)

$$\frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{H}_{i}}} = \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{H}_{i}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{H}_{i}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}\frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{H}_{i}}}$$
(A.27b)

$$\frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial z_{H_{i}}} = \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial x_{M_{\alpha}}} \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial z_{H_{i}}} + \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial y_{M_{\alpha}}} \frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial z_{H_{i}}} + \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial z_{M_{\alpha}}} \frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial z_{H_{i}}} \qquad i = 1,2$$
(A.27c)

y para los átomos de oxígeno

$$\frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial x_{O}} = \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial x_{M_{\alpha}}} \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial x_{O}} + \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial y_{M_{\alpha}}} \frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial x_{O}} + \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial z_{M_{\alpha}}} \frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial x_{O}}$$
(A.28a)

$$\frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial y_{O}} = \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial x_{M_{\alpha}}} \frac{\partial x_{M_{\alpha}}}{\partial y_{O}} + \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial y_{M_{\alpha}}} \frac{\partial y_{M_{\alpha}}}{\partial y_{O}} + \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial z_{M_{\alpha}}} \frac{\partial z_{M_{\alpha}}}{\partial y_{O}}$$
(A.28b)

$$\frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{O}}} = \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial x_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{O}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial y_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{O}}} + \frac{\partial r_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}} \frac{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}}{\partial z_{\mathbf{O}}}$$
(A.28c)

Las derivadas de las coordenadas cartesianas de la carga  $q_{\rm M}$  de la molécula  $\alpha$  con respecto a las coordenadas cartesianas de sus átomos vienen dadas por las Ecuaciones (A.18) y (A.19). Definiendo la distancia  $r_{\rm M_{\beta}M_{\alpha}}$  como el módulo del vector  $\mathbf{r}_{\rm M_{\beta}M_{\alpha}} = \mathbf{r}_{\rm M_{\alpha}} - \mathbf{r}_{\rm M_{\beta}}$ 

$$r_{M_{\beta}M_{\alpha}} = \sqrt{(x_{M_{\alpha}} - x_{M_{\beta}})^2 + (y_{M_{\alpha}} - y_{M_{\beta}})^2 + (z_{M_{\alpha}} - z_{M_{\beta}})^2}$$
(A.29)

sus derivadas con respecto a las componentes cartesianas del vector de posición de la carga  $q_M$  de la molécula  $\alpha$  son

$$\frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial x_{M_{\alpha}}} = \frac{x_{M_{\alpha}} - x_{M_{\beta}}}{r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}; \qquad \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial y_{M_{\alpha}}} = \frac{y_{M_{\alpha}} - y_{M_{\beta}}}{r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}; \qquad \frac{\partial r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}{\partial z_{M_{\alpha}}} = \frac{z_{M_{\alpha}} - z_{M_{\beta}}}{r_{M_{\beta}M_{\alpha}}}$$
(A.30)

En cuanto a los términos de las fuerzas en el espacio recíproco, las contribuciones para cada átomo de la molécula  $\alpha$  debidas a la interacción de las cargas  $q_M$  de las moléculas  $\alpha$  y  $\beta$  vienen dadas por

$$\mathbf{F}_{\mathbf{H}_{1},\mathbf{f}}^{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}} = -\left(\frac{\partial V_{2}}{\partial x_{\mathbf{H}_{1}}}\mathbf{i} + \frac{\partial V_{2}}{\partial y_{\mathbf{H}_{1}}}\mathbf{j} + \frac{\partial V_{2}}{\partial z_{\mathbf{H}_{1}}}\mathbf{k}\right)$$
(A.31a)

$$\mathbf{F}_{\mathrm{H}_{2},\mathrm{f}}^{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = -\left(\frac{\partial V_{2}}{\partial x_{\mathrm{H}_{2}}}\,\mathbf{i} + \frac{\partial V_{2}}{\partial y_{\mathrm{H}_{2}}}\,\mathbf{j} + \frac{\partial V_{2}}{\partial z_{\mathrm{H}_{2}}}\,\mathbf{k}\right) \tag{A.31b}$$

$$\mathbf{F}_{\mathrm{O},\mathrm{f}}^{\mathrm{M}_{\beta}\mathrm{M}_{\alpha}} = -\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_{\mathrm{O}}}\mathbf{i} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{\mathrm{O}}}\mathbf{j} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{\mathrm{O}}}\mathbf{k}\right)$$
(A.31c)

#### 196 Apéndices

donde las derivadas que aparecen en las ecuaciones anteriores vienen dadas por las Ecuaciones (A.21) y (A.22) y ahora las derivadas de  $V_2$  con respecto a las coordenadas de la carga  $q_M$  de la molécula  $\alpha$ , que aparecen en (A.21) y (A.22), son

$$\frac{\partial V_2}{\partial x_{M_{\alpha}}} = -\frac{q_M^2}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{M_{\beta}M_{\alpha}}) k_x$$
(A.32a)

$$\frac{\partial V_2}{\partial y_{M_{\alpha}}} = -\frac{q_M^2}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{M_{\beta}M_{\alpha}}) k_y$$
(A.32b)

$$\frac{\partial V_2}{\partial z_{\mathbf{M}_{\alpha}}} = -\frac{q_{\mathbf{M}}^2}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}) k_z$$
(A.32c)

En resumen, considerando que el líquido está compuesto por  $N_{mol}$  moléculas de agua, podemos escribir la fuerza total sobre un átomo de hidrógeno *i* de la molécula  $\alpha$ , debida a la interacción con todas las demás moléculas de agua, como la suma de cuatro contribuciones

$$\mathbf{F}_{\mathbf{H}_{i\alpha}} = \sum_{\substack{\beta=1\\\beta\neq\alpha}}^{N_{\text{mol}}} \sum_{j=1}^{2} \mathbf{F}_{\mathbf{H}_{j\beta}\mathbf{H}_{i\alpha}} + \sum_{\substack{\beta=1\\\beta\neq\alpha}}^{N_{\text{mol}}} \mathbf{F}_{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{H}_{i\alpha}} + \sum_{\substack{\beta=1\\\beta\neq\alpha}}^{N_{\text{mol}}} \sum_{j=1}^{2} \mathbf{F}_{\mathbf{H}_{i\alpha}}^{\mathbf{H}_{j\beta}\mathbf{M}_{\alpha}} + \sum_{\substack{\beta=1\\\beta\neq\alpha}}^{N_{\text{mol}}} \mathbf{F}_{\mathbf{H}_{i\alpha}}^{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}$$
(A.33)

La primera da cuenta de la interacción con los dos átomos de hidrógeno de todas las moléculas, el segundo con las cargas  $q_M$  de todas las moléculas, el tercero proviene de la fuerza sobre la carga  $q_M$  de la molécula  $\alpha$  ejercida por los átomos de hidrógeno de las demás moléculas y el cuarto resulta de la fuerza sobre la carga  $q_M$  de  $\alpha$  ejercida por el resto de las cargas  $q_M$ . Análogamente podemos escribir las contribuciones a la fuerza sobre un átomo de oxígeno de una molécula  $\alpha$ 

$$\mathbf{F}_{\mathbf{O}_{\alpha}} = \sum_{\substack{\beta=1\\\beta\neq\alpha}}^{N_{\text{mol}}} \sum_{j=1}^{2} \mathbf{F}_{\mathbf{O}_{\alpha}}^{\mathbf{H}_{j\beta}\mathbf{M}_{\alpha}} + \sum_{\substack{\beta=1\\\beta\neq\alpha}}^{N_{\text{mol}}} \mathbf{F}_{\mathbf{O}_{\alpha}}^{\mathbf{M}_{\beta}\mathbf{M}_{\alpha}}$$
(A.34)

Puesto que el oxígeno no tiene carga, solo aparecen dos contribuciones. La primera corresponde a la interacción de la carga  $q_{\rm M}$  de la molécula  $\alpha$  con los hidrógenos de las demás moléculas y la segunda a la interacción entre las cargas  $q_{\rm M}$ .

