

Estudi dinàmic de processos
de transferència i eliminació d'hidrogen:
acoblament amb l'entorn

Oriol Vendrell Romagosa

Departament de Química,
Universitat Autònoma de Barcelona,
Bellaterra, febrer de 2005

JOSEP MARIA LLUCH I LÓPEZ I MIQUEL MORENO I FERRER, PROFESSOR CATEDRÀTIC I TITULAR, RESPECTIVAMENT, DEL DEPARTAMENT DE QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA, CERTIFIQUEM QUE

Oriol Vendrell Romagosa, llicenciat en Química per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha realitzat sota la nostra direcció, en el Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, el treball d'investigació titulat

**Estudi dinàmic de processos
de transferència i eliminació d'hidrogen:
acoblament amb l'entorn**

que es presenta en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Química. I perquè consti als efectes escaients, signem aquest certificat a Bellaterra, 2 de febrer de 2005:

Dr. Miquel Moreno i Ferrer

Dr. Josep Maria Lluch i López

*... als qui m'envolten,
als pares i la Marta,
a l'àvia, i a la memòria de l'avi.
I a la Gemma per tantes i tantes coses que no acabaria mai ...*

Taula de continguts

| | |
|---|-------------|
| Prefaci | xiii |
| 1 Introducció | 1 |
| 1.1 Química Teòrica i Computacional | 1 |
| 1.1.1 Breu introducció matemàtica | 3 |
| 1.2 Aproximació de Born-Oppenheimer, camí cap a la dinàmica | 9 |
| 1.2.1 Born-Oppenheimer: aparell matemàtic | 9 |
| 1.2.2 Representació de Born | 11 |
| 1.2.3 Encreuaments entre estats electrònics | 12 |
| 1.3 Dinàmica Quàntica | 15 |
| 1.3.1 Representacions VBR, FBR i DVR | 16 |
| 1.3.2 Representació de Fourier | 17 |
| 1.3.3 Equació d'Schrödinger dependent del temps | 18 |
| 1.3.4 Equació d'Schrödinger independent del temps | 22 |
| 1.3.5 Integrals de camí | 24 |
| 1.3.6 Mecànica quàntica estadística i sistemes complexos: matriu densitat | 25 |
| 1.4 Mètodes aproximats a la dinàmica quàntica | 29 |
| 1.4.1 Mètodes mixtes quàntics-clàssics | 29 |
| 1.4.2 Mètodes semiclàssics | 31 |
| 1.5 Dinàmica Clàssica | 34 |
| 1.5.1 Termòstats | 38 |
| 1.6 Estructura electrònica | 38 |
| 1.6.1 Mètode Hartree-Fock | 40 |
| 1.6.2 Mètodes post-Hartree-Fock | 42 |
| 1.6.3 DFT | 46 |
| 1.7 Modelització de superfícies d'energia potencial | 50 |
| 1.7.1 Expansió quadràtica | 51 |
| 1.7.2 Hamiltonià d'un camí o superfície de reacció | 52 |
| 1.7.3 Camps de forces | 53 |
| 1.7.4 Empirical Valence Bond | 54 |
| 1.8 Transferència protònica en estats electrònics excitats: cromòfors orgànics | 56 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 1.8.1 | Tropolones, el doble pou simètric | 56 |
| 1.8.2 | Transferència protònica intramolecular | 59 |
| 1.8.3 | Transferència protònica intermolecular | 61 |
| 1.8.4 | Cadenes de transferències protòniques: <i>proton-wires</i> | 64 |
| 1.9 | Eliminació d'hidrogen molecular en complexos metàl·lics de- guda a fotoexcitació | 66 |
| 1.10 | Objectius | 69 |
| 2 | Acoblament entre la transferència protònica i la rotació d'un grup metil | 71 |
| 2.1 | Introducció general | 71 |
| 2.2 | La rotació d'un grup metil | 72 |
| 2.3 | El sistema model | 74 |
| 2.4 | Resolució del problema nuclear | 76 |
| 2.5 | Càlculs estructurals | 78 |
| 2.6 | Resultats i discussió | 79 |
| 2.6.1 | Energies electròniques | 79 |
| 2.6.2 | Dinàmica, <i>splittings</i> | 81 |
| 2.7 | Recapitulació i conclusions | 85 |
| 3 | Transferència protònica intramolecular en estat excitat: efec- te de l'entorn | 89 |
| 3.1 | Introducció general | 90 |
| 3.2 | Sistemes model | 91 |
| 3.3 | Potencial EVB per a l'estat S_1 | 92 |
| 3.4 | Procediment de les simulacions | 94 |
| 3.4.1 | Detalls tècnics | 94 |
| 3.4.2 | Equilibració dels sistemes | 95 |
| 3.4.3 | Selecció de condicions inicials, propagació a S_1 | 96 |
| 3.5 | Resultats i discussió | 96 |
| 3.5.1 | Interaccions generals amb l'entorn | 96 |
| 3.5.2 | Temps mitjos de transferència protònica | 99 |
| 3.5.3 | Interaccions específiques amb l' H_2O | 101 |
| 3.5.4 | Evolució de la densitat de probabilitat clàssica | 102 |
| 3.6 | Recapitulació i conclusions | 104 |
| 4 | Cromòfor de la <i>Green fluorescent protein</i>: transferència protònica intermolecular cap a una molècula d'aigua | 107 |
| 4.1 | Mètodes computacionals | 108 |
| 4.2 | Resultats i discussió | 109 |
| 4.3 | Recapitulació i conclusions | 114 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Transferència protònica múltiple en una cadena d'aigües. | |
| | Investigacions per dinàmica quàntica | 115 |
| 5.1 | El model de la cadena d'aigües | 116 |
| 5.1.1 | Superfície d'energia potencial | 116 |
| 5.1.2 | Conjunt de coordenades i operador d'energia cinètica . | 124 |
| 5.2 | Resultats i discussió | 125 |
| 5.2.1 | Característiques estructurals de la cadena de protons . | 125 |
| 5.2.2 | Model 7D: transferència protònica al llarg de la cadena | 130 |
| 5.2.3 | Correlació entre partícules lleugeres i pesants | 132 |
| 5.3 | Recapitulació i conclusions | 135 |
| 6 | Eliminació fotoinduïda d'H₂ molecular en complexos de Ru. | |
| | Estudi mitjançant dinàmica quàntica diabàtica | 139 |
| 6.1 | Introducció general | 139 |
| 6.2 | Teoria i mètodes computacionals | 139 |
| 6.2.1 | Càlculs electrònics | 139 |
| 6.2.2 | Dinàmica nuclear diabàtica | 140 |
| 6.2.3 | Integració de l'equació d'Schrödinger depenent del temps diabàtica | 142 |
| 6.2.4 | Procés de diabatització | 144 |
| 6.3 | Resultats i discussió | 148 |
| 6.3.1 | Càlculs electrònics | 148 |
| 6.3.2 | Dinàmica quàntica | 149 |
| 6.3.3 | Recapitulació i conclusions | 157 |
| 7 | Conclusions | 159 |
| A | Paràmetres per a la descripció de l'HPMO | 163 |
| B | Del perquè no es va poder dur a terme l'estudi sobre l'HP- MO utilitzant el mètode <i>Surface Hopping</i>-MDQT | 165 |
| C | Regles de selecció per a transicions electròniques | 169 |
| D | Derivació de l'operador d'energia cinètica per a una cadena lineal | 171 |
| | Bibliografia | 175 |

Prefaci

La finalització d'aquesta tesi constitueix, una mica, un punt i a part en el camí, un punt de referència des del qual mirar cap enrera, i també des del qual mirar cap endavant. Mirant cap enrera, molt cap enrera, veig un nen que agafava tots els pots que trobava pel lavabo de casa per preparar “potingues” (així li deia) i llençar-los als formiguers (com si les pobres formigues li haguessin fet alguna cosa!). El mateix nen demanava joguines tan estranyes com quimicefas, un microscopi, o un telescopi. Quan li demanaven què volia ser deia coses com: “vull ser físic, químic i inventor!” (suposo que amb veu repel·lent). Aquest punt i a part sembla que constitueix, doncs, la fi d'una altra etapa en una mena de projecte vital, que conscient o inconscientment, va guiant els passos d'aquell nen a través de l'atzarós devenir.

Hi ha una sèrie de punts importants que s'han de començar a cultivar en tota tesi doctoral i que al final han de conduir cap a la maduresa i la capacitat de judici que tot investigador independent necessiten. Cal aprofundir en els conceptes teòrics al voltant dels temes tractats, això implica formació, sobretot per part d'un mateix. Només així es pot dur a terme un treball original i creatiu que no sigui només una repetició amb variacions del que ja han fet d'altres. Cal aprendre a comunicar, ja sigui escrivint els propis resultats en forma de publicacions, fent pòsters, fent xerrades de grup, fins i tot alguna contribució oral en algun congrés. Cal anar a congressos, visitar d'altres grups de recerca, conèixer d'altres investigadors i aprendre d'ells i de la seva forma de treballar. Cal col·laborar, explicar què fem a d'altres i que d'altres ens expliquin què fan. En definitiva, desenvolupar habilitats per ser capaços de generar nous coneixements i saber-los comunicar. Això és més important que el nombre d'articles publicats, tot i que malauradament és més difícil de quantificar. Una tesi és un temps curt per a tantes coses, i aquests punts no són, ni molt menys, una llista de les fites aconseguïdes. Són, més aviat, els principis que en major o menor mesura han anat guiant aquest període d'iniciació, i són una declaració d'intencions de cara al futur, un futur, en aquest món el nostre, més aviat incert.

Vull destacar com un fet molt important, la qualitat humana, i també professional, de les persones que m'han envoltat durant la realització del treball de tesi, algunes d'elles, veritables amics. El despatx sempre ha estat ple de gent inquieta, amb ganes de treballar molt i bé. Entre tots,

des d'aquell llunyà 2001 fins ara, hem creat, tan bé com hem sabut, un bon ambient de treball, amb una meta no escrita, sempre millorar, sempre tirar endavant. A tots, gràcies.

Als professors S. Hammes–Schiffer i H.–D. Meyer us agraeixo que m'hagueu acollit als vostres grups de recerca en les estades curtes realitzades durant la tesi. M'heu fet sentir com un més en els vostres grups i he après molt fent recerca amb vosaltres. Al Ricard, gràcies per haver-me animat a la visita a Alemanya, i pel suport abans, durant i després.

Als directors de tesi us vull donar les gràcies pel temps dedicat, per la paciència, i per “deixar-me fer”, per donar-me el marge que he tingut per anar encaminant la tesi, dins les línies mestres del grup, com he cregut més encertat. Equivocar-se ensenya molt, i ara mateix puc pensar en equivocacions, en intents de coses que no han portat enlloc, en moments de frustració. Si ara hagués de triar, però, segur que tornaria a fer la tesi al grup de dinàmica.

Les publicacions portades a terme abans de la finalització de la tesi doctoral corresponen a les referències [1–8]. D'aquests treballs, tots corresponen als quatre anys de tesi doctoral excepte el primer, la feina del qual es va dur a terme abans de la finalització de la llicenciatura. El treball de tesi presentat segueix un fil conductor articulat al voltant de les publicacions [2–7]. Tot i això, he cregut important d'incloure un primer capítol que, a part d'introduir les temàtiques i sistemes químics estudiats, ens condueixi a través de diferents metodologies i aproximacions que han estat utilitzades en la recerca o que, senzillament, per la seva importància i/o rellevància, mereixen de ser comentades. Aquest capítol també articula la visió pròpia dels diferents mètodes, i les seves relacions, des d'un punt de vista probablement subjectiu, forjat durant aquests primers anys dedicats a la recerca.

Oriol Vendrell Romagosa
Bellaterra, febrer de 2005

Capítol 1

Introducció

1.1 Química Teòrica i Computacional

La química ha estat tradicionalment una ciència amb un alt contingut empíric, es fan experiments que culminen en el coneixement d'un cert tipus de fenomen i aquest coneixement es materialitza en forma de llei empírica. Un exemple n'és la llei d'Arrhenius per a la constant de velocitat tèrmica d'una reacció química (Svante Arrhenius 1859-1927, Nobel 1903):

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (1.1)$$

Les lleis empíriques es formulen a partir de l'estudi sistemàtic d'un conjunt de processos fins a detectar on es troba la regularitat que permet formular la llei en forma de relació matemàtica. Igual com amb la llei d'Arrhenius, ja abans de la formulació moderna de la mecànica quàntica, els químics tenien una idea molt clara i sistematitzada del comportament de la matèria i les seves interaccions. Aportacions de científics com Avogadro, Mendeleev, Le Chatelier, Kékulé o Lewis, entre molts d'altres, van contribuir a aquest fet, desenvolupant conceptes com els àcids i les bases, la classificació dels elements químics, les lleis d'acció de masses i un llarg etcètera. En quedar establerta la teoria quàntica moderna cap al 1926, que es cuinava des de ja feia uns anys, degut als treballs de Schrödinger, Heisenberg, Born o Dirac, la seva aplicació a l'estudi de molècules i les seves interaccions va ser immediat. Al 1927, Born i Oppenheimer publiquen "*Zur Quantentheorie der Molekeln*" [9] on estableixen l'aproximació que porta el seu nom i que permet tractar separatament el moviment electrònic i el nuclear. Al 1928, Pauling publica un article sobre hibridació i orbitals, al 1931 publica "*The nature of the chemical bond*" i del 1935 és el llibre, avui encara plenament vàlid, "*Introduction to Quantum Mechanics with applications to Chemistry*". En aquest moment ja s'havien posat sobre la taula els elements teòrics bàsics que permeten descriure el comportament electrònic de les molècules. També del 1935 és l'article "*The activated complex in chemical reactions*" d'Eyring,

un dels primers treballs on s'aborda teòricament la reactivitat, i on s'esdevé la gènesi del concepte d'estat de transició, d'una utilitat indiscutible, i que ha penetrat molt profundament (potser massa) en el raonament dels químics moderns.

La química teòrica, entenent "teòrica" com una descripció físicomatemàtica dels processos estudiats, parteix de la conjunció de l'aplicació de les teories físiques fonamentals desenvolupades durant la primera trentena del segle XX al tractament i racionalització de processos químics, descrivint el comportament de la matèria a nivell atòmicomolecular en general. A grans trets, el químic teòric aplica la física al tractament de problemes químics. A partir de la vinguda dels ordinadors cap als anys 50 i 60, esdevé possible calcular propietats i simular processos cada vegada de manera més eficient. Això incorpora un nou terme a la descripció de les tasques que fem, química teòrica i *computacional*.

On acaba la química teòrica i comença la química computacional? Certament no hi ha una única resposta, i actualment tots dos conceptes es troben tan lligats que no es poden separar fàcilment. Hi ha un truc que utilitzen els físics quan es troben davant d'un problema complicat, n'estudien els límits respecte de diferents paràmetres, portant-los conceptualment a zero o a infinit, de manera que en defineixen els règims entre els quals es troba el cas real, normalment més complicat que els extrems. Què passaria si els ordinadors fossin infinitament ràpids? En aquest cas hipotètic qualsevol simulació o modelització seria possible, qualsevol de les metodologies i aproximacions que es veuran tot seguit seria aplicable sense cap mena de restricció. Es podria obtenir qualsevol observable d'un sistema per gran i complicat que fos. Per què aplicar, doncs, aproximacions? Les equacions fonamentals estan formulades des de fa quasi un segle! En aquest món de fantasia, el químic provaria nous processos, reaccions, propietats de materials ... *in silico*, valent-se de la seva experiència i intuïció, amb eines computacionals extremadament potents. Potser hi hauria un col·lectiu de químics més experts en la utilització d'aquestes eines i en la interpretació dels resultats obtinguts, aquests potser serien anomenats químics computacionals. La química teòrica esdevindria una activitat lúdica dedicada a complicar-se la vida mirant de fer encara més enrevessades les aparentment senzilles equacions fonamentals o a trobar la solució analítica a certs problemes com a activitat de diumenge.

El químic computacional ja existeix en el món real d'avui dia. Sense un poder de càlcul infinit, però armat amb la possibilitat d'estudiar processos que fa només vint anys haurien estat del tot impensables, utilitza eines i aproximacions ben establertes per a l'estudi de processos químics, sense necessitar d'uns coneixements físicomatemàtics massa profunds. Certament, l'aproximació és habitualment més complicada que l'aproximat, i el químic computacional del món real requereix d'uns coneixements teòrics més grans que els del seu company del món hipotètic per poder preparar els estudis i interpretar els resultats obtinguts. El químic teòric, amb el seu treball de

desenvolupament, implementació i l'estudi de nous problemes que encara no han estat tractats prèviament, és l'encarregat de fer que el camp d'aplicació de les eines computacionals sigui cada vegada més extens, dissenyant més i millors aproximacions i metodologies. El químic teòric fa, senzillament, nova teoria, de vegades útil i aplicable, de vegades un desenvolupament bonic i il·luminador sense més aplicació.

La química teòrica i computacional ofereix respostes a interrogants sorgits del món experimental i mira de racionalitzar els fenòmens químics. Hi ha una vessant explicativa molt important i, encara lluny de ser del tot efectiva, una vessant predictiva. La vessant explicativa, on el químic teòric es mou la major part del temps, no es limita a aquest paper i genera a la vegada una sinergia amb l'experimentalista, aportant noves idees i elements de judici que fan avançar la recerca en tots dos àmbits.

Potser es pot dir que el químic teòric i computacional es dedica a buscar respostes a problemes químics, utilitzant les matemàtiques i la física, mitjançant eines informàtiques, i si no pot trobar les respostes, troba la manera de trobar-les.

1.1.1 Breu introducció matemàtica

La mecànica quàntica és certament complicada i moltes vegades contraintuïtiva. Durant la llicenciatura de química una miqueta, i durant els cursos del programa de doctorat de química teòrica una miqueta més, se'ns dona la versió "química" de l'assumpte, caracteritzada per una llista de postulats i la referència immediata a la funció d'ona en representació de posicions. Tot i que aquesta visió és útil, dificulta la comprensió de conceptes matemàtics com $\langle \vec{x}_2 | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \vec{x}_1 \rangle$. Quina és la diferència d'això amb $\langle \Psi_2 | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \Psi_1 \rangle$? I si ens han dit que $|\Psi\rangle$ és la funció d'ona, com és que de vegades ens trobem amb coses com $\langle \vec{x} | \Psi \rangle$? Això són integrals? En algun moment et diuen que el que es tanca entre un bra i un ket és una integral... Començar a llegir textos de dinàmica quàntica amb la versió "química" com a referent pot portar a més d'un mal de cap. No vol dir que el que se'ns ha explicat sigui erroni, però representa una interpretació massa focalitzada, cal allunyar-se una mica d'aquesta perspectiva i veure el dibuix des d'un punt de vista més general. Un bon llibre per a fer aquest reaprenentatge és el "*Modern Quantum Mechanics*" de'n Sakurai [10].

El text que ve a continuació no és cap introducció a la mecànica quàntica, ni és exhaustiu ni és autocontingut. Per això ja hi ha textos molt bons. Només pretén fixar alguns conceptes i aclarir una mica el vocabulari i la notació que s'utilitzarà d'ara en endavant.

Estats, *kets* i *bras*

Imaginem un sistema del qual se'n poden mesurar tres propietats, i de cada una se'n poden obtenir dues mesures, + i -. Un sistema com aquest pot ser un feix d'àtoms amb un electró desaparellat, exposats a un camp magnètic en qualsevol de les tres direccions de l'espai, el que s'anomena experiment d'Stern-Gerlach.

Quan el feix travessa el camp polaritzat en la direcció de l'eix z es divideix en dos nous feixos, un és desviat en la direcció positiva de l'eix z i l'altre en la direcció negativa. Els àtoms de cada feix poden ser etiquetats segons $|z_+\rangle$ i $|z_-\rangle$ respectivament, depenent del seu *spin*. Pel que fa al comportament respecte d'un camp magnètic en l'eix z aquest sistema només té dos possibles estats. El feix d'àtoms $|z_+\rangle$ es fa passar ara per un camp magnètic orientat en la direcció x . Aquest feix es divideix en dos nous feixos iguals, els àtoms dels quals s'etiqueten $|x_+\rangle$ i $|x_-\rangle$. Per tant, l'estat d'un àtom $|z_+\rangle$ és una *superposició* de dos estats, $|x_+\rangle$ i $|x_-\rangle$ i el mateix per a un àtom $|z_-\rangle$:

$$|z_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|x_+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|x_-\rangle \quad (1.2a)$$

$$|z_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|x_+\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|x_-\rangle \quad (1.2b)$$

Si el feix d'àtoms $|x_+\rangle$ es fa passar novament per un camp polaritzat en l'eix z s'obtenen dos feixos, un d'àtoms $|z_+\rangle$ i un d'àtoms $|z_-\rangle$. Que no s'havia separat ja el component $|z_+\rangle$ en passar pel primer camp en l'eix z ? En mesurar en la direcció x s'ha destruït el coneixement que teníem del sistema en la direcció z !

A part d'això, imaginem que el feix inicial es fa passar pel polaritzador en la direcció y , i el feix d'àtoms $|y_+\rangle$ es porta a un polaritzador en la direcció x . Se n'obtidran novament les dues components $|x_+\rangle$ i $|x_-\rangle$, i el mateix si es fa amb el feix d'àtoms $|y_-\rangle$. S'hauria de poder escriure, doncs:

$$|y_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|x_+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|x_-\rangle \quad (1.3a)$$

$$|y_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|x_+\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|x_-\rangle \quad (1.3b)$$

Però resulta que aquestes són les superposicions que descriuen els estats $|z_+\rangle$ i $|z_-\rangle$, respectivament. Com es poden distingir? Una possibilitat és fer els coeficients de l'expansió nombres complexos. La descripció dels estats $|y_+\rangle$ i $|y_-\rangle$ en termes de $|x_+\rangle$ i $|x_-\rangle$ esdevé doncs:

$$|y_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|x_+\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|x_-\rangle \quad (1.4a)$$

$$|y_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|x_+\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}}|x_-\rangle \quad (1.4b)$$

D'aquests experiments i raonaments se'n dedueix que l'estat d'un sistema quàntic es representa de forma completa en un *espai complex*. En tractar d'altres observables com la posició, el moment, l'energia ... caldrà utilitzar espais complexos d'infinit elements, anomenats *espais de Hilbert*.

Un sistema mecano quàntic és representat de forma general per un vector d'estat $|\Psi\rangle$, el que en notació de Dirac s'anomena un *ket*. Aquest vector d'estat conté tota la informació del sistema, i ha de ser vist com un element abstracte. Dos *kets* poden ser sumats per donar un tercer *ket*, $|a\rangle + |b\rangle = |c\rangle$. Un *ket* pot ser multiplicat per un nombre complex, $k|a\rangle = |b\rangle$.

A cada dos elements de l'espai se'ls associa un nombre complex, el que correspon a la definició d'un producte escalar per l'espai, $c = \langle b|a\rangle$. Pel producte escalar es postulen dues propietats:

$$\langle b|a\rangle = \langle a|b\rangle^* \quad (1.5)$$

i

$$\langle a|a\rangle \geq 0 \quad (1.6)$$

La primera implica que el producte intern d'un *ket* amb el *bra* complementari $\langle a|a\rangle$ resulta en un nombre real. La segona propietat implica que l'espai vectorial és de mètrica definida positiva, i des d'un punt de vista físic és crucial per a la interpretació probabilística de la mecànica quàntica en termes d'amplituds de probabilitat.

L'espai $\langle |$ és l'espai complementari de l'espai $| \rangle$, i s'anomena espai de *bras* en notació *braket* o de Dirac. Qualsevol expressió tancada entre un *bra* i un *ket* és un nombre, en principi complex, independentment de com s'avalui. Qualsevol expressió amb un *ket* a la dreta i sense estar tancada és senzillament un altre *ket*, i el mateix amb els *bras*.

Operadors, matrius, elements de matriu

Un operador és una entitat matemàtica que actua sobre un *ket* (o un *bra*) per tal de generar un nou *ket* (o *bra*):

$$\hat{A}|a\rangle = |b\rangle \quad (1.7)$$

Les magnituds observables d'un sistema físic es fan correspondre amb operadors, de manera que tenim l'operador posició, moment, moment angular ... La forma matemàtica dels operadors es pot postular, però no és la que és perquè sí. Per exemple, a [10] s'hi troba una derivació molt bonica de la forma de l'operador moment com a generador d'una translació de $|x\rangle$ a $|x + \delta x\rangle$.

En cas que es compleixi:

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle \quad (1.8)$$

diem que $|a\rangle$ és un vector propi de l'operador \hat{A} i que a és el seu valor propi. Imaginem que es determinen tots els vectors propis d'un cert operador, els *kets* $|a_i\rangle$. Podem mirar d'escriure un estat arbitrari $|\alpha\rangle$ com a combinació lineal dels vectors propis:

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle \quad (1.9)$$

de manera que el conjunt de nombres c_i representa l'estat del sistema. Si es multiplica 1.9 a banda i banda per $\langle a_j|$ i s'utilitza el fet que els vectors propis són ortogonals entre ells es veu que els coeficients corresponen a:

$$\langle a_j|\alpha\rangle = c_j \quad (1.10)$$

i per tant l'equació 1.9 es pot escriure com:

$$|\alpha\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i|\alpha\rangle \quad (1.11)$$

L'expressió:

$$\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \hat{1} \quad (1.12)$$

és l'anomenada “relació de completesa”. Aquesta relació és extremadament útil en múltiples situacions, la millor manera de veure-ho és utilitzant-la.

Imaginem que es vol representar l'operador \hat{B} en la base donada pels vectors propis de \hat{A} . Es pot utilitzar la relació 1.12 a banda i banda de l'operador:

$$\hat{B} = \left(\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| \right) \hat{B} \left(\sum_j |a_j\rangle \langle a_j| \right) = \sum_i \sum_j |a_i\rangle \langle a_i|\hat{B}|a_j\rangle \langle a_j| \quad (1.13)$$

Els elements $\langle a_i|\hat{B}|a_j\rangle$ poden ser ordenats en una matriu quadrada. En el text de la tesi s'utilitza força vegades l'expressió “element de matriu”. Només ens estem referint a una expressió tancada per un *ket* a la dreta i un *bra* a l'esquerra, com ja s'ha dit, un nombre complex. En contraposició, podem trobar expressions amb un *bra* a la dreta i un *ket* a l'esquerra. Aquestes expressions corresponen a operadors, ja que en actuar sobre un *ket* (o *bra*) en generen un de nou:

$$(|a\rangle \langle a|) |\alpha\rangle = a|\alpha\rangle \quad (1.14)$$

L'operador $|a\rangle \langle a|$ és concretament el projector sobre l'estat $|a\rangle$.

En general, quan es parla de *bras* i *kets* o operadors, s'estan utilitzant elements abstractes de raonament. Aquests elements s'han de representar, és a dir, convertir-los en nombres, en matrius, en vectors, funcions, ..., en definitiva, en entitats amb les quals treballar. Per poder representar cal una base, un conjunt complet d'elements que compleixi la relació 1.12. La projecció d'un *ket* sobre cada element del conjunt de base dóna la representació de

l'estat del sistema en aquesta base, que es pot escriure en forma d'un vector que conté tots els coeficients. A l'equació 1.13 s'ha representat un operador com una matriu. En multiplicar aquesta matriu per un vector s'obtindrà un altre vector, de manera anàloga a com l'aplicació d'un operador sobre un *ket* genera un nou *ket*. Recordem, però, que abans d'utilitzar entitats tangibles com vectors i matrius ha calgut utilitzar alguna representació concreta.

Representacions contínues, funció d'ona

Imaginem que de l'estat $|\Psi\rangle$ en volem conèixer l'amplitud de probabilitat de trobar-se a la posició x' . De la mateixa manera que l'amplitud de probabilitat sobre l'estat $|a_i\rangle$ és $|c_i|^2 = |\langle a_i|\Psi\rangle|^2$, l'amplitud sobre l'espai de posicions ve donada per $|\langle x'|\Psi\rangle|^2$. Els estats $|x'\rangle$ formen un espai complet, amb la particularitat que es tracta d'un espai continu. La relació de completesa sobre aquest espai, anàloga a l'equació 1.12, s'expressa com:

$$\int |x'\rangle\langle x'|dx' = 1 \quad (1.15)$$

L'espai continu de posicions compleix la relació d'ortogonalitat: $\langle x_i|x_j\rangle = \delta(x_i - x_j)$, on la δ és de Dirac, i l'equació: $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$.

La funció d'ona en representació de posicions no és res més que la projecció de l'estat del sistema sobre la base de l'espai de posicions:

$$\Psi(x') \equiv \langle x'|\Psi\rangle \quad (1.16)$$

El producte de dos estats, $\langle\Phi|\Psi\rangle$, que ja sabem que és un nombre, es pot avaluar en la representació de posicions com:

$$\langle\Phi|\Psi\rangle = \langle\Phi|\left(\int |x\rangle\langle x|dx\right)|\Psi\rangle \quad (1.17a)$$

$$= \int \langle\Phi|x\rangle\langle x|\Psi\rangle dx \quad (1.17b)$$

$$= \int \Phi^*(x)\Psi(x)dx \quad (1.17c)$$

on s'ha utilitzat la relació 1.15. S'ha obtingut la integral de recobriment entre els dos estats. De la mateixa manera, l'avaluació d'un element de matriu $\langle\Psi|\hat{x}|\Psi\rangle$ es pot fer en la representació de posicions:

$$\langle\Psi|\hat{x}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\left(\int |x'\rangle\langle x'|dx'\right)\hat{x}\left(\int |x''\rangle\langle x''|dx''\right)|\Psi\rangle \quad (1.18a)$$

$$= \iint \langle\Psi|x'\rangle\langle x'|\hat{x}|x''\rangle\langle x''|\Psi\rangle dx'dx'' \quad (1.18b)$$

$$= \int \langle\Psi|x'\rangle x' \langle x'|\Psi\rangle dx' \quad (1.18c)$$

$$= \int \Psi^*(x') x' \Psi(x') dx' \quad (1.18d)$$

En aquest cas l'expressió final és una integral senzilla perquè l'operador és local en la representació de posicions. El mateix passaria amb l'operador d'energia potencial, per exemple. En general, les representacions contínues porten a elements de matriu i productes d'estats que s'avaluen mitjançant integració a tot l'espai de la variable contínua. Aquesta situació és molt comú en càlcul electrònic on la representació de posicions és habitual, però no sempre és així. Per exemple, les equacions 1.32 acostumen a correspondre amb expressions analítiques, el gran avantatge de les representacions discretes. Hi ha casos més radicals on un element de matriu pot acabar essent avaluat fins i tot com una certa suma de trajectòries clàssiques.

En aquesta tesi s'utilitzen indistintament la notació de Dirac i la notació amb funcions d'ona. Hi ha ocasions on una és més clarificadora que l'altra i permet expressar els conceptes de forma més directa. Tot i això, és important no barrejar-les i tenir present quan al davant es té una funció complexa de variables de posició o moment, un escalar, un operador, un *ket* ... La comprensió d'alguna bibliografia i les idees que s'hi amaguen ho requereix.

1.2 Aproximació de Born-Oppenheimer, camí cap a la dinàmica

Tot sistema de partícules (i una molècula no deixa de ser un sistema de partícules format per nuclis i electrons) pot ser descrit a partir de la funció d'ona Ψ associada, que en conté tota la informació. Podem escriure la funció d'ona d'un sistema molecular format per un conjunt d'electrons de coordenades \vec{r} i un conjunt de nuclis de coordenades \vec{R} com $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$. Fins aquest punt la separació entre les coordenades \vec{r} i \vec{R} és únicament formal i per tant la funció d'ona depèn de totes les coordenades i el temps de manera no separable. Treballar amb aquesta descripció del sistema, tot i que rigorós, resulta extremadament complex, poc intuïtiu i computacionalment inabastable en la gran majoria de casos.

Aquest problema va ser abordat i resolt en els inicis de la química teòrica per Born i Oppenheimer en l'aproximació que porta els seus noms, l'aproximació Born-Oppenheimer [9, 11]. Aquesta aproximació és central a la química teòrica i a tota la química en general, i es basa en la separació del moviment d'electrons i nuclis fonamentada en la seva diferència de massa. Per copsar la importància que té aquesta aproximació per a la química hem de tenir present que la simple idea d'una molècula formada per nuclis connectats per “cola electrònica” ja implica que hem separat els dos conjunts de partícules. Quasi qualsevol raonament de tipus químic que fem sobre un sistema molecular porta implícita aquesta separació.