#### APÉNDICE B. CÁLCULO DE LAS FUERZAS ELECTROSTÁTICAS CN<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O

El modelo FMK empleado para simular las interacciones intermoleculares de la molécula de  $CN^-$  sitúa una carga  $q_N$  en el átomo de nitrógeno y otras dos, que llamaremos  $q_1$  y  $q_2$ , a ambos lados del átomo de carbono en posición colineal al enlace de la molécula (*véase* la Figura B.1). Empleando el modelo TIP4P para simular a las moléculas de agua, descrito en el Apéndice A, la energía potencial electrostática entre una molécula de agua y la molécula de  $CN^-$  se expresa como



FIGURA B.1: Vectores de posición de la molécula de CN<sup>-</sup> en el modelo FMK.

la suma de varias contribuciones

$$V_{\rm CN^--H_2O}^{\rm C} = V_{\rm HN} + V_{\rm MN} + \sum_{i=1}^2 V_{\rm Hq_i} + \sum_{i=1}^2 V_{\rm Mq_i}$$
(B.1)

El primer término del segundo miembro de la anterior ecuación corresponde a la interacción entre un átomo de hidrógeno del agua y el átomo de nitrógeno del ión  $CN^-$ . El segundo se refiere a la interacción entre la carga  $q_M$  del agua y el átomo de nitrógeno del ión  $CN^-$ . El tercero da cuenta de la interacción entre un átomo de hidrógeno del agua y las cargas  $q_1$  y  $q_2$  del ión  $CN^-$ . El último término proviene de la interacción entre la carga  $q_M$  del agua y las cargas  $q_1$  y  $q_2$  del ión  $CN^-$ . El término  $V_{HN}$  y sus fuerzas asociadas se calculan a partir de las posiciones relativas de las cargas, aplicando directamente las Ecuaciones (2.29) y (2.51). Igualmente puede calcularse el término  $V_{MN}$  y su fuerza asociada sobre el átomo de nitrógeno, mientras que la fuerza sobre la carga  $q_M$  de la molécula de agua,  $\mathbf{F}_{NM}$ , se descompone en las fuerzas sobre cada uno de sus átomos, como se describe en el Apéndice A, sustituyendo H<sub>β</sub> por el átomo de nitrógeno en las Ecuaciones (A.8)–(A.23). Para calcular los dos últimos términos de la Ecuación (B.1) y sus respectivas fuerzas asociadas, hemos de calcular las posiciones relativas al átomo de carbono como

$$\mathbf{r}_{\mathbf{C}q_1} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} r_{\mathbf{C}q_1} \tag{B.2a}$$

$$\mathbf{r}_{\mathrm{C}q_2} = -\frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} r_{\mathrm{C}q_2} \tag{B.2b}$$

siendo  $r_{Cq_i}$ , la distancia fija entre el átomo de carbono y la carga  $q_i$ , y  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_C$  el vector internuclear de la molécula de CN<sup>-</sup>. Por otro lado, los vectores de posición de las cargas  $q_1$  y  $q_2$  vienen

#### 198 Apéndices

dados por

$$\mathbf{r}_{q_1} = \mathbf{r}_{\mathrm{C}} + \mathbf{r}_{\mathrm{C}q_1} \tag{B.3a}$$

$$\mathbf{r}_{q_2} = \mathbf{r}_{\mathrm{C}} + \mathbf{r}_{\mathrm{C}q_2} \tag{B.3b}$$

Por tanto, sustituyendo las Ecuaciones (B.2) en las anteriores, se obtiene

$$\mathbf{r}_{q_1} = \mathbf{r}_{\mathrm{C}} + \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} r_{\mathrm{C}q_1} \tag{B.4a}$$

$$\mathbf{r}_{q_2} = \mathbf{r}_{\mathrm{C}} - \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} \, r_{\mathrm{C}q_2} \tag{B.4b}$$

Una vez obtenida la posición de las cargas  $q_i$ , podemos calcular las contribuciones  $V_{Hq_i}$  y  $V_{Mq_i}$  a la energía potencial electrostática aplicando la Ecuación (2.29).

Calcularemos ahora las fuerzas asociadas a los términos  $V_{\text{H}q_i}$ . La fuerza ejercida por la carga  $q_i$  sobre un átomo de hidrógeno de la molécula de agua,  $\mathbf{F}_{q_i\text{H}}$ , se calcula a partir de las posiciones relativas de las cargas aplicando la Ecuación (2.51). Puesto que las cargas  $q_i$  no aparecen en las ecuaciones del movimiento de la molécula de CN<sup>-</sup>, las fuerzas sobre ellas,  $\mathbf{F}_{\text{H}q_i}$ , se descomponen en dos contribuciones, una sobre el átomo de carbono y otra sobre el de nitrógeno

$$\mathbf{F}_{\mathrm{H}q_i} = \mathbf{F}_{\mathrm{C}}^{\mathrm{H}q_i} + \mathbf{F}_{\mathrm{N}}^{\mathrm{H}q_i} = -\mathbf{F}_{q_i\mathrm{H}} \qquad i = 1, 2$$
(B.5)

Cada una de estas contribuciones contiene un término en el espacio real y otro en el espacio recíproco. Los términos en el espacio real vienen dados por

$$\mathbf{F}_{\mathrm{C},\mathrm{r}}^{\mathrm{H}q_{i}} = -\frac{\partial V_{1}}{\partial r_{\mathrm{H}q_{i}}} \left( \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_{i}}}{\partial x_{\mathrm{C}}} \mathbf{i} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_{i}}}{\partial y_{\mathrm{C}}} \mathbf{j} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_{i}}}{\partial z_{\mathrm{C}}} \mathbf{k} \right)$$
(B.6a)

$$\mathbf{F}_{\mathbf{N},\mathbf{r}}^{\mathbf{H}q_i} = -\frac{\partial V_1}{\partial r_{\mathbf{H}q_i}} \left( \frac{\partial r_{\mathbf{H}q_i}}{\partial x_{\mathbf{N}}} \mathbf{i} + \frac{\partial r_{\mathbf{H}q_i}}{\partial y_{\mathbf{N}}} \mathbf{j} + \frac{\partial r_{\mathbf{H}q_i}}{\partial z_{\mathbf{N}}} \mathbf{k} \right) \qquad i = 1,2$$
(B.6b)

siendo  $r_{\mathrm{H}q_i}$  la distancia entre un átomo de hidrógeno del agua y las cargas  $q_1$  o  $q_2$  del ión CN<sup>-</sup>, y donde ( $x_{\mathrm{C}}$ ,  $y_{\mathrm{C}}$ ,  $z_{\mathrm{C}}$ ) y ( $x_{\mathrm{N}}$ ,  $y_{\mathrm{N}}$ ,  $z_{\mathrm{N}}$ ) son las coordenadas cartesianas de los átomos de carbono y nitrógeno, respectivamente. La derivada de  $V_1$  con respecto a  $r_{\mathrm{H}q_i}$  se obtiene a partir de la Ecuación (2.29) y viene dada, truncando la suma para  $|\mathbf{n}|=0$ , por

$$\frac{\partial V_1}{\partial r_{\mathrm{H}q_i}} = -q_{\mathrm{H}}q_{q_i} \left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}e^{-(\alpha r_{\mathrm{H}q_i})^2} + \frac{\mathrm{erfc}(\alpha r_{\mathrm{H}q_i})}{r_{\mathrm{H}q_i}^2}\right) \qquad i = 1,2$$
(B.7)

Expresamos las derivadas de la distancia  $r_{Hq_i}$  con respecto a las coordenadas cartesianas del átomo de carbono como

$$\frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial x_{\mathrm{C}}} = \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial x_{\mathrm{C}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial x_{\mathrm{C}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial x_{\mathrm{C}}}$$
(B.8a)

$$\frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial y_{\mathrm{C}}} = \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial y_{\mathrm{C}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial y_{\mathrm{C}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial y_{\mathrm{C}}} \tag{B.8b}$$

$$\frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial z_{\mathrm{C}}} = \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial z_{\mathrm{C}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial z_{\mathrm{C}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial z_{\mathrm{C}}} \qquad i = 1, 2$$
(B.8c)

y análogamente con respecto al átomo de nitrógeno

$$\frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial x_{\mathrm{N}}} = \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial x_{\mathrm{N}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial x_{\mathrm{N}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial x_{\mathrm{N}}} \tag{B.9a}$$

$$\frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial y_{\mathrm{N}}} = \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial y_{\mathrm{N}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial y_{\mathrm{N}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial y_{\mathrm{N}}}$$
(B.9b)

$$\frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial z_{\mathrm{N}}} = \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial z_{\mathrm{N}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial z_{\mathrm{N}}} + \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial z_{\mathrm{N}}} \qquad i = 1,2$$
(B.9c)

La distancia  $r_{Hq_i}$ , esto es, el módulo del vector  $\mathbf{r}_{Hq_i} = \mathbf{r}_{q_i} - \mathbf{r}_{H}$ , viene dada por

$$r_{\mathrm{H}q_i} = \sqrt{(x_{q_i} - x_{\mathrm{H}})^2 + (y_{q_i} - y_{\mathrm{H}})^2 + (z_{q_i} - z_{\mathrm{H}})^2} \qquad i = 1,2$$
(B.10)

de manera que sus derivadas con respecto a las coordenadas cartesianas de las cargas  $q_1$  y  $q_2$  del ión  $CN^-$  son

$$\frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial x_{q_i}} = \frac{x_{q_i} - x_{\mathrm{H}}}{r_{\mathrm{H}q_i}}; \qquad \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial y_{q_i}} = \frac{y_{q_i} - y_{\mathrm{H}}}{r_{\mathrm{H}q_i}}; \qquad \frac{\partial r_{\mathrm{H}q_i}}{\partial z_{q_i}} = \frac{z_{q_i} - z_{\mathrm{H}}}{r_{\mathrm{H}q_i}} \qquad i = 1,2$$
(B.11)

Para calcular las derivadas de las coordenadas cartesianas de las cargas  $q_1$  y  $q_2$  con respecto a las coordenadas cartesianas de los átomos de nitrógeno y carbono, escribimos las componentes cartesianas de los vectores  $\mathbf{r}_{q_1}$  y  $\mathbf{r}_{q_2}$  (*véase* la Ecuación (B.4)) como

$$x_{q_i} = x_{\rm C} + \sigma_i \frac{x}{|\mathbf{r}|} r_{{\rm C}q_i}; \qquad y_{q_i} = y_{\rm C} + \sigma_i \frac{y}{|\mathbf{r}|} r_{{\rm C}q_i}; \qquad z_{q_i} = z_{\rm C} + \sigma_i \frac{z}{|\mathbf{r}|} r_{{\rm C}q_i} \qquad i = 1,2$$
 (B.12)

donde  $\sigma_i$  es un factor cuyos valores son

$$\sigma_i = \begin{cases} 1 & \text{si} \quad i = 1\\ -1 & \text{si} \quad i = 2 \end{cases}$$
(B.13)

y x, y, z son las componentes cartesianas del vector internuclear  $\mathbf{r}$ , que vienen dadas por

$$x = x_{\rm N} - x_{\rm C};$$
  $y = y_{\rm N} - y_{\rm C};$   $z = z_{\rm N} - z_{\rm C}$  (B.14)

siendo el módulo de r

$$|\mathbf{r}| = \sqrt{(x_{\rm N} - x_{\rm C})^2 + (y_{\rm N} - y_{\rm C})^2 + (z_{\rm N} - z_{\rm C})^2}$$
 (B.15)

Derivando las Ecuaciones (B.12) con respecto a las coordenadas cartesianas del átomo de nitrógeno se obtiene

$$\frac{\partial x_{q_i}}{\partial x_{\rm N}} = \sigma_i \left[ \frac{r_{{\rm C}q_i}}{|\mathbf{r}|} - \frac{r_{{\rm C}q_i}}{|\mathbf{r}|^3} x^2 \right]$$
(B.16a)

$$\frac{\partial y_{q_i}}{\partial y_{\rm N}} = \sigma_i \left[ \frac{r_{Cq_i}}{|\mathbf{r}|} - \frac{r_{Cq_i}}{|\mathbf{r}|^3} y^2 \right]$$
(B.16b)