1.2.1 Born-Oppenheimer: aparell matemàtic

L'equació d'Schrödinger dependent del temps descriu l'evolució temporal de l'estat d'un sistema mecanoquàntic:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (1.19)$$

El Hamiltonià no relativista per un sistema molecular pot ser escrit com:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.20)$$

on $\hat{T}_n(\vec{R})$ i $\hat{T}_e(\vec{r})$ són els operadors cinètics definits com:

$$\hat{T}_n = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_k^{3N_n} \frac{1}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial R_k^2} \quad (1.21a)$$

$$\hat{T}_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_l^{3N_e} \frac{\partial^2}{\partial r_l^2} \quad (1.21b)$$

i $V(\vec{r}, \vec{R})$ és l'operador d'energia potencial amb tots els termes coulòmbics d'interacció entre nuclis i electrons. N_n és el nombre de nuclis i N_e és el

nombre d'electrons del sistema. Per fer més senzills els termes cinètics, s'assumeix d'ara endavant que les coordenades nuclears són ponderades per la massa ($q_m \equiv q\sqrt{m}$) de manera que $M_k \equiv 1$. És possible considerar una configuració nuclear concreta \vec{R} , que dóna lloc al Hamiltonià:

$$\hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + V(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.22)$$

i obtenir els seus valors i vectors propis corresponents a partir de la resolució de l'equació d'Schrödinger independent del temps per als electrons movent-se en el camp dels nuclis:

$$\hat{H}_e \phi_i(\vec{r}; \vec{R}) = U_i(\vec{R}) \phi_i(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.23)$$

Utilitzant els estats propis trobats s'aproxima la funció d'ona total del sistema com:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R}) \phi_i(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.24)$$

on $\phi_i(\vec{r})$ és la funció d'ona electrònica de l'estat electrònic i considerat. Si s'introdueix la forma de la funció d'ona 1.24 a l'equació 1.19, es multiplica per l'esquerra per la funció d'ona $\phi_i^*(\vec{r})$ i s'integra sobre les coordenades electròniques, s'obté l'equació d'Schrödinger nuclear:

$$i\hbar \frac{\partial \chi(\vec{R}, t)}{\partial t} = [\hat{T}_n + U_i - \Lambda_i] \chi(\vec{R}, t) \quad (1.25)$$

on:

$$U_i = \langle \phi_i | \hat{H}_e | \phi_i \rangle \quad (1.26a)$$

$$\Lambda_i = 2 \langle \phi_i | \vec{\nabla} \phi_i \rangle \vec{\nabla} + \langle \phi_i | \nabla^2 \phi_i \rangle \quad (1.26b)$$

El terme Λ_i , el terme d'acoblament entre el moviment electrònic i nuclear, és generalment petit comparat amb els termes que l'envolten i s'acostuma a menysprear. L'aproximació en la qual aquest terme no és considerat s'anomena generalment aproximació adiabàtica ja que sense Λ_i els electrons segueixen de manera estrictament adiabàtica el moviment nuclear. En aquest punt, els termes “diabàtic” i “adiabàtic” no fan referència a la possibilitat o no de encreuaments entre estats electrònics, com passarà al proper apartat, sinó al fet que la dinàmica dels nuclis ocorri estrictament sobre la PES adiabàtica U_i o no. L'equació resultant és doncs:

$$i\hbar \frac{\partial \chi(\vec{R}, t)}{\partial t} = [\hat{T}_n + U_i] \chi(\vec{R}, t) \quad (1.27)$$

que és la forma més habitual de veure l'equació d'Schrödinger nuclear dependent del temps.

Cal tenir present que l'aproximació de Born-Oppenheimer va ser formulada inicialment en el marc de la teoria de pertorbacions [9, 11], on es

justifica que puguem prendre l'equació 1.24 com una bona aproximació a la funció d'ona total. Si es pren \hat{H}_e (equació 1.22) com a Hamiltonià d'ordre zero i s'introdueix el terme nuclear cinètic com una pertorbació utilitzant com a paràmetre d'expansió $\kappa = (m_e/M)^{1/4}$, es veu que la descripció del moviment electrònic amb els nuclis fixos a l'espai és vàlida fins a termes de quart ordre en κ .

L'aproximació de Born-Oppenheimer porta a un escenari on els nuclis evolucionen sobre la superfície d'energia potencial (PES) $U_i(\vec{R})$. Qualsevol raonament sobre la reactivitat o l'evolució temporal d'un sistema molecular es pot fer a partir del coneixement de $U_i(\vec{R})$, sense considerar de forma explícita el moviment electrònic, que hi queda contingut. Val a dir que la resolució de l'equació 1.23 per a obtenir $U_i(\vec{R})$ pot arribar a ser extremadament complexa i costosa i això només suposa el punt d'inici d'una tasca igualment complexa i costosa, el tractament del moviment nuclear.

Les implicacions que es deriven d'aquesta doble complexitat són molt grans. Al llarg de la història de la química teòrica, i a grans trets, els químics teòrics s'han dividit en dos grups: els investigadors dedicats a la resolució de l'equació 1.23 o al desenvolupament de nous mètodes per fer-ho possible, i els investigadors dedicats al tractament del moviment nuclear, ja sigui treballant directament amb l'equació 1.27 o amb qualsevol de les múltiples aproximacions dinàmiques existents (teories estadístiques com la teoria de l'estat de transició, mecànica clàssica, semiclàssica, ...).

Fa un moment s'ha comentat com la resolució de l'equació 1.23 és complexa i costosa, però en canvi hi ha una gran comunitat d'investigadors dedicats a la dinàmica en general, i que per tant utilitzen algun tipus de PES. Aquesta aparent paradoxa s'explica pel fet que la comunitat de dinàmics ha utilitzat tradicionalment models parametritzats de la PES, ha utilitzat aproximacions on cal un coneixement local de la superfície a certs punts estacionaris o camins de reacció o s'ha dedicat a l'estudi de processos on reaccionen tres o quatre àtoms i on la $U_i(\vec{R})$ pot ser obtinguda amb força precisió a partir de mètodes acurats de la química quàntica. Actualment, i degut a l'augment de la potència de càlcul dels ordinadors, comencen a guanyar pes els anomenats mètodes dinàmics directes, en els quals la PES es va generant durant la integració de les equacions de moviment nuclears, ja siguin clàssiques o quàntiques, a mesura que és requerida [12–14].

1.2.2 Representació de Born

Hi ha un gran nombre de processos químics on participen diversos estats electrònics. Aquests processos són intrínsecament no adiabàtics, donat que en l'aproximació adiabàtica no hi ha cap mena d'interacció entre els diferents estats electrònics.

És possible introduir una expansió de la funció d'ona total a l'equació 1.19 que inclogui tots els estats electrònics del sistema. Aquesta forma de

la funció és l'anomenada representació de Born [11]:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_i \chi_i(\vec{R}) \phi_i(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.28)$$

Procedint de manera semblant a com s'ha esmentat per al cas anterior, és a dir, multiplicant per l'esquerra per la funció d'ona electrònica ϕ_j^* i integrant sobre les coordenades electròniques, s'arriba a un sistema d'equacions diferencials acoblades que descriuen l'evolució total del sistema:

$$i\hbar \frac{\partial \chi_j(\vec{R}, t)}{\partial t} = [\hat{T}_n + U_j] \chi_j(\vec{R}, t) - \sum_i \Lambda_{ji} \chi_i(\vec{R}, t) \quad (1.29)$$

on les definicions dels operadors són anàlogues a les utilitzades a les equacions 1.26a i 1.26b. En aquest cas $\Lambda_{ij} = \langle \phi_i | \vec{\nabla} \phi_j \rangle \vec{\nabla}$.

L'equació 1.29 és el punt de partida per a l'estudi de processos on participen dos o més estats electrònics, és a dir processos no adiabàtics, dels quals en trobem multitud d'exemples en el camp de la fotoquímica. Normalment aquesta equació no s'utilitza directament en la forma 1.29 degut a la presència dels termes d'acoblament Λ_{ji} que en dificulten la resolució numèrica. Existeixen diferents mètodes per transformar-la (diabatitzar-la) de manera que sigui numèricament més tractable [15–20]. A l'apartat 6.2.2 se'n parla breument.

1.2.3 Encreuaments entre estats electrònics

Els diversos estats electrònics *adiabàtics*, per tant els que porten a les superfícies U_j de l'equació 1.29 i que diagonalitzen el Hamiltonià electrònic 1.22, poden presentar encreuaments. Aquests poden ser classificats segons com hi intervé la simetria total de la molècula. Les interseccions *requerides per simetria* són aquelles en les quals dos estats pertanyents a dues representacions de simetria diferent en un cert grup puntual esdevenen estats degenerats, per exemple E , en passar la molècula a un grup puntual de major simetria. La resta d'interseccions s'anomenen *accidentals*, i n'hi ha de dos tipus, *accidentals de diferent simetria* i *accidentals amb la mateixa simetria*. Les interseccions *accidentals de diferent simetria* corresponen a estats pertanyents a representacions de simetria diferents, per exemple B_1 i B_2 i que casualment es creuen a determinades configuracions nuclears. Les *accidentals amb la mateixa simetria* corresponen a encreuaments d'estats que pertanyen a la mateixa representació de simetria i que casualment es creuen. Un exemple és la molècula de $(\text{CH}_3)\text{HS}$, que presenta un encreuament entre dos estats de la mateixa simetria [21]. Aquest darrer cas sembla contradir l'anomenada *Noncrossing Rule*. Cal tenir en compte, però, que aquesta regla afirma que dos estats de la mateixa simetria es poden creuar en un espai de $N_{int} - 2$ dimensions, on N_{int} és el número de coordenades internes del

sistema, i no afirma res sobre requeriments de simetria. Per tant, només en les molècules diatòmiques, on $N_{int} = 1$, s'evitaran sempre dos estats de la mateixa simetria. L'espai de dimensió 2 que permet sortir de la intersecció és l'anomenat *branching space*, mentre que l'espai de dimensió $N_{int} - 2$ és l'espai d'intersecció. La teoria sobre encreuaments d'estats electrònics és molt complexa, així com el treball pràctic en aquestes situacions, i una descripció més detallada s'aparta molt del objectius d'aquest treball. Es pot trobar molta més informació a [20].

Les properes seccions, 1.3, 1.4 i 1.5, revisen diferents metodologies pertanyents a la dinàmica en general. Algunes han estat utilitzades al present treball de forma directa, d'altres s'inclouen per donar una imatge global del que són les tècniques dinàmiques més esteses avui dia o bé perquè han interessat l'autor de manera especial durant el treball de tesi. Aquestes seccions es desenvolupen al voltant del diagrama que apareix a la figura 1.1.

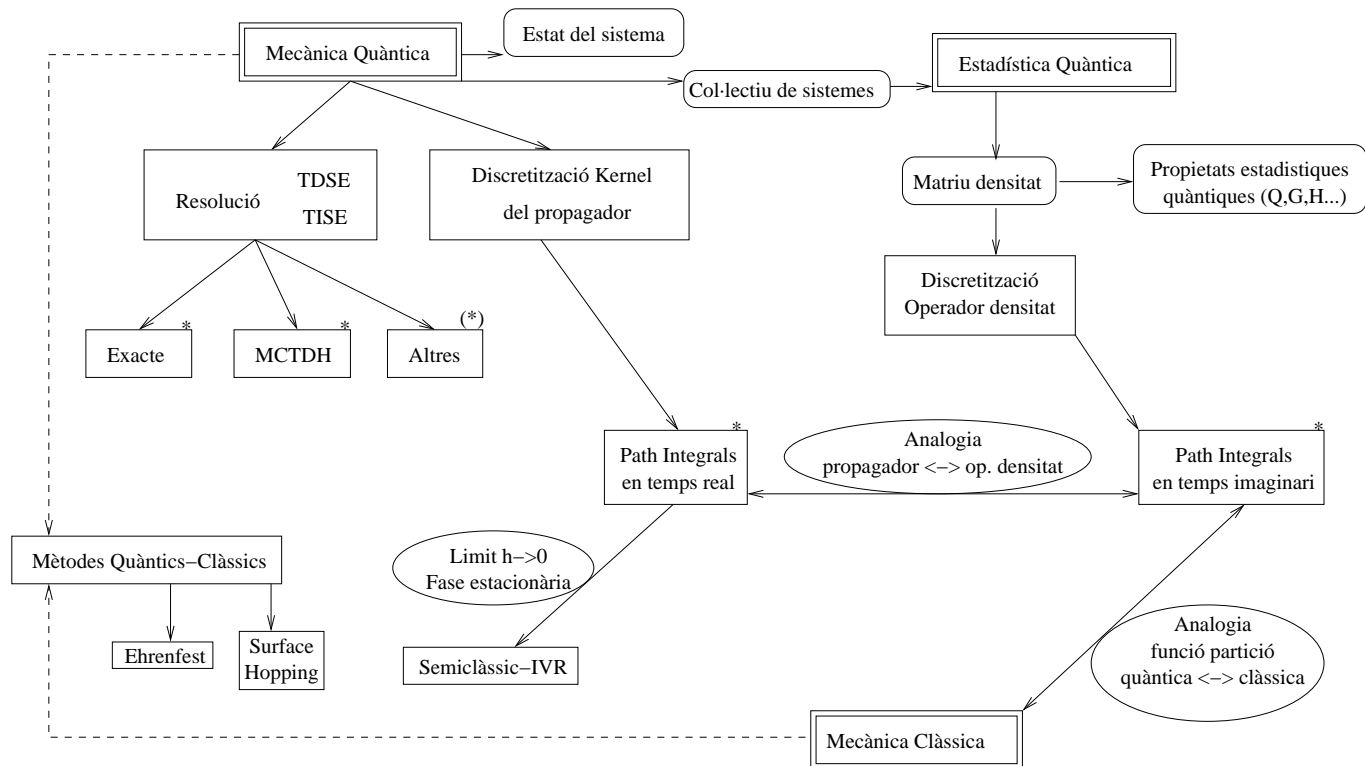


Figura 1.1: Diferents cossos de coneixement (doble requadre) i els mètodes o conjunts de mètodes, exactes o aproximats, que se'n deriven (requadre senzill). També trobem en requadre senzill maneres generals de procedir que no determinen un mètode concret. Els globus representen conceptes físics o propietats dels sistemes en estudi. Les el·lipses representen passos conceptuals i/o matemàtics que connecten dos mètodes o conjunts de mètodes. Les fletxes unidireccionals impliquen pertinença o dependència del senyalat cap al assenyalador. Les fletxes bidireccionals impliquen equivalència conceptual. Les fletxes discontinues impliquen que no existeix en general una derivació directa. Un asterisc indica que el mètode en qüestió és exacte respecte del límit d'algun dels seus paràmetres.

1.3 Dinàmica Quàntica

El tractament d'un problema de dinàmica nuclear des d'un punt de vista quàntic pot ser abordat per dues vies, la via dependent del temps i la via independent del temps. Les dues aproximacions són del tot equivalents (de fet això és només estrictament cert per a Hamiltonians independents del temps), només cal tenir en compte que:

$$|\Psi, t\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\Psi, 0\rangle \quad (1.30a)$$

$$= \sum_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j | e^{-i\hat{H}t/\hbar} \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \Psi, 0\rangle \quad (1.30b)$$

$$= \sum_i |\psi_i\rangle e^{-iE_i t/\hbar} c_i(0) \quad (1.30c)$$

on:

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \quad (1.31)$$

L'equació 1.30 no és res més que l'equació per l'evolució d'un estat mecanoquàntic obtinguda en expressar l'operador d'evolució temporal $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ en la representació de vectors propis del Hamiltonià del sistema. Els vectors i valors propis que apareixen a 1.30 impliquen una resolució prèvia de 1.31. Tenint en compte que 1.30 ens proporciona l'estat del sistema a qualsevol temps de manera trivial, se'n deriva que conèixer l'espectre de valors i vectors propis del sistema és equivalent a conèixer l'estat del sistema $|\Psi, t\rangle$ a qualsevol t per qualsevol estat inicial $|\Psi, 0\rangle$. No hi ha, per tant, problemes o situacions independents del temps on cal solucionar l'equació independent del temps forçosament, i problemes on intervé el temps i cal treballar amb l'equació d'Schrödinger dependent del temps. És possible, això sí, trobar situacions en les quals ens cal informació de tipus espectroscòpic, com per exemple diferències d'energies entre nivells o energies de desdoblament (*splitting*), i que aquesta informació pugui ser obtinguda de forma més directa a través d'una resolució de l'equació independent del temps. D'altra banda, en certes situacions com l'estudi de l'evolució d'un sistema partint d'un estat inicial definit, el càlcul de fluxos reactius o l'obtenció d'espectres de dissociació entre d'altres, la via dependent del temps pot resultar més natural i eficient. El fet de tractar un problema dinàmic utilitzant un mètode dependent del temps o independent del temps és més aviat una qüestió d'eficiència numèrica per al problema concret al qual ens enfrontem. La solució de l'equació d'Schrödinger dependent del temps planteja un problema de valor inicial, és dir, una integració numèrica d'unes certes equacions. La solució de l'equació d'Schrödinger independent del temps suposa un problema de valors propis, matemàticament força complex i costós i que només podem dur a terme quan tractem amb sistemes de poca dimensionalitat.

1.3.1 Representacions VBR, FBR i DVR

Un dels problemes més importants en la resolució de l'equació d'Schrödinger és l'avaluació de la representació de l'operador potencial, ja que la funció potencial és habitualment una funció desconeguda que porta a integrals no analítiques dels elements de matriu corresponents. Un mètode molt potent per a la representació d'operadors i funcions d'ona és l'anomenat DVR (*Discrete Variable Representation*) [22,23], que pot estalviar l'avaluació d'aquests elements de matriu a part de permetre la representació del problema sobre una graella de punts, molt convenient des d'un punt de vista computacional. La següent discussió es basa en un cas monodimensional que conceptualment és idèntic als casos de més dimensions. Els vectors i matrius apareixeran en negreta.

Imaginem que es vol tractar un problema quàntic estès sobre el grau de llibertat q . Es defineix una base de funcions $\{\phi_i(q)\}_1^\infty$ que es comporta bé (ortogonal i de quadrat integrable) i s'assumeix que els elements de matriu:

$$D_{ij} = \langle \phi_i | \frac{d^2}{dq^2} | \phi_j \rangle \quad (1.32a)$$

$$Q_{ij} = \langle \phi_i | \hat{q} | \phi_j \rangle \quad (1.32b)$$

són calculables analíticament, cosa que succeeix per certs conjunts de funcions. Si els termes 1.32a són analítics el terme cinètic serà també calculable analíticament. De la base infinita $\{\phi_i(q)\}_1^\infty$ es pren un nombre finit de funcions N i s'introdueix l'operador de projecció sobre aquesta base finita:

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^N |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (1.33)$$

La utilització d'aquesta base porta a una representació variacional, VBR (*Variational Basis Representation*), que millora a mesura que la base creix. El que cal evitar és l'avaluació dels termes de tipus:

$$V_{ij}^{\text{VBR}} = \langle \phi_i | \hat{V} | \phi_j \rangle \quad (1.34)$$

que normalment no són funcions analítiques i s'han de calcular per integració numèrica. Abans de continuar cal recordar que la construcció d'un operador potencial qualsevol \hat{V} s'obté aplicant la funció d'energia potencial corresponent a l'operador posició, per tant $\hat{V} \equiv V(\hat{q})$. La representació FBR (*Finite Basis Representation*) s'obté construint la matriu corresponent al terme potencial com una funció de la matriu \mathbf{Q} :

$$\mathbf{V}^{\text{FBR}} = V(\mathbf{Q}) \quad (1.35)$$

L'equació 1.35 només és exacta en cas que la base utilitzada tingui extensió infinita. Es pot veure utilitzant un exemple senzill, un potencial quadràtic

en q , $V(q) = q^2$. La representació de l'operador potencial sobre la base VBR és en aquest cas:

$$\hat{V}^{\text{VBR}} = \hat{P}\hat{q}\hat{P} \quad (1.36)$$

En el cas FBR i un potencial quadràtic l'operador ve donat per:

$$\hat{V}^{\text{FBR}} = (\hat{P}\hat{q}\hat{P})(\hat{P}\hat{q}\hat{P}) = \hat{P}\hat{q}\hat{P}\hat{q}\hat{P} \quad (1.37)$$

Les equacions 1.36 i 1.37 només seran equivalents en cas que l'operador de projecció sigui la unitat, és a dir, un projector sobre una base completa. Aquest punt és important, perquè és on la representació DVR, que es troba connectada a la FBR per una transformació unitària, perd el seu component variacional. És possible, per tant, avaluar la matriu \mathbf{Q} , diagonalitzar-la i aplicar la funció potencial sobre els punts de l'espai corresponents als seus valors propis:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{U}\mathbf{X}\mathbf{U}^+ \quad (1.38)$$

on la matriu \mathbf{X} és una matriu diagonal i \mathbf{U} és la matriu de vectors propis de \mathbf{Q} . Per tant:

$$\mathbf{V}^{\text{FBR}} = \mathbf{U}\mathbf{V}(\mathbf{X})\mathbf{U}^+ \quad (1.39)$$

La representació DVR s'obté utilitzant la matriu unitària \mathbf{U} per a transformar la representació FBR:

$$\mathbf{V}^{\text{DVR}} = \mathbf{U}^+\mathbf{V}^{\text{FBR}}\mathbf{U} \quad (1.40a)$$

$$\mathbf{T}^{\text{DVR}} = \mathbf{U}^+\mathbf{T}\mathbf{U} \quad (1.40b)$$

En aquesta representació el terme cinètic manté el seu caràcter variacional, ja que només s'hi ha aplicat una transformació unitària, mentre que el terme potencial és una aproximació al terme corresponent de la representació variacional, que millora a mesura que la base s'apropa a completesa. El que fa atractiva la representació DVR és el fet que \mathbf{V}^{DVR} és una matriu diagonal per construcció (només cal aplicar 1.39 a 1.40a), que s'obté avaluant $V(x_\alpha)$ per a cada valor propi de \mathbf{Q} . Per certes tries de les funcions de base $\{\phi_i(q)\}_1^\infty$, tant els valors propis de \mathbf{Q} que conformen la matriu diagonal \mathbf{X} , com els termes de la matriu \mathbf{T}^{DVR} , poden ser derivats analíticament, de manera que la construcció del Hamiltonià en aquesta representació és immediata. Un exemple d'això és el DVR *universal* derivat per Colbert i Miller [23] en el qual utilitzen funcions de la partícula en una caixa com a funcions de base. En tal cas els punts x_α es troben equiespaiats, portant a un DVR de fàcil implementació. Concretament aquest DVR és l'utilitzat en una de les aplicacions d'aquest treball (ref. [3] i capítol 2).

1.3.2 Representació de Fourier

La representació de Fourier també condueix a la utilització de graelles finites. Aquesta es basa en la idea d'avaluar els diferents termes del Hamiltonià en

la representació que els és local, i per tant, en la qual l'operador actua de forma multiplicativa [24]:

$$\begin{aligned}\hat{H}|\Psi\rangle &= \hat{T}|\Psi\rangle + \hat{V}|\Psi\rangle \\ &= \sum_n^N |p_n\rangle \hat{T}\langle p_n|\Psi\rangle + \sum_m^N |x_m\rangle \hat{V}\langle x_m|\Psi\rangle\end{aligned}\quad (1.41)$$

L'obtenció de la graella de l'espai de moments a partir de la graella a l'espai de posicions per tal d'aplicar-li l'operador cinètic es duu a terme mitjançant una transformació de Fourier discreta:

$$|p_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m^N e^{-ip_n x_m} |x_m\rangle \quad (1.42)$$

Un cop aplicat l'operador cinètic a l'espai de moments, es pot transformar novament a la graella de posicions amb una transformada inversa:

$$|x_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n^N e^{ip_n x_m} |p_n\rangle \quad (1.43)$$

Aquesta representació es basa en l'eficiència numèrica, que s'aconsegueix amb l'ús de l'algorisme “*Fast Fourier Transform*” [25, 26] (FFT). Per altra banda, s'evita la construcció d'una matriu $N \times N$, on N és el nombre total de punts de la graella, ja que els operadors sempre són avaluats en representacions on són diagonals. Les representacions dels operadors ocupen, per tant, N posicions de memòria.

1.3.3 Equació d'Schrödinger dependent del temps

Resolució exacta

L'obtenció de l'estat futur d'un sistema a partir d'un estat inicial, excepte en el cas trivial en el qual els valors i vectors propis del Hamiltonià poden ser obtinguts amb facilitat, planteja un problema d'integració numèrica. Hi ha diferents algorismes d'integració que es poden utilitzar per a resoldre les equacions diferencials corresponents. Hi ha moltes contribucions a la literatura [24, 27–31] on es discuteixen aspectes matemàtics i algorísmics de les diferents estratègies, l'objectiu de les quals és la resolució (integració) de l'equació diferencial:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\vec{Q}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{Q}, t) \quad (1.44)$$

La funció d'ona del sistema ha de ser representada sobre un cert conjunt de funcions de base. Una manera de construir una base ortonormal en un espai de f dimensions de manera senzilla és partir de conjunts de base ortonormals en cada dimensió. El producte tensorial d'aquests conjunts de base

monodimensionals genera una base ortonormal en l'espai multidimensional.

$$\{\Phi(Q_1, \dots, Q_f)\}_1^N = \{\chi(Q_1)\}_1^{n_1} \otimes \{\chi(Q_2)\}_1^{n_2} \otimes \dots \otimes \{\chi(Q_f)\}_1^{n_f} \quad (1.45)$$

de manera que $N = n_1 \cdot n_2 \cdot \dots \cdot n_f$. Cada producte de funcions de base monodimensionals dóna lloc a una configuració. La propagació serà numèricament exacta dins la base utilitzada si es fan servir les N configuracions per a l'expansió de la funció d'ona dependent del temps. La representació de la funció d'ona com a combinació lineal de les funcions de base multidimensionals esdevé:

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = \sum_i^N C_i(t) \Phi_i(Q_1, \dots, Q_f) \quad (1.46)$$

Introduint l'equació 1.46 a 1.44 és fàcil de veure que les equacions de moviment per als coeficients d'expansió són:

$$i\hbar \dot{C}_j = \sum_i^N \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_i \rangle C_i \quad (1.47)$$

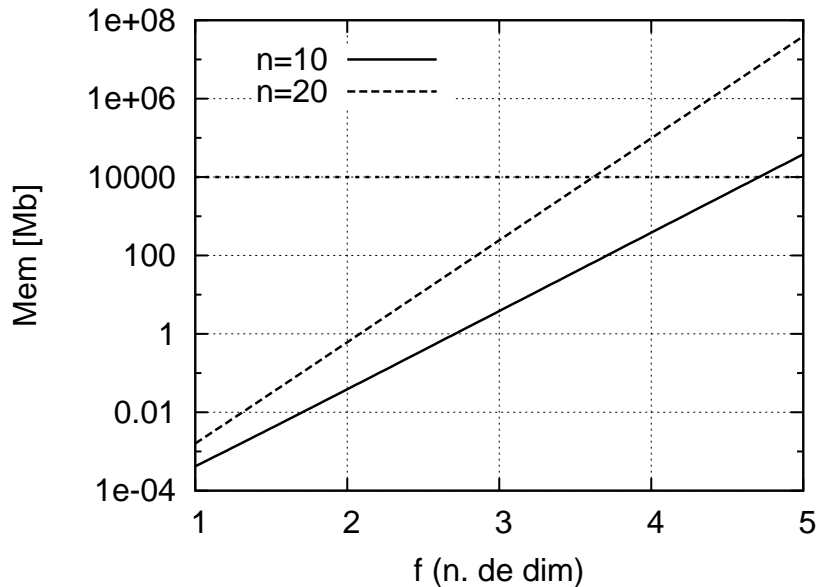


Figura 1.2: Necessitats de memòria RAM, en megabytes, per a l'emmagatzemament de la matriu Hamiltoniana en una propagació exacta. n és el nombre de funcions de base per grau de llibertat. La marca a 10000 Mb, ≈ 10 Gb, representa un límit aproximat per un ordinador o *workstation* avui dia. Si bé existeixen superordinadors amb més de 10 Gb disponibles, és poc comú trobar ordinadors personals amb més de 4 Gb de memòria.

Cal notar que el nombre d'elements de matriu $H_{ji} = \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_i \rangle$ a avaluar abans de començar una propagació exacta és de $N(N+1)/2$ (tenint en compte que la matriu és hermítica). La seva avaluació pot ser força ràpida, evitant el càlcul d'integrals, si s'utilitza una representació DVR o de Fourier. Tot i això les necessitats de memòria per guardar tots aquests elements creixen ràpidament. Prenent n com el nombre de funcions de base monodimensionals de cada grau de llibertat, el nombre d'elements de matriu serà $n^f(n^f+1)/2$. Les necessitats de memòria en cas d'utilitzar una base de funcions reals i 8 bytes de memòria per a cada nombre de la matriu Hamiltoniana es troba representat a la figura 1.2. Normalment la resolució exacta de l'equació d'Schrödinger dependent del temps és factible per a models de tres o quatre dimensions, per tant la seva utilització es veurà restringida a processos reactius entre tres àtoms, en models de dimensionalitat reduïda de processos més complexos o simplement per validar mètodes aproximats en casos resolubles exactament.

MCTDH

El mètode MCTDH (*Multiconfiguration time-dependent Hartree*) [32–35] és un algorisme general per a la resolució de l'equació d'Schrödinger dependent del temps. El fonament d'aquest algorisme és utilitzar una base de funcions $\Phi_J(Q_1, \dots, Q_f, t)$ dependent del temps que segueix el paquet d'ona de manera òptima, de manera que un nombre inferior de funcions de base ens serveix per convergir el càlcul. Cada funció de base, també anomenada *configuració* en la terminologia de l'MCTDH, és formada per un producte de funcions monodimensionals que depèn del temps. Cada una d'aquestes funcions s'anomena una SPF (*Single Particle Function*).

La funció d'ona MCTDH esdevé doncs:

$$\begin{aligned} \Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) &= \sum_{j_1}^{n_1} \cdots \sum_{j_f}^{n_f} A_{j_1, \dots, j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, t) \quad (1.48) \\ &= \sum_J A_J(t) \Phi_J(Q_1, \dots, Q_f, t) \end{aligned}$$

on f és el nombre de graus de llibertat. Hi ha n_κ SPF's pel grau de llibertat κ . Els coeficients $A_J \equiv A_{j_1 \dots j_f}$ són els coeficients d'expansió de la funció d'ona MCTDH mentre que cada configuració, un producte de Hartree, Φ_J , és composta per un producte de SPF's dependents del temps. A nivell més intern, cada SPF s'expandeix com una combinació lineal de funcions de base independents del temps.

Les equacions de moviment per als coeficients A_J així com cada SPF i , conseqüentment, cada configuració, es deriven de l'aplicació del principi variacional de Dirac-Frenkel [36–38] a l'equació 1.48:

$$\langle \delta \Psi | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (1.49)$$

Les equacions de moviment així obtingudes asseguruen que a cada temps la derivada temporal de la funció d'ona, avaluada per l'acció del Hamiltonià sobre aquesta, és la que variacionalment s'apropa més a la solució de l'equació d'Schrödinger dependent del temps d'entre tot l'espai de possibles variacions. En general cal utilitzar el principi variacional expressat a l'equació 1.49 per derivar les equacions de moviment corresponents als coeficients d'una expansió qualsevol triada per representar la funció d'ona. Tot i això, en el cas trivial d'una combinació lineal de funcions de base independents del temps n'hi ha prou amb introduir aquesta expansió de la funció d'ona a l'equació 1.44 i seguir l'àlgebra que se'n deriva. Les equacions MCTDH obtingudes per a l'expansió de la funció d'ona 1.48 son:

$$i\hbar\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle A_L, \quad (1.50)$$

$$i\hbar\dot{\varphi}^{(\kappa)} = \left(1 - P^{(\kappa)}\right) \left(\rho^{(\kappa)}\right)^{-1} \langle \mathbf{H} \rangle^{(\kappa)} \varphi^{(\kappa)}, \quad (1.51)$$

on s'ha utilitzat la notació vectorial $\varphi^{(\kappa)} = (\varphi_1^{(\kappa)}, \dots, \varphi_{n_\kappa}^{(\kappa)})^T$. Les definicions dels *mean-fields* $\langle \mathbf{H} \rangle^{(\kappa)}$, la densitat $\rho^{(\kappa)}$ i el projector $P^{(\kappa)}$ es poden trobar a les referències [33–35] juntament amb més detalls sobre la derivació de les equacions.

Cal notar que pel cas en què $n_\kappa = 1 \forall \kappa$ les equacions MCTDH es reduïxen a l'aproximació *Time Dependent Hartree*, en la qual la funció d'ona propagada és un producte de funcions monodimensionals. En aquesta aproximació tota correlació entre els diferents graus de llibertat nuclears queda suprimida, de manera anàloga a com passa en l'aproximació Hartree-Fock per al càlcul electrònic. En cas que el nombre de funcions de base $\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, t)$ dependents del temps per a cada grau de llibertat κ sigui igual al nombre de funcions de base primitives independents del temps $\chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa)$, l'aproximació MCTDH esdevé una propagació exacta dins la base de funcions χ .

El mètode MCTDH permet tractar de forma rutinària processos en els quals intervenen de 10 a 15 graus de llibertat. Això obre la porta a l'estudi de processos químics de considerable complexitat [39–42] com per exemple processos de redistribució d'energia en competició amb processos reactius. L'aproximació MCTDH pot ser estesa cap a la propagació de matrius densitat i l'aproximació anomenada *cascading* [35], que el situen com un mètode important dins del panorama de la dinàmica quàntica de sistemes complexos.

Altres aproximacions

A part de l'esforç computacional que suposa una propagació d'una funció d'ona, cal tenir en compte que els mètodes convencionals requereixen un coneixement *global* de la PES on es desenvolupa la dinàmica. Aquest requeriment es troba implícit en la presència de l'operador \hat{V} d'energia potencial al Hamiltonià. Si bé els termes d'energia potencial del Hamiltonià molecular

complet que es troben per exemple a l'equació 1.19 són de tipus coulòmbic i per tant ben coneguts, l'operador potencial provinent de l'aplicació de l'aproximació de Born-Oppenheimer esdevé del tot desconegut, i cal en principi avaluar-lo per a cada configuració nuclear possible. Aquest és un dels motius que porta a la utilització de models ajustats de poca dimensionalitat, a fer servir aproximacions de tipus local com els camins de reacció, o bé a obtenir la PES completa directament a partir de càlculs electrònics només per a reaccions de molt pocs àtoms.