200 Apéndices

$$\frac{\partial z_{q_i}}{\partial z_{N}} = \sigma_i \left[ \frac{r_{Cq_i}}{|\mathbf{r}|} - \frac{r_{Cq_i}}{|\mathbf{r}|^3} z^2 \right]$$
(B.16c)

$$\frac{\partial y_{q_i}}{\partial x_N} = \frac{\partial x_{q_i}}{\partial y_N} = \sigma_i \frac{r_{Cq_i}}{|\mathbf{r}|^3} xy$$
(B.16d)

$$\frac{\partial z_{q_i}}{\partial x_N} = \frac{\partial x_{q_i}}{\partial z_N} = \sigma_i \frac{r_{Cq_i}}{|\mathbf{r}|^3} xz$$
(B.16e)

$$\frac{\partial z_{q_i}}{\partial y_N} = \frac{\partial y_{q_i}}{\partial z_N} = \sigma_i \frac{r_{Cq_i}}{|\mathbf{r}|^3} yz \qquad i = 1,2$$
(B.16f)

y con respecto al átomo de carbono tenemos

$$\frac{\partial x_{q_i}}{\partial x_{\rm C}} = 1 - \frac{\partial x_{q_i}}{\partial x_{\rm N}} \tag{B.17a}$$

$$\frac{\partial y_{q_i}}{\partial y_{\rm C}} = 1 - \frac{\partial y_{q_i}}{\partial y_{\rm N}} \tag{B.17b}$$

$$\frac{\partial z_{q_i}}{\partial z_{\rm C}} = 1 - \frac{\partial z_{q_i}}{\partial z_{\rm N}} \tag{B.17c}$$

$$\frac{\partial y_{q_i}}{\partial x_{\rm C}} = \frac{\partial x_{q_i}}{\partial y_{\rm C}} = -\frac{\partial y_{q_i}}{\partial x_{\rm N}} \tag{B.17d}$$

$$\frac{\partial z_{q_i}}{\partial x_{\rm C}} = \frac{\partial x_{q_i}}{\partial z_{\rm C}} = -\frac{\partial z_{q_i}}{\partial x_{\rm N}} \tag{B.17e}$$

$$\frac{\partial z_{q_i}}{\partial y_C} = \frac{\partial y_{q_i}}{\partial z_C} = -\frac{\partial z_{q_i}}{\partial y_N} \qquad i = 1,2$$
(B.17f)

Por otro lado, los términos de las fuerzas en el espacio recíproco sobre los átomos de la molécula de  $CN^-$ , debidas a la interacción de un átomo de hidrógeno del agua con las cargas  $q_1$  y  $q_2$ , vienen dados por

$$\mathbf{F}_{\mathrm{C,f}}^{\mathrm{H}q_i} = -\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_{\mathrm{C}}}\,\mathbf{i} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{\mathrm{C}}}\,\mathbf{j} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{\mathrm{C}}}\,\mathbf{k}\right) \tag{B.18a}$$

$$\mathbf{F}_{\mathbf{N},\mathbf{f}}^{\mathbf{H}q_i} = -\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_{\mathbf{N}}}\mathbf{i} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{\mathbf{N}}}\mathbf{j} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{\mathbf{N}}}\mathbf{k}\right) \qquad i = 1,2$$
(B.18b)

donde las derivadas de  $V_2$  con respecto a las coordenadas cartesianas del átomo de carbono pueden escribirse como

$$\frac{\partial V_2}{\partial x_{\rm C}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial x_{\rm C}} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial x_{\rm C}} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial x_{\rm C}}$$
(B.19a)

$$\frac{\partial V_2}{\partial y_{\rm C}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial y_{\rm C}} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial y_{\rm C}} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial y_{\rm C}}$$
(B.19b)

$$\frac{\partial V_2}{\partial z_{\rm C}} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial z_{\rm C}} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial z_{\rm C}} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial z_{\rm C}} \qquad i = 1,2$$
(B.19c)

y para el átomo de nitrógeno

$$\frac{\partial V_2}{\partial x_N} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial x_N} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial x_N} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial x_N}$$
(B.20a)

$$\frac{\partial V_2}{\partial y_N} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial y_N} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial y_N} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial y_N}$$
(B.20b)

$$\frac{\partial V_2}{\partial z_N} = \frac{\partial V_2}{\partial x_{q_i}} \frac{\partial x_{q_i}}{\partial z_N} + \frac{\partial V_2}{\partial y_{q_i}} \frac{\partial y_{q_i}}{\partial z_N} + \frac{\partial V_2}{\partial z_{q_i}} \frac{\partial z_{q_i}}{\partial z_N} \qquad i = 1,2$$
(B.20c)

Las derivadas de las coordenadas cartesianas de las cargas  $q_1$  y  $q_2$  del ión CN<sup>-</sup> con respecto a las coordenadas de los átomos de carbono y nitrógeno vienen dadas por las Ecuaciones (B.16) y (B.17), mientras que las derivadas de  $V_2$  con respecto a las coordenadas cartesianas de las cargas  $q_1$  y  $q_2$  se obtienen a partir de la Ecuación (2.29), y vienen dadas por

$$\frac{\partial V_2}{\partial x_{q_i}} = -\frac{q_{\rm H} q_{q_i}}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{{\rm H} q_i}) k_x \tag{B.21a}$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial y_{q_i}} = -\frac{q_{\rm H} q_{q_i}}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{{\rm H}q_i}) k_y \tag{B.21b}$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial z_{q_i}} = -\frac{q_{\rm H} q_{q_i}}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \eta(k) \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{{\rm H} q_i}) k_z \qquad i = 1,2$$
(B.21c)

En lo que concierne a los términos  $V_{Mq_i}$ , es decir, las interacciones entre las cargas  $q_M$  de las moléculas de agua y las cargas  $q_1$  y  $q_2$  de la molécula de  $CN^-$ , las fuerzas sobre la carga  $q_M$ ,  $\mathbf{F}_{q_iM}$ , de una molécula de agua se descomponen en contribuciones sobre cada uno de sus átomos, como se describe en el Apéndice A, sustituyendo H<sub>β</sub> por las cargas  $q_1$  o  $q_2$  en las Ecuaciones (A.8)–(A.23). Por otro lado, la fuerza sobre las cargas  $q_1$  y  $q_2$ ,  $\mathbf{F}_{Mq_i}$ , se descompone en las contribuciones para el átomo de carbono y el de nitrógeno del ión  $CN^-$ 

$$\mathbf{F}_{\mathbf{M}q_i} = \mathbf{F}_{\mathbf{C}}^{\mathbf{M}q_i} + \mathbf{F}_{\mathbf{N}}^{\mathbf{M}q_i} = -\mathbf{F}_{q_i\mathbf{M}} \qquad i = 1, 2$$
(B.22)

Reemplazando H por M en las Ecuaciones (B.6)–(B.21) podemos calcular cada una de estas contribuciones.

En resumen, la fuerza electrostática total que ejerce la molécula de CN<sup>-</sup> sobre un átomo de hidrógeno de la molécula de agua puede expresarse como la suma de cuatro contribuciones

$$\mathbf{F}_{\rm H} = \mathbf{F}_{\rm NH} + \sum_{i=1}^{2} \mathbf{F}_{q_i \rm H} + \mathbf{F}_{\rm H}^{\rm NM} + \sum_{i=1}^{2} \mathbf{F}_{\rm H}^{q_i \rm M}$$
(B.23)

El primer término corresponde a la fuerza del átomo de nitrógeno sobre el de hidrógeno. El segundo es debido a la fuerza de las cargas  $q_1$  y  $q_2$  sobre el nitrógeno. El tercero se refiere a la fuerza sobre el hidrógeno debida a la interacción entre el nitrógeno y la carga  $q_M$ . Por último, el cuarto término proviene de la interacción de las cargas  $q_1$  y  $q_2$  con la carga  $q_M$ . Puesto que el átomo de oxígeno no tiene carga, la fuerza ejercida sobre él por la molécula de  $CN^-$  consta solo de dos contribuciones

$$\mathbf{F}_{\mathrm{O}} = \mathbf{F}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{NM}} + \sum_{i=1}^{2} \mathbf{F}_{\mathrm{O}}^{q_{i}\mathrm{M}}$$
(B.24)

La primera se debe a la interacción del átomo de nitrógeno con la carga  $q_M$ , y la segunda a la interacción de las cargas  $q_1$  y  $q_2$  con la carga  $q_M$ . Por otra parte, la fuerza electrostática total ejercida por  $N_{\text{mol}}$  moléculas de agua sobre el nitrógeno del ión  $\text{CN}^-$  puede escribirse como

$$\mathbf{F}_{N} = \sum_{\beta=1}^{N_{mol}} \sum_{j=1}^{2} \mathbf{F}_{H_{j\beta}N} + \sum_{\beta=1}^{N_{mol}} \mathbf{F}_{M_{\beta}N} + \sum_{\beta=1}^{N_{mol}} \sum_{j=1}^{2} \sum_{i=1}^{2} \mathbf{F}_{N}^{H_{j\beta}q_{i}} + \sum_{\beta=1}^{2} \sum_{i=1}^{2} \mathbf{F}_{N}^{M_{\beta}q_{i}}$$
(B.25)

El primer término se debe a la interacción entre el nitrógeno y los átomos de hidrógeno. El segundo a la de las cargas  $q_M$  con el nitrógeno. El tercero proviene de la interacción de los átomos de hidrógeno y las cargas  $q_1$  y  $q_2$ . Finalmente, el cuarto término procede de la interacción de las cargas  $q_M$  con las cargas  $q_1$  y  $q_2$ . En cuanto a la fuerza sobre el átomo de carbono, ausente de carga, ésta se compone de dos contribuciones

$$\mathbf{F}_{\rm C} = \sum_{\beta=1}^{N_{\rm mol}} \sum_{j=1}^{2} \sum_{i=1}^{2} \mathbf{F}_{\rm C}^{{\rm H}_{j\beta}q_i} + \sum_{\beta=1}^{N_{\rm mol}} \sum_{i=1}^{2} \mathbf{F}_{\rm C}^{{\rm M}_{\beta}q_i}$$
(B.26)

correspondientes a las interacciones de los átomos de hidrógeno con las cargas  $q_1$  y  $q_2$  y a las de las cargas  $q_M$  con las cargas  $q_1$  y  $q_2$ .

# Bibliografía

[Abramowitz 64]	M. Abramowitz y I. A. Stegun. <i>Handbook of mathematical functions</i> . National Bureau of Standards, Washington; reimpreso en 1972 por Dover Publications, New York, 1964.
[Allen 87]	M. P. Allen y D. J. Tildesley. <i>Computer simulation of liquids</i> . Oxford Science Publications. Oxford, 1987.
[Andersen 83]	H. C. Andersen. <i>Rattle: A 'velocity' version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations</i> . J. Comput. Phys., vol. 52, páginas 24–34, 1983.
[Arfken 95]	George B. Arfken y Hans J. Weber. <i>Mathematical methods for physicists</i> . Fourth edition. Academic Press, 1995.
[Bacic 86]	Z. Bacic y J.C. Light. <i>Highly excited vibrational levels of floppy triatomic molecules: A discrete variable representation-distributed gaussian basis approach.</i> J. Chem. Phys., vol. 85, páginas 4594–4604, 1986.
[Bacic 87]	Z. Bacic y J.C. Light. Accurate localized and delocalized vibrational states of HCN/HNC. J. Chem. Phys., vol. 86, páginas 3065–3077, 1987.
[Bacic 89]	Z. Bacic y J.C. Light. <i>Theoretical methods for rovibrational states of floppy molecules</i> . Ann. Rev. Phys. Chem., vol. 40, páginas 469–498, 1989.
[Bader 94]	J. S. Bader y B. J. Berne. <i>Quantum and classical relaxation rates from classical simulations</i> . J. Chem. Phys., vol. 100, páginas 8359–8366, 1994.
[Bastida 97]	A. Bastida, J. Zúñiga, A. Requena, I. Sola, N. Halberstadt y J. A. Beswick. <i>Application of trajectory surface hopping to vibrational predissociation</i> . Chem. Phys. Lett., vol. 280, páginas 185–188, 1997.
[Bastida 98]	A. Bastida, J. Zúñiga, A. Requena, N. Halberstadt y J. A. Beswick. <i>Vibra-</i> <i>tional predissociation of the I</i> <sub>2</sub> <i>Ne</i> <sub>2</sub> <i>cluster: A molecular dynamics with</i> <i>quantum transitions study</i> . J. Chem. Phys., vol. 109, páginas 6320–6328, 1998.

[Bastida 99a]	A. Bastida, B. Miguel, J. Zúñiga, A. Requena, N. Halberstadt y K.C. Jan- da. <i>Hybrid quantum/classical simulation and kinetic study of the vibratio-</i> <i>nal predissociation of Cl</i> <sub>2</sub> <i>Ne</i> <sub>n</sub> ( $n=2,3$ ). J. Chem. Phys., vol. 111, páginas 4577–4588, 1999.
[Bastida 99b]	A. Bastida, J. Zúñiga, A. Requena, N. Halberstadt y J. A. Beswick. Com- petition between electronic and vibrational predissociation in $Ar-I_2(B)$ : A molecular dynamics with quantum transitions study. Chem. Phys., vol. 240, páginas 229–239, 1999.
[Bastida 03]	A. Bastida, C. Cruz, J. Zúñiga y A. Requena. <i>Collective probabilities algorithm for surface hopping calculations</i> . J. Chem. Phys., vol. 119, páginas 6489–6499, 2003.
[Bastida 04]	A. Bastida, C. Cruz, J. Zúñiga, A. Requena y B. Miguel. Surface hopping simulation of the vibrational relaxation of $I_2$ in liquid xenon using the collective probabilities algorithm. J. Chem. Phys., vol. 121, páginas 10611–10622, 2004.
[Bastida 05]	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, páginas 53–57, 2005.
[Berendsen 84]	H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola y J. R. Haak. <i>Molecular dynamics with coupling to an external bath.</i> J. Chem. Phys., vol. 81, páginas 3684–3690, 1984.
[Bittner 95]	E. R. Bittner y P. J. Rossky. <i>Quantum decoherence in mixed quantum-classical systems: Nonadiabatic processes.</i> J. Chem. Phys., vol. 103, páginas 8130–8143, 1995.
[Botschwina 85]	P. Botschwina. Spectroscopic properties of the cyanide ion calculated by SCEP CEPA. Chem. Phys. Lett., vol. 114, páginas 58–62, 1985.
[Brown 87]	J. K. Brown, D. J. Russell, D. E. Smith y C. B. Harris. <i>Theoretical studies</i> 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. <i>Studies of chemical reactivity in the condensed phase. IV. Density dependent molecular dynamics simula-tions of vibrational relaxation in simple liquids.</i> J. Chem. Phys., vol. 89, páginas 6687–6696, 1988.
[Cherayil 01]	B. J. Cherayil. <i>Quantum correction factors for multiphonon processes in condensed phase vibrational relaxation</i> . J. Chem. Phys., vol. 115, páginas 5536–5545, 2001.