La solució a aquest problema, encara en el marc d'una resolució purament quàntica, és el desenvolupament de metodologies que requereixin només informació *local* del potencial. Local implica, en aquest, cas conèixer el valor del potencial i les seves derivades fins a cert ordre en punts concrets de l'espai. Aquest problema ja el va abordar Heller proposant la utilització de funcions de base gaussianes i derivant les equacions de moviment per als paràmetres d'aquestes funcions [43, 44]. En aquell cas va posar l'èmfasi en aproximacions semiclàssiques consistents en funcions gaussianes, el centre de les quals, segueix trajectòries clàssiques, tot i que també va tractar el cas quàntic. En aquesta mateixa línia, recentment s'han proposat variacions del mètode MCTDH basades en tractar cada configuració com una funció Gaussiana multidimensional [45, 46]. Aquesta aproximació presenta l'avantatge que el càlcul de l'evolució dels paràmetres dels quals depèn cada funció Gaussiana permet truncar el potencial a segon ordre d'una expansió de Taylor, obrint la porta a la utilització de mètodes de la dinàmica quàntica de manera directa. Tot i això, el cost computacional d'aquestes aproximacions és encara extremadament elevat. Una altra aproximació que ha pres un paper important darrerament en el camp de la fotoquímica teòrica és l'anomenada "*Full Multiple Spawning*", basada en un conjunt de funcions de base gaussianes que evolucionen segons trajectòries clàssiques. El seu nombre és variable, de manera que cada funció Gaussiana es pot dividir en dues o més funcions quan aquesta s'apropa a una zona d'acoblament entre dues superfícies d'energia potencial (per exemple una intersecció cònica) [13, 47, 48].

1.3.4 Equació d'Schrödinger independent del temps

Tal i com s'ha discutit prèviament, la representació dependent del temps i la representació dependent de l'energia són equivalents, i la conveniència d'utilitzar una o l'altra depèn del problema a tractar. En certs casos un conjunt reduït d'estats dominen el procés en estudi, i per tant el coneixement d'aquests estats i les seves energies és suficient. L'obtenció de l'espectre del Hamiltonià passa per la resolució de l'equació:

$$\hat{H}|\Psi_n(\vec{R})\rangle = E_n|\Psi_n(\vec{R})\rangle \quad (1.52)$$

que és una equació de valors propis. Cal, per tant, construir la matriu Hamiltoniana en la base triada i diagonalitzar-la. En construir la matriu Ha-

miltoniana completa apareixen les mateixes restriccions de memòria (vegeu la figura 1.2) que en realitzar una propagació exacta. La utilització d'una representació DVR evitarà el càlcul d'integrals multidimensionals, però no evitarà la construcció de matrius de mida considerable i la seva diagonalització. Pel que fa a la diagonalització, l'esforç computacional pot ser reduït considerablement si s'utilitzen algorismes del tipus Lanczos, entre ells el Davidson, que obtenen els valors propis més petits i els seus vectors propis de manera iterativa. Aquests algorismes no necessiten la matriu en memòria en cap moment, només el resultat del producte de la matriu per un vector, de manera que cada terme de la matriu pot ser generat quan és necessari o emmagatzemat en disc. Una altra possibilitat, que evitarà la diagonalització de grans matrius, és utilitzar un mètode multiconfiguracional per a solucionar el problema nuclear [49], de manera similar als mètodes multiconfiguracionals per al càlcul electrònic. Aquest tipus d'algorisme, combinat amb una representació de “*grid*” com un DVR o una representació de Fourier, pot proporcionar una eficiència considerable en l'obtenció de funcions d'ona nuclears. Concretament, el mètode anomenat MC-FGH (*Multi Configurational Fourier Grid Hamiltonian*) [49] permet la generació de funcions d'ona nuclear per tres graus de llibertat amb prou rapidesa per ser utilitzat en mètodes mixtes clàssics-quàntics. En aquest cas es duu a terme una avaluació dels valors i vectors propis dels estats vibracionals d'energia més baixa per a certs graus de llibertat seleccionats, a cada pas d'una dinàmica clàssica [50].

També trobem metodologies que es situen a mig camí d'una representació dependent o independent del temps, com la “*filter diagonalization*” [51]. Aquest tipus d'aproximació té sentit quan el procés físic en estudi s'esdevé en un rang d'energies determinades, i dins d'aquest rang d'energies cal una resolució basada en valors i vectors propis. Amb aquest tipus d'esquema mixt no cal una propagació a temps gaire llargs per convergir els observables d'interès a la vegada que s'evita el treballar amb matrius Hamiltonianes massa grans. Els mètodes “*filter diagonalization*” es basen en l'expressió següent:

$$|\varphi_j(\epsilon_j)\rangle = \int_{-T}^T dt e^{i\epsilon_j t/\hbar} |\varphi(t)\rangle \quad (1.53a)$$

$$= \int_{-T}^T dt e^{i\epsilon_j t/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\varphi(0)\rangle \quad (1.53b)$$

L'equació 1.53a representa la transformació de Fourier de l'estat evolucionat amb el temps $|\varphi(t)\rangle$ a l'estat d'energia ϵ_j , $|\varphi_j(\epsilon_j)\rangle$. L'estat evolucionat amb el temps es pot obtenir per aplicació de l'operador d'evolució temporal a l'estat inicial $|\varphi(0)\rangle$, tal com es veu a 1.53b, que és el mateix que propagar l'equació d'Schrödinger dependent del temps.

El procediment consisteix a solucionar l'equació d'Schrödinger dependent del temps i fer la transformació de Fourier a 1.53b per filtrar estats en el rang

d'energia d'interès. Aquest filtrat requereix temps de propagació molt més curts que la convergència a un estat propi. Per a un nombre d'estats $|\varphi_j(\epsilon_j)\rangle$ suficientment més alt que el nombre d'estats lligats en el rang d'energies d'interès, la nova base d'estats $|\varphi_j(\epsilon_j)\rangle$ permet una representació adequada del Hamiltonià del sistema dins aquest rang energètic.

1.3.5 Integrals de camí

L'estudi dinàmic d'un sistema pot ser abordat des de diferents punts de vista conceptuals i matemàtics, que descriuen la mateixa física de fons. Les integrals de camí de Feynman representen una visió alternativa de la mecànica quàntica [52] de la qual s'introduiran uns pocs conceptes que tenen aplicació dins el camp de la dinàmica quàntica. Les integrals de camí també representen el punt de partida cap a una sèrie d'aproximacions semiclàssiques que apareixen més endavant en aquesta introducció. L'equació 1.54 relaciona l'estat inicial d'un sistema amb el seu estat a temps t a través de l'operador d'evolució temporal:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\Psi(0)\rangle \quad (1.54)$$

Utilitzant la relació de completesa de la base en representació de posicions i multiplicant a l'esquerra per un bra de posició s'obté:

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) \equiv \langle x|\Psi(t)\rangle &= \int dx' \langle x|e^{-i\hat{H}t/\hbar}|x'\rangle \langle x'|\Psi(0)\rangle \\ &= \int dx' K(x, x', t)\Psi(x', (0)) \end{aligned} \quad (1.55)$$

on $K(x, x', t)$, el “kernel” del propagador, conté tota la informació sobre l'evolució temporal del sistema. L'operador d'evolució temporal pot ser separat en un productori de N propagadors, cada un a temps Δt . Introduint la relació de completesa de la base entre cada producte un total de $N - 1$ vegades s'arriba a:

$$\langle x|e^{-i\hat{H}t/\hbar}|x_0\rangle = \int dx_1 \cdots \int dx_{N-1} \prod_{j=1}^N \langle x_j|e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar}|x_{j-1}\rangle \quad (1.56)$$

Aquesta expressió és encara exacta. En aquest punt s'introdueix una aproximació analítica al kernel del propagador a un temps curt Δt . Un dels kernels que es poden utilitzar és:

$$K(x, x', \Delta t) \approx \left[\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right]^{F/2} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\frac{m}{2\Delta t} |x - x'|^2 - V(x)\Delta t \right) \right] \quad (1.57)$$

on F correspon al nombre de graus de llibertat del sistema. D'altres tries també són possibles, que esdevenen equivalents en el límit $N \rightarrow \infty$ però que varien en eficiència numèrica per discretitzacions finites. En substituir

l'equació 1.57 a 1.56 s'arriba a una nova expressió per al *kernel* del propagador:

$$\langle x|e^{-i\hat{H}t/\hbar}|x_0\rangle = \lim_{N\rightarrow\infty} \left[\frac{mN}{2\pi i\hbar t} \right]^{NF/2} \int dx_1 \cdots \int dx_{N-1} \quad (1.58)$$

$$\exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2} m \left[\frac{|x_j - x_{j-1}|}{\Delta t} \right]^2 - V(x_j) \right) \Delta t \right]$$

Tal i com està escrita l'equació 1.58 i tenint en compte que per $N \rightarrow \infty$ ($\Delta t \rightarrow 0$) els sumatoris es converteixen en integrals, dins l'exponencial apareix la integral d'una Lagrangiana, l'acció clàssica associada al camí que passa per tots els punts x_j , $x_\alpha(t)$. La integració per a totes les variables $x_1 \cdots x_{N-1}$ indica que l'acció $S[x_\alpha(t)]$ s'haurà d'avaluar per a qualsevol camí $x_\alpha(t)$ possible entre x i x_0 que ocorri en un temps t :

$$\langle x|e^{-i\hat{H}t/\hbar}|x_0\rangle = A \sum_{x_\alpha(t)} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S[x_\alpha(t)] \right) \quad (1.59)$$

on A és una constant. L'equació 1.59 implica que l'amplitud de probabilitat associada a passar de la posició x_0 a x en un temps t s'obté com la suma d'un cert terme per a cada camí possible que vagi entre els dos punts en el temps t . El fet de sumar per a tots els camins és el que implica la "integral de camí", i cada un dels factors associats a cada camí correspon a l'exponencial complexa de l'acció clàssica per a aquest camí. Una discussió detallada de les integrals de camí en temps real i la seva aplicació a la dinàmica es troba a la referència [53]. En general l'avaluació del kernel del propagador fent servir l'equació 1.59 és complicada degut a la natura oscil·latòria de la integral imaginària. La integració mitjançant mètodes de tipus Monte-Carlo no resulta, en principi, eficient ja que no hi ha una funció de mostreig clara a utilitzar. Tot i això, podem trobar estratègies matemàtiques per a tractar directament amb l'equació 1.59 o variants d'aquesta [53]. Aquesta formulació també obre la porta a metodologies semiclàssiques que exploten sobretot la presència de l'acció avaluada clàssicament a l'integrand (veure per exemple [54, 55]).

1.3.6 Mecànica quàntica estadística i sistemes complexos: matriu densitat

En aquest punt en la discussió dels mètodes de la dinàmica quàntica, es descriuran de manera breu certes metodologies que condueixen cap al tractament de sistemes complexos. Aquesta secció no enllaça directament amb cap metodologia emprada en el present treball i tampoc vol ser, ni és, exhaustiva. Simplement pretén oferir una visió superficial de les equacions i les idees que es troben presents en una sèrie d'aproximacions que tenen

en comú el concepte de matriu densitat, amb arrels en la connexió entre la mecànica quàntica i la mecànica estadística.

Considerem un col·lectiu de sistemes mecanoquàntics descrits per un mateix Hamiltonià. Cada sistema dels $\alpha = 1, \dots, M$ es troba representat per un vector d'estat $|\Psi^{(\alpha)}\rangle$ que s'assumeix normalitzat. Cada vector d'estat pot ser expandit en termes d'una base d'estats ortogonals:

$$|\Psi^{(\alpha)}\rangle = \sum_i c_i^{(\alpha)} |\phi_i\rangle \quad (1.60)$$

El valor promig de certa propietat expressada per l'operador \hat{O} en fer una mesura sobre el col·lectiu prové, doncs, de promitjar els valors esperats d'aquesta propietat entre els membres del col·lectiu:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\alpha} \langle \Psi^{(\alpha)} | \hat{O} | \Psi^{(\alpha)} \rangle \quad (1.61)$$

Substituint l'equació 1.60 a 1.61 s'obté:

$$\langle O \rangle = \sum_{i,j} \left(\frac{1}{M} \sum_{\alpha} c_j^{(\alpha)*} c_i^{(\alpha)} \right) \langle \phi_j | \hat{O} | \phi_i \rangle \quad (1.62)$$

Associant l'element entre parèntesi de 1.62 amb l'element i, j d'una certa matriu ρ , és fàcil veure que el valor esperat s'obté com la traça d'un producte de matrius:

$$\langle O \rangle = \sum_i \sum_j \rho_{ij} A_{ji} = \text{Tr}(\rho \mathbf{A}) \quad (1.63)$$

on $A_{ij} = \langle \phi_i | \hat{O} | \phi_j \rangle$. L'operador amb els elements de matriu ρ_{ij} és:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{M} \sum_{\alpha} |\Psi^{(\alpha)}\rangle \langle \Psi^{(\alpha)}| \quad (1.64)$$

El concepte de matriu densitat té un paper fonamental en la mecànica quàntica estadística. Una bona introducció a la teoria de la matriu densitat es troba a [56]. De manera intuïtiva, conèixer la matriu densitat d'un col·lectiu és equivalent a conèixer l'estat del sistema, pel que fa a un sistema individual. A partir de la definició de la matriu densitat a l'equació 1.62 es veu que aquesta és una matriu hermítica i per tant amb valors propis reals. També es pot comprovar que la seva traça val 1 (per exemple avaluant el valor esperat de l'operador $\hat{1}$), i per tant els seus valors propis prenen la interpretació de probabilitats. La variació de l'operador densitat amb el temps s'obté en diferenciar l'equació 1.64 respecte del temps i utilitzant l'equació d'Schrödinger dependent del temps 1.44:

$$\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (1.65)$$

Les formulacions basades en la matriu densitat són molt útils per a un enfoc dels estudis basats en el concepte “sistema d’interès + bany” (Vegeu [56]), també anomenats “sistemes oberts”. Hi ha una important branca de la comunitat dinàmica que treballa sobre aquest tipus d’aproximació als sistemes complexos i aquí s’anomenen uns pocs exemples [57–61]. Aquests estudis es fonamenten en una factorització de la densitat total en la densitat del sistema i densitat del bany, que en la majoria d’aplicacions es pressuposa canònica i constant. Això permet concentrar-se en les propietats del sistema d’interès però mantenint fins a cert punt d’aproximació la seva interacció amb l’entorn.

Tornant a l’equació 1.65, per tal que la densitat sigui estacionària, i per tant el sistema es trobi en l’equilibri, cal que l’operador densitat commuti amb el Hamiltonià del sistema. Per tant, la matriu densitat ha de ser diagonalitzable simultàniament amb la matriu Hamiltoniana, que implica que els seus valors propis han de ser una funció dels valors propis del Hamiltonià:

$$w_i = f(E_i) \quad (1.66)$$

on E_i és un dels valors propis presents a 1.31. En cas que $f(E_i) = \delta(E - E_i)$ ens trobem davant del col·lectiu microcanònic. Un altre cas important ve donat per:

$$f(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \quad (1.67)$$

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) \quad (1.68)$$

que correspon al col·lectiu canònic. La funció de normalització Z és la funció de partició corresponent. L’operador densitat amb valors propis 1.67 ve donat per:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \quad (1.69)$$

Resulta interessant veure els elements de matriu que apareixen en avaluar la funció de partició $Z(\beta)$ en representació de posicions:

$$Z(\beta) = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = \int dx \langle x | e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle = \int dx \langle x | e^{-\beta(\hat{T} + \hat{V})} | x \rangle \quad (1.70)$$

L’operador que apareix a 1.70, proporcional a l’operador densitat canònica 1.69, és formalment equivalent a l’operador d’evolució temporal si es fa la substitució $\beta = it/\hbar$, o el que és el mateix, si es deixa que el temps sigui una magnitud imaginària $t = -i\hbar\beta$. Aquest operador pot ser discretitzat en N parts, de la mateixa manera com s’ha fet a la secció 1.3.5. Fent això l’equivalència formal esdevé $t/N = -i\hbar\beta/N$. L’equivalència pot ser

utilitzada per reescriure l'equació 1.70 en termes de l'expressió discretitzada que s'ha vist a l'equació 1.56:

$$Z(\beta) = \int dx_0 \langle x_0 | e^{-\beta \hat{H}} | x_0 \rangle = \quad (1.71)$$

$$\int dx_0 \int dx_1 \cdots \int dx_{N-1} \prod_{j=1}^N \langle x_j | e^{-\beta \hat{H}/N} | x_{j-1} \rangle$$

on ara $x_0 \equiv x_N$. Un cop s'ha discretitzat l'expressió de la funció de partició es pot seguir amb l'analogia i utilitzar una expressió aproximada dels elements de matriu $\langle x_j | e^{-\beta \hat{H}/N} | x_{j-1} \rangle$, com a l'equació 1.57. Això farà que finalment l'equació 1.71 adopti una forma del tot equivalent a 1.58, però ara en termes de β :

$$Z(\beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{mN}{2\pi\beta\hbar^2} \right]^{NF/2} \int dx_0 \cdots \int dx_{N-1} \quad (1.72)$$

$$\exp \left[- \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2} m \frac{N}{\beta\hbar^2} |x_j - x_{j-1}|^2 + \frac{\beta}{N} V(x_j) \right) \right]_{x_0 \equiv x_N}$$

L'equació 1.72 pot ser reescrita en forma més compacta:

$$Z(\beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{mN}{2\pi\beta\hbar^2} \right]^{NF/2} \int dx_0 \cdots \int dx_{N-1} e^{-\beta U_{ef}} \quad (1.73)$$

on:

$$U_{ef} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2} m \frac{N}{\beta\hbar^2} |x_j - x_{j-1}|^2 + \frac{1}{N} V(x_j) \right) \quad (1.74)$$

L'equació 1.73 no és res més que la funció de partició clàssica d'un cert sistema regit per un potencial U_{ef} (els moments lineals no apareixen com a variable d'integració ja que el sistema és separable i per tant aquests es troben formalment integrats i formant part del prefactor de la integral). Aquest potencial correspon a N pseudopartícules que senten cada una d'elles una interacció harmònica amb els seus dos veïns i un potencial $V(x_j)/N$. El sistema quàntic presenta, per tant, un isomorfisme amb un sistema clàssic fictici però ben definit. Aquest sistema s'acostuma a anomenar “collaret de perles” degut al fet que les pseudopartícules formen un circuit tancat. El nombre de pseudopartícules que s'utilitza per cada partícula quàntica a descriure és habitualment d'entre 10 i 50, dependent del sistema en estudi. El fet de poder utilitzar la funció de partició d'un sistema clàssic fictici que es correspon al sistema quàntic d'interès obre la porta a aplicacions on s'utilitzen mètodes Monte-Carlo o de dinàmica clàssica per a obtenir la funció de partició *a l'equilibri* de sistemes quàntics complexos [62–67], a partir de la qual es poden derivar multitud de magnituds termodinàmiques del sistema.

1.4 Mètodes aproximats a la dinàmica quàntica

Sota el qualificatiu de mètodes dinàmics aproximats es troben aquells mètodes que no tenen la dinàmica quàntica com a límit, és a dir, que no convergeixen a un tractament purament quàntic en variar cert paràmetre o paràmetres del mètode. La divisió en mètodes mixtes quàntics–clàssics i en semiclàssics sembla prou estesa, i és doncs, la manera com s'estructura aquesta secció.

1.4.1 Mètodes mixtes quàntics–clàssics

Aquest conjunt de mètodes tenen com a tret distintiu fonamental la separació del sistema en dos conjunts de graus de llibertat nuclears, una part que es tractada a nivell purament quàntic, $\{\vec{q}\}$, i una part que es tracta a nivell purament clàssic, $\{\vec{R}\}$. Tot i això, totes dues metodologies tenen el seu origen en la separació dels graus de llibertat en electrònics i nuclears, on els darrers conformen llavors el subsistema clàssic [68–72]. Un avantatge clar d'aquests mètodes és la possibilitat de tractar sistemes de mida considerable, com processos enzimàtics o amb fase líquida explícita, mentre es manté una descripció quàntica de certs graus de llibertat, típicament no més de tres. En contrapartida, el seu punt feble és la interacció entre el subsistema quàntic i el subsistema clàssic.

Aproximació d'Ehrenfest

Les equacions fonamentals que ens descriuen l'evolució del sistema sota l'aproximació d'Ehrenfest són:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{q}, t; \vec{R}) = \hat{H}_q(\vec{q}; \vec{R}) \Psi(\vec{q}, t; \vec{R}) \quad (1.75)$$

$$M_\alpha \ddot{R}_\alpha = F_\alpha + F_\alpha^Q \quad (1.76)$$

$$F_\alpha^Q = -\frac{\partial}{\partial R_\alpha} \langle \Psi | \hat{H}_q | \Psi \rangle \quad (1.77)$$

on el Hamiltonià de la part quàntica ve donat per:

$$\hat{H}_q = \hat{T}_q + \hat{V}(\vec{q}; \vec{R}) \quad (1.78)$$

L'equació 1.75 representa l'evolució del subsistema quàntic. Aquest conjunt de graus de llibertat evoluciona sota un potencial depenent del temps a través de les posicions de les partícules clàssiques que hi intervenen com a paràmetres. L'equació 1.76 representa l'evolució clàssica del grau de llibertat R_α sota la força F_α , que exerceixen la resta de graus de llibertat clàssics, i la força F_α^Q que exerceix el subsistema quàntic. L'aproximació d'Ehrenfest també s'anomena aproximació de camp mitjà (*mean field*) ja que la força F_α^Q és un promig ponderat per la probabilitat d'ocupació de la força corresponent

a cada estat del Hamiltonià quàntic. Per veure-ho es pot expressar la funció d'ona com:

$$\Psi(\vec{q}, t; \vec{R}) = \sum_i c_i(t) \varphi_i(\vec{q}; \vec{R}) \quad (1.79)$$

i substituir 1.79 a 1.77, on $\varphi_i(\vec{q}; \vec{R})$ són els vectors propis de l'equació d'Schrödinger independent del temps per a la configuració \vec{R} .

El problema principal d'aquesta aproximació és precisament el fet de ser un mètode *mean field*. En el moment en el qual dos o més estats φ_i estan poblats apreciablement, el subsistema clàssic evoluciona sota la força promig d'aquests. Això pot semblar el natural, però imaginem què passaria si els graus de llibertat \vec{R} fossin tractats quànticament. El paquet d'ona total evolucionaria al mateix temps cap a diferents regions de l'espai de configuracions, també sobre les coordenades \vec{R} , degut a la presència de dos o més estats poblats φ_i amb característiques diferents. Intuïtivament, el fet que la part clàssica sigui representada per una única "història" que veu una barreja de les diferents possibilitats per al subsistema quàntic crea una situació afísica en la qual els graus de llibertat \vec{R} evolucionen sobre un potencial mitjà. En un llenguatge en el qual construïm la funció d'ona total com a combinació lineal de configuracions formades per productes de Hartree, caldrien diverses configuracions per descriure l'evolució del paquet d'ona total. Per tant, en el moment en el qual hi ha diferents estats φ_i poblats a la vegada l'aproximació d'Ehrenfest esdevé deficient.

L'aproximació d'Ehrenfest és, però, fàcilment implementable [73]. La propagació de la part quàntica i l'avaluació de les forces sobre les partícules clàssiques es porten a terme habitualment sobre una graella (*grid*), i les interaccions de la part clàssica s'acostumen a descriure per un camp de forces [74, 75]. En principi, es tracta d'una metodologia sense ingredients *ad hoc* ja que pot ser derivada de manera controlada des de l'equació d'Schrödinger dependent del temps si suposem que la funció d'ona total és separable en un producte corresponent als graus de llibertat associats a masses lleugeres i la resta [76].

Surface-Hopping i MDQT

El mètode Surface-Hopping presenta, a primer cop d'ull, similituds amb l'aproximació d'Ehrenfest. Les equacions 1.75 i 1.76 hi són aplicables de la mateixa manera, és dir, es propaga un subsistema quàntic i un subsistema clàssic alhora. És comú [77] trobar l'equació d'evolució de la part quàntica escrita en termes dels estats propis del Hamiltonià quàntic i els seus coeficients d'expansió, és a dir, introduint l'equació 1.79 a 1.75 per obtenir:

$$i\hbar\dot{c}_i = \sum_j^N c_j \left(\langle \varphi_i | \hat{H}_q | \varphi_j \rangle - i\hbar \frac{\partial \vec{R}}{\partial t} \cdot \vec{d}_{ij}(\vec{R}) \right) \quad (1.80)$$

En aquesta formulació la trajectòria clàssica apareix explícitament a l'equació de propagació dels coeficients, al segon terme del parèntesi. Aquest terme prové de la dependència dels estats $\varphi_i(\vec{q}; \vec{R})$ en la posició de les coordenades \vec{R} i la utilització de la regla de la cadena en l'aplicació de les derivades. Els termes \vec{d}_{ij} venen donats per:

$$\vec{d}_{ij}(\vec{R}) = \langle \varphi_i | \nabla_{\vec{R}} | \varphi_j \rangle \quad (1.81)$$

La diferència fonamental del mètode respecte de les aproximacions *mean field* és la interacció del subsistema quàntic sobre el clàssic, és a dir, el càlcul de les forces F_α^Q sobre cada grau de llibertat R_α . Aquests termes venen ara donats per:

$$F_\alpha^Q = -\frac{\partial}{\partial R_\alpha} \langle \varphi_k | \hat{H}_q | \varphi_k \rangle \quad (1.82)$$

on φ_k és l'únic estat de la part quàntica del qual se'n deriven les forces, en un moment determinat, per a una trajectòria. Ara, però, no es propaga una única trajectòria sinó tot un conjunt. A cada pas d'integració s'aplica a cada trajectòria l'algorisme anomenat “*fewest switches*” [70]. Aquest utilitza les densitats de probabilitat $|c_i(t)|^2$ per decidir si la trajectòria en qüestió fa un salt (*switch*) d'un dels estats del subsistema quàntic a un altre, tot assegurant que el nombre total de trajectòries a cada estat sigui proporcional a les densitats $|c_i(t)|^2$. D'aquesta manera s'evita la situació on el subsistema clàssic evoluciona sota un promig de forces, i es reintrodueix el fet que aquest subsistema pugui experimentar diferents “històries” a la vegada, tal i com ho faria en una descripció quàntica. En estudis sobre sistemes model s'ha pogut comprovar com l'algorisme de “*fewest switches*” proporciona bons resultats, normalment millors que els mètodes *mean field* [72]. Tot i això, el mètode conté certs aspectes *ad hoc*, com els canvis d'estat invocats de forma estocàstica, la conservació de l'energia total després d'un salt, que esdevé problemàtica fent necessari un reescalament de les velocitats de la part clàssica, o l'absència total d'informació de fase entre les diferents trajectòries clàssiques. Això fa que sigui difícil assegurar-ne la validesa en qualsevol cas. El mètode, però, ha estat utilitzat amb èxit, en un bon nombre d'estudis sobre transferències protòniques [50, 77, 78] on se l'ha anomenat *Molecular Dynamics with Quantum Transitions* (MDQT) degut a la seva combinació amb mètodes de mecànica molecular, i d'altres aplicacions com l'estudi de la relaxació vibracional de molècules diatòmiques en fase condensada [79–81].

1.4.2 Mètodes semiclàssics

La definició de mètodes semiclàssics pot prendre múltiples significats depenent del context. La paraula semiclàssic es fa servir aquí per designar mètodes dinàmics, derivats d'un tractament quàntic del sistema a partir

d'una sèrie d'aproximacions, i en el qual tots els graus de llibertat són tractats de forma equivalent, és a dir, sense haver de definir un subconjunt quàntic i un subconjunt clàssic.

Un exemple d'això és l'aproximació “*semiclassic-IVR*” (*Initial Value Representation*) [55, 82, 83]. La idea fonamental del mètode és utilitzar trajectòries clàssiques per a l'avaluació dels elements de matriu del kernel del propagador que apareixen a l'equació 1.55. Per fer-ho, es parteix de l'equació 1.59 i s'invoca l'aproximació de la fase estacionària. En invocar aquesta aproximació s'assumeix que els únics camins que contribueixen a la integral de camí són aquells que corresponen a trajectòries clàssiques, és a dir, amb fase estacionària. Aquesta aproximació es fonamenta en la idea que la fase de l'exponencial complexa es torna fortament oscil·latòria en considerar camins que s'allunyen de la trajectòria clàssica, i per tant es produeix una cancel·lació de fases. L'esmentada aproximació porta al propagador de Van Vleck [84]:

$$\langle \vec{x}_2 | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \vec{x}_1 \rangle_{SC} = \sum_{x_1, x_2, t} (2\pi i \hbar)^{-F/2} \left| \det \left(\frac{\partial \vec{x}_2}{\partial \vec{p}_1} \right) \right|^{-1/2} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S[\vec{x}_2, \vec{x}_1, t] \right) \quad (1.83)$$

on p representa el moment conjugat de x . Sovint les propietats d'interès d'un sistema poden ser relacionades amb elements de matriu del propagador. Vegem l'exemple d'una funció de correlació temporal entre dos estats qualsevol:

$$\langle \Psi_2 | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \Psi_1 \rangle = \int d\vec{x}_2 \int d\vec{x}_1 \langle \Psi_2 | \vec{x}_2 \rangle \langle \vec{x}_2 | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \vec{x}_1 \rangle \langle \vec{x}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (1.84)$$

Aquesta funció dona l'amplitud de probabilitat de transició entre l'estat Ψ_1 i l'estat Ψ_2 en un temps t , a partir de la qual es pot obtenir, per exemple, l'espectre vibracional del sistema mitjançant una transformació de Fourier. A aquesta expressió s'hi pot introduir l'expressió semiclassical de Van Vleck del propagador per obtenir una expressió semiclassical de l'element de matriu:

$$\langle \Psi_2 | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \Psi_1 \rangle_{SC} = (2\pi i \hbar)^{-F/2} \int d\vec{x}_2 \int d\vec{x}_1 \sum_{x_1, x_2, t} \langle \Psi_2 | \vec{x}_2 \rangle \left| \det \left(\frac{\partial \vec{x}_2}{\partial \vec{p}_1} \right) \right|^{-1/2} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S[\vec{x}_2, \vec{x}_1, t] \right) \langle \vec{x}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (1.85)$$

El problema amb l'equació 1.85 és el fet que les variables d'integració recorren les posicions inicials i finals, i per cada posició inicial i final cal trobar totes les trajectòries clàssiques que les connecten en el temps t , que suposa un problema de cerca d'arrels d'una funció multidimensional. Per fer l'aproximació semiclassical útil des d'un punt de vista computacional cal recórrer a un canvi de coordenades d'integració, passant a una representació només de

condicions inicials. Les noves coordenades d'integració esdevenen les posicions i moments inicials de trajectòries clàssiques i per tant evitem el problema de la cerca d'arrels. Del canvi de coordenades se n'obté:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \Psi_1 \rangle_{SC} &= (2\pi i\hbar)^{-F/2} \int d\vec{x}_1 \int d\vec{p}_1 \langle \Psi_2 | \vec{x}_2 \rangle \\ &\quad \left| \det \left(\frac{\partial \vec{x}_2}{\partial \vec{p}_1} \right) \right|^{1/2} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S[\vec{x}_1, \vec{p}_1, t] \right) \langle \vec{x}_1 | \Psi_1 \rangle \end{aligned} \quad (1.86)$$

Les expressions 1.85 i 1.86 resulten del tot equivalents. Tot i això, 1.86 és numèricament avantatjosa ja que evita la cerca d'arrels, basant-se en una integració sobre condicions inicials, i conté el determinant al numerador enlloc del denominador, de manera que evita l'aparició de singularitats. Existeixen diverses variants a l'equació 1.86 que difereixen en la seva eficiència numèrica o incorporen noves aproximacions. En principi, l'element bàsic necessari per obtenir propietats a partir d'aquests mètodes és un generador de trajectòries clàssiques segons alguna distribució que sembli adequada. Un dels entrebancs matemàtics dels mètodes semiclàssics (de manera semblant a com s'ha vist per les integrals de camí en temps real) és la convergència de les integrals a l'espai multidimensional del problema. No existeix en general una distribució que pugui facilitar la integració per mètodes de Monte-Carlo, al contrari de l'avaluació de propietats d'equilibri a través d'integrals de camí en temps imaginari on s'utilitza una distribució de Boltzman per al mostreig de l'espai de configuracions. Tot i això, podem trobar múltiples aplicacions en les quals el semiclassic-IVR ha estat utilitzat amb èxit [85–88].

Hi ha altres mètodes que poden ser qualificats com a semiclàssics. Un d'ells és l'anomenat “*Centroid Molecular Dynamics*”. L'objectiu que planteja és l'obtenció de funcions de correlació temporals quàntiques a partir de l'evolució del centroide d'una integral de camí en temps imaginari [89–92]. El centroide d'una integral de camí discretitzada com la que apareix a l'equació 1.72 ve donat per:

$$x_c = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j \quad (1.87)$$

de manera que representa senzillament el centre de masses del conjunt de pseudopartícules del sistema clàssic isomorf al sistema quàntic. Els mètodes de tipus “*Centroid Molecular Dynamics*” permeten l'avaluació *aproximada* de funcions de correlació temporal a partir de l'evolució en temps real del centroide d'una integral de camí en temps imaginari. És a dir, la dinàmica fictícia del sistema clàssic isomorf de l'equació 1.73 és dotada de sentit real respecte de l'evolució del centroide.

Com a apunt final respecte dels mètodes aproximats, la funció de correlació quàntica entre un estat inicial i un estat final, que pot ser expressada formalment com $C(t) = \langle \Psi(0) | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \Psi(t) \rangle$, és tot el que cal per a l'obtenció de propietats dependents de l'estat inicial del sistema. D'aquí l'interès

en les funcions de correlació quàntiques per a sistemes complexos. Qualsevol mètode que permeti l'avaluació acurada i *eficient* de $C(t)$ en sistemes complexos (fase condensada, macromolècules, ...) suposaria una autèntica revolució. En general, els mètodes quàntics-clàssics són utilitzats en el marc de simulacions purament clàssiques en les quals s'intenta incorporar efectes quàntics que han de millorar el valor de certes propietats. Per exemple, el mètode Surface-Hopping MDQT s'utilitza en el càlcul de barreres de G per a processos enzimàtics o de fase condensada mitjançant algun tipus d'escombrat d'una coordenada de reacció. Tots els aspectes de la simulació es porten a terme en un marc clàssic, i el valor de ΔG^\ddagger obtingut s'incorpora en una expressió de la constant de velocitat segons la teoria clàssica de l'estat de transició. El tractament quàntic del protó ha produït, al final de tot el procés, una disminució de la ΔG^\ddagger clàssica a una ΔG^\ddagger efectiva que s'assembla que incorpora l'efecte túnel. El referent d'aquestes simulacions no és un tractament quàntic total del sistema, són, en canvi, simulacions clàssiques vestides amb un formulisme mecanoquàntic. Pel que fa a les aproximacions semiclàssiques que s'han vist, aquestes tenen habitualment la simulació quàntica exacta com a marc de referència, i suposen aproximacions a aquesta simulació. La filosofia de fons, és, per tant, ben diferent, així com el rang d'aplicacions.

1.5 Dinàmica Clàssica

Una vegada el moviment nuclear ha estat separat de l'electrònic invocant l'aproximació de Born-Oppenheimer, és possible assumir que els nuclis evolucionen segons trajectòries clàssiques sobre la superfície d'energia potencial adiabàtica corresponent. El grau de llibertat i evolucionarà, doncs, segons les equacions de Newton:

$$m_i \ddot{x}_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} V(\vec{x}) \quad (1.88)$$

El moviment nuclear inherent a la majoria dels processos químics té lloc en el rang de masses i energies on clarament trobem manifestacions de la natura quàntica de la matèria, però també on el tractament clàssic pot suposar una aproximació del tot raonable, principalment si no hi ha moviment d'àtoms lleugers. El fet que els processos químics ocorrin en aquest interregne suposa que les tècniques de dinàmica clàssica estiguin molt esteses en la simulació de sistemes en fase condensada (líquids, biomolècules, sòlids, ...) on la simulació quàntica dels nuclis és encara avui una tasca certament complexa. Les simulacions basades en dinàmica clàssica, habitualment denominades "*Molecular Dynamics*", queden definides per tres aspectes bàsics que a més constitueixen els blocs en els quals es subdivideixen els programes que les executen:

1. Un model d'interacció consistent que permeti obtenir el potencial i les forces sota les quals evoluciona el sistema en estudi.
2. Un integrador de les equacions de moviment, proveït si cal de la possibilitat de limitar el moviment en certs graus de llibertat, per exemple les distàncies entre hidrogen i àtoms pesants.
3. Un col·lectiu estadístic en el qual queden fixades certes propietats del sistema com l'energia, la temperatura, el volum ... El cas més senzill de simular és el col·lectiu NVE (microcanònic) ja que l'energia total del sistema es conserva en absència de potencials exteriors. Un col·lectiu molt habitual és el NVT (canònic), la simulació del qual requereix acoblar el sistema a algun tipus de termòstat que en mantingui la temperatura constant.

Model d'interacció

Hi ha diverses opcions pel que fa a l'obtenció de l'energia potencial i les forces que se'n deriven, i d'això en dependrà en bona mesura quin tipus de simulació es pugui dur a terme. Una possibilitat consisteix en calcular les forces que actuen sobre els nuclis “*on the fly*” al llarg de la dinàmica, és a dir, tractar els graus de llibertat electrònics de manera explícita juntament amb les equacions de moviment nuclears clàssiques. Aquest conjunt de tècniques acostumen a ser referides com a AIMD (*Ab Initio* Molecular Dynamics), i es pot trobar una bona revisió de les implementacions més modernes així com una mica d'història sobre aquestes metodologies a [93]. Dins d'aquest conjunt de tècniques de simulació es distingeixen, a grans trets, tres possibilitats que es comenten tot seguit.

Una d'elles és el mètode d'Ehrenfest, que ja s'ha vist en el marc dels mètodes mixtes quàntics-clàssics (pàgina 29). Les equacions implicades són 1.75, 1.76 i 1.77, però ara les coordenades \vec{q} i \vec{R} es refereixen a electrons i nuclis respectivament [68, 71, 94–96]. La idea és resoldre les equacions de moviment dels electrons juntament amb les nuclears, de manera que s'evita haver de convergir l'energia electrònica a l'estat fonamental (o algun altre) a cada pas d'integració, és a dir, s'evita haver de diagonalitzar el Hamiltonià electrònic (o l'equivalent minimització d'un funcional per obtenir l'energia) per cada una de les configuracions nuclears de la trajectòria. En contrapartida, el tractament de la dinàmica electrònica de forma explícita implica una discretització de les trajectòries a temps prou curts com per adaptar-se al moviment d'aquests graus de llibertat, d'evolució més ràpida que els graus de llibertat nuclears. La utilització d'aquesta metodologia s'ha centrat tradicionalment en l'estudi de sistemes amb pocs electrons, dins el camp de l’“*scattering*”, o estudi de col·lisions [71] o en l'estudi de sals o metalls fosos [97].

Una possibilitat òbvia si es pretén una simulació dinàmica “*on the fly*” és obtenir les forces a cada pas d’integració de la trajectòria a partir d’una resolució explícita del problema electrònic independent del temps:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle \quad (1.89)$$

$$m_i \ddot{x}_i = - \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle \quad (1.90)$$

on el problema electrònic pot ser resolt mitjançant qualsevol de les moltes possibilitats existents, mètodes semi-empírics, Hartree-Fock, mètodes DFT (Density Functional Theory)... Les primeres implementacions es van donar en el camp dels mètodes electrònics semi-empírics [98, 99], amb un interès clar d’aplicació a sistemes orgànics i biològics. A mesura que la potència dels ordinadors ha augmentat ha estat possible trobar també implementacions basades en el mètode Hartree-Fock [100].

Les dues aproximacions que s’han vist, referents a la dinàmica clàssica amb potencials *ab initio*, presenten avantatges i inconvenients difícils de reconciliar. Propagar la funció d’ona electrònica juntament amb la dinàmica nuclear obliga a la utilització d’increments de temps de l’ordre de 10^{-17} a 10^{-16} fs en la discretització de les equacions, però estalvia el fet d’haver de convergir la funció d’ona electrònica i la corresponent energia i gradients cada vegada. El pas d’integració es pot allargar fins a l’ordre de 10^{-15} fs, l’escala del moviment nuclear, si a cada pas es fa un càlcul electrònic complet. En aquest escenari apareix l’aproximació Car-Parrinello [12]. La filosofia fonamental del mètode és utilitzar tant com sigui possible l’escala de temps del moviment nuclear a la vegada que es conserva una evolució “suau” dels graus de llibertat electrònics. Per a tal propòsit s’introdueix la funció Lagrangiana:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} = & \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \dot{x}_{\alpha}^2 + \sum_j \frac{1}{2} \mu_j \langle \dot{\varphi}_j | \dot{\varphi}_j \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle \\ & + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (1.91)$$

on Λ_{ij} són multiplicadors de Lagrange que mantenen l’ortogonalitat dels orbitals φ_j en termes dels quals s’expressa la funció d’ona electrònica (o la densitat electrònica en les implementacions basades en DFT). El terme $\langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle$ representa el potencial electrònic que es deriva de la funció d’ona Ψ_0 i que actua sobre els nuclis. Els termes μ_j són masses fictícies associades als orbitals corresponents. De l’equació 1.91 se’n deriva la dinàmica nuclear i la dinàmica fictícia dels orbitals. La funció d’ona electrònica inicial, que pot ser obtinguda mitjançant algun tipus de minimització abans de començar la propagació, correspondrà essencialment a l’estat electrònic fonamental sense necessitat de realitzar noves minimitzacions. El mètode

funcionerà sempre i quan no hi hagi flux d'energia entre els graus de llibertat ficticis i els nuclears, cosa que s'aconsegueix amb una tria de masses fictícies i un temps d'integració adients. La implementació i els detalls matemàtics del mètode Car-Parrinello revesteixen una complexitat important, que queda fora de l'abast d'aquesta discussió. Un tractament dels aspectes implementatius del mètode es pot trobar a [93] i les referències que en segueixen. En els darrers anys, la dinàmica Car-Parrinello, que va veure la llum en el sí de la física de l'estat sòlid [12], ha suposat l'arribada de les metodologies dinàmiques *ab initio* a l'escenari de les simulacions de sistemes en fase condensada i sistemes biològics [101].

Una altra opció per a generar les forces que actuen sobre el conjunt de nuclis del sistema són els anomenats “camps de forces”. En aquest cas, el potencial generat pels electrons sobre els nuclis és aproximat per funcions analítiques dependents d'un conjunt de paràmetres [102–105]. Aquestes funcions descriuen els enllaços, els angles, díedres i interaccions no enllaçants entre tots els àtoms i permeten una avaluació extremadament ràpida de l'energia potencial i les forces si ho comparem amb els mètodes que tot just s'han comentat. Amb aquest tipus de metodologia s'han estudiat sistemes de milers d'àtoms i s'ha pogut arribar fins a temps de simulació de l'ordre dels milisegons, tot i que els temps típics de simulació es troben a l'escala dels nanosegons. La descripció de les formes funcionals habituals dels camps de forces es troba a la secció 1.7.3. Encara trobem potencials més senzills si retrocedim en la història de la simulació de sistemes complexos, com el potencial d'esferes rígides o d'esferes de van der Waals, que van suposar les primeres simulacions per ordinador de propietats estadístiques de sistemes líquids [106, 107].

Integració de les equacions de moviment

Hi ha múltiples algorismes generals d'integració d'equacions diferencials que poden ser aplicats a la integració de les equacions de moviment clàssiques. En general, els mètodes més sofisticats com el Runge-Kutta, que varien el pas d'integració fins a aconseguir un error a cada pas per sota d'una certa tolerància, es reserven per ser acoblats a metodologies semiclàssiques on cal generar trajectòries molt ben convergides per tal d'obtenir resultats significatius. En les simulacions de mecànica molecular es busca bàsicament que l'integrador sigui estable, és a dir, que conservi l'energia de forma raonable, i que sigui robust davant la utilització de passos de temps relativament llargs. Un dels integradors habituals en mecànica molecular és el *velocity Verlet*, on la dinàmica es genera segons:

$$\vec{x}(t + \delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2 \quad (1.92)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}(\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t))\delta t \quad (1.93)$$

tot i que n'hi ha ha d'altres. Podem trobar discussions sobre pros i contres de diferents mètodes d'integració així com d'altres aspectes de la mecànica molecular en general a [108, 109].

1.5.1 Termòstats

Existeixen diverses estratègies per mantenir la temperatura del sistema al voltant d'un valor desitjat, permetent la simulació del col·lectiu canònic. Els mètodes anomenats *diferencials* apliquen un factor multiplicatiu a les velocitats a cada pas d'integració, forçant la temperatura a temps t a estar fixada al valor T_0 , la temperatura objectiu, sense permetre'n oscil·lacions. Una altra possibilitat són els mètodes de control *proporcional*, dels quals el termòstat de Berendsen [110] n'és un exemple:

$$\lambda_t = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T_t} - 1 \right)} \quad (1.94)$$

A cada pas d'integració les velocitats es reescalen segons un factors λ_t que apropa el sistema a la temperatura objectiu en un temps τ . En cas que es faci $\tau = \delta t$ el termòstat esdevé diferencial. Per $\tau \rightarrow \infty$ les velocitats no es reescalen i la simulació esdevé microcanònica. Diferents conjunts de graus de llibertat poden ser acoblats a termòstats de diferent τ segons convingui a la simulació. Altres mètodes són el control *integral*, en el qual s'introdueix un conjunt de graus de llibertat addicionals que tenen per objectiu fer de bany tèrmic del sistema tractat. Un exemple d'aquest darrer tipus és el termòstat de Nosé-Hoover [111, 112].

1.6 Estructura electrònica

L'aproximació Born-Oppenheimer permet la separació formal del problema electrònic i del problema nuclear. La resolució del problema electrònic porta a l'obtenció de la superfície (o superfícies) d'energia potencial on ocorre el procés químic considerat, que generalment es pot veure com un rearranjament dels nuclis a l'espai. La dinàmica electrònica queda, per tant, del tot amagada a l'escala de temps en la qual evolucionen els nuclis, i els electrons esdevenen la cola d'enganxar que manté els nuclis a les distàncies normals d'enllaç i d'interacció.

El tractament dels resultats d'un càlcul electrònic per a una o més geometries *significatives* permet derivar propietats del sistema, algunes d'elles veritables observables, com el moment dipolar o la densitat electrònica, d'altres no observables com càrregues atòmiques, energies i distribució espacial dels orbitals moleculars, diferència d'energia potencial entre estructures estables o de transició. Amb aquests resultats a la mà és possible discutir i racionalitzar “què passa en” o “per què passa” un determinat procés químic.

Raonaments del tipus: “*les molècules A i B reaccionen perquè A té un parell lliure d’electrons que B pot acceptar i a més la presència d’un dissolvent polar baixa la barrera d’energia de la reacció...*”. són del tot habituals entre els químics teòrics i computacionals. Podem dir que els mètodes de càlcul electrònic suposen la possibilitat d’esbrinar, conèixer i racionalitzar un munt de processos i propietats químiques, i representen probablement les eines més difoses cap a d’altres camps de la química, de tot el conjunt de metodologies existents dins la de la química teòrica, i que habitualment es complementen amb la utilització de tècniques experimentals. No és d’estranyar, doncs, el Premi Nobel de química per a J. A. Pople i W. Kohn l’any 1998 pel seu impuls en el desenvolupament i establiment del càlcul electrònic, que poc a poc es va convertint en una eina més del químic en general.

Els mètodes de càlcul electrònic en permeten una automatització quasi total (potser cal exceptuar els mètodes multiconfiguracionals), implementant-se en forma de programes “caixa negra” que proporcionen una energia potencial, forces i moltes d’altres propietats del sistema a partir de l’especificació d’una geometria molecular i d’altres paràmetres que controlen aspectes concrets del càlcul a realitzar. No s’ha d’oblidar, però, que dins aquestes “caixes negres” s’hi amaguen algorismes i metodologies amb desenes d’anys d’evolució i una complexitat important. Per què és, doncs, possible aquesta automatització? Per què podem tractar sistemes de desenes d’electrons i en canvi els càlculs nuclears quàntics es restringeixen a uns pocs graus de llibertat i són tan difícils de generalitzar? Es poden assenyalar diversos motius:

1. Pel que fa al potencial, els electrons evolucionen sota un potencial coulòmbic ben conegut i analític, donat per l’atracció amb els nuclis i la repulsió interelectrònica. No hi ha, per tant, la necessitat de construir cap superfície d’energia potencial. El potencial sota el qual evolucionen els nuclis és, en canvi, del tot desconegut una vegada aplicada l’aproximació Born-Oppenheimer.
2. El Hamiltonià electrònic \hat{H}_{el} es troba sempre expressat en un mateix sistema de coordenades independentment del cas tractat, ja sigui la molècula d’hidrogen o un complex metàl·lic, degut al marc de referència fixe que suposen les posicions dels nuclis. D’altra banda, el fet que els electrons evolucionin a les zones properes als nuclis fa que la col·locació de funcions de base de simetria esfèrica centrades als nuclis resulti òptima. En el cas nuclear s’acostuma a utilitzar coordenades internes definides segons el problema a tractar i per tant l’operador Hamiltonià s’ha de dissenyar específicament per a cada cas, resultant difícil la generalització. El nombre de funcions de base a utilitzar per a cada grau de llibertat nuclear és força més gran que per als electrons, i més difícil d’intuir i sistematitzar.

3. En el cas electrònic normalment interessa l'estat fonamental, que pot ser ben aproximat per una funció construïda com a producte antisimetritzat d'orbitals atòmics o moleculars i si s'escau millorat amb la introducció de mètodes de correlació electrònica *a posteriori*. En els càlculs nuclears normalment no n'hi ha prou amb un únic estat vibracional, a part del fet que les funcions d'ona acostumen a ser molt correlacionades, per tant els càlculs es basen normalment en funcions d'ona exactes, el que en llenguatge de càlcul electrònic coneixem com a "Full CI". Aquest punt i els anteriors fan que abordar l'estudi dinàmic quàntic de qualsevol sistema impliqui una preparació de programes, obtenció d'una superfície d'energia potencial, definició dels observables a obtenir... que és difícil de sistematitzar en una única aplicació informàtica.

Aquest treball de tesi no planteja la utilització del càlcul electrònic com a finalitat sinó com a mitjà, el mitjà per obtenir dades que permetin construir superfícies d'energia potencial i abordar l'estudi del moviment dels nuclis. És per això que les descripcions que es donaran d'aquests mètodes són més aviat qualitatives, deixant els conceptes més tècnics fora la discussió. Es presentarà el mètode de Hartree-Fock com a mètode *ab initio* més general, els mètodes DFT, d'una rellevància actual important, i els mètodes Post-Hartree-Fock, sobretot aquells que permeten abordar l'estudi d'estats electrònics excitats.

1.6.1 Mètode Hartree-Fock

El mètode de Hartree-Fock és de ben segur el mètode de càlcul electrònic *ab initio* més general que existeix. A part de constituir una aproximació raonable per sí mateix en força casos, és el punt d'on parteixen molts mètodes més sofisticats.

La idea darrera del mètode de Hartree-Fock és senzilla: no es resol directament l'equació d'Schrödinger independent del temps per al problema electrònic. En canvi, s'utilitza el teorema variacional que afirma que l'energia associada a qualsevol funció d'ona es troba per sobre de l'energia exacta de l'estat fonamental:

$$E_0 \leq \langle \Phi | \hat{H}_{el} | \Phi \rangle \quad (1.95)$$

i es minimitza l'energia respecte la variació de la funció de prova Φ . Aquesta funció de prova s'imposa com un determinant d'Slater, un producte antisimetritzat (degut a la naturalesa fermiònica dels electrons), de funcions monoelectròniques, és a dir, funcions que depenen de les coordenades d'un

sol electró:

$$\Phi^s = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.96)$$

Notem que en cas d'introduir la funció que és solució de l'equació d'Schrödinger per a l'estat fonamental, $\hat{H}_{el}|\Phi_0\rangle = E_0|\Phi_0\rangle$, a l'equació 1.95, aquesta esdevé una igualtat. El fet d'utilitzar una funció de prova de tipus Φ^s no és casual. Pel cas de partícules independents, és a dir, partícules que no interaccionen, la funció d'ona esdevé el producte de les funcions d'ona individuals de cada partícula. Si s'utilitza un Hamiltonià que descriu partícules dependents, com \hat{H}_{el} i es busca la millor funció d'ona tipus producte per al sistema, s'arriba invariablement a una descripció en la qual les partícules evolucionen sota el potencial extern que pertoqui i un potencial de camp mitjà generat per la resta de partícules.

Per tal d'il·lustrar el mètode sense fer-ne la deducció, que d'altra banda es troba en multitud de textos sobre química quàntica, es pot tractar l'exemple senzill d'un sistema de joguina format per dues partícules *distingibles* a i b , que no poden ocupar un mateix orbital a la vegada. El fet de fer-les distingibles estalvia haver de tractar el bescanvi. El Hamiltonià, la funció de prova i l'energia del sistema venen donats per:

$$\hat{H} = \hat{h}(a) + \hat{h}(b) + \hat{v}(a, b) \quad (1.97)$$

$$\Phi = \varphi_1(a)\varphi_2(b) \quad (1.98)$$

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (1.99)$$

En aquest exemple φ_1 i φ_2 juguen el paper dels orbitals moleculars en el cas real. Addicionalment, s'imposa la condició d'ortonormalitat entre els orbitals, de manera que la funció d'ona total es trobi normalitzada.

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.100)$$

L'energia del sistema, expressada per l'equació 1.99, és un funcional de la funció d'ona, és a dir, no depèn del valor d'un conjunt de variables sinó que depèn d'una funció, la funció d'ona, de manera global. Cal minimitzar l'energia de manera que ens trobem en un mínim respecte de variacions en Φ , i subjectes a la restricció 1.100. Per fer-ho es pot escriure una expressió equivalent a 1.99, introduint el fet que els orbitals estiguin normalitzats, a través de multiplicadors de Lagrange:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[\Phi] = & \langle \varphi_1 | h(a) | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | h(b) | \varphi_2 \rangle + \\ & \langle \varphi_1 \varphi_2 | v(a, b) | \varphi_1 \varphi_2 \rangle \\ & - \epsilon_1 (\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle - 1) - \epsilon_2 (\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle - 1) \end{aligned} \quad (1.101)$$

i minimitzar-la respecte les variacions dels orbitals. Els termes extra lligats als multiplicadors de Lagrange estan sumant 0 a l'energia sempre i quan es compleixi la restricció que imposen. Variant el Lagrangiana respecte de $\varphi_1(a)$ i igualant a 0 s'obté:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \varphi_1} = & \langle \delta \varphi_1 | h(1) | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_1 | h(a) | \delta \varphi_1 \rangle + \langle \delta \varphi_1 \varphi_2 | v(a, b) | \varphi_1 \varphi_2 \rangle + (1.102) \\ & \langle \varphi_1 \varphi_2 | v(a, b) | \delta \varphi_1 \varphi_2 \rangle - \epsilon_1 \langle \delta \varphi_1 | \varphi_1 \rangle - \epsilon_1 \langle \varphi_1 | \delta \varphi_1 \rangle = 0 \end{aligned}$$

Podem reorganitzar l'expressió com:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \varphi_1} = & \langle \delta \varphi_1 | [h(a) | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | v(a, b) | \varphi_2 \rangle | \varphi_1 \rangle - \epsilon_1 | \varphi_1 \rangle] \quad (1.103) \\ & + \text{complexe conjugat} = 0 \end{aligned}$$

Degut al fet que $\langle \delta \varphi_1 |$ no té perquè ser nul, el terme entre claudàtors haurà de ser-ho:

$$\left(h(a) + \langle \varphi_2 | v(a, b) | \varphi_2 \rangle \right) | \varphi_1 \rangle = \epsilon_1 | \varphi_1 \rangle \quad (1.104)$$

S'ha arribat, doncs, a un conjunt d'equacions acoblades, una per a cada partícula. A cada equació hi apareix l'energia promig de l'altra partícula deguda al terme d'interacció. Això implica que cada partícula evoluciona sota un potencial promig degut a l'altra. El conjunt d'equacions que s'obtenen, tantes com partícules, no poden ser solucionades independentment degut a la presència dels camps mitjans. En la pràctica es procedeix de manera iterativa, començant amb un conjunt d'orbitals de prova que s'utilitzen per trobar la solució. Els orbitals solució s'utilitzen novament, i així successivament fins a arribar a una variació de l'energia a cada pas per sota d'algun criteri de convergència.

1.6.2 Mètodes post-Hartree-Fock

Els mètodes post-Hartree-Fock es divideixen de forma general en tres grups: basats en interacció de configuracions (CI), basats en teoria de pertorbacions i mètodes Coupled Cluster. Només es descriuran les dues primeres aproximacions. Es pot trobar informació detallada sobre totes aquestes metodologies en multitud de llibres de referència sobre el tema [113–116].

Interacció de configuracions

Seguint amb el sistema exemple format per les partícules a i b , la resolució numèrica de les equacions 1.104 es pot fer mitjançant la introducció d'una base de funcions, de manera que cada orbital φ_i esdevé una combinació lineal de la base de funcions introduïdes, $\{\phi_n\}_1^M$. En general la resolució del sistema d'equacions 1.104 ens proporciona tants orbitals com funcions de base s'han introduït, tot i que només s'utilitzen els N d'energia més baixa

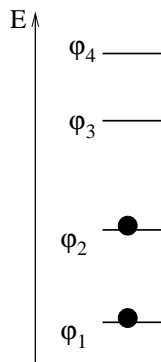


Figura 1.3: Exemple de diagrama energètic dels orbitals φ_1 a φ_4 després d'introduir una base de $M = 4$ funcions per resoldre l'equació 1.104. Els cercles indiquen els orbitals que donen lloc a l'estat fonamental del sistema.

en la construcció de la funció producte corresponent a l'estat fonamental, on N és el nombre de partícules (electrons) del sistema, com s'esquematitza a la figura 1.3. Els orbitals desocupats poden ser utilitzats per construir noves funcions com a producte d'orbitals, que constitueixen una nova base per solucionar l'equació d'Schrödinger independent del temps. Per a l'exemple següent, la funció d'ona global pot ser construïda com:

$$\Psi = c_{12} \varphi_1 \varphi_2 + c_{13} \varphi_1 \varphi_3 + c_{14} \varphi_1 \varphi_4 \quad (1.105)$$

$$\begin{aligned} &+ c_{23} \varphi_2 \varphi_3 + c_{24} \varphi_2 \varphi_4 + c_{34} \varphi_3 \varphi_4 \\ \Psi &= c_{12} \Phi_{12}^{12} + c_{13} \Phi_{12}^{13} + c_{14} \Phi_{12}^{14} \quad (1.106) \\ &+ c_{23} \Phi_{12}^{23} + c_{24} \Phi_{12}^{24} + c_{34} \Phi_{12}^{34} \end{aligned}$$

La construcció de la matriu Hamiltoniana, d'elements:

$$\langle \Phi_{\alpha\beta}^{ij} | \hat{H} | \Phi_{\alpha'\beta'}^{i'j'} \rangle \quad (1.107)$$

seguida de la seva diagonalització, dona una aproximació millor que l'energia Hartree-Fock a l'estat fonamental. L'energia dels estats excitats apareix com els altres valors propis de la matriu CI. El cas en el qual es consideren totes les possibles excitacions $\Phi_{\alpha\beta}^{ij}$ correspon a una *Full Configuration Interaction* (FCI), la millor aproximació possible dins la base $\{\phi_n\}_1^M$ que s'utilitzi. Si s'utilitza una base completa, $\{\phi_n\}_1^\infty$, el procediment anterior proporciona les energies exactes de l'estat fonamental i els de tots els estats excitats. Amb bases truncades el procediment proporciona aproximacions variacionals a aquestes quantitats. Per tant, la utilització de mètodes derivats de la interacció de configuracions permet tant millorar la descripció de l'estat fonamental del sistema com obtenir les energies d'estats excitats.

En un model d'electrons independents, les funcions d'ona dels estats electrònics excitats s'obtenen de manera rigorosa substituint orbitals ocupats per orbitals virtuals. Això fa pensar que els determinants d'Slater corresponents a excitacions senzilles puguin proporcionar aproximacions raonables als estats electrònics d'energia més baixa, que poden ser interpretats com excitacions d'un sol electró. El mètode *Configuration Interaction with Single excitations* (CIS) [117] explota aquest fet, i considera totes les possibles excitacions senzilles a partir del determinant d'Slater provinent d'un càlcul Hartree-Fock. El mètode proporciona valors d'energies per als estats excitats d'energia més baixa, d'una qualitat similar al Hartree-Fock per a l'estat fonamental. És, per tant, considerat com un mètode d'ordre 0, que ha de ser millorat o substituït per un altre si el que es vol són resultats més acurats. Concretament, el mètode CIS sobreestima de manera sistemàtica les barreres de transferència protònica en estats electrònics de tipus ${}^1\pi\pi^*$ [118]. Per altra banda, el mètode és computacionalment i conceptualment senzill, i no requereix la definició d'un espai actiu d'orbitals, que podria variar en canviar les posicions dels nuclis, de manera que pot ser utilitzat de manera consistent en estudis de reactivitat.

El mètode CIS pot ser millorat si tenim un coneixement *a priori* dels orbitals principalment implicats en la descripció de l'estat (o estats) excitat d'interès. D'aquesta manera es poden considerar totes les possibles excitacions entre un conjunt d'orbitals ocupats i un conjunt d'orbitals virtuals per construir la matriu CI. Dins d'aquest subespai es fa doncs una FCI. La diagonalització de la matriu CI obtinguda porta al que s'anomena *Complete Active Space CI* (CASCI). Els orbitals, que provenen del càlcul Hartree-Fock, poden incloure's com a elements variables dins el càlcul de l'energia d'un o més estats electrònics. Això és especialment important quan calculem estats excitats, on els orbitals provinents del càlcul Hartree-Fock poden canviar força si se'ls deixa la llibertat per fer-ho. Aquesta possibilitat correspon a l'aproximació *Complete Active Space Self Consistent Field* (CASSCF) [119, 120]. Aquest és el mètode multiconfiguracional d'ordre 0 més habitual, i els seus resultats poden ser millorats a partir de teoria de perturbacions o interacció de configuracions. El mètode CASSCF ofereix resultats de les energies d'excitació en general força acurats, però presenta alguns inconvenients pel que fa a estudis de reactivitat. Orbitals que haguem definit com a actius poden canviar en diferents regions de la superfície d'energia potencial. Això farà que calgui definir espais actius amb els orbitals que poden contribuir en diferents regions de l'espai de configuracions d'interès, fent els càlculs computacionalment més feixucs.

Encara és possible trobar un altre mètode més sofisticat dins de la filosofia d'interacció de configuracions, el *Multi Reference CI* (MRCI). En aquest cas es pren una funció d'ona de tipus CASSCF, formada per una combinació lineal de diferents configuracions, i se'n generen de noves a partir d'excitacions fetes amb orbitals externs a l'espai actiu. Les noves configuracions

entren en un procés de diagonalització de la matriu Hamiltoniana com el que ja s'ha descrit. Els càlculs MRCI són computacionalment costosos, i la seva aplicació es restringeix a molècules de pocs àtoms o a càlculs puntuals que serveixen com a comparació o validació d'altres mètodes. L'avantatge de l'aproximació MRCI quan es busquen energies acurades d'estats excitats és el seu caràcter variacional. És habitual partir d'una referència CASSCF i incloure posteriorment totes les excitacions simples i dobles, el que s'anomena MR-SDCI.

Teoria de pertorbacions

L'altra via habitual per a millorar els resultats Hartree-Fock, o en general qualsevol mètode que considerem d'ordre 0, és la teoria de pertorbacions de Möller-Plesset [121]. La derivació de les correccions Möller-Plesset als resultats Hartree-Fock es pot trobar als textos clàssics química quàntica [113–116].

La idea bàsica de la teoria de pertorbacions es basa en el fet de considerar que coneixem la solució exacta d'un Hamiltonià d'ordre 0, habitualment un Hamiltonià de partícules independents. El sistema real a tractar per teoria de pertorbacions ha de suposar una pertorbació *petita* respecte del sistema corresponent al Hamiltonià d'ordre 0. En tal cas, les energies i funcions d'ona del Hamiltonià total es podran expressar en termes de les magnituds d'ordre 0. Com a exemple, en el cas de les partícules *a* i *b* es podria prendre el Hamiltonià d'ordre 0 com el terme sense interaccions, i introduir el terme \hat{v}_{ab} com una pertorbació:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{V} \quad (1.108)$$

$$\hat{H} = \hat{h}(a) + \hat{h}(b) + \lambda \hat{v}(a, b) \quad (1.109)$$

on el paràmetre λ es defineix com $\lambda \in [0, 1]$. $\lambda = 0$ correspon al sistema descrit per H^0 , mentre que $\lambda = 1$ correspon al sistema amb totes les interaccions. Una expansió en sèrie de Taylor en λ :

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} \lambda + E_i^{(2)} \lambda^2 + \dots \quad (1.110)$$

$$\Phi_i = \Phi_i^{(0)} + \Phi_i^{(1)} \lambda + \Phi_i^{(2)} \lambda^2 + \dots \quad (1.111)$$

ens porta a l'expressió següent per a la correcció de segon ordre de l'energia (MP2) respecte de l'energia d'ordre 0:

$$E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \Phi_0^{(0)} | V | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (1.112)$$

Aproximacions similars, però més complexes, ofereixen la possibilitat de millorar els càlculs CASSCF amb teoria de pertorbacions, constituint el

mètode CASPT2 en cas que la correcció sigui fins a segon ordre [122,123]. El mètode CASPT2 troba el seu ús principal en càlculs de caire espectroscòpic, com per exemple [124]. En el cas que l'espai actiu sigui gran i el càlcul CASSCF sigui ja de per sí acurat, la correcció CASPT2 pot oferir energies d'excitació molt properes als valors experimentals. També es troben treballs de reactivitat força complexos que s'han basat en CASPT2 [125,126]. El problema d'aquests mètodes, sobretot en el cas multiconfiguracional, és el fet que perden el seu caràcter variacional. A part d'això, la sèrie de correccions pertorbacionals no té garantida la seva convergència si la referència no és prou bona, cosa que podria venir donada per una tria errònia de l'espai actiu al càlcul CASSCF inicial. Per tant, el mètode CASPT2 no és una caixa negra i ha de ser utilitzat amb cura. En aquest sentit, i per concloure, el mètode MR-SDCI ofereix una alternativa més robusta davant a partir d'un càlcul CASSCF degut a la menor sensibilitat a la tria de l'espai actiu, però el cost computacional associat és molt més elevat.