[Chesnoy 84]	J. Chesnoy y G. M. Gale. <i>Vibrational energy relaxation in liquids</i> . Ann. Phys. Fr., vol. 9, páginas 893–949, 1984.
[Chesnoy 88]	J. Chesnoy y G. M. Gale. <i>Vibrational relaxation in condensed phases</i> . Adv. Chem. Phys., vol. 70, páginas 297–355, 1988.
[Cohen-Tannoudji 77]	C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloë. <i>Quantum Mechanics</i> . John Wiley & Sons, 1977.
[Coker 95]	D.F. Coker y L. Xiao. <i>Methods for molecular dynamics with nonadiabatic transitions</i> . J. Chem. Phys., vol. 102, páginas 496–510, 1995.
[Dirac 30]	P.A.M. Dirac. <i>Note on exchange phenomena in the Thomas atom.</i> Proc. Cambridge Philos. Soc., vol. 26, página 376, 1930.
[Echave 92]	J. Echave y D. C. Clary. <i>Potential optimized discrete variable representa-</i> <i>tion</i> . Chem. Phys. Lett., vol. 190, páginas 225–230, 1992.
[Egelstaff 62]	P. A. Egelstaff. <i>Neutron scattering studies of liquid diffusion</i> . Adv. Phys., vol. 11, páginas 203–232, 1962.
[Egorov 96]	S. A. Egorov y J. L. Skinner. <i>A theory of vibrational energy relaxation in liquids</i> . J. Chem. Phys., vol. 105, páginas 7047–7058, 1996.
[Egorov 97]	S. A. Egorov y B. J. Berne. <i>Vibrational energy relaxation in the condensed phases: Quantum vs classical bath for multiphonon processes.</i> J. Chem. Phys., vol. 107, páginas 6050–6061, 1997.
[Egorov 98]	S. A. Egorov y J. L. Skinner. <i>Semiclassical approximations to quantum time correlation functions</i> . Chem. Phys. Lett., vol. 293, páginas 469–476, 1998.
[Egorov 99a]	S. A. Egorov, K. F. Everitt y J. L. Skinner. <i>Quantum dynamics and vibrational relaxation</i> . 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 77]	D. J. Evans. On the representation of orientation space. Mol. Phys., vol. 34, páginas 317–325, 1977.
[Ewald 21]	P. Ewald. <i>Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentia-</i> <i>le</i> . Ann. Phys., vol. 64, páginas 253–287, 1921.
[Fang 99]	JY. Fang y S. Hammes-Schiffer. <i>Improvement of the internal consistency in trajectory surface hopping</i> . J. Phys. Chem. A, vol. 103, páginas 9399–9407, 1999.

[Fayer 01]	M. D. Fayer. <i>Ultrafast infrared and Raman spectroscopy</i> . Marcel Dekker Inc., 2001.
[Fernández-Alberti 99]	S. Fernández-Alberti, N. Halberstadt, J. A. Beswick, A. Bastida, J. Zúñiga y A. Requena. <i>Intramolecular vibrational redistribution and fragmen</i> - tation dynamics of $I_2Ne_n$ ( $n=2-6$ ) clusters. J. Chem. Phys., vol. 111, páginas 239–244, 1999.
[Ferrario 86]	M. Ferrario, I.R. McDonald y M.L. Klein. <i>Anion ordering in alkali cya- nide crystals</i> . J. Chem. Phys., vol. 84, páginas 3975–3985, 1986.
[Ferrario 92]	M. Ferrario, I.R. McDonald y M.C.R. Symons. Solvent solute hydrogen- bonding in dilute-solutions of $CN^-$ and $CH_3CN$ in water and methanol. Mol. Phys., vol. 77, páginas 617–627, 1992.
[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.
[Gear 71]	C. W. Gear. Numerical initial value problems in ordinary differential equations. Prentice-Hall, 1971.
[Gerber 82]	R.B. Gerber, V. Buch y M.A. Ratner. <i>Time-dependent self-consistent field approximation for intramolecular energy transfer. I. Formulation and application to dissociation of van der Waals molecules.</i> J. Chem. Phys., vol. 77, páginas 3022–3030, 1982.
[Gerber 88]	R.B. Gerber y M.A. Ratner. <i>Self-consistent-field methods for vibrational excitations in polyatomic systems</i> . Adv. Chem. Phys., vol. 70, páginas 97–131, 1988.
[Goldstein 98]	H. Goldstein. Mecánica Clásica. Editorial Reverté. 1ª Edición., 1998.
[Gunsteren 77]	W. F. Van Gunsteren y H. J. C. Berendsen. <i>Algorithms for macromolecular dynamics and constraints dynamics</i> . Mol. Phys., vol. 34, páginas 1311–1327, 1977.
[Hack 00]	M. D. Hack y D. G. Thrular. <i>Nonadiabatic trajectories at exhibition</i> . J. Phys. Chem. A, vol. 104, páginas 7917–7926, 2000.
[Hack 01]	M. D. Hack y D. G. Thrular. <i>A natural decay mixing algorithm for non-Born-Oppenheimer trajectories</i> . J. Chem. Phys., vol. 114, páginas 9305–9314, 2001.
[Haile 97]	J.M. Haile. <i>Molecular dynamics simulation. Elementary methods</i> . John Wiley & Sons, Inc, 1997.
[Hamm 97]

[Harris 65]

P. Hamm, M. Lim y R. M. Hochstrasser. <i>Vibrational energy relaxation of the cyanide ion in water</i> . J. Chem. Phys., vol. 107, páginas 10523–10531, 1997.
D.O. Harris, G.G. Engerholm y W.D. Gwinn. Calculation of matrix ele-
ments for one-dimensional quantum-mechanical problems and the appli-
cation to anharmonic oscillators. J. Chem. Phys., vol. 43, páginas 1515-

[Harris 88] A. L. Harris, J. K. Brown y C. B. Harris. The nature of simple photodissociation reactions in liquids on ultrafast time scales. Ann. Rev. Phys. Chem., vol. 39, páginas 341-366, 1988.

1517, 1965.

- [Heilweil 82] E. J. Heilweil, F. E. Doany, R. Moore y R. M. Hochstrasser. Vibrational energy relaxation of the cyanide ion in aqueous solution. J. Chem. Phys., vol. 76, páginas 5632-5634, 1982.
- [Heller 76] E.J. Heller. Time dependent variational approach to semiclassical dynamics. J. Chem. Phys., vol. 64, páginas 63-73, 1976.
- [Herman 84] M. F. Herman. Nonadiabatic semiclassical scattering. I. Analysis of generalized surface hopping procedures. J. Chem. Phys., vol. 81, páginas 754-763, 1984.
- [Hockney 88] R. W. Hockney. The potential calculation and some applications. Methods Comp. Phys., vol. 9, páginas 136-211, 1988.
- S. Jang, Y. Pak y G. A. Voth. *Quantum dynamical simulation of the energy* [Jang 99a] relaxation rate of the CN<sup>-</sup> ion in water. J. Phys. Chem. A, vol. 103, páginas 10289-10293, 1999.
- [Jang 99b] S. Jang y G. A. Voth. Path integral centroid variables and the formulation of their exact real time dynamics. J. Chem. Phys., vol. 111, páginas 2357-2370, 1999.
- [Jasper 01] A. W. Jasper, M. D. Hack y D. G. Thrular. The treatment of classical forbidden electronic transitions in semiclassical trajectory surface hopping calculations. J. Chem. Phys., vol. 115, páginas 1804–1816, 2001.
- [Jasper 02] A. W. Jasper, S. N. Stechmann y D. G. Thrular. Fewest-switches with time uncertantity: A modified trajectory surface-hopping algorithm with better accuracy for classically electronic transitions. J. Chem. Phys., vol. 116, páginas 5424–5431, 2002.
- [Johnson 84] J. K. Johnson, J. A. Zollweg y K. E. Gubbins. The Lennard-Jones equation of state revisited. Mol. Phys., vol. 78, páginas 591-618, 1984.