1.6.3 DFT

En els mètodes Density Functional Theory (DFT) es treballa amb la densitat electrònica com a magnitud fonamental. La densitat electrònica és una funció de l'espai tridimensional, mentre que la funció d'ona electrònica depèn de $3N$ coordenades espacials, on N és el nombre d'electrons, a part de les variables d'*spin*. Això la fa una magnitud atractiva per a treballar-hi. La densitat electrònica es pot definir com:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{x}_1 \cdots \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_2 \cdots d\vec{x}_N d\omega_\alpha \quad (1.113)$$

de manera que el sistema d'electrons es veu ara com una mena de fluid amb una densitat dependent de la regió de l'espai.

Per un sistema d'electrons el Hamiltonià pot ser escrit com:

$$\hat{H}(\vec{x}_1 \cdots \vec{x}_N) = \hat{T}(\vec{x}_1 \cdots \vec{x}_N) + \hat{V}_{ee}(\vec{x}_1 \cdots \vec{x}_N) + \hat{V}(\vec{x}_1 \cdots \vec{x}_N) \quad (1.114)$$

on \hat{T} i \hat{V}_{ee} són els termes d'energia cinètica i el potencial electró-electró, respectivament. El terme $\hat{V}(\vec{x}_1 \cdots \vec{x}_N)$ representa qualsevol interacció del sistema d'electrons externa al conjunt d'aquests. \vec{x}_i és senzillament un vector de l'espai tridimensional. El potencial extern $\hat{V}(\vec{x}_1 \cdots \vec{x}_N)$ es pot descomposar en una suma de termes independents, un per a cada electró:

$$\hat{V}(\vec{x}_1 \cdots \vec{x}_N) = \sum_i^N \hat{v}(\vec{x}_i) \quad (1.115)$$

on l'operador potencial \hat{v} és el mateix per a tots els electrons. És clar que la connexió:

$$\hat{v} \rightarrow \Psi \rightarrow \rho \quad (1.116)$$

és sempre possible. Un potencial extern determina una funció d'ona a partir de l'equació d'Schrödinger, que determina una densitat a partir de la relació 1.113. El potencial extern $\hat{v}(\vec{r})$ representa habitualment la interacció amb els nuclis de la molècula.

En el seu primer teorema Hohenberg i Khon [127] proven que la densitat electrònica determina de forma única el potencial extern $\hat{v}(\vec{r})$, i per tant l'estat fonamental d'un sistema electrònic i qualsevol observable que se'n derivi. En el segon teorema de Hohenberg i Kohn [127] proven que: la densitat de l'estat fonamental d'un sistema d'electrons sota un potencial extern pot ser trobada a partir de minimitzar el funcional de l'energia, aquest funcional és únic i universal. És a dir, el mínim de $E[\rho]$ és l'energia de l'estat fonamental. El funcional respecte de la funció d'ona fonamental és del tot conegut, es tracta de l'expressió:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle \quad (1.117)$$

El funcional respecte de la densitat es pot escriure com:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.118)$$

on $F[\rho] \equiv \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle$ és un funcional universal desconegut i el segon terme correspon a la interacció de la densitat amb el potencial extern. Aquest teorema és important ja que és un teorema variacional que relaciona la densitat electrònica amb l'energia del sistema, de la mateixa manera com coneixem un teorema variacional que relaciona la funció d'ona amb l'energia del sistema. Els mètodes DFT es basen, en el fons, en trobar funcionals adequats que connectin la densitat electrònica del sistema amb l'energia total.

Va ser al 1965 quan Kohn i Sham [128] van dissenyar un esquema que permetés utilitzar els teoremes anteriors de manera efectiva. Aquest esquema porta a unes equacions similars a les ja conegudes equacions de Hartree-Fock. L'equació 1.118 pot ser reescrita com:

$$E[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.119)$$

on el nou terme representa la interacció electrostàtica clàssica del gas d'electrons de densitat ρ i $G[\rho]$ continua essent un funcional universal. Es proposa la separació $G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho]$, on T_0 és el funcional per l'energia cinètica d'un sistema d'electrons no interaccionant de densitat ρ i E_{xc} és, per definició, el funcional que es correspon amb l'energia de correlació i bescanvi. El sistema d'electrons no interaccionant compleix l'equació:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \hat{V}_a(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.120)$$

de forma rigorosa. El terme $V_a(\vec{r})$ correspon a un potencial auxiliar extern per determinar, però les interaccions electró-electró han desaparegut totalment. La densitat d'aquest sistema és avaluada de forma exacta com:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.121)$$

i el funcional de l'energia cinètica es correspon exactament amb:

$$T_0[\rho] = \sum_i^N \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.122)$$

Es pot definir un nou funcional dels orbitals φ_i (i per tant de la densitat) com:

$$\Omega[\{\varphi_i\}] = E[\rho] - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \quad (1.123)$$

on els termes ϵ_{ij} són multiplicadors de Lagrange. La variació d'aquest funcional respecte dels orbitals (la densitat) ha de ser estacionària, a la vegada que s'assegura l'ortogonalitat dels orbitals φ_i . La variació d'aquest funcional condueix a les equacions de Khon-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.124)$$

anàlogues a les equacions de Hartree-Fock. Comparant les equacions 1.120 i 1.124 es pot veure a què correspon el potencial extern V_a del sistema no interaccionant. Si el potencial de correlació i bescanvi fós conegut, la resolució de les equacions de Khon-Sham portaria a l'energia exacta de l'estat fonamental del sistema. Tota la correlació ha quedat inclosa en el potencial de correlació i bescanvi. Aquest darrer terme fa el paper de calaix de sastre i és l'encarregat d'incorporar els efectes de correlació i bescanvi, d'aquí el seu nom. És important notar que l'operador de correlació i bescanvi opera en l'espai tridimensional de posicions, és a dir, s'arriba a una expressió on tots els efectes de correlació es troben en un operador que actua senzillament de forma multiplicativa, el problema és que no el coneixem. Un cop triada l'aproximació pel terme de correlació i bescanvi les equacions 1.124 es resolen de manera autoconsistent, de forma semblant a com es fa amb les equacions Hartree-Fock. Un cop s'ha arribat a convergència la densitat s'obté a partir dels orbitals a través de 1.121. Per completar aquest punt, si el terme de correlació bescanvi és menyspreat s'arriba a una resolució del problema electrònic de tipus producte de Hartree, corresponent al sistema exemple que desemboca en l'equació 1.104. En cas d'utilitzar el bescanvi Hartree-Fock a les equacions 1.123 s'arriba de forma exacta a l'aproximació Hartree-Fock.

Les diferents variants dels mètodes DFT es diferencien en la manera de tractar el terme de correlació i bescanvi [129–131]. Les aproximacions *Local density approximation* (LDA) utilitzen el terme de bescanvi corresponent a un gas uniforme d'electrons, que pot ser obtingut de forma analítica. A les zones properes als nuclis, on la densitat és alta però aproximadament uniforme, l'aproximació serà adequada, així com a les zones exteriors de la molècula, on la densitat és baixa però també uniforme. La font d'error en aquesta aproximació prové clarament de les regions properes als radis de van der Waals dels nuclis, on la densitat electrònica varia molt en poc espai. Una família de funcionals que milloren els LDA són els *Generalized Gradient Approximation* (GGA), que incorporen gradients de la densitat a la definició del funcional. Els mètodes híbrids, d'àmplia utilització, fan servir una part del bescanvi Hartree-Fock i una altra part de bescanvi obtingut per GGA o LDA. Els coeficients multiplicatius de cada part es determinen per ajust a un conjunt de molècules de referència. La incorporació de coeficients fixos dins els funcionals genera un cert debat sobre si aquests mètodes poden ser anomenats *ab initio*. Els mètodes DFT ofereixen resultats de similar qualitat a càlculs MP2, i en alguns casos fins i tot millors, a un cost similar als càlculs Hartree-Fock. Tot i això, davant de casos on un determinat funcional no ofereix resultats satisfactoris, no existeix la possibilitat d'introduir millores de manera sistemàtica, com a mínim no de forma trivial. En contrapartida, els mètodes basats en funció d'ona, tot i que més feixucs, permeten una millora sistemàtica incloent més configuracions, engrandint la base d'orbitals atòmics. . . L'etern debat. . .

TDDFT

La metodologia TDDFT es basa en el teorema de Runge-Gross, derivat l'any 1984 [132]. Aquest teorema és similar al derivat just 20 anys abans per Hohenberg i Kohn [127], però ara per sistemes on la densitat electrònica varia amb el temps.

D'igual manera que en el cas del DFT convencional, el Hamiltonià del sistema d'electrons es divideix en tres termes, el terme d'energia cinètica, el terme del potencial d'interacció entre cada parella d'electrons, i un potencial extern, per exemple el potencial exercit pels nuclis, o un potencial dependent del temps, com el camp elèctric associat a una radiació electromagnètica. (Veure les equacions 1.114 i 1.115).

El teorema de Runge-Gross enuncia que existeix una correspondència u a u entre la densitat dependent del temps $\rho(\vec{r}, t)$ i el potencial extern dependent del temps $v(\vec{r}, t)$, sempre i quan es conegui l'estat del sistema a temps 0. En el cas que a temps 0 el sistema es trobi a l'estat fonamental, el coneixement de l'estat inicial es redueix al coneixement de la densitat inicial, pel teorema de Hohenberg i Kohn.

Es pot seguir un raonament anàleg al seguit pel cas del DFT, basat en







un sistema d'electrons no interaccionants sotmesos a un potencial extern i que tenen la mateixa densitat depenent del temps que el sistema real. D'aquesta manera s'arriba a una equació d'Schrödinger depenent del temps per a un sistema d'electrons independents sotmesos a un potencial extern determinat i un potencial de correlació i bescanvi desconegut. Això suposa l'esquema TDDFT general. El càlcul d'energies d'excitació a partir de l'esquema TDDFT es basa en el que es coneix com a *Linear Response Theory*. Les energies dels estats excitats es determinen coneixent com el sistema, inicialment a l'estat fonamental, respon a una petita pertorbació depenent del temps. Per a sistemes finits, com molècules, l'esquema TDDFT acaba portant a una equació de valors propis on apareixen els orbitals de Kohn-Sham, i on les solucions corresponen a les energies d'excitació. Informació més detallada i les equacions corresponents es pot trobar a [133–137].

El mètode TDDFT proporciona energies d'excitació prou acurades, en el rang dels 0.1–0.2 eV (unes 3 kcal/mol) dels valors experimentals, per als estats excitats més baixos en energia [137]. En el cas que l'energia de l'estat excitat s'apropi a $-\epsilon_{HOMO}^{LDA}$, la seva qualitat es degrada ràpidament, cap 0.5–1 eV dels valors experimentals [136]. També hi ha d'altres casos patològics, com les excitacions que impliquen una forta transferència de càrrega. En aquest cas el mètode TDDFT subestima les energies d'excitació [138, 139], com es veurà al capítol 4. A part dels casos on no funciona correctament, la metodologia TDDFT constitueix una forma computacionalment eficient d'accedir als estats electrònics excitats de sistemes moleculars, a un cost similar als càlculs de tipus CIS. En aquest treball de tesi s'ha utilitzat en diverses ocasions.

1.7 Modelització de superfícies d'energia potencial

Fins ara s'han comentat diverses metodologies i aproximacions dinàmiques, és a dir, on el moviment nuclear és tractat de manera explícita (seccions 1.3, 1.4 i 1.5) i també s'han revisat les metodologies de càlcul electrònic més habituals, tant pel que fa a la descripció de l'estat electrònic fonamental com d'estats electrònics excitats (secció 1.6). Excepte els mètodes dinàmics “directes”, en els quals el problema electrònic és resolt quan cal durant els càlculs dinàmics, cal algun tipus de representació matemàtica de la superfície d'energia potencial on ocorre el procés químic d'interès. Hi ha diverses possibilitats en la construcció d'un potencial: l'ajust d'un conjunt de paràmetres del potencial per apropar-se a certs resultats de referència, l'ajust per *splines* d'una graella de punts o d'altres. També cal triar adequadament el subconjunt de graus de llibertat que es creu que són fonamentals en la descripció del procés estudiat. Es tracta d'una part d'un estudi que implica certa dosi d'imaginació i d'intuïció química. L'objectiu, en construir el model, és mantenir l'essència dels fenòmens que es volen estudiar, i que aquest model

Taula 1.1: Algunes formes funcionals 1D utilitzades en la modelització de superfícies d'energia potencial i breu descripció. S'hi poden afegir també totes les funcions trigonomètriques, potencials de tipus gaussià, i en general qualsevol forma funcional que sembli adequada per modelitzar un problema concret.

| | | | |
|---------------------|--|---|---|
| Pot. harmònic | $V(q) = \frac{1}{2}kq^2$ | Ús molt variat, enllaços, angles ... |  |
| Pot. Morse | $V(q) = D(1 - e^{-a(q-q_0)})^2$ | Enllaços, anharmonicitat, dissociació |  |
| Barrera d'Eckart | $V(q) = V_0 [\cosh(\pi q/a)]^{-2}$ | Model de barrera de reacció |  |
| Doble pou | $V(q) = -aq^2 + bq^4$ | Doble pou simètric, transferència protònica |  |
| Doble pou asimètric | $V(q) = -aq^2 + bq^4 + cq^3$ | Doble pou asimètric, transferència protònica |  |
| Funció de switch | $S(q) = \frac{1}{2} [1 \pm \tanh(p(q-s))]$ | Transició continua en funció d'una coordenada |  |

s'adeqüi a la metodologia dinàmica que es vol emprar. D'altra banda, quan es posen a prova noves aproximacions dinàmiques, o s'estudien processos químics o físics generals, deslligats d'una reacció concreta, s'acostuma a utilitzar potencials construïts a partir de formes funcionals ben conegudes, com el potencial harmònic, el potencial de Henon-Heiles, el potencial de Morse, la barrera d'Eckart, el potencial LEPS ... Algunes formes funcionals habituals es detallen a la taula 1.1. A part d'utilitzar la intuïció, la imaginació i el sentit químic, també hi ha formes sistemàtiques de construir una superfície d'energia potencial. Tot seguit se n'exposen algunes.

1.7.1 Expansió quadràtica

El model més senzill d'una superfície d'energia potencial arbitrària és l'expansió en sèrie de Taylor fins a segon ordre al voltant d'un punt estacionari. L'energia al voltant del punt on fem l'expansió quadràtica vindrà donada per:

$$V(\vec{q}) = V(\vec{q}_0) + \frac{1}{2}(\vec{q} - \vec{q}_0)^T \mathbf{H}_0 (\vec{q} - \vec{q}_0) \quad (1.125)$$

on \mathbf{H} és la matriu Hessiana d'elements $H_{ij} = \partial V / \partial q_i \partial q_j$. La diagonalització de la matriu Hessiana porta a les coordenades o modes normals (assumint que $q_k \equiv q'_k \sqrt{m_k}$), que són del tot separables. Cal resoldre, per tant, $3N - 6$ problemes nuclears monodimensionals, un per cada mode normal. La funció d'ona total en un estat vibracional determinat s'obté com a producte de les funcions d'ona monodimensionals. Degut al fet que l'oscil·lador harmònic monodimensional té solució analítica, tot aquest procés es troba automatitzat dins els programes de càlcul electrònic que són capaços d'obtenir derivades segones del potencial. A partir del coneixement dels estats vibracionals

harmònics de la molècula es pot obtenir informació com entalpies, energies lliures ... a través d'expressions de la mecànica estadística.

1.7.2 Hamiltonià d'un camí o superfície de reacció

Una expansió quadràtica al voltant d'un punt estacionari pot proporcionar molta informació de tipus estadístic. Per exemple, dins el context de la Teoria de l'Estat de Transició [140] es pot avaluar la constant de velocitat d'un procés reactiu a partir del coneixement de l'energia lliure (o les funcions de partició) avaluada sobre diferents punts d'un camí de reacció o senzillament sobre punts estacionaris.

Tot i això, una aproximació quadràtica de tots els graus de llibertat no permet dur a terme estudis dinàmics d'un procés reactiu. Normalment és possible separar el sistema en dos conjunts de graus de llibertat, aquells que estan directament implicats en el procés reactiu i que normalment corresponen a moviments de molta amplitud, profundament anharmònics, i aquells que experimenten moviments de poca amplitud i on l'aproximació harmònica és prou vàlida. Veiem l'exemple on es consideren dos graus de llibertat distingits x i y . El vector \vec{z} representa la resta de graus de llibertat que seran tractats a nivell harmònic. La superfície d'energia potencial pot ser escrita com [141, 142]:

$$V(x, y, \vec{z}) = V_0(x, y) + \vec{g}_0(\vec{z} - \vec{z}_0) + \frac{1}{2}(\vec{z} - \vec{z}_0)^T \mathbf{H}_0(\vec{z} - \vec{z}_0) \quad (1.126a)$$

$$\vec{z}_0 \equiv \vec{z}_0(x, y) \quad (1.126b)$$

$$\vec{g}_0 \equiv \vec{g}_0(x, y) \quad (1.126c)$$

$$\mathbf{H}_0 \equiv \mathbf{H}_0(x, y) \quad (1.126d)$$

on $V_0(x, y)$ representa la superfície d'energia potencial relaxada que es construeix minimitzant respecte les coordenades \vec{z} per a cada (x, y) i $\vec{z}_0(x, y)$ correspon a valor de les coordenades \vec{z} un cop s'ha minimitzat. $\vec{g}_0(x, y)$ és el vector gradient respecte de les coordenades \vec{z} per a cada (x, y, \vec{z}_0) , és a dir, el gradient sobre la superfície relaxada. \mathbf{H}_0 és la matriu Hessiana respecte de les coordenades \vec{z} sobre aquesta mateixa superfície relaxada.

En principi, una única coordenada hauria de poder representar el procés reactiu, però hi ha casos on no n'hi ha prou. En reaccions de transferència protònica, per exemple, hi ha normalment una gran curvatura en la superfície d'energia potencial, és a dir, que hi ha graus de llibertat que realitzen un moviment d'acompanyament del grau de llibertat que representa la transferència protònica. En aquest cas concret s'obté una descripció raonable de la superfície si es considera explícitament la distància entre els àtoms donador i acceptor, que té en compte bona part d'aquesta curvatura. Finalment el Hamiltonià nuclear total quedaria com:

$$\hat{H} = \hat{T}_{x,y} + \sum_k \hat{T}_{z_k} + V(x, y, \vec{z}) \quad (1.127)$$

La construcció de la superfície d'energia potencial d'aquesta manera esdevé feixuga ja que implica una minimització de geometria, un càlcul de gradient i un càlcul de Hessiana per cada parella (x, y) sobre una graella. Un cop és té aquesta informació, però, es poden dur a terme estudis dinàmics certament interessants [85, 143].

1.7.3 Camps de forces

La interacció entre tots els cossos, electrons i nuclis, que formen un sistema molecular, és bàsicament una interacció coulòmbica entre cada parella de partícules, les interaccions electró–electró, nucli–electró i nucli–nucli. Ja s'ha vist que un cop separats el moviment nuclear de l'electrònic, el moviment dels nuclis queda descrit per l'evolució sobre una superfície d'energia potencial desconeguda fins que és avaluada a cada configuració nuclear. Ara ja no és una funció de les posicions relatives de cada parella de nuclis, sinó una funció que cal avaluar expressament a cada posició relativa de *tots* els nuclis.

Tot i això, la intuïció química suggereix que es pot pensar un sistema molecular com un conjunt d'enllaços, angles, díedres i interaccions entre àtoms (que no pas nuclis atòmics) cada un d'ells amb unes característiques individuals com la càrrega electrostàtica, uns paràmetres de van der Waals ...

En una descripció mitjançant un camp de forces, la funció d'energia potencial es descriu doncs com una suma de termes, un per a cada enllaç, angle i angle díedre, i un per cada parella d'àtoms que inclou la interacció electrostàtica i la interacció per forces dispersives.

L'energia total es pot escriure com la suma de termes, els tres primers els anomenats termes d'enllaç, i els darrers corresponents als termes no enllaçants:

$$E_{tot} = E_{enll} + E_{angle} + E_{torsio} + E_{coulomb} + E_{dispesio} \quad (1.128)$$

Les formes analítiques habituals per aquestes interaccions poden ser:

$$E_{enll} = \sum_i^{enll} k_i (r - r_i^o) \quad (1.129a)$$

$$E_{angle} = \sum_j^{angles} k_j (\theta - \theta_j^o) \quad (1.129b)$$

$$E_{torsio} = \sum_k^{dihed} \frac{V_k}{2} (1 + \cos(n\phi - \gamma)) \quad (1.129c)$$

$$E_{coulomb} = \sum_l^{atoms} \sum_{m>l}^{atoms} \frac{q_l q_m}{r_{lm}} \omega_{lm} \quad (1.129d)$$

$$E_{dispesio} = \sum_l^{atoms} \sum_{m>l}^{atoms} 4\epsilon_{lm} \left[\left(\frac{\sigma_{lm}}{r_{lm}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{lm}}{r_{lm}} \right)^6 \right] \omega_{lm} \quad (1.129e)$$

Els pesos ω_{lm} seran normalment zero per àtoms que experimentin alguna de les interaccions enllaçants, normalment per tots els veïns 1-4. El conjunt de paràmetres k_i , r_i^o , k_j , θ_j^o , V_k , q_l , ϵ_{lm} , σ_{lm} i potser alguns altres que s'han omès de la discussió (díedres impropis, per exemple), defineixen cada camp de forces.

L'avaluació de l'energia potencial utilitzant un camp de forces és extremadament ràpida si la comparem amb qualsevol càlcul *ab initio* o semiempíric. Hi ha, però, alguns colls d'ampolla que cal superar. Els dos sumatoris a les equacions 1.129d i 1.129e impliquen considerar totes les possibles parelles d'àtoms, i això suposa un volum d'operacions molt gran. Si es té en compte que les interaccions electrostàtiques decauen prou ràpidament amb la distància, es pot fixar un *cutoff* a partir del qual les interaccions amb un cert àtom deixen de ser avaluades, típicament d'uns 15 Å. La llista de parelles d'àtoms que es troben a una distància inferior al *cutoff* és computacionalment cara d'avaluar, i per això una estratègia pot ser renovar-la només cada uns quants passos de la dinàmica.

Un dels inconvenients dels camps de forces és la impossibilitat de tractar processos reactius de ruptura i formació d'enllaços. Tot i això, permeten tractar sistemes de molts àtoms i per tant s'hi poden estudiar líquids, biomolècules... Existeix la possibilitat de conjugar els camps de forces amb l'aproximació Empirical Valence Bond que es veurà tot seguit, o bé amb l'avaluació del potencial mitjançant càlculs electrònics, que condueix al QM/MM. En tots dos casos esdevé possible tractar processos reactius a la vegada que es pot mantenir la descripció d'un entorn complex mitjançant el camp de forces. Alguns exemples de camps de forces inclouen AMBER [103], CHARMM [104], OPLS [105] o GROMOS [144].

1.7.4 Empirical Valence Bond

L'aproximació Empirical Valence Bond (EVB) [145] és un mètode general que permet la construcció de superfícies d'energia potencial de forma numèricament eficient. L'aproximació principal consisteix en suposar que l'estat electrònic del sistema pot ser descrit com una combinació lineal d'estats electrònics localitzats, que anomenem $|\varphi_i\rangle$, $|\varphi_j\rangle$... Aquests estats electrònics es pressuposen ortogonals per definició, de manera que $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}$. L'energia de l'estat electrònic fonamental s'obté, llavors, com el valor propi més baix de l'equació de valors propis:

$$\mathbf{H} \vec{c} = E \vec{c} \quad (1.130)$$

on \mathbf{H} , la matriu Hamiltoniana, està formada per elements de tipus $\langle\varphi_i|\hat{H}|\varphi_j\rangle$. Els elements diagonals de la matriu Hamiltoniana poden ser interpretats com l'energia corresponent a cada estat electrònic del conjunt de base, mentre que els termes no diagonals corresponen a l'acoblament entre estats. Cada

element $h_{i,j}(\vec{x})$ de la matriu \mathbf{H} és funció de les coordenades nuclears (Vegeu la figura 1.4). L'expressió per a la superfície d'energia potencial esdevé:

$$V(\vec{x}) = \sum_{i,j} c_i^0 c_j^0 h_{i,j}(\vec{x}) \quad (1.131)$$

on \vec{c}^0 és el vector propi de l'estat fonamental. Degut al fet que la descripció EVB es basa en estats electrònics localitzats, els elements de matriu $h_{i,j}(\vec{x})$ poden ser aproximats per formes funcionals analítiques senzilles, fins i tot camps de forces, portant a una descripció aproximada del procés reactiu, però altament eficient des d'un punt de vista computacional.

Per a cada geometria nuclear només cal diagonalitzar \mathbf{H} per tal d'obtenir el potencial. La matriu EVB acostuma a ser de rang molt baix, en la majoria d'aplicacions s'utilitzen només dos estats de base, i per tant l'obtenció de l'energia potencial suposa una despesa computacional molt petita. De potencials EVB se n'han utilitzat en l'estudi de reaccions en dissolució i en entorn biològic, per a la descripció de reaccions orgàniques com processos de substitució SN2, i fins i tot per a tractar processos d'*Scattering* [146–148]. El mètode EVB no està pensat per a l'estudi de reaccions des d'un punt de vista de no tenir-ne cap coneixement a priori. Els termes diagonals i no diagonals de la matriu EVB han de ser ajustats per a la reacció concreta en estudi a partir de dades provinents de càlculs *ab initio* o de resultats empírics. Un cop el potencial ha estat ajustat i respon a certs paràmetres de qualitat que s'hagin fixat, es poden dur a terme diversos tipus d'estudis: comparació de la mateixa reacció en diferents entorns, avaluació de constants de velocitat, càlcul de la constant de recreuament de la teoria de l'estat de transició, tractament de l'efecte túnel en reaccions de transferència protònica i, en general, qualsevol estudi dinàmic o Monte-Carlo en el qual

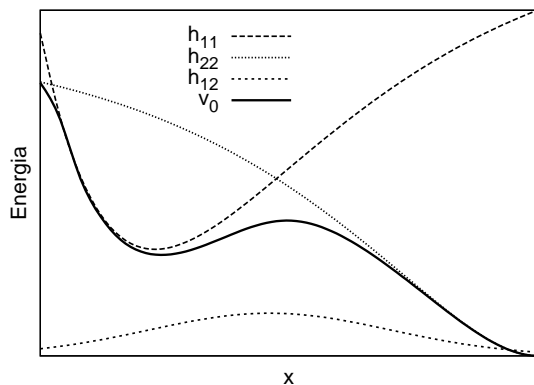


Figura 1.4: Representació d'un potencial EVB i els elements de matriu implicats en un cas de dos estats electrònics i una única coordenada nuclear.

calguin moltes avaluacions del potencial.

1.8 Transferència protònica en estats electrònics excitats: cromòfors orgànics

Abans de començar a introduir casos concrets, per què és important l'estudi de les reaccions de transferència protònica? Sembla raonable fer una divisió, tot i que les divisions són sempre subjectives, entre les reaccions químiques que formen noves estructures, i les reaccions o processos més aviat implicats en el "funcionament" de les estructures. Per formació d'estructures s'entén la formació d'enllaços (enllaços peptídics, la formació de nous enllaços carboni-carboni o de qualsevol altre tipus), canvis conformationals, plegaments de macromolècules i d'altres. Un cop s'han format les estructures, que poden ser petites molècules, macromolècules o materials, aquestes exerceixen funcions, emmagatzemen energia, càrrega, informació ... Aquest funcionament comprèn transferències protòniques, transferències electròniques, processos fotoquímics destinats a acumular o transferir energia, i un llarg etcètera. El seu estudi és rellevant des d'un punt de vista científic per sí mateix ja que la complexitat d'aquests processos obliga a aprofundir en camps de coneixement clarament lligats a la ciència bàsica. Però també són importants des d'un punt de vista tecnològic, d'aprofitament pràctic d'aquest coneixement en el nostre benefici, i cal buscar un enriquiment mutu, entre l'enfoc més fonamental i la recerca aplicada.

1.8.1 Tropolones, el doble pou simètric

La molècula de tropolona constitueix un bon model per a l'estudi de processos de transferència protònica. Es tracta d'una molècula orgànica amb un pont d'hidrogen intramolecular. La transferència del protó entre els dos àtoms d'oxigen interconverteix dues estructures equivalents. És, per tant, un cas de doble pou simètric.

El cas del doble pou simètric ha atret l'atenció dels investigadors, tant des del punt de vista experimental [149–156] com teòric [3, 118, 157–161]. A nivell teòric, l'estudi d'aquest tipus de sistemes és molt interessant, ja que ofereix la possibilitat de comparar dades experimentals ben definides, com el desdoblament (*splitting*) entre nivells vibracionals degut al doble pou simètric, amb els resultats obtinguts a partir de simulacions dinàmiques. L'espectre de nivells vibracionals d'un doble pou simètric és en general un cas ben conegut i per tant, els canvis observats en pertorbar el sistema amb nous elements proporciona molta informació. Per exemple, s'han portat a terme estudis teòrics de substitució isotòpica de protó per deuteri, que altera notablement l'energia de desdoblament dels nivells vibracionals [161, 162]. També s'han fet estudis on el doble pou és asimetriztat, posant-se de

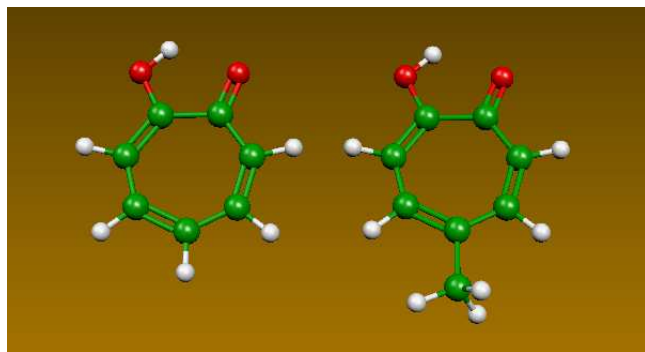


Figura 1.5: Molècules de tropolona (esquerra) i 5-metiltropolona (dreta)

manifest la sensibilitat del desdoblament de nivells a aquesta asimetria [155, 163, 163]. Aquests treballs es centren principalment en els estats electrònics excitats singlets de les molècules. El seu estudi detallat aporta informació sobre els processos de redistribució d'energia que tenen lloc un cop una molècula és promoguda a un estat electrònic excitat, on les oscil·lacions de gran amplitud hi juguen un paper important [152]. En aquest sentit, trobem estudis experimentals que es concentren en l'acoblament entre el procés de transferència protònica i oscil·lacions de gran amplitud, com la rotació d'un grup metil [164] o l'acoblament d'un procés de transferència protònica i la torsió del díedre entre dos anells aromàtics [156], en promoure la molècula a un estat electrònic excitat. El cas de l'acoblament entre la rotació d'un grup metil i el procés de transferència protònica és estudiat a nivell teòric, al capítol 2. Aquest capítol es fonamenta en les referències [2] i [3].

Tècniques espectroscòpiques làser no resoltes en el temps

Els estudis experimentals mencionats en aquesta secció es basen en algunes tècniques espectroscòpiques no resoltes en el temps. Aquestes tècniques permeten establir les energies dels nivells energètics vibracionals de superfícies d'energia potencial d'estats electrònics excitats a partir de les bandes que apareixen a l'espectre degudes a la transició entre nivells vibracionals de la superfície de potencial fonamental i de l'excitada. L'anàlisi de les posicions i intensitats relatives dels pics de l'espectre vibracional corresponent a un cert estat electrònic excitat permet establir relacions entre els diferents modes de vibració, com acoblaments entre modes normals o desdoblaments de bandes.