[Jorgensen 83]	W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey y M.L. Klein. <i>Comparison of simple potential functions for simulating liquid water</i> . J. Chem. Phys., vol. 79, páginas 926–935, 1983.
[Käb 01]	G. Käb y V. Vikhrenko. <i>Vibrational cooling of a highly excited anharmonic oscillator: Evidence for strong vibration-rotation coupling during relaxation</i> . Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 3, páginas 2223–2229, 2001.
[Käb 02]	G. Käb. <i>Mean field Ehrenfest quantum/classical simulation of vibrational energy relaxation in a simple liquid</i> . 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.
[Kubo 66]	R. Kubo. <i>The fluctuation-dissipation theorem</i> . Rep. Prog. Theor. Phys., vol. 29, páginas 255–284, 1966.
[Ladanyi 98]	B. M. Ladanyi y R. M. Stratt. <i>Short-time dynamics of vibrational relaxa-</i> <i>tion in molecular fluids</i> . J. Phys. Chem. A, vol. 102, páginas 1068–1082, 1998.
[Larsen 97]	R. E. Larsen, E. F. David, G. Goodyear y R. M. Stratt. <i>Instantaneous perspectives on solute relaxation in fluids: The common origins of nonpolar solvation dynamics and vibrational population relaxation.</i> J. Chem. Phys., vol. 107, páginas 524–543, 1997.
[Larsen 99]	R. E. Larsen y R. M. Stratt. <i>Instantaneous pair theory for high-frecuency vibrational energy relaxation in fluids</i> . J. Chem. Phys., vol. 110, páginas 1036–1052, 1999.
[Li 03]	S. Li y W. H. Thompson. Simulations of the vibrational relaxation of $I_2$ in Xe. J. Phys. Chem. A., vol. 107, páginas 8696–8704, 2003.
[Li 04]	S. Li y W. H. Thompson. <i>Molecular dynamics simulations of the vibratio-</i> <i>nal relaxation of</i> $I_2$ <i>in Xe on an ab initio-based potential function</i> . Chem. Phys. Lett., vol. 383, páginas 326–331, 2004.
[Li 05]	S. Li y W. H. Thompson. <i>How accurate is time-independent perturbation theory for calculating frecuency shifts of diatomic molecules in rare gas fluids?</i> Chem. Phys. Lett., vol. 405, páginas 304–309, 2005.
[McLachlan 64]	A.D. McLachlan. A variational solution of the time-dependent Schrödin- ger equation. Mol. Phys., vol. 8, páginas 39–44, 1964.
[Messiah 83]	A. Messiah. Mecánica Cuántica. Editorial Tecnos, 1983.

[Miguel 00]	B. Miguel, A. Bastida, J. Zúñiga, A. Requena y N. Halberstadt. <i>Time evolution of reactants, intermediates and products in the vibrational predissociation of Br</i> <sub>2</sub> <i>Ne: A theoretical study.</i> J. Chem. Phys., vol. 113, páginas 10130–10142, 2000.
[Mikami 01]	T. Mikami, M. Shiga y S. Okazaki. <i>Quantum effect of solvent on mo-</i> <i>lecular vibrational energy relaxation of solute based upon path integral</i> <i>influence functional theory</i> . J. Chem. Phys., vol. 115, páginas 9797–9807, 2001.
[Mikami 03]	T. Mikami y S. Okazaki. An analysis of molecular origin of vibrational energy transfer from solute to solvent based upon path integral influence functional theory. J. Chem. Phys., vol. 119, páginas 4790–4797, 2003.
[Mikami 04]	T. Mikami y S. Okazaki. Path integral influence functional theory of dy- namics of coherence between vibrational states of solute in condensed phase. J. Chem. Phys., vol. 121, páginas 10052–10064, 2004.
[Miller 72]	W. H. Miller y T. F. George. Semiclassical theory of electronic transitions in low energy atomic and molecular collisions involving several nuclear degrees of freedom. J. Chem. Phys., vol. 56, páginas 5637–5652, 1972.
[Miller 02]	D. W. Miller y S. A. Adelman. <i>Time correlation function approach to liquid phase vibrational energy relaxation: Dihalogen solutes in rare gas solvents.</i> J. Chem. Phys., vol. 117, páginas 2672–2687, 2002.
[Müller 97]	U. Müller y G. Stock. Surface-hopping modeling of photoinduced rela- xation dynamics on coupled potencial-energy surfaces. J. Chem. Phys., vol. 107, páginas 6230–6245, 1997.
[Nesbitt 82]	D. J. Nesbitt y J. T. Hynes. <i>Slow vibrational relaxation in picosecond iodine recombination in liquids</i> . J. Chem. Phys., vol. 77, páginas 2130–2143, 1982.
[Neufeld 03]	A. A. Neufeld, D. Schwarzer, J. Schroeder y J. Troe. <i>Molecular dyna-</i> <i>mics approach to vibrational energy relaxation: Quantum-classical ver-</i> <i>sus purely classical nonequilibrium simulations.</i> J. Chem. Phys., vol. 119, páginas 2502–2512, 2003.
[Okazaki 01]	S. Okazaki. <i>Dynamical approach to vibrational relaxation</i> . Adv. Chem. Phys., vol. 118, páginas 191–270, 2001.
[Owrutsky 94]	J. C. Owrutsky, D. Raftery y R. M. Hochstrasser. <i>Vibrational relaxation dynamics in solution</i> . Annu. Rev. Phys. Chem., vol. 45, páginas 519–555, 1994.

[Oxtoby 78]	D. W. Oxtoby, D. Levesque y JJ. Weis. A molecular dynamics simulation of dephasing in liquid nitrogen. J. Chem. Phys., vol. 68, páginas 5528–5533, 1978.
[Oxtoby 81]	D. W. Oxtoby. <i>Vibrational population relaxation in liquids</i> . Adv. Chem. Phys., vol. 47, páginas 487–519, 1981.
[Paige 86]	M. E. Paige, D. J. Russell y C. B. Harris. <i>Studies of chemical reactivity in the condensed phase. II. Vibrational relaxation of iodine in liquid xe- non following geminate recombination.</i> 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. Chem. Phys., vol. 149, páginas 37–62, 1990.
[Parandekar 05]	P. V. Parandekar y J. C. Tully. <i>Mixed quantum-classical equilibrium</i> . J. Chem. Phys., vol. 122, página 094102, 2005.
[Potter 72]	D. Potter. Computational physics. Wiley, New York, 1972.
[Press 92]	W. H. Press, S.A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B.P. Flannery. <i>Numerical recipes in fortran 77. The art of scientific computing.</i> Second edition. Cambridge University Press, 1992.
[Rey 98]	R. Rey y J. T. Hynes. <i>Vibrational phase and energy relaxation of CN<sup>-</sup> in water</i> . J. Chem. Phys., vol. 108, páginas 142–153, 1998.
[Russell 94]	D. J. Russell y C. B. Harris. Vibrational relaxation in simple fluids: A comparison of experimental results to the predictions of isolated binary collision theory. Chem. Phys., vol. 183, páginas 325–333, 1994.
[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.
[Sato 04]	M. Sato y S. Okazaki. Vibrational relaxation time of CN <sup>-</sup> ion in water stu- died by mixed quantum-classical molecular dynamics: Comparison with Fermi's golden rule and influence functional theory. Mol. Simul., vol. 30, páginas 835–839, 2004.

[Sato 05]	M. Sato y S. Okazaki. Mixed quantum-classical molecular dynamics study of vibrational relaxation of $CN^-$ ion in water: an analysis of coupling as a function of time. J. Mol. Liq., vol. 119, páginas 15–22, 2005.
[Schofield 60]	P. Schofield. Space-time correlation function formalism for slow neutron scattering. Phys. Rev. Lett., vol. 4, páginas 239–240, 1960.
[Schwartz 96]	B. J. Schwartz, E. R. Bittner, O. V. Prezhdo y P. J. Rossky. <i>Quantum decoherence and the isotope effect in condensed phase nonadiabatic molecular dynamics simulations</i> . J. Chem. Phys., vol. 104, páginas 5942–5955, 1996.
[Shiga 99]	M. Shiga y S. Okazaki. Molecular dynamics study of vibrational energy relaxation of $CN^-$ in $H_2O$ and $D_2O$ solutions: An application of path integral influence functional theory to multiphonon processes. J. Chem. Phys., vol. 111, páginas 5390–5401, 1999.
[Shiga 00]	M. Shiga y S. Okazaki. Erratum: "Molecular dynamics study of vibratio- nal energy relaxation of $CN^-$ in $H_2O$ and $D_2O$ solutions: An application of path integral influence functional theory to multiphonon processes" [J. Chem. Phys. 111, 5390 (1999)]. J. Chem. Phys., vol. 113, páginas 6451– 6452, 2000.
[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 ra- tes 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.
[Stote 88]	R. H. Stote y S. A. Adelman. <i>Theory of vibrational energy relaxation in liquids: Diatomic solutes in monoatomic solvents</i> . J. Chem. Phys., vol. 88, páginas 4415–4420, 1988.
[Stratt 01]	R. M. Stratt. <i>The molecular mechanism behind the vibrational population relaxation of small molecules in liquids</i> . En M. D. Fayer, editor, Ultrafast infrared and Raman spectroscopy, páginas 149–190. Marcel Dekker Inc., 2001.
[Swope 82]	W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens y K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. J. Chem. Phys., vol. 76, páginas 637–649, 1982.

[Terashima 01]	T. Terashima, M. Shiga y S. Okazaki. <i>A mixed quantum-classical molecular dynamics study of vibrational relaxation of a molecule in solution</i> . J. Chem. Phys., vol. 114, páginas 5663–5673, 2001.
[Thachuck 98]	M. Thachuck, M. Y. Ivanov y D. M. Wardlaw. A semiclassical approach to intense-field above-threshold dissociation in the long wavelength limit II. Conservation principles and coherence in surface hopping. J. Chem. Phys., vol. 109, páginas 5747–5760, 1998.
[Thompson 01]	W. H. Thompson. <i>Mixed quantum-classical simulation of vibrational fre-</i> <i>cuency modulations of a diatmic molecule in a rare gas fluid</i> . Chem. Phys. Lett., vol. 350, páginas 113–118, 2001.
[Thompson 03]	W. H. Thompson. A general method for implementing vibrationally adia- batic mixed quantum-classical simulations. J. Chem. Phys., vol. 118, pá- ginas 1059–1067, 2003.
[Toukmaji 96]	A. Y. Toukmaji y J. A. Board Jr. <i>Ewald summation techniques in perspective: A survey</i> . Comp. Phys. Commun., vol. 95, páginas 73–92, 1996.
[Tully 71]	J. C. Tully y R. K. Preston. <i>Trajectory surface approach to nonadiabatic molecular collisions: The reaction of</i> $H^+$ <i>with</i> $D_2$ . J. Chem. Phys., vol. 55, páginas 562–572, 1971.
[Tully 90]	J. C. Tully. <i>Molecular dynamics with electronic transitions</i> . J. Chem. Phys., vol. 93, páginas 1061–1071, 1990.
[Tully 91]	J. C. Tully. <i>Nonadiabatic molecular dynamics</i> . Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symposium, vol. 25, páginas 299–309, 1991.
[Tully 98a]	J. C. Tully. <i>Mixed quantum-classical dynamics</i> . Faraday Discuss., vol. 110, páginas 1–13, 1998.
[Tully 98b]	J. C. Tully. <i>Nonadiabatic dynamics</i> . En D. L. Thompson, editor, Mo- dern methods for multidimensional dynamics computations in chemistry, páginas 34–72. World Scientific, 1998.
[Verlet 67]	L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical propierties of Lennard-Jones molecules. Phys. Rev., vol. 159, páginas 98–103, 1967.
[Wang 94]	W. Wang, K. A. Nelson, L. Xiao y D. F. Coker. <i>Molecular dynamics simulation studies of solvent cage effects on photodissociation in condensed phases</i> . J. Chem. Phys., vol. 101, páginas 9663–9671, 1994.
[Webster 91a]	F. Webster, P. J. Rossky y R. A. Friesner. <i>Nonadiabatic processes in con-</i> <i>densed matter: Semi-classical theory and implementation</i> . Comp. Phys. Comm., vol. 63, páginas 494–522, 1991.

[Webster 91b]	F. J. Webster, J. Schnitker, M. S. Friedrichs y R. A. Friesner. <i>Solvation dynamics of the hydrated electron: A nonadiabatic quantum simulation.</i> Phys. Rev. Lett., vol. 66, páginas 3172–3175, 1991.
[Wei 92]	H. Wei y T. Carrington. <i>The discrete variable representation of a triato-</i> <i>mic Hamiltonian in bond length-bond angle coordinates</i> . J. Chem. Phys., vol. 97, páginas 3029–3037, 1992.
[Zhu 01]	C. Zhu, K. Nobusada y H. Nakamura. New implementation of the tra- jectory surface hopping method with use of the Zhu-Nakamura theory. J. Chem. Phys., vol. 115, páginas 3031–3044, 2001.
[Zwanzig 65]	R. Zwanzig. <i>Time-correlation functions and transport coefficients in sta-</i> <i>tistical mechanics</i> . Ann. Rev. Phys. Chem., vol. 16, páginas 67–102, 1965.