Normalment, aquestes mesures espectroscòpiques es realitzen sobre feixos de molècules superfredes. La temperatura es redueix a valors propers al zero absolut mitjançant el procés de *jet-cooling*. Es barreja una certa quantitat de l'espècie a analitzar amb un gas noble a una pressió d'uns

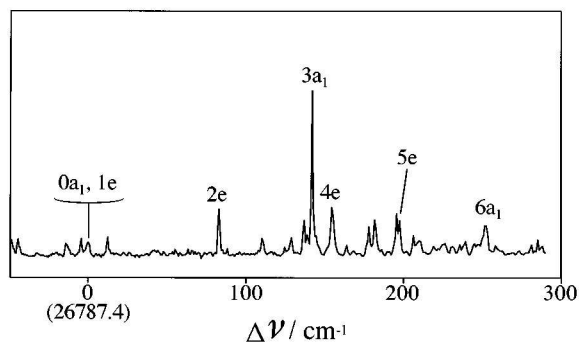


Figura 1.6: Espectre de fluorescència per excitació de l'agregat de 5-metiltropolona- H_2O . (Reproduït de la figura 1, referència [165]). La diferència d'energia entre les bandes correspon a la diferència d'energia entre estats vibracionals. El valor entre parèntesi correspon a l'energia de la transició electrònica $0 \leftarrow 0$.

quants bars. Aquesta mescla gasosa es deixa sortir per una petita obertura a una cambra de buit. L'expansió sobtada fa baixar la temperatura vibracional de la molècula a uns pocs graus Kelvin degut a la pèrdua d'energia per impactes amb els àtoms de gas noble. La majoria de molècules a la cambra d'expansió es troben a l'estat vibracional fonamental, per tant un estat quàntic ben definit. Sobre aquesta mostra es pot ara aplicar diverses tècniques espectroscòpiques. Algunes de les tècniques emprades en els estudis sobre tropolones i els seus derivats són:

- **Espectre de fluorescència per excitació:** es tracta d'una tècnica espectroscòpica on s'utilitza un únic pols làser, del qual se'n pot variar la freqüència. S'escombra tot un rang de freqüències proper a l'energia de transició entre l'estat electrònic fonamental i l'estat electrònic excitat d'interès, normalment el primer estat excitat, i es mesura la intensitat de fluorescència en funció de la freqüència d'escombrat del làser. Les freqüències d'excitació a les quals es mesura senyal d'emissió corresponen a transicions entre el nivell vibracional fonamental de la superfície d'energia potencial fonamental i els nivells vibracionals de l'estat electrònic excitat. La resolució de la tècnica és d'uns pocs cm^{-1} , i el fet que la molècula es trobi inicialment en un estat vibracional ben definit implica que la diferència d'energia entre les bandes correspon a la diferència d'energia entre els estats vibracionals a la superfície d'energia potencial de l'estat electrònic excitat.
- **Espectre de fluorescència dispersada:** és molt similar a l'exemple anterior. Ara, però, en lloc de mesurar únicament la intensitat de la radiació de fluorescència corresponent a una certa desactivació,

aquesta radiació es fa passar per un monocromador de manera que es separa per freqüències i es registra la seva intensitat per separat. Les bandes obtingudes coincideixen, per tant, amb els nivells vibracionals de l'estat fonamental i la informació obtinguda és anàloga a la provinent de l'espectrometria IR o Raman. S'obté, però, un espectre de fluorescència dispersada per cada banda corresponent a l'espectre de fluorescència per excitació. Les intensitats relatives de les bandes es troben directament relacionades amb els factors de Franck-Condon entre els diferents estats vibracionals de les dues superfícies d'energia potencial. L'anàlisi de la intensitat relativa de les bandes obtingudes a partir de la desactivació des de diferents nivells vibracionals proporciona molta informació referent als canvis geomètrics que es produeixen en excitar electrònicament la molècula. Aquests canvis afecten directament el recobriment de les funcions d'ona vibracionals entre diferents estats electrònics i per tant els factors de Franck-Condon.

- **Espectre d'emissió estimulada:** en aquest cas es prepara la molècula en un estat vibracional determinat utilitzant un làser de freqüència ν_1 . Si es fa passar la radiació de fluorescència per un monocromador s'obté l'espectre de fluorescència dispersada. Ara, però, no es fa això, sinó que s'estimula l'emissió amb un làser de freqüència variable ν_2 , amb el qual es fa un escombrat. La informació obtinguda és la mateixa que en el cas anterior, però ara amb una resolució major.

1.8.2 Transferència protònica intramolecular

La femtoquímica com a disciplina científica consolidada ha experimentat un creixement molt important durant els anys 90, en els quals s'ha establert com una eina fonamental en la comprensió i estudi de processos químics, sobretot en l'estudi de reaccions que tenen lloc per fotoexcitació. Per a una revisió dels temes de recerca més actuals en aquest camp es pot fer un cop d'ull al volum del *Chemical Review* d'abril de 2004 [166] o d'altres fonts [167,168].

El procés de transferència protònica intramolecular en estat excitat (ESIPT) ha estat objecte de múltiples estudis mitjançant tècniques femtoquímiques [169–174]. Un cas ben conegut és aquell que té lloc en molècules amb un sistema d'electrons π deslocalitzat. Habitualment, l'estat de protonació més estable a l'estat electrònic fonamental esdevé el menys estable en passar a un estat electrònic excitat de tipus $^1\pi\pi^*$, bé accessible a la zona de l'ultraviolat proper o ja dins la zona visible de l'espectre. La barrera de transferència protònica també es veu alterada, normalment reduint-se o fins i tot desapareixent. Això porta a un moviment ultraràpid del protó un cop la molècula ha estat fotoexcitada. La utilització de polsos de làser en l'escala dels pocs femtosegons permet seguir el procés reactiu en el temps, obtenint-

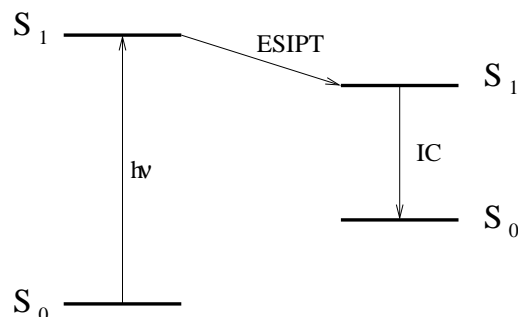


Figura 1.7: Representació esquemàtica del procés de transferència protònica en estat excitat (ESIPT).

se informació directa sobre la velocitat del procés, la redistribució d'energia vibracional per col·lisions després de l'excitació, característiques de l'entorn supramolecular que envolta la molècula reactiva i altres. A la figura 1.7 hi ha representat un esquema del procés de ESIPT. L'emissió des de l'estat electrònic excitat, tal i com es veu esquematitzat, correspon a una transició de menor energia que l'excitació, el que s'anomena *Stokes shift* i que resulta en un senyal fortament desplaçat cap al vermell. Aquesta és una de les principals evidències experimentals que el procés de transferència protònica ha tingut lloc.

Els estudis femtoquímics sobre aquests processos es duen a terme mitjançant l'acció de dos polsos làser, el pols d'excitació (*pump*) i el pols de mesura (*probe*). Per les molècules mostrades a la figura 1.8 el pols d'excitació es situa normalment al voltant dels 340 nm [174], amb una durada del pols d'entre 20 i 30 fs. El pols de mesura s'envia a longituds d'ona més llargues, provocant l'emissió estimulada des de l'estat excitat. Aquest pols làser ultracurt s'ha fet passar prèviament a través d'un prisma per tal de dividir-lo en dos polsos idèntics, el pols de referència, que va directament al detector, i el pols de que travessa la mostra i posteriorment arriba a un altre detector. Comparant les senyals provinents dels dos polsos s'obté la mesura corresponent, a la vegada que l'experiment es fa insensible a possibles oscil·lacions en la intensitat del pols de mesura original.

Alguns dels estudis més destacats s'han dut a terme en fase gas, utilitzant el ciclohexà com a gas portador de la mostra [171, 173, 174], i centren sobretot en l'evolució del sistema després de la fotoexcitació, bàsicament en les oscil·lacions vibracionals degudes a l'excés d'energia. D'altres estudis es centren en la interacció del sistema fotoexcitat i un entorn supramolecular, explotant la diferència de comportament en diferents entorns per obtenir-ne informació [175–177]. En tal cas, la molècula susceptible d'experimentar el procés d'ESIPT es converteix en una sonda (*probe*) de l'entorn supramolecular en el qual es troba. Existeixen diversos estudis teòrics dedicats a

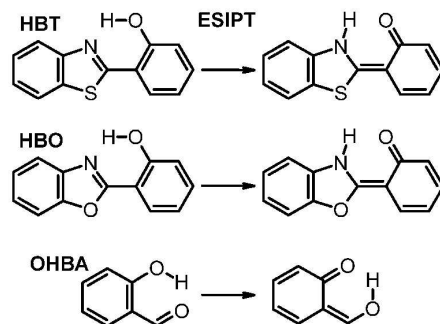


Figura 1.8: Molècules típicament estudiades mitjançant experiments de *pump-probe* per a la transferència protònica intramolecular en estat excitat.

estudiar la superfície d'energia potencial a l'estat excitat per al procés de ESIPT [178, 179] i d'altres on es porta a terme l'estudi dinàmic del procés per una molècula aïllada en fase gas [85].

Un estudi dinàmic sobre l'efecte de l'entorn en la transferència protònica intramolecular per la molècula de 2-(2'-hidroxifenil)-4-metiloxazole en diferents entorns supramoleculars, així com la redistribució d'energia vibracional, es presenta al capítol 3. Aquest capítol està basat en la referència [4].

1.8.3 Transferència protònica intermolecular

Un altre procés de tipus fotoquímic que ha rebut molta atenció darrerament és el procés de transferència protònica intermolecular degut a una fotoexcitació del cromòfor corresponent. Aquest procés es troba molt relacionat amb el concepte de fotoàcid, és a dir, una espècie química que expel·leix un protó cap a l'entorn immediat en ser promoguda a un estat electrònic excitat [180].

El procés fotoquímic de transferència protònica intermolecular en sistemes orgànics amb un sistema d'electrons π conjugat és iniciat per una fotoexcitació a un estat electrònic de caràcter $^1\pi\pi^*$. Aquestes excitacions corresponen a una energia d'entre 3 i 4 eV, per tant es situen a l'ultraviolat proper o ja dins la zona visible de l'espectre. Sistemes de pocs àtoms que mostren aquest caràcter de fotoàcid inclouen el fenol [181] o el pirrol [182–184] entre d'altres. El cas del fenol té interès degut al fet que és el cromòfor de l'aminoàcid tirosina i per tant els grups fenol són presents a quasi totes les proteïnes. Sembla, però, ben establert que l'esmentada promoció a l'estat excitat singlet de més baixa energia, l'estat $^1\pi\pi^*$, no és suficient per produir l'eliminació d'un protó o àtom d'hidrogen cap a l'entorn immediat [180, 185, 186]. Per tal que això succeeixi el sistema ha de crear

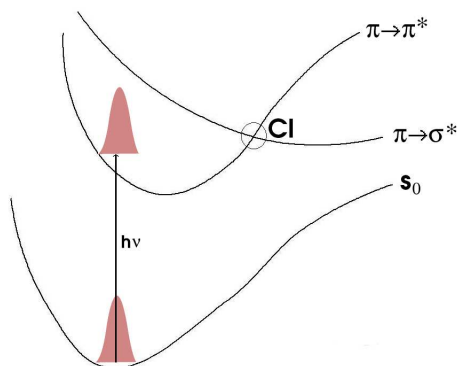


Figura 1.9: Esquema de les superfícies d'energia potencial responsables de la transferència d'un protó cap a l'entorn immediat de la molècula. El cercle marca la intersecció cònica entre l'estat ${}^1\pi\pi^*$ i l'estat ${}^1\pi\sigma^*$.

a un estat de tipus ${}^1\pi\sigma^*$, de caràcter dissociatiu. L'orbital σ^* es troba localitzat a l'entorn del cromòfor, per exemple en una o més molècules d'aigua de la primera esfera de solvatació [181]. Això porta a la imatge següent del procés: el sistema és fotoexcitat a un estat ${}^1\pi\pi^*$. El fet que el paquet d'ona nuclear passa per la intersecció cònica cap a l'estat dissociatiu ${}^1\pi\sigma^*$ implica al mateix temps un canvi d'estat electrònic en el qual un electró és transferit des del cromòfor cap a l'entorn immediat. El procés global pot ser visualitzat com una transferència de protó acoblada a una transferència d'electró, tot el procés iniciat a partir de la fotoexcitació del cromòfor.

Des de fa uns anys ha guanyat molta importància, tant experimental com teòrica, l'estudi de la fotofísica i la fotoquímica de la *Green Fluorescent Protein* (GFP) [187]. Aquesta proteïna es troba en estat natural a la medusa *Aequorea Victoria* i conté al seu interior un cromòfor amb propietats fluorescentes. Es tracta d'una proteïna en forma de barril, en la qual el cromòfor es troba protegit de l'entorn per les parets de la proteïna. Les propietats òptiques del cromòfor de la GFP han estat extensivament estudiades des del punt de vista espectroscòpic [188–197], donant lloc a diversos models per a la fotoquímica del cromòfor en entorn proteic. Tot seguit es revisa el model bàsic, presentat a la referència [188], i del qual se n'han proposat diverses variacions: el model en basa en tres estructures que s'anomenen **A**, **I** i **B**. L'estructura **A**, que correspon al cromòfor neutre (protonat), pot ser fotoexcitat a 400 nm, convertint-se en **A***. Llavors **A*** evoluciona cap a **I*** en l'escala dels picosegons. **I*** pot retornar a l'estat fonamental **I** que seguidament retornarà a **A** o bé pot evolucionar cap a **B***, que al seu torn relaxa cap a l'estructura **B** de vida força llarga. Les formes **I** i **B** s'associen a espècies aniòniques (desprotonades) del cromòfor. Per tant, el pas de **A*** a **I*** implica una transferència protònica intermolecular en estat electrònic excitat. Un

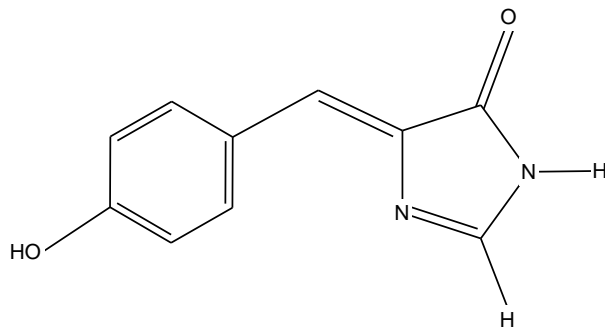


Figura 1.10: p-hidroxibenzilideneimidazolidinone, el model més reduït del cromòfor de la GFP, on les cadenes laterals que connecten amb l'esquelet proteic s'han substituït per hidrògens.

any després de l'aparició de [188], el primer treball espectroscòpic dedicat a la caracterització fotoquímica d'aquest sistema, apareix el treball [198], basat en un estudi per raigs-X de cristalls de la proteïna. En aquest, es proposa un procés de transferència protònica múltiple que comença amb la transferència del protó fenòlic del cromòfor cap a una molècula d'aigua propera i que culmina amb la protonació de l'aminoàcid glutamat-222, en un total de tres transferències protòniques, l'ordre de les quals no ha estat encara establert. Des de llavors, aquest mecanisme ha gaudit de força acceptació i ha estat utilitzat com a hipòtesi de treball en estudis posteriors, tant experimentals com teòrics. A nivell teòric, el cromòfor, i en menys mesura el sistema cromòfor+proteïna, també han estat objecte d'estudi [125,199–203]. S'ha posat molt d'interès en els camins de desactivació de l'espècie aniònica excitada cap a l'estat fonamental, procés que ocorre a través d'una intersecció cònica [125,200,202,203]. En aquest cas, el camí de desactivació implica una torsió dels enllaços que connecten els dos anells aromàtics i que condueix a l'esmentada intersecció. Comparativament, s'ha dedicat menys èmfasi a l'estudi del procés de desprotonació del cromòfor després de la fotoexcitació, tot i que constitueix l'inici d'un procés summament interessant, un procés de transferència protònica múltiple o *proton-wire*. En general, l'estat electrònic en el qual es considera que té lloc el procés de desprotonació és l'estat $^1\pi\pi^*$. Tot i això, la simple inspecció visual del cromòfor revela una unitat fenòlica que, com s'ha comentat prèviament, pot presentar una fotofísica caracteritzada per un estat $^1\pi\sigma^*$ dissociatiu. D'aquests elements parteix l'estudi del procés de transferència protònica en estat electrònic excitat del cromòfor de la GFP a una molècula d'aigua del seu entorn, que es detalla al capítol 4 i està relacionat amb la referència [5].

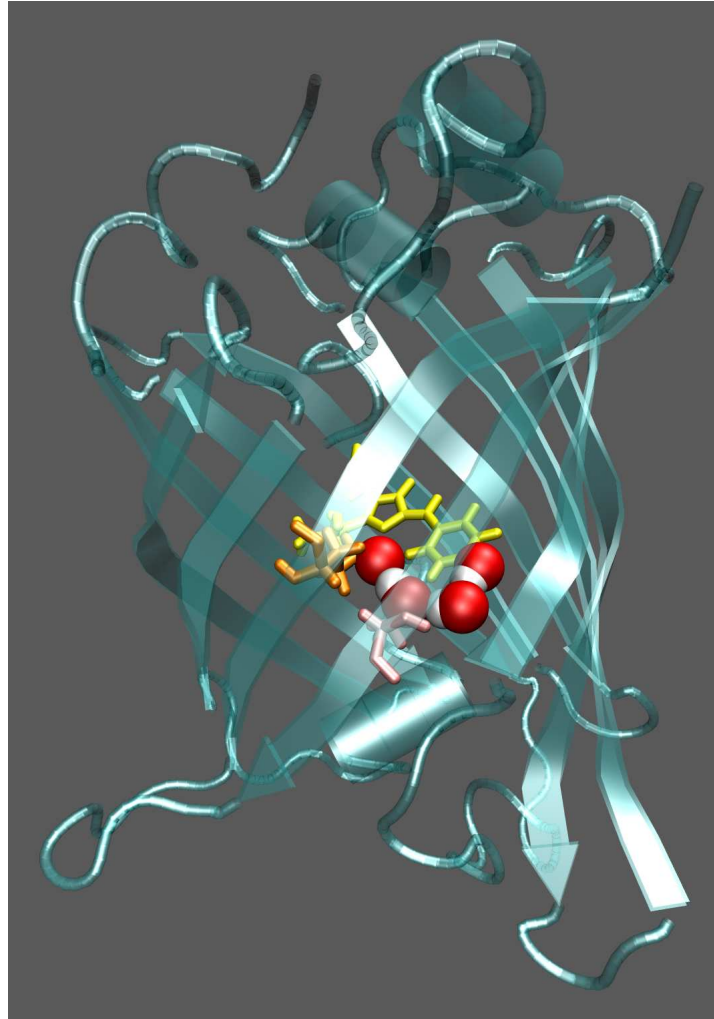


Figura 1.11: Representació pictòrica de la cadena de ponts d'hidrogen que condueix a la protonació del glutamat-222 (taronja) per una transferència de protons consecutiva. El cromòfor apareix en groc i la serina-205 apareix en rosa. La proteïna en forma de barril apareix en blau clar.

1.8.4 Cadenes de transferències protòniques: *proton-wires*

S'ha dit que el cromòfor de la GFP és l'iniciador d'un procés de tres transferències protòniques consecutives que culminen amb la protonació del grup bàsic glutamat-222. De fet, ara se sap que cadenes de molècules d'aigua poden actuar com a transmissores d'un excés protònic a llargues distàncies, i aquest procés és present en força sistemes biològics. Potser un dels més coneguts i estudiats, degut a la seva relativa simplicitat, és la proteïna de membrana *gramicidina A* [204]. El procés de transferència d'un protó a

través d'una cadena de molècules d'aigua ocorre a través del mecanisme de Grotthus, esquematitzat a la figura 1.12. Quan la cadena és protonada en un dels seus extrems, s'inicia l'etapa de salts consecutius, la més ràpida i que implica pocs picosegons. Un cop el protó en excés arriba a l'altra banda de la cadena i és alliberat a l'entorn, la cadena d'aigües es troba amb tots els ponts d'hidrogen apuntant en direcció contrària a la que tenien abans de l'etapa de salt. Per tal de poder transferir un altre protó en el mateix sentit que el primer cal que tots els ponts d'hidrogen canviïn la seva orientació. Aquesta etapa, l'etapa de gir, és molt més lenta que l'etapa de salt, i el seu estudi teòric s'acostuma a abordar des del punt de vista de l'energia lliure associada, ja que es tracta d'un *rare event*, amb una freqüència d'ocurrència massa baixa per a ser simulat amb mètodes dinàmics dependents del temps [205, 206].

L'etapa de salt ha estat estudiada mitjançant mètodes de dinàmica clàssica [204, 206, 207], mètodes basats en integrals de camí en temps imaginari (per tant estudi de les propietats d'equilibri del sistema) [208, 209] o per mètodes de tipus quàntic-clàssic, en concret *surface hopping* [210, 211]. Els potencials utilitzats són també d'allò més variats: el potencial *Polarizable Model 6* (PM6) d'Stillinger [212] (un potencial semblant als camps de forces però amb la possibilitat de trencar i formar enllaços) [204, 208, 210, 211], potencials de tipus *Empirical Valence Bond* [206], o bé potencials *ab initio* obtinguts en fer una dinàmica directa [207, 209]. El procés de salt, tot i semblar senzill a primer cop d'ull, és força complicat de simular. Cal tenir present que tenim múltiples protons que es transfereixen. Això farà que s'hagi d'anar en compte amb les aproximacions clàssiques. A l'haver-hi uns quants protons, el nombre de graus de llibertat del sistema que poden exhibir un comportament quàntic més marcat és gran comparat amb les

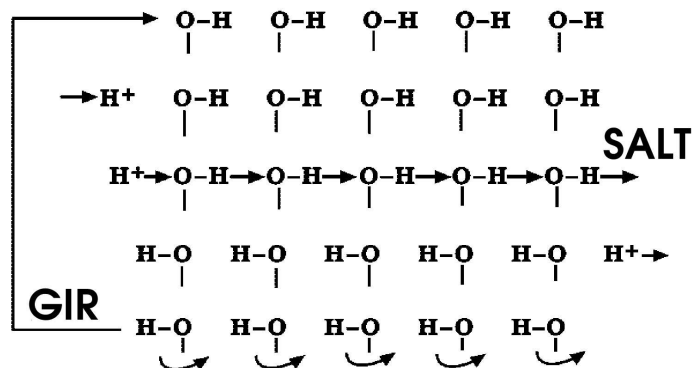


Figura 1.12: Esquema del mecanisme de Grotthus per a la transferència d'un protó a través d'una cadena de molècules d'aigua.

transferències d'un sol protó. Per altra banda, el tipus de procés fa que el potencial presenti forts acoblaments entre els diferents protons, ja que la posició d'un protó transferible dins la cadena influencia fortament el potencial que senten els seus veïns.

Tornem al sistema format pel cromòfor de la GFP i la cadena de transferències protòniques que culmina amb la protonació del glutamat-222. En aquest cas hi ha tres protons transferibles, i la cadena no pot fer l'etapa de gir ja que es troba tancada pels extrems. (vegeu la figura 1.11). L'etapa de salt és molt complexa, ja que comença per l'activació fotoquímica d'un cromòfor i la transferència protònica a la primera aigua. A més els tres protons es troben entre àtoms donadors i acceptors de diferent natura. Per tal d'entendre millor l'etapa de salt per sí mateixa es planteja l'estudi d'aquesta etapa en una cadena de molècules d'aigua. Es dissenya un model de la superfície d'energia potencial que reproduceixi el procés bàsic de transferència protònica múltiple, i aquest model s'estudia amb mètodes de dinàmica nuclear quàntica, essencialment la resolució de l'equació d'Schrödinger depenent del temps. D'aquesta manera, amb un tractament rigorós de la dinàmica, és possible aprofundir en aspectes del procés de transferència múltiple encara inexplorats. Aquest estudi es troba detallat al capítol 5, i està basat en la referència [6].

1.9 Eliminació d'hidrogen molecular en complexos metàl·lics deguda a fotoexcitació

En aquesta darrera part de la introducció es parlarà d'una altra classe de processos que tenen lloc per fotoexcitació del sistema i que es troben caracteritzats pel moviment d'àtoms lleugers. Es tracta de processos de fotoeliminació d'hidrogen molecular en polihidrurs metàl·lics degut a la promoció del sistema cap a algun estat electrònic singlet excitat. Informació sobre aquest tipus de sistemes i el seu comportament dinàmic es pot trobar a [213] i [214].

És habitual que la fotoexcitació de polihidrurs metàl·lics porti a un tancament de l'enllaç metall hidrogen [215], amb les implicacions que això pot tenir pel que fa, per exemple, a processos de catàlisi heterogènia o aplicacions tecnològiques. En el cas de complexos on trobem dos lligands hidrur en posició relativa *cis* la fotoexcitació acostuma a portar a una fotoeliminació reductiva d'una molècula d'hidrogen, de manera que es genera un complex metàl·lic coordinativament insaturat que pot actuar com a catalitzador o fotoiniciador [216]. Una important aplicació per a aquests sistemes és l'emmagatzemament d'hidrogen molecular, degut a l'estabilitat del complex a l'estat electrònic fonamental i la facilitat amb què es produeix la fotoeliminació després de l'absorció de radiació [217, 218]. Es poden trobar multitud d'estudis experimentals sobre aquest tipus de sistemes a la literatura [219–236]. Tot i això, els estudis que reporten dades resoltes en

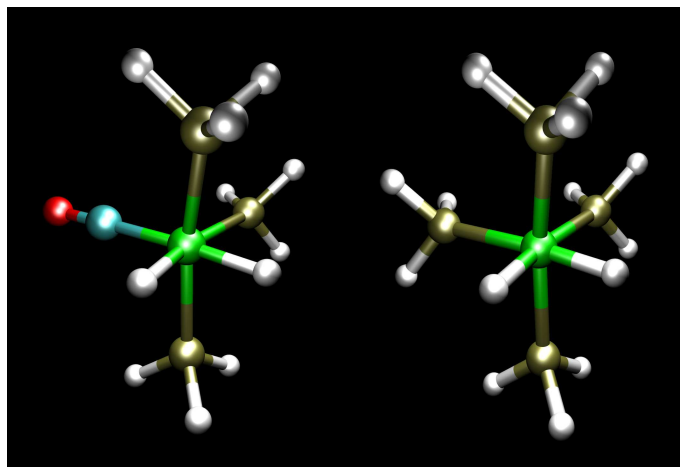


Figura 1.13: $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ (esquerra) i *cis*- $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2]$ (dreta).

l'escala de temps del procés són pocs degut a la rapidesa amb què ocorre l'eliminació. Ara per ara, les millors estimacions de l'escala de temps de la fotoeliminació reductiva han estat portades a terme per Perutz i els seus col·laboradors utilitzant sistemes d'espectroscòpia làser d'infraroig ultraràpid. A l'estudi del complex $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ [234,235] la detecció es va dur a terme a l'escala dels 6 picosegons, i fins i tot així no es va poder mesurar la velocitat del procés, conclouent que aquest ha d'ocórrer, doncs, en un temps inferior. En un recent estudi pels mateixos autors en el complex *cis*- $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4(\text{H})_2]$ [236] també es preveu un procés ultraràpid d'eliminació. Ara, però, l'eliminació competeix amb el procés de pèrdua d'un lligand PMe_3 , amb un rendiment 4.5 vegades superior a l'eliminació d'hidrogen.

Des d'un punt de vista teòric, aquest tipus de procés d'eliminació ha estat analitzat, per exemple, en el complex $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})_2]$ [237–239]. En aquest cas els dos hidrògens no es troben en posició relativa *cis*, i s'eliminen cada un per una banda del complex. La superfície d'energia potencial va ser construïda per a una única dimensió nuclear corresponent a una eliminació sincrònica dels dos àtoms d'hidrogen. La superfícies d'energia potencial van ser construïdes mitjançant càlculs de tipus multiconfiguracional, i la solució rigorosa de la dinàmica en la coordenada esmentada va revelar un procés reactiu en 40 fs. L'estudi del procés de fotoeliminació en el complex $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ s'ha portat a terme recentment [240]. Aquest sistema constitueix un bon model del sistema estudiat per Perutz i col·laboradors [234,235]. En l'estudi teòric del sistema les energies dels dos singlets excitats de més baixa energia es van calcular mitjançant el mètode TDDFT, construint-se una superfície d'energia potencial bidimensional per cada un dels estats electrònics. Les dues dimensions corresponen a les distàncies

Ru-H₂ i H-H. La dinàmica del procés d'eliminació va ser llavors estudiada en cada un dels estats electrònics per separat, indicant que el procés de fotoeliminació ocorre en l'estat electrònic amb la menor probabilitat de transició des de l'estat electrònic fonamental. En canvi, l'estat electrònic amb la probabilitat de transició electrònica més elevada no experimenta el procés reactiu durant el temps de durada de les simulacions.

Al capítol 6 es presenta l'estudi de la dinàmica de fotoeliminació d'hidrogen molecular als complexos [Ru(PH₃)₃(CO)(H)₂], que és reconsiderat respecte de l'estudi [240], i de *cis*-[Ru(PH₃)₄(H)₂]. Aquests complexos es troben representats a la figura 1.13. L'estudi planteja l'obtenció de les dues superfícies d'energia potencial on es coneix que ocorre principalment el procés de fotoeliminació i l'estudi de la dinàmica mitjançant simulacions diabàtiques que tinguin en compte l'acoblament entre els dos estats electrònics d'interès. El capítol 6 es basa fonamentalment en la referència [7].

1.10 Objectius

El treball de tesi es troba agrupat en 5 capítols a part de la introducció. El títol del treball fa referència a l'“entorn” i com s'acobla amb el moviment de l'àtom(s) d'hidrogen, ja sigui en reaccions de transferència o d'eliminació. Per “entorn” s'entendrà en aquest treball qualsevol conjunt de coordenades a part de les que descriuen explícitament el moviment dels àtoms més lleugers. Al llarg dels diversos capítols de la tesi s'anirà explorant, entre d'altres qüestions, l'efecte que exerceix aquest entorn sobre l'evolució dels graus de llibertat amb massa lleugera associada, intentant d'esbrinar-ne els detalls mecanístics. En la realització dels diferents estudis s'empraran diverses metodologies dinàmiques, les més adequades en cada situació.

Concretament, s'estudiaran dos processos de transferència protònica intramolecular fotoinduïda. El primer d'ells, l'estudi de l'acoblament entre la rotació del grup metil i la transferència protònica a la molècula de 5-metiltropolona (capítol 2), es basa en una resolució exacta de l'equació d'Schrödinger nuclear independent del temps per a un model del sistema. D'aquesta manera es pretén obtenir informació detallada dels estats vibracionals de més baixa energia sobre la superfície d'energia potencial corresponent a l'estat electrònic excitat singlet de més baixa energia. Aquesta informació ens ajudarà a entendre la relació existent entre el procés de transferència protònica i el procés de rotació interna del grup metil. El problema nuclear es solucionarà numèricament utilitzant una representació discreta (DVR). També s'estudiarà la transferència protònica intramolecular en estat excitat a la molècula de 2-(2'-hidroxifenil)-4-metiloxazole (HPMO) (capítol 3), i el paper que hi juguen diferents fases condensades, concretament dos dissolvents i una cavitat proteica. Per a aquest estudi s'emprarà dinàmica clàssica i un potencial electrònic de tipus *Empirical Valence Bond* (EVB). L'objectiu de l'estudi és la simulació en temps real de l'evolució del sistema immediatament després de la fotoexcitació. La metodologia seleccionada, tant la dinàmica com la descripció del potencial, ens permetran simular les fases condensades explícitament, i obtenir propietats de forma estadística per a col·lectius de sistemes.

En els capítols 4 i 5 es tractaran transferències protòniques intermoleculares. En el capítol 4 es planteja un estudi a nivell purament electrònic de la transferència protònica intermolecular del cromòfor de la *Green Fluorescent Protein* (GFP) cap a una molècula d'aigua. L'objectiu, més enllà del text d'aquesta tesi, és la simulació de la *proton-wire* que opera a l'interior d'aquesta proteïna. Aquesta *proton-wire* s'activa en ser fotoexcitat el cromòfor. Degut a la manca de dades prou detallades a la literatura sobre la transferència protònica del cromòfor en qüestió, plantejarem un estudi electrònic a un nivell de càlcul elevat que guïi futures prospeccions en models més complexos. Per altra banda, la *proton-wire* més estudiada fins ara a diversos nivells d'aproximació és la formada per una cadena d'aigües, i que es

troba de forma natural en proteïnes tubulars transmembrana. Al capítol 5 ens plantejarem l'estudi d'aquest sistema a partir de la construcció d'un model que contingui els àtoms essencials en el procés de transferència múltiple, protons, i oxígens donadors i acceptors. Aquest sistema serà tractat a nivell de dinàmica quàntica solucionant l'equació d'Schrödinger dependent del temps, i seguint l'evolució temporal del sistema. Degut a la dimensionalitat del model ja no serà possible una solució quàntica exacta, de manera que emprarem el mètode *Multi Configurational Time Dependent Hartree* (MCTDH), variacionalment convergent a un tractament exacte, i extremadament més eficient. L'objectiu principal del treball, donat que tant els protons com els oxígens es tracten quànticament a la dinàmica, és establir la relació entre ambdós conjunts de graus de llibertat, i fins a quin punt són possibles certes particions arbitràries de la funció d'ona entre graus de llibertat lleugers i pesants que són assumides implícitament en aproximacions dinàmiques quàntiques-clàssiques. Aquest treball servirà també com a exploració dinàmica prèvia del tipus de model que es pretén utilitzar en l'estudi de la *proton-wire* a la GFP i que es troba fora del domini d'aquesta tesi.

El capítol 6 fa referència a l'estudi de la fotoeliminació d'hidrogen molecular en dos complexos dihidrur de ruteni. L'objectiu principal serà comparar ambdós complexos entre ells i oferir una visió teòrica dels resultats disponibles experimentalment a partir d'un coneixement detallat dels mecanismes que operen. Els resultats experimentals indiquen temps de reacció en l'escala dels centenars de femtosegons. Per dur a terme aquest estudi s'emprarà un model bidimensional del potencial amb dues coordenades per descriure la posició relativa dels dos hidrògens i la seva distància amb el metall. El sistema es tractarà mitjançant la resolució de l'equació d'Schrödinger nuclear dependent del temps, amb una representació de tipus *split operator* de l'operador d'evolució temporal i la utilització de l'algorisme *Fast Fourier Transform* (FFT) per realitzar els canvis de representació entre posicions i moments.

Capítol 2

Acoblament entre la transferència protònica i la rotació d'un grup metil

2.1 Introducció general

L'estudi dels derivats de la tropolona constitueix una font de coneixement important sobre les interaccions entre diferents graus de llibertat nuclears, els seus acoblaments, o el seu comportament quàntic.

Els espectres de fluorescència per excitació i de fluorescència dispersada de les molècules de 5-metiltropolona, MTR(OH), el seu anàleg deuterat MTR(OD) i l'espècie coordinada amb una molècula d'aigua, MTR(OH)-H₂O han estat mesurats experimentalment [164, 165]. Aquestes mesures es realitzen sobre un feix de molècules refredades per “jet cooling”, les quals són excitades per un làser de freqüència modulable. La mesura de la intensitat de radiació emesa a cada freqüència del làser constitueix l'espectre, on hi apareix una banda per cada transició des de l'estat vibracional fonamental de S₀ fins a diferents estats vibracionals de S₁. El fet de tenir la referència ben fixada fa que la diferència energètica entre les bandes de l'espectre correspongui pràcticament amb la diferència d'energia entre els estats vibracionals de la superfície d'energia potencial excitada.

Les mesures sobre el sistema MTR(OH)-H₂O proporcionen la referència dels nivells vibracionals no desdoblats, ja que el paper de l'aigua, coordinada a un dels dos oxígens de la molècula, és assimetritzar el doble pou. Les dades que aporten aquests estudis indiquen que l'*splitting* entre bandes a la molècula de MTR(OH), que a l'espectre de MTR(OH)-H₂O apareixen sense desdoblar, augmenta amb l'energia d'excitació. Una inspecció visual de la molècula de MTR(OH) (figura 1.5, pàg. 57) mostra que la transferència protònica no té lloc en un doble pou simètric si es considera únicament l'evolució del protó. Això és degut al fet que la posició d'equilibri del grup

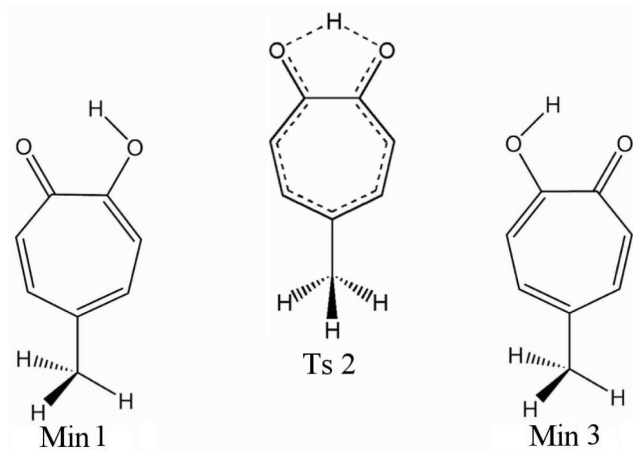


Figura 2.1: Punts estacionaris corresponents a la transferència protònica a la molècula de 5-metiltropolona. El punt Min1 correspon al mínim absolut a S_0 , mentre que el punt anomenat Min3 no és en realitat un mínim sinó un punt sella d'ordre 1 respecte de la rotació del metil. El punt anomenat Ts 2 és un punt sella d'ordre 1 que connecta dues estructures de tipus Min1 equivalents. La situació a S_1 és equivalent però intercanviant els papers de Min1 i Min3.

metil depèn d'on es troba situat el protó. En transferir el protó des de Min1 a Min1 (o de Min3 a Min3) cal una rotació del grup metil de 60° , com es veu a la figura 2.1. Per altra banda, una rotació del grup metil de 120° deixa el sistema en un punt del tot equivalent a l'espai configuracional. En aquest moment ja es pot intuir que la transferència protònica entre dos pous simètrics serà possible, però requerirà de la participació del grup metil.

2.2 La rotació d'un grup metil

Abans de presentar el model utilitzat per les simulacions es discuteix breument les propietats de la rotació d'un grup metil. En aquest treball (i en d'altres aplicacions computacionals, tot i que no sempre [42]) el grup metil es tracta com un rotor caracteritzat per un moment d'inèrcia $I = \sum_i m_h \vec{r}_i \vec{r}_i$ on \vec{r}_i és cada un dels tres vectors que connecten l'àtom de carboni amb cada hidrogen, i m_h és la massa de l'hidrogen. La solució trivial de l'equació:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \varphi_n(\alpha) = E_n \varphi_n(\alpha) \quad (2.1)$$

conduïx a l'espectre de nivells energètics $E_n = (\hbar^2/2I)n^2$ del rotor lliure. En cas que no ens trobem amb un rotor lliure, el potencial de rotació tindrà habitualment un període de rotació de 120° , la rotació necessària per interconvertir dos hidrògens. El sistema pot ser idealitzat com tres pous de

potencial, amb un conjunt d'estats vibracionals cada un i que interaccionen amb el pou adjacent, per tant $1 \leftrightarrow 2$, $2 \leftrightarrow 3$, $3 \leftrightarrow 1$. La funció vibracional φ_i de cada pou s'utilitza com a base per construir el sistema interaccionant. Els elements de matriu implicats en la construcció de la matriu Hamiltoniana (assumint que les funcions són ortogonals) són de tipus $\langle \varphi_i(1) | \hat{H} | \varphi_i(1) \rangle = a$ i $\langle \varphi_i(1) | \hat{H} | \varphi_i(2) \rangle = b$. La matriu Hamiltoniana a diagonalitzar queda com:

$$\mathbf{H}_i = \begin{pmatrix} a & b & b \\ b & a & b \\ b & b & a \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

La diagonalització d'aquesta matriu porta a tres estats, dos d'ells degenerats, amb valors propis $(a - b, a - b, a + 2b)$, que anomenem E pel cas degenerat i A pel cas no degenerat. A la figura 1.6 (pàg. 58) s'hi mostra un espectre de nivells que correspon a la rotació d'un grup metil. Les bandes anomenades $2E$ i $3A$ provenen del desdoblament d'un mateix grup de nivells en el límit de pous no interaccionants. Les bandes $2E$ estan centrades a 83.4 cm^{-1} , mentre que la banda $3A$ està centrada a 142.6 cm^{-1} . Aplicant les expressions obtingudes per a i b es troba immediatament que $a = 103.1 \text{ cm}^{-1}$, l'energia corresponent als nivells no desdoblat, i que $b = 19.7 \text{ cm}^{-1}$, que és l'energia d'interacció. La magnitud $3b$ es pot interpretar com l'*splitting* dels nivells rotacionals, de manera anàloga a la interpretació tradicional de l'*splitting* d'un doble pou simètric. A mesura que els nivells rotacionals es situen per sobre de la barrera de rotació aquesta visió del triple pou deixa pas, de manera progressiva, al rotor lliure que s'ha descrit abans.

En els treballs [164] i [165] se'ns presenta el posterior desdoblament de les bandes rotacionals, principalment $2E$ i $3A$, degut a l'acoblament amb el procés de transferència protònica. Les noves bandes aparegudes s'etiqueten ara amb els símbols $+$ i $-$. (Veure figura 2.2)

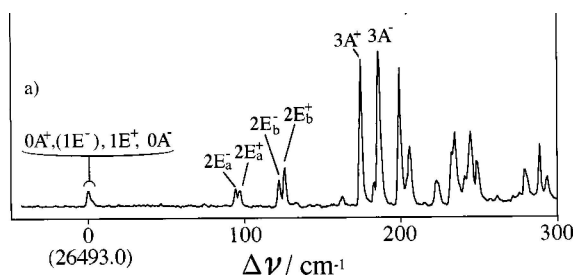


Figura 2.2: Espectre de fluorescència per excitació de la molècula de 5-metiltropolona. (Reproduït de la figura 5, referència [165]). La diferència d'energia entre les bandes correspon a la diferència d'energia entre estats vibracionals. El valor entre parèntesi correspon a l'energia de la transició electrònica $0 \leftarrow 0$.

2.3 El sistema model

L'estudi teòric de les característiques espectroscòpiques d'aquest sistema requereix de l'obtenció d'un model sobre el qual avaluar els estats vibracionals i les seves energies. Aquest model ha de poder ser ajustat a dades provinents de càlculs d'energia potencial del sistema en l'estat S_1 . S'opta per construir un model basat en tres coordenades, una coordenada θ que descriu la rotació del grup metil i les coordenades x i y que descriuran el procés de transferència protònica. Una rotació amb un període de 120° pot ser descrita per un potencial de forma:

$$V_{rot}(\theta) = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\theta) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\theta) \quad (2.3)$$

Es pot comprovar que el paràmetre V_3 es troba directament relacionat amb l'alçada de la barrera de rotació, mentre que V_6 en controla l'amplada. Pel que fa a una transferència protònica simètrica en un doble pou, aquesta pot ser descrita mitjançant un potencial de tipus:

$$V_H(x, y) = V_o(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 \left(y - \frac{g(x)}{m\omega^2} \right)^2 \quad (2.4a)$$

$$V_o(x) = -ax^2 + bx^4 \quad (2.4b)$$

$$g(x) = cx^2 \quad (2.4c)$$

aquest potencial s'ha utilitzat en múltiples estudis dinàmics de transferència protònica simètrica [159, 161, 163] i es basa en la combinació de dues coordenades, la coordenada x que constitueix un doble pou simètric, la coordenada y , un oscil·lador harmònic, i l'acoblament entre ambdues. Aquest potencial depèn de quatre paràmetres, a , b , c i ω^2 , que poden ser ajustats a partir de quatre expressions molt senzilles relacionades amb informació energètica i geomètrica del procés de doble pou simètric estudiat:

$$a = \frac{8(\Delta E_{mep})}{(\Delta x)^2} \quad (2.5a)$$

$$b = \frac{16(\Delta E_{mep})}{(\Delta x)^4} \quad (2.5b)$$

$$c = \frac{8((\Delta E_{lrp}) - (\Delta E_{mep}))}{(\Delta y)(\Delta x)^2} \quad (2.5c)$$

$$\omega^2 = \frac{2((\Delta E_{lrp}) - (\Delta E_{mep}))}{(\Delta y)^2} \quad (2.5d)$$

ΔE_{mep} és l'energia entre el mínim i l'estat de transició del procés de transferència. ΔE_{lrp} és l'energia fins el màxim en el camí recte que connecta els dos mínims simètrics. Δx és la distància en coordenades cartesianes ponderades entre els dos mínims. Δy és la distància entre el màxim al llarg del

camí recte entre mínims i la geometria de l'estat de transició, també en cartesianes ponderades. Un cop obtinguts els paràmetres, el model bidimensional i la superfície multidimensional comparteixen les quatre característiques que s'acaben d'anomenar. Aquesta estratègia representa la mínima representació per a una superfície de transferència protònica, amb una coordenada que bàsicament porta el sistema d'un pou a l'altre, i una coordenada que descriu els rearranjaments geomètrics necessaris per tal que el sistema pugui anar d'un pou a l'altre per algun lloc proper al camí de mínima energia, el que es coneix com curvatura.

Encara no s'ha descrit el model tridimensional, només la manera com es pot tractar una rotació i una transferència protònica simètrica com a casos separats. Ja s'ha vist que la rotació del metil i la transferència protònica es troben acoblades a nivell del potencial, de manera que en passar de l'estructura Min1 a la Min3 el grup metil ja no es troba en un mínim de la rotació sinó en un màxim. Això significa que el potencial de rotació del metil en un dels dos pous de la transferència protònica es troba corregut 60° respecte del de l'altra banda. Altrament, quan el protó es troba centrat entre els dos oxígens el període de rotació del metil es redueix a 60° degut a l'augment de la simetria. S'assumeix també que hi ha poca dependència entre el potencial de rotació i la coordenada y , i que els canvis principals en la rotació ocorren degut a l'evolució de la coordenada x . Es proposa, doncs, el següent potencial:

$$V_T = V_H(x, y) + V_R(x, \theta) \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} V_R(x, \theta) = & \left[\frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\theta) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\theta) \right] \left(\frac{x + x_o}{2x_o} \right) \quad (2.7) \\ & - \left[\frac{V_3}{2}(1 + \cos 3\theta) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\theta) \right] \left(\frac{x - x_o}{2x_o} \right) \\ & + \left[\frac{V_3}{2} - \frac{V_{ts} - V_6}{2}(1 - \cos 6\theta) \right] \left(\frac{x^2 - x_o^2}{x_o^2} \right) \end{aligned}$$

Aquest potencial correspon a un doble pou simètric, $V_H(x, y)$, sumat amb un terme de rotació $V_R(x, \theta)$ que depèn de la posició de la coordenada x . Els dos primers termes entre claudàtors a 2.7 corresponen a dos potencials de rotació correguts 60° l'un respecte l'altre. x_o és la posició d'equilibri del mínim absolut respecte x . Quan el sistema es troba a x_o s'anul·len els dos darrers termes de 2.7. Quan ens trobem a l'altra banda del pou, a $-x_o$ s'anul·len el primer i tercer termes. La variació entre cada situació límit és lineal i progressiva, no hi ha funcions d'*step* implicades i per tant ni el potencial ni les seves derivades presenten arestes en tot l'espai. Ha aparegut un nou paràmetre, V_{ts} , l'alçada de la barrera de rotació quan el protó es troba centrat entre els dos oxígens. És fàcil veure que $V_R(0, \theta) = V_{ts}(1 - \cos 6\theta)/2$. Aquest potencial compleix els requeriments que indiquen els càlculs estructurals sobre el comportament del grup metil respecte del procés de trans-

ferència. El potencial depèn d'un conjunt de paràmetres força compacte:

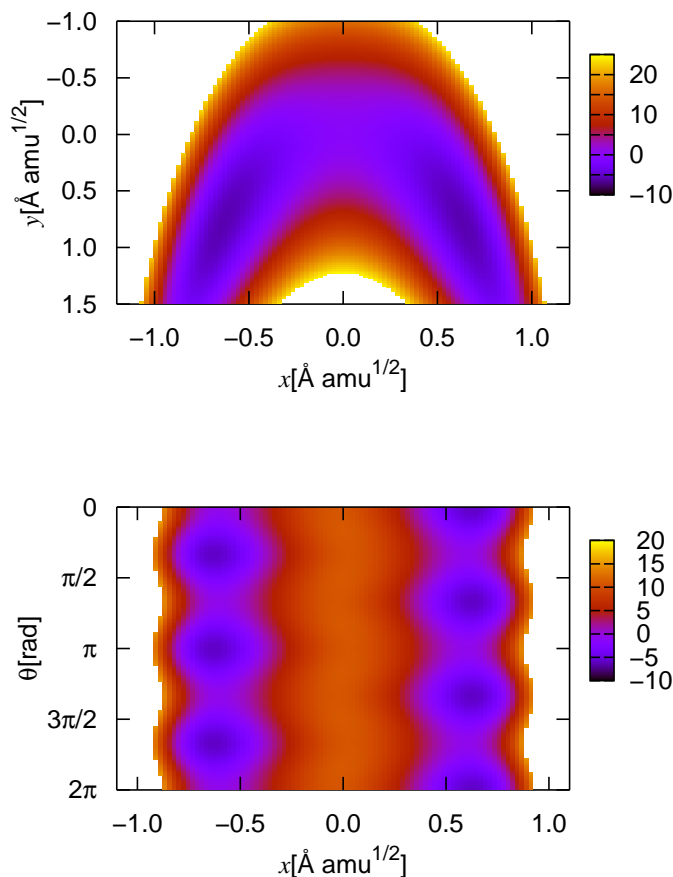


Figura 2.3: $V_H(x, y)$ (superior) i $V_T(x, y, \theta)$ per $y \equiv \text{const}$ (inferior).

$a, b, c, \omega^2, V_3, V_6, V_{ts}$. La forma d'obtenir els paràmetres també és força immediata si es disposa dels càlculs estructurals necessaris. A la figura 2.3 s'hi troben talls bidimensionals corresponents al potencial utilitzat.

2.4 Resolució del problema nuclear

El problema plantejat és un problema de natura espectroscòpica i en el qual els fenòmens a explicar depenen d'un conjunt reduït d'estats rotovibracionals. Com ja s'ha vist a la introducció, tant la via dependent del temps com la independent del temps permeten obtenir, en principi, la mateixa informació. En aquest problema és més adequat un enfoc independent del temps, on s'ac-

cedeix directament a l'espectre de nivells energètics del Hamiltonià, degut al reduït nombre d'estats que cal considerar (veure la discussió a la pàgina 22). La dimensionalitat del model també facilita un enfoc independent del temps, ja que es pot construir la matriu Hamiltoniana en una determinada representació i pot ser diagonalitzada. Seria possible utilitzar una base de funcions ortogonals en l'espai de posicions. Algunes tries de conjunts de funcions ortogonals serien, per exemple, les solucions de la partícula en una caixa o polinomis d'Hermite (solucions de l'oscil·lador harmònic). Les funcions de base tridimensionals serien ortogonals per construcció:

$$\phi_{ijk}(x, y, \theta) = \chi_i(x) \psi_j(y) \xi_k(\theta) \quad (2.8)$$

Aquesta opció, tot i que perfectament factible, presenta l'inconvenient d'haver de calcular els elements de matriu $\langle \phi_{ijk} | \hat{H} | \phi_{i'j'k'} \rangle$ que no serien analítics degut a la presència de l'operador d'energia potencial dins de l'operador Hamiltonià.

La construcció de la matriu Hamiltoniana es fa, en canvi, utilitzant l'aproximació *Discrete Variable Representation* (DVR) que s'ha introduït a l'apartat 1.3.1. Concretament s'utilitza la formulació *universal* derivada per Colbert i Miller [23]. Aquest DVR es basa en una graella de punts equiespaiats, i les funcions de base a sota de la formulació, tot i que no apareixen en cap moment a la vista en les equacions finals, són les solucions de la partícula en una caixa. L'avaluació dels elements de matriu es fa segons:

$$T_{i'i'jj'kk'} = T_{i'i'}\delta_{jj'}\delta_{kk'} + T_{jj'}\delta_{i'i'}\delta_{kk'} + T_{kk'}\delta_{i'i'}\delta_{jj'} \quad (2.9)$$

$$V_{i'i'jj'kk'} = V_{ijk}\delta_{i'i'}\delta_{jj'}\delta_{kk'} \quad (2.10)$$

on cada terna ijk es refereix a un punt de la graella tridimensional. El terme potencial no conté termes creuats, és diagonal per construcció. El seu valor és el potencial en el punt de la graella concret. El terme cinètic només conté termes creuats entre punts de la graella que difereixen en una de les dimensions de l'espai. La matriu construïda té, per tant, molts zeros fora la diagonal, fet que es pot aprofitar per a la seva diagonalització. L'expressió per avaluar els termes cinètics és analítica. Pels termes corresponents a coordenades cartesianes tenim:

$$T_{i'i'} = \frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} (-1)^{i-i'} \begin{cases} \pi^2/3 & i = i' \\ \frac{2}{(i-i')^2} & i \neq i' \end{cases} \quad (2.11)$$

i els termes de la coordenada angular s'obtenen amb l'expressió:

$$T_{kk'} = \frac{\hbar^2}{2m} (-1)^{k-k'} \begin{cases} \frac{N(N+1)}{3} & k = k' \\ \frac{\cos[\pi(k-k')/(2N+1)]}{2 \sin^2[\pi(k-k')/(2N+1)]} & k \neq k' \end{cases} \quad (2.12)$$

N és el nombre total de punts a la graella.

Un cop la matriu és construïda, de la diagonalització se n'obté l'espectre d'energies dels estats vibracionals per una banda, i els coeficients c_{ijk}^l corresponents a cada punt de la graella ijk i a cada estat vibracional l . Els estats vibracionals s'obtenen com a combinacions lineals de la base discreta sobre la graella:

$$|\Xi_l\rangle = \sum_{ijk}^N c_{ijk}^l |X_{ijk}\rangle \quad (2.13)$$

on $|X_{ijk}\rangle \equiv |x_i\rangle |y_j\rangle |\theta_k\rangle$. La funció d'ona vibracional en representació de posicions per un punt concret x, y, θ s'obté com:

$$\varphi_l(x, y, \theta) \equiv \langle x | \langle y | \langle \theta | |\Xi_l\rangle = \sum_{ijk}^N c_{ijk}^l \langle x | x_i \rangle \langle y | y_j \rangle \langle \theta | \theta_k \rangle \quad (2.14)$$

Per tal d'obtenir la funció d'ona a qualsevol punt x, y, θ cal conèixer els elements de tipus $\langle x | x_i \rangle$. A [23] es demostra que aquests elements de matriu s'obtenen com:

$$\langle x | x_i \rangle = \frac{\sin(\pi(x - x_i)/\Delta x)}{\pi(x - x_i)} \quad (2.15)$$

(y i θ presenten expressions idèntiques). Aquesta equació dóna $1/\Delta x$ per $x = x_i$ i zero per $x = x_{i'}, i \neq i'$. Per tant, la funció $\varphi_l(x, y, \theta)$ als punts de la graella és extremadament fàcil de calcular, és simplement el valor del coeficient c_{ijk}^l multiplicat per $(1/\Delta x)(1/\Delta y)(1/\Delta \theta)$. Si cal obtenir el valor d'una funció vibracional en punts diferents de la graella només cal utilitzar les equacions 2.14 i 2.15 explícitament.

La implementació computacional de les idees que acabem d'esboçar és relativament simple. En unes 100 línies de codi Fortran hi cap un programa que llegeix l'entrada de dades, genera tots els elements de matriu, crida una rutina externa de diagonalització i escriu en disc els resultats provinents del càlcul. Els càlculs més grans que s'han fet corresponen a la utilització d'una matriu Hamiltoniana de 7600×7600 elements, és a dir uns 57 milions de termes. Les dimensions de la graella en cada dimensió corresponen a $0.105 \text{ \AA} \text{ amu}^{1/2}$ per la dimensió x , $0.092 \text{ \AA} \text{ amu}^{1/2}$ per la dimensió y i 0.331 rad per la coordenada θ . La diagonalització de la matriu es fa cridant la subrutina externa *dspvex* de la llibreria *LAPACK* (Linear Algebra Pack) [241].

2.5 Càlculs estructurals

Com ja s'ha vist, l'ajust del model de superfície d'energia potencial necessita de dades energètiques i geomètriques sobre el sistema complet. En tots els càlculs s'ha utilitzat la base d'orbitals atòmics 6-31G(d,p), una base de mida mitja, però que permet de ser utilitzada a tots els nivells de càlcul emprats

sense suposar un cost computacional excessiu. Per la cerca de punts estacionaris s'ha emprat el mètode CIS [117], tal i com es troba implementat al programa Gaussian 98 [242]. S'han realitzat també càlculs a nivell CIS-MP2 [121], a nivell TDDFT [134–137] amb el funcional B3LYP [130, 131] i càlculs multiconfiguracionals a nivell CASSCF amb correcció per pertorbacions fins a segon ordre CASPT2 [122, 123]. Aquests darrers s'han realitzat amb el programa Molpro 2000 [243], amb un espai actiu de 10 electrons i 9 orbitals.

2.6 Resultats i discussió

2.6.1 Energies electròniques

El fet d'haver utilitzat diversos mètodes per a l'obtenció de la informació estructural necessària és degut principalment a la manca de sistemàtica en el tractament de la reactivitat en estats electrònics excitats. Tot i això és possible trobar algun estudi on es comparen diversos mètodes [118]. En el moment de la realització d'aquest estudi (2002) només hi havia gradients analítics pels mètodes CIS i CASSCF. Actualment també es troben implementats els gradients TDDFT [244], que probablement trobin en la fotoquímica de molècules orgàniques el principal camp d'aplicació. Encara està per veure, però, quin és rang d'aplicació i la validesa general del mètode, i la fotoquímica teòrica en sistemes de mida moderada (15-20 àtoms) és encara una assignatura pendent.

A la taula 2.1 s'hi troben els resultats obtinguts amb tots els mètodes utilitzats. Al final de la taula, CorCIS es refereix una “correcció” de les energies CIS, s'utilitza l'energia de l'estat S_0 calculada a nivell DFT i se li suma l'energia d'excitació CIS per tal d'obtenir l'energia a S_1 . Dues formes d'escriure aquest mateix fet són:

$$E_{cor}^{S_1} = E_{CIS}^{S_1} - E_{HF}^{S_0} + E_{DFT}^{S_0} \quad (2.16)$$

$$E_{cor}^{S_1} = E_{DFT}^{S_0} + E_{CIS}^{ex} \quad (2.17)$$

L'única cosa que es pot constatar en veure els resultats CorCIS en conjunt amb els HF, DFT i CIS és que a nivell CIS la sobreestimació de la barrera de transferència protònica a Ts2 prové bàsicament de l'energia HF subjacent, i no d'una energia d'excitació exagerada. A part d'això aquesta correcció és pura numerologia si no s'acompanya d'una justificació una mica consistent de la seva utilització, ha estat un pur exercici numèric i ja no es comentarà més.

Observant les dades presentades a la taula 2.1 s'observa la tendència clara dels mètodes CIS i CASSCF de sobreestimar les barreres de transferència protònica per a excitacions de tipus ${}^1\pi\pi^*$ [118]. Per altra banda, les correccions a nivell de teoria de pertorbacions sobre les geometries a nivells

poc correlacionats porten a sobrecoregir les energies, donant una energia més negativa per a l'estructura de transició que per les estructures de mínim. Quan s'utilitzen mètodes similars per a l'estat S_0 i l'estat S_1 es comprova que la barrera de transferència a l'estat excitat és en general més baixa, com succeeix en la majoria de casos [118]. Els resultats TDDFT sobre les geometries CIS semblen donar resultats més raonables que les correccions per perturbacions sobre les mateixes geometries.

El fet que la correcció CASPT2 sobre geometries CIS o CASSCF porti a valors d'energia més baixos que les estructures de mínim no és un fet nou, i també s'ha trobat per a la molècula de tropolona [161]. En aquest cas s'han generat noves estructures que connecten els punts Min1 i Min3 amb Ts2 a través de camins interpol·lats linealment, i s'han calculat les corresponents energies a nivell CASPT2. El perfil obtingut es troba a la figura 2.4. El que s'hi pot observar és la presència de dos punts d'energia més baixa que el punt central. Aquests punts es troben geomètricament lluny dels mínims i la diferència energètica entre ells i el punt central no representa cap barrera de transferència protònica. Si més no, però, mostra que des del punt central hi ha algun camí de baixada d'energia, i que per tant no correspon a un mínim absolut. Hauria de ser possible, doncs, de calcular unes energies de mínims i estat de transició a nivell CASPT2 si la optimització a aquest nivell fos viable.

En general es veu que la dispersió de resultats en els càlculs electrònics

Taula 2.1: Energies dels punts estacionaris Min1, Ts2 i Min3 als estats electrònics S_0 i S_1

| Estat | Mètode | Min1 | Ts2 | Min3 |
|-------|--------------------------------------|------|-------|------|
| S_0 | HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p) | 0.00 | 17.23 | 1.51 |
| | MP2/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p) | 0.00 | 3.17 | 0.67 |
| | MP2/6-31G(d,p)//MP2/6-31G(d,p) | 0.00 | 5.63 | 0.65 |
| | B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) | 0.00 | 5.07 | 0.67 |
| | CASSCF/6-31G(d,p)//CASSCF/6-31G(d,p) | 0.00 | 22.99 | 1.50 |
| | CASPT2/6-31G(d,p)//CASSCF/6-31G(d,p) | 0.00 | 7.86 | 0.93 |
| S_1 | CIS/6-31G(d,p)//CIS/6-31G(d,p) | 1.31 | 12.67 | 0.00 |
| | CIS-MP2/6-31G(d,p)//CIS/6-31G(d,p) | 1.41 | -1.73 | 0.00 |
| | TD-B3LYP/6-31G(d,p)//CIS/6-31G(d,p) | 1.51 | 5.75 | 0.00 |
| | CASSCF/6-31G(d,p)//CIS/6-31G(d,p) | 0.49 | 9.53 | 0.00 |
| | CASPT2/6-31G(d,p)//CIS/6-31G(d,p) | 0.27 | -6.12 | 0.00 |
| | CorCIS/6-31G(d,p)//CIS/6-31G(d,p) | 1.70 | 4.91 | 0.00 |

mètode energia // mètode geometria

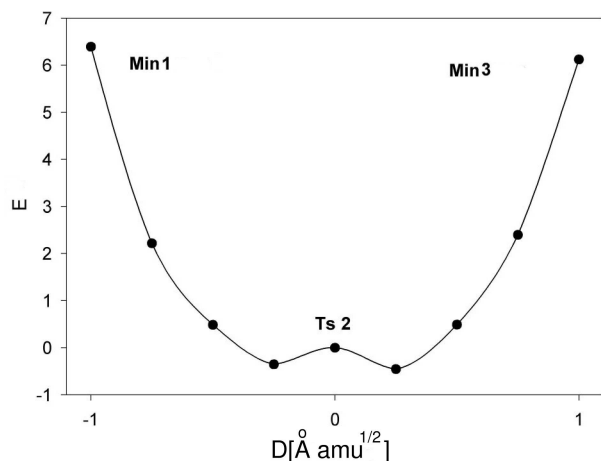


Figura 2.4: Perfil energètic en kcal/mol obtingut a llarg del camí que connecta els Min1 amb Ts2 i Ts2 amb Min3, a nivell CASPT2.

és molt gran per diferents mètodes, i és complicat triar uns resultats com els valors de referència per obtenir els paràmetres del model nuclear, que en el fons és el que es pretenia. Per altra banda i arribats a aquest punt, potser no és tant important reproduir els resultats experimentals de desdoblament de bandes obtinguts per a la 5-metiltropolona a partir d'unes dades electròniques de molt alta qualitat per ajustar el model proposat, com ser capaços d'explicar les observacions experimentals i donar-ne una racionalització. És per això que l'estudi nuclear portat a terme no es basa en cap dels resultats electrònics obtinguts, sinó que es fa un estudi comparatiu per a diferents substitucions isotòpiques i diferents barreres de transferència protònica.

2.6.2 Dinàmica, *splittings*

Paràmetres del potencial

En l'ajust del potencial per als estudis dinàmics s'ha utilitzat una barrera de rotació del grup metil (V_3) de 0.6 kcal/mol i un paràmetre $V_6 = 2.85 \cdot 10^{-4}$ kcal/mol. Aquests valors s'han obtingut fent que els nivells rotacionals obtinguts a partir de l'equació 2.3 s'ajustin a dades espectroscòpiques. El paràmetre V_3 és consistent amb les barreres obtingudes *ab initio*. Fent un escombrat de la rotació del metil amb el protó centrat entre els dos oxígens es troba una barrera de rotació (V_{ts}) de l'ordre de 10^{-2} kcal/mol a nivell CIS, que indica una rotació del metil quasi lliure. Per tal d'obtenir un potencial amb sentit químic s'han utilitzat els valors Δx i Δy de les equacions 2.5a a 2.5d obtinguts a partir de càlculs estructurals a nivell CIS. Basat en da-

des estructurals, es fixa sempre $\Delta E_{lpr} = 3\Delta E_{mep}$. Les diferents barreres de transferència protònica s'obtenen variant ΔE_{mep} . Coneixent ΔE_{mep} , ΔE_{lpr} , Δx i Δy s'utilitzen les equacions 2.5a a 2.5d per obtenir els paràmetres de la part corresponent a la transferència protònica.

Splittings en funció de la barrera de transferència protònica

S'ha fet un estudi de la variació de l'*splitting* dels diferents nivells vibracionals en funció de la barrera de transferència protònica. Com és natural, el desdoblament dels nivells disminueix a mesura que la barrera de transferència protònica augmenta. Tant la substitució isotòpica de l'hidrogen transferible com dels hidrògens del metil per deuteri causa una disminució del desdoblament calculat, indicant una participació de totes dues coordenades en el procés global de transferència. Per altra banda, com més alt és el nivell de rotació del metil al qual pertany un cert nivell vibracional del sistema, més alt és el desdoblament. En el desdoblament de nivells de tipus A i E que es corresponen (0A amb 1E i 2E amb 3A), sempre és més gran el desdoblament del nivell de tipus A. Recordant l'anàlisi qualitatiu fet sobre el desdoblament dels nivells rotacionals d'un grup metil amb període de 120° , es veu que al nivell A li correspon una energia rotacional superior que als nivells E, i d'aquí l'*splitting* més gran. A la figura 2.5 hi ha representats els *splittings* calculats per a les diferents substitucions isotòpiques i les diferents barreres de transferència protònica.

Com es pot racionalitzar aquest conjunt de dades? El doble pou simètric s'explica de forma qualitativa imaginant dos sistemes quàntics, inicialment independents, cada un amb el seu conjunt d'estats vibracionals, i que es deixen interaccionar amb una certa barrera d'interconversió entre ells. Ca-

Taula 2.2: *Splittings* dels diferents nivells vibracionals de la molècula de 5-metiltropolona i els seus isotopòmers a l'estat S_1 en funció de la barrera de transferència protònica. Barreres en kcal/mol i *splittings* en cm^{-1} .

| Niv.Rot. | Exp ^{a)} | MTR(OH)(CH ₃) | | | MTR(OD)(CH ₃) | | | MTR(OH)(CD ₃) | | |
|----------|-------------------|---------------------------|------|------|---------------------------|------|------|---------------------------|------|------|
| | | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 |
| 0A | ≈2.0 | 10.31 | 3.48 | 1.26 | 2.61 | 0.52 | 0.12 | 4.20 | 1.46 | 0.69 |
| 1E | ≈2.0 | 5.22 | 1.77 | 0.63 | 1.33 | 0.27 | 0.07 | 2.07 | 0.66 | 0.24 |
| 2E | 3.7 | 10.19 | 3.78 | 1.44 | 2.64 | 0.61 | 0.26 | 8.57 | 2.99 | 1.34 |
| 3A | 11.2 | 26.26 | 9.26 | 3.40 | 6.62 | 1.39 | 0.34 | 18.93 | 7.27 | 3.98 |

a) Valor experimental [165]

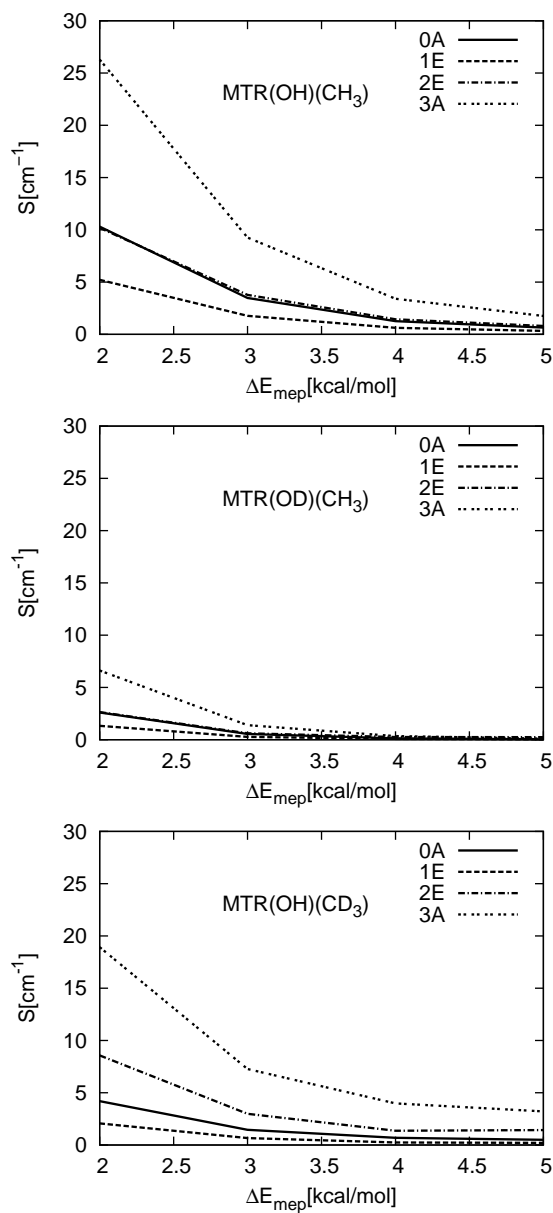


Figura 2.5: *Splittings* dels estats nuclears en funció de la barrera de transferència protònica per a les diferents substitucions isotòpiques estudiades.

da nivell es desdobra en primera aproximació en dos nous nivells, un que anomenem (+) i un que anomenem (-). Aquest és el cas del malonaldehid o de la tropolona. En la 5-metiltropolona la barrera de transferència protònica separa dos conjunts d'estats rotovibracionals equivalents. Ara, però, interconvertir dues estructures requereix de la transferència protònica

i d'una rotació de 60° en la coordenada del metil. Bona part de l'acoblament prové precisament d'aquest fet. A mesura que la rotació es troba en estats més energètics el procés combinat de transferència de protó i rotació del grup metil ja té una part “recorreguda”, i la distància efectiva que separa ambdós estats a través de la barrera de transferència protònica esdevé inferior. En el límit d'estats amb molta energia rotacional l'*splitting* dels nivells de la 5-metiltropolona hauria de ser equivalent a l'*splitting* de la molècula de tropolona.

Per il·lustrar la natura de l'acoblament entre la transferència protònica i la rotació del grup metil s'ha fet un darrer experiment numèric: per un conjunt de paràmetres com els que ja s'han utilitzat s'ha calculat l'*splitting* en tres casos. Primerament s'ha utilitzat el mateix potencial que s'ha presentat a l'equació 2.6. Els resultats d'aquest càlcul s'anomenen *acoblat*s. Posteriorment s'ha repetit el mateix càlcul, ara eliminant el desplaçament de 60° en la rotació del grup metil a banda i banda de la barrera de transferència protònica. Aquests càlculs s'anomenen *semiacoblat*s. La separació entre els graus de llibertat x i θ no és total, ja que es manté la disminució de la barrera de rotació del metil a mesura que el protó es situa equidistant entre els dos oxígens. El tercer grup de resultats s'anomenen *desacoblat*s. Ara la separació és total, de manera que no hi ha ni el desplaçament de 60° a banda i banda de la barrera de transferència ni la disminució de la barrera de rotació a mesura que el protó s'apropa a la zona d'equidistància amb els oxígens. Els resultats d'aquests càlculs es troben recollits a la taula 2.3. En el cas acoblat el desdoblament augmenta amb l'energia rotacional. En el cas desacoblat el desdoblament és totalment independent del nivell rotacional en el qual es troba la coordenada del grup metil. De fet, en el darrer cas, les funcions d'ona corresponents als estats vibracionals poden ser escrites com:

$$\varphi_l(x, y, \theta) \equiv \chi_m(x, y)\Theta_k(\theta) \quad (2.18)$$

mentre que aquesta igualtat no és certa per als altres dos casos degut a la dependència entre x i θ en el potencial 2.6 (De fet, en el model utilitzat l'acoblament es considera únicament existent entre aquestes coordenades, però també podria haver-hi acoblament amb y). En el cas semiacoblat el

Taula 2.3: Desdoblament dels nivells rotacionals pel cas acoblat i desacoblat, els desdoblements es troben en cm^{-1} .

| Niv. Rot. | acoblat | semiacoblat | desacoblat |
|-----------|---------|-------------|------------|
| 0A | 10.73 | 24.31 | 21.70 |
| 1E | 5.38 | 24.08 | 21.70 |
| 2E | 10.85 | 33.21 | 21.70 |
| 3A | 27.57 | 23.17 | 21.70 |

desdoblament és dependent del nivell rotacional, ja que la barrera de rotació del grup metil varia en funció de la coordenada x . Tot i això, el desdoblament és més gran i menys dependent del nivell rotacional en particular que en el cas acoblat. L'excepció prové dels nivells 2E, amb un desdoblament més gran que la resta.

Funcions d'ona nuclears

A la figura 2.6 s'hi troben representades les funcions d'ona vibracionals pels casos MTR(OH)(CH₃) i MTR(OH)(CD₃) corresponents a una barrera de transferència protònica de 3 kcal/mol. Aquesta barrera de transferència condueix a uns *splittings* similars als experimentals, i per tant es pren com a referència per als anàlisis posteriors. Els lòbuls de diferent color caracteritzen el signe de la funció, i els plans nodals es troben representats en color verd. L'esquema de plans nodals permet caracteritzar les funcions nuclears. Les dotze funcions d'ona representades per a cada cas provenen de sis estats vibracionals originals, 0A, 1E(degenerat), 2E(degenerat) i 3A. Cada un dels sis dona lloc a dos nous estats en considerar el procés de transferència protònica i el subseqüent *splitting*.

A les representacions gràfiques s'hi veu com els punts de més alta probabilitat es troben centrats als mínims del procés de rotació del grup metil a ambdós costats de la barrera de transferència protònica. El nombre de nodes perpendicular a la coordenada de rotació del metil θ augmenta a mesura que augmenta l'energia rotacional. Observem també que en tots els casos hi ha un o cap node en la direcció de la coordenada x , indicant que tots els nivells parteixen d'un mateix estat vibracional en les coordenades de transferència protònica. Aquest fet està també d'acord amb les dades a la taula 2.3. Els càlculs del sistema desacoblat mostren el mateix desdoblament exacte ja que corresponen tots a una mateixa parella de funcions $\chi_m^+(x, y)$ i $\chi_m^-(x, y)$. En el cas acoblat no hi ha una dada numèrica que ho mostri, però sí la distribució de les superfícies nodals.

Si es compara l'extensió dels lòbuls de les funcions d'ona pels casos MTR(OH)(CH₃) i MTR(OH)(CD₃) es veu com en la darrera situació aquests es troben menys estesos en la direcció θ . Degut a l'acoblament entre aquesta coordenada i la transferència protònica disminueix el desdoblament dels nivells rotovibracionals.

2.7 Recapitulació i conclusions

En aquest capítol s'ha estudiat l'acoblament entre un procés de transferència protònica intramolecular i un moviment de gran amplitud, la rotació d'un grup metil. Les dades que motiven l'estudi van ser obtingudes a partir d'un estudi espectroscòpic dels nivells rotovibracionals de la molècula de 5-metiltropolona a l'estat electrònic excitat S₁, de natura ¹ππ*. En aquells es-

tudis experimentals s'observava un desdoblament dels nivells rotacionals del metil que augmentava amb l'energia del nivell rotacional, primera evidència d'algun tipus de connexió entre el procés de rotació i el procés de transferència protònica.

Els càlculs estructurals ens permeten dissenyar un model de dimensionalitat reduïda ajustable a partir d'un conjunt compacte de paràmetres. Els càlculs electrònics realitzats amb diferents metodologies mostren les mateixes tendències, però una gran dispersió en els valors de les barreres de transferència protònica. Sembla que els càlculs TDDFT produeixen resultats més raonables que els càlculs CIS. Tot i això, finalment el model no s'ha ajustat a cap conjunt de resultats concret, i s'opta per un estudi dinàmic comparatiu variant les barreres de transferència protònica i utilitzant paràmetres per a la rotació ajustats a partir de dades espectroscòpiques. A partir de l'estudi dels *splittings* per a diferents barreres de transferència, i segons el model dinàmic proposat, la barrera de transferència protònica per a aquest sistema s'ha de trobar al voltant de les 3 kcal/mol a l'estat electrònic excitat S_1 .

Els resultats mostren una dependència del desdoblament amb la barrera de transferència, amb la substitució isotòpica del protó transferible per deuteri i amb la substitució dels hidrògens del metil, també per deuteris. A mesura que l'energia dels nivells rotacionals augmenta, així ho fa el desdoblament. Aquest fet es pot entendre com una disminució de la distància efectiva que separa els dos pous simètrics en augmentar l'energia del nivell rotacional. Més exactament, aquest fet correspon a un augment de la interacció entre estats (+) i (-) en augmentar l'energia de rotació, on els termes entre brackets representen l'energia d'interacció (termes no diagonals): $\langle \varphi_{3A}^+ | \hat{H} | \varphi_{3A}^- \rangle > \langle \varphi_{0A}^+ | \hat{H} | \varphi_{0A}^- \rangle$. En desfer de forma artificial la dependència de la fase del metil de la coordenada de transferència protònica s'observa que l'*splitting* ja no segueix la tendència mostrada experimentalment, ni pel model acoblat utilitzat en primer lloc.

Aquest estudi representa un exemple de problema de tipus eminentment espectroscòpic (no es tracta de l'estudi d'un procés reactiu) en el qual la modelització dels graus de llibertat nuclears és fonamental per entendre les observacions experimentals. El model tridimensional proposat és suficient per explicar les observacions experimentals, tot i que la obtenció de paràmetres d'alta qualitat es presenta complicada degut a la dificultat en el tractament de l'estructura electrònica. L'acoblament entre la transferència protònica i diversos graus de llibertat externs és un problema que s'ha abordat tradicionalment des de diversos punts de vista, per exemple separant la transferència protònica de la resta, que són tractats clàssicament o com un bany. En l'exemple de la 5-metiltropolona es cospa l'estreta relació quàntica que s'estableix entre dos conjunts de graus de llibertat de freqüència i amplitud de moviment totalment diferents i que a més és perfectament mesurable i quantificable des d'un punt de vista experimental.

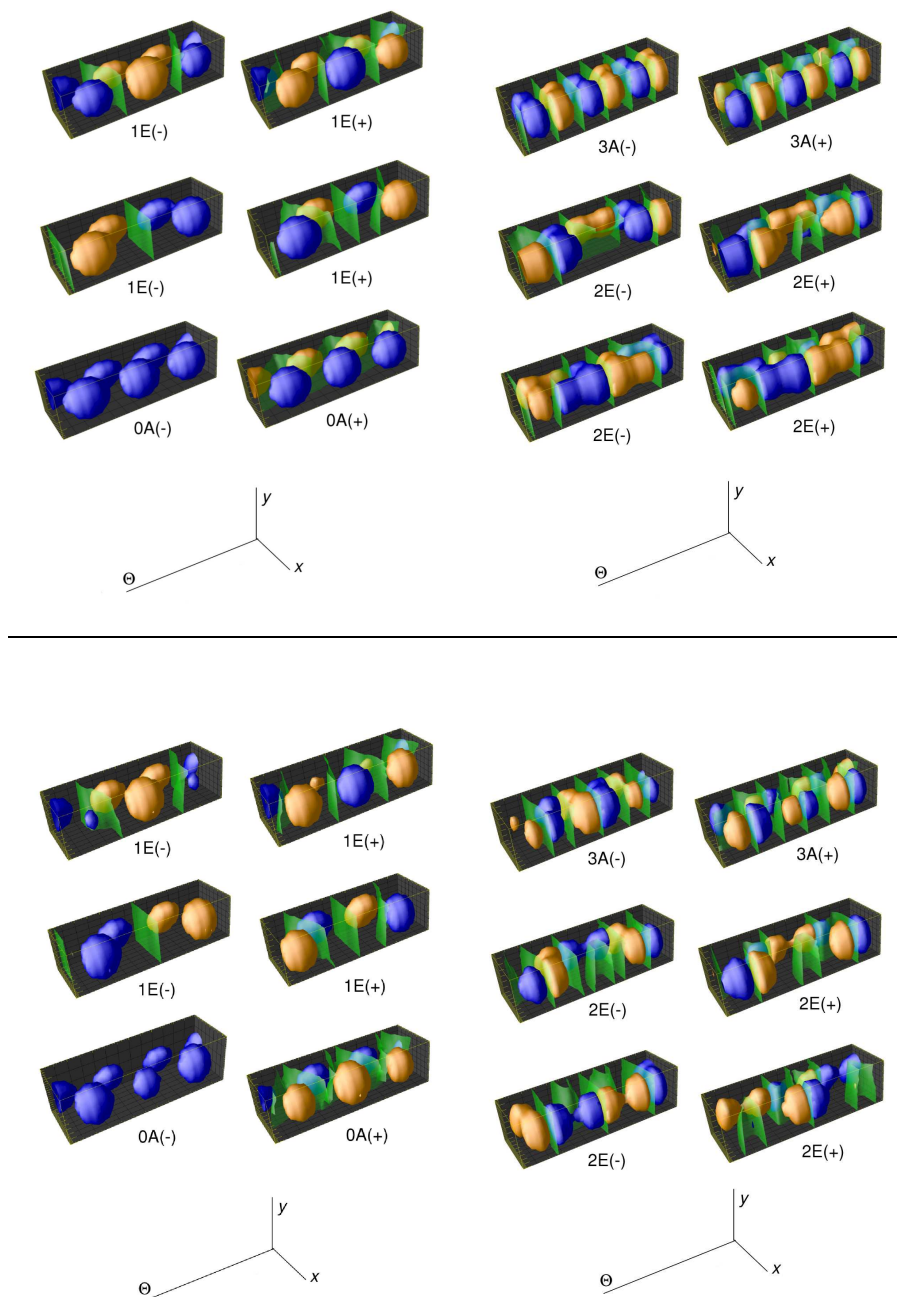


Figura 2.6: Funcions d'ona rotovibracionals corresponents al sistema model complet amb una barrera de transferència protònica de 3 kcal/mol. Totes les funcions es troben representades per la mateixa isosuperfície. Els lòbuls blaus corresponen a signe positiu de la funció d'ona, els lòbuls taronja corresponen a signe negatiu i en verd apareixen els plans nodals. Els dos conjunts superiors corresponen al cas del grup CH_3 mentre que que els conjunts inferiors corresponen a la rotació d'un CD_3 .

Capítol 3

Transferència protònica intramolecular en estat excitat: efecte de l'entorn

La transferència protònica intramolecular en estat excitat (ESIPT) en molècules amb l'esquelet 2-(2'-hidroxifenil)-oxazole (HPO) ha estat estudiada tant des d'un punt de vista experimental [153, 169–173, 175–177, 245] com teòric [85, 178, 179, 246]. En particular aquest estudi es centra en l'espècie 2-(2'-hidroxifenil)-4-metiloxazole (HPMO) que només difereix de l'esquelet bàsic en la presència d'un grup metil a l'anell de cinc membres.

A l'estat electrònic fonamental (S_0) la forma més estable correspon al conòrmer enòlic. Contràriament, la forma més estable a l'estat electrònic excitat singlet d'energia més baixa (S_1), de tipus $^1\pi\pi^*$, correspon al conòrmer cetònic. Les dades recollides a nivell experimental revel·len un procés de transferència protònica ultraràpid, de l'ordre dels 60 fs, moment en el qual es comença a registrar senyal de la desactivació provinent de la forma cetònica [153, 170, 171]. L'estudi del procés en diferents entorns supramoleculars revela també una participació de l'entorn en el procés de trans-

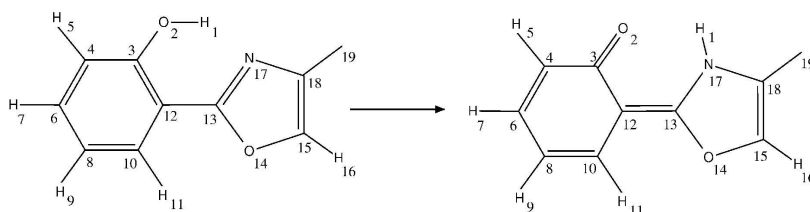


Figura 3.1: Representació esquemàtica de la transferència protònica a la molècula d'HPMO. Conòrmer enòlic (esquerra) i conòrmer cetònic (dreta).

ferència [175, 177]. Concretament, la reacció de transferència es veu alentida a l'interior d'una β -ciclodextrina, entorn que presenta la possibilitat de formar ponts d'hidrogen intermoleculars amb la molècula del seu interior. Estudis en els quals la molècula és complexada a l'interior de la proteïna Sèrum Albúmina Humana (HSA), principal proteïna transportadora del plasma sanguini, mostren que l'entorn proteic és fortament rígid i facilita la transferència protònica en períodes de temps ultracurts [177].

Els estudis teòrics en els quals hi ha dades electròniques sobre les molècules de HPO, HPMO o similars es divideixen en dos grups. Els estudis portats a terme mitjançant interacció de configuracions amb simples excitacions (CIS) [85, 178, 179, 246], i els que incorporen càlculs Time-Dependent DFT (TDDFT) [4, 246]. Tots dos nivells de càlcul preveuen la mateixa ordenació energètica de les formes enòlica i cetònica, essent la forma cetònica la més estable a S_1 . Els càlculs CIS preveuen una barrera de transferència protònica d'unes 14 kcal/mol a S_1 , mentre que a nivell TDDFT la barrera és inexistent o molt inferior. En principi, les dades TDDFT semblen estar d'acord amb els resultats experimentals que indiquen que el procés de ESIPT és ultraràpid i no és sensible a la substitució isotòpica de l'àtom d'hidrogen per un àtom de deuteri. Els resultats TDDFT corresponen a geometries prèviament obtingudes a nivell CIS. La mida dels sistemes fa que no es pugui recórrer a mètodes de càlcul com CASPT2 o MRCI de forma rutinària. Tenint presents les limitacions exposades i les dades preexistents, es planteja l'estudi de l'efecte de l'entorn sobre la transferència protònica intramolecular a l'HPMO [4].

3.1 Introducció general

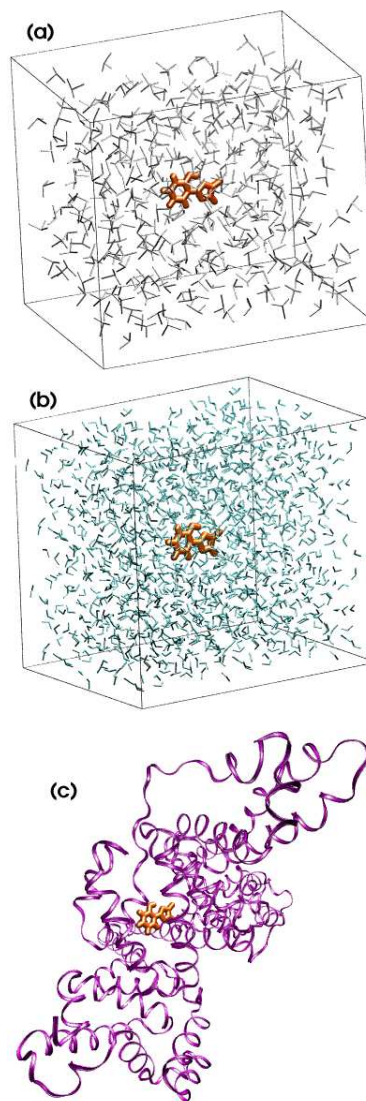
L'estudi del procés de ESIPT de la molècula d'HPMO s'enfoca des d'un punt de vista de dinàmica clàssica. El fet que es transfereixi un protó posa immediatament un interrogant sobre la tria d'aquesta metodologia. Tot i que l'efecte cinètic d'isòtop sigui inexistent, això no converteix el procés en més tractable des d'un punt de vista clàssic, com de vegades pot semblar, ja que un tractament quàntic no serveix únicament per a introduir el túnel. D'un tractament quàntic se'n pot derivar un comportament força diferent a l'obtingut per dinàmica clàssica. Tot i això, la dinàmica clàssica és assumida *a priori*, amb totes les reserves esmentades, com a vehicle que pot proporcionar un millor coneixement de la interacció de la molècula fotoexcitada amb el seu entorn, a un cost computacional assequible.

El procés de ESIPT pel sistema seleccionat es porta a terme en quatre condicions diferents: fase gas (molècula aïllada), en un dissolvent apròtic (DMSO), en un dissolvent pròtic (H_2O), i al lloc d'unió I de la proteïna HSA. El potencial per a l'estat S_0 és un potencial de mecànica molecular, mentre que l'estat S_1 es descriu a partir d'un potencial de tipus *Empirical Valence*

Bond (EVB). Aquestes metodologies permeten la propagació de centenars de trajectòries clàssiques fins a temps de 4000 fs cadascuna, temps en el qual la transferència protònica ja es pot donar per conclusa.

3.2 Sistemes model

Per a la simulació en DMSO la molècula de HPMO s'ha posat en una caixa cúbica de 30 Å de costat amb 344 molècules de dissolvent i un total de 1395 àtoms. Les simulacions en H₂O s'han realitzat en una caixa cúbica, també de 30 Å de costat, amb un total de 4006 àtoms. Les simulacions a l'interior de la proteïna HSA s'han dut a terme a partir de l'estructura cristal·logràfica 1HA2 [247] del *Protein Data Bank*. Aquesta estructura conté una molècula de warfarina (un anticoagulant) al lloc d'enllaç I. La molècula de warfarina, de mida i estructura relativament similar a la molècula d'HPMO, es substitueix per aquesta darrera abans de començar el procés d'equilibració. L'estat de protonació dels residus amb caràcter àcid-base s'ha fixat als estats de protonació habituals a pH 7. La protonació dels residus d'histidina, que acostuma a ser problemàtica ja que existeixen dos hidrògens protonables en un anell de cinc membres, s'ha portat a terme examinant, per a cada residu, les dues possibilitats existents, i triant aquella que comporta una major estabilització del protó afegit. La proteïna ha estat submergida en una caixa de 63 × 89 × 98 Å³ amb 15 565 molècules d'aigua i un total de 52 537 àtoms. Els esmentats models es troben esquematitzats a la dreta d'aquesta pàgina, on són anomenats (a), (b) i (c) respectivament. A l'esquema (c) s'ometen les molècules de dissolvent, el detall atòmic de la proteïna i els límits de la caixa per motius de claredat. El camp de forces GROMOS 43A1 [144, 248] ha estat utilitzat per descriure tant els dissolvents com l'entorn proteic. L'estat S₀ de la molècula d'HPMO s'ha descrit mitjançant tipus d'àtoms, paràmetres geomètrics i càrregues del camp de forces 43A1, basant-se en grups funcionals similars.



3.3 Potencial EVB per a l'estat S_1

La superfície d'energia potencial (PES) corresponent a l'estat electrònic S_1 ha estat aproximada per un potencial de tipus EVB [145, 249] basat en dos estats. L'estat 1 correspon al protó H1 (figura 3.1) enllaçat a l'oxigen O2, la forma enòlica, mentre que l'estat 2 correspon al protó H1 unit al nitrogen N17, la forma cetònica. La PES corresponent a S_1 s'obté, per tant, com el valor propi més baix de la matriu EVB:

$$H_{el}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} h_{11}(\vec{x}) & h_{12}(\vec{x}) \\ h_{12}(\vec{x}) & h_{22}(\vec{x}) + \Delta \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

on \vec{x} representa tot el conjunt de coordenades nuclears del sistema. El terme d'acoblament s'ha fixat a un valor constant, de manera que $h_{12}(\vec{x}) \equiv h_{12}$. El potencial EVB ha estat parametritzat mitjançant càlculs electrònics en fase gas de l'HPMO. Els càlculs electrònics corresponents a aquest estudi s'han portat a terme mitjançant el programa Gaussian 98 [242], fent servir la base 6-31G(d,p). Les optimitzacions de geometria s'han portat a terme a nivell CIS [117] mentre que els càlculs a geometria fixa s'han dut a terme a nivell TDDFT [134–137] amb el funcional B3LYP [130, 131].

Tant l'enllaç entre H1 i O2 a l'estat 1 com l'enllaç entre H1 i N17 a l'estat 2 són descrits per una funció de Morse (vegeu també la taula 1.1 a la pàgina 51):

$$V_{Morse}(r_i) = D_i(1 - e^{-a_i(r_i - r_i^e)})^2 \quad (3.2)$$

Hi ha dos potencials de Morse, un per cada estat, amb un total de sis paràmetres ajustables. Els potencials de Morse, juntament amb el paràmetre

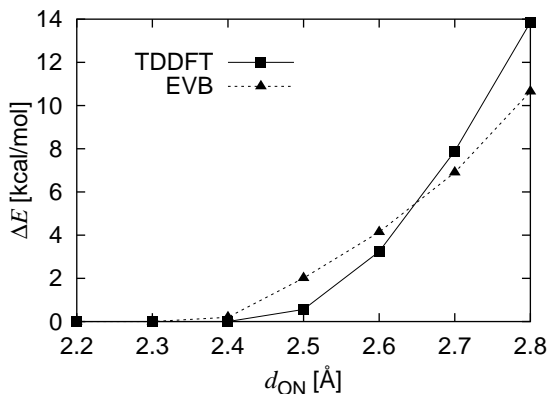


Figura 3.2: Barrera de transferència protònica en funció de la distància entre donador i acceptor, calculada a nivell TDDFT i utilitzant el potencial EVB. Les estructures del perfil corresponen a optimitzacions a nivell CIS.

h_{12} i el paràmetre Δ , s'utilitzen per a construir una matriu EVB reduïda on només apareixen aquests termes:

$$H_{el}^r(r_1, r_2) = \begin{pmatrix} V_{Morse}^1(r_1) & h_{12} \\ h_{12} & V_{Morse}^2(r_2) + \Delta \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Els vuit paràmetres s'ajusten per reproduir el perfil energètic generat en fer una interpol·lació lineal entre les estructures enòlica i cetònica, on cada energia és obtinguda a nivell TDDFT. Les estructures enòlica i cetònica s'obtenen per optimització a nivell CIS. El fet d'utilitzar una matriu EVB reduïda facilita el procés d'ajust dels paràmetres, ja que el potencial complet és massa complicat per a ser utilitzat directament en aquest procés. Les càrregues del fragment d'HPMO s'assignen modificant les càrregues GRO-MOS de l'estat S_0 en el sentit indicat per la comparació entre les càrregues Hartree-Fock i CIS de la forma enòlica. Aquest procediment s'adopta per no trencar la consistència interna entre les càrregues i els paràmetres de Lennard-Jones (força electrostàtica forta i forces de dispersió) del camp de forces. Les càrregues per a S_1 es trien iguals pels dos estats EVB, basant-se en la poca diferència de càrregues existent a nivell CIS. El paràmetre d'enllaç C12-C13, els angles C3-C12-C13 i C12-C13-N17 i els díedres H1-O2-C3-C12 i H1-N17-C13-C12 també s'han reparametritzat mitjançant càlculs a diferents geometries lleugerament pertorbades respecte de la posició d'equilibri.

Un cop es disposa d'aquest conjunt inicial de paràmetres cal provar-los amb la molècula d'HPMO descrita pel camp de forces i el potencial EVB complet, i fer els ajustos pertinents. Com a dades del nivell alt per a comparar i els ajustos finals de l'EVB es genera el perfil energètic de la barrera de transferència protònica en funció de la distància entre donador i acceptor, d_{ON} . Aquest perfil s'obté per optimització a nivell CIS congelant la distància d_{ON} i la distància d_{OH} , (donador-protó) a diferents valors i recalculant l'energia final a nivell TDDFT. Els paràmetres h_{12} i Δ es varien

Taula 3.1: Paràmetres pel model EVB a dos estats.

| Par. | Valor |
|----------|---------------------|
| D_1 | 62.14 kcal/mol |
| D_2 | 65.73 kcal/mol |
| a_1 | 2.1 Å ⁻¹ |
| a_2 | 2.0 Å ⁻¹ |
| r_1^o | 0.95 Å |
| r_2^o | 1.0 Å |
| h_{12} | 32.26 kcal/mol |
| Δ | -6.69 kcal/mol |

lleugerament per assaig i error fins a determinar una combinació que ajusti bé aquestes dades. La barrera de transferència protònica en funció de la distància entre donador i acceptor és un aspecte important que ha de reproduir el potencial EVB, i per això s'utilitza específicament per refinar els paràmetres. La representació gràfica de les barreres en funció de d_{ON} a nivell TDDFT juntament amb les provinents del potencial EVB complet es troben a la figura 3.2, i els paràmetres finals corresponents als potencials de Morse, el terme d'acoblament i Δ es troben a la taula 3.1. La resta de paràmetres es troben a l'apèndix A. Addicionalment, s'han generat les superfícies d'energia potencial relaxades obtingudes en fixar les coordenades d_{ON} i d_{OH} . La superfície TDDFT s'ha obtingut a partir de minimitzacions restringides a nivell CIS, i la superfície EVB s'ha obtingut per minimitzacions restringides en aquest mateix nivell de càlcul. Aquesta informació es troba a la figura 3.3.

Les figures 3.2 i 3.3 mostren una similitud qualitativa acceptable entre el potencial de referència TDDFT i el potencial ajustat EVB pels graus de llibertat principalment implicats en la transferència protònica. Els càlculs EVB mostrats fins ara han estat realitzats amb el cromòfor aïllat, és a dir, sense cap entorn. En realitzar simulacions amb un entorn, s'utilitza el potencial EVB que ha estat ajustat prèviament en fase gas. El potencial obtingut ha de permetre la simulació del procés de transferència en temps real per a multitud de trajectòries i en diferents entorns de manera eficient. Tot i que és un potencial qualitatiu, conté, probablement, les característiques necessàries per poder proporcionar respostes generals al procés estudiat.

3.4 Procediment de les simulacions

3.4.1 Detalls tècnics

Les simulacions s'han portat a terme amb el conjunt de programes GROMOS-96 [248], en una versió modificada per incloure la possibilitat d'utilitzar potencials de tipus EVB. Les molècules d'aigua han estat modelitzades amb el tipus de residu SPC/E de GROMOS (un conjunt específic de paràmetres per descriure una molècula d'aigua), mentre que el DMSO ha estat modelitzat amb el residu de GROMOS anomenat també DMSO. El radi a partir del qual les interaccions electrostàtiques són tractades amb un dielèctric (*electrostatic cutoff*) s'ha fixat a 14 Å. La constant dielèctrica es fixa a 62.3 pel cas de l'aigua [250] i a 30.0 pel cas del DMSO [251]. La llista de parelles d'àtoms per sota de l'*electrostatic cutoff*, la *nonbonded pair list*, es regenera cada 5 passos d'integració pels àtoms a distàncies d'entre 8 i 14 Å. Això alleugereix força el càlcul, ja que la generació de la *nonbonded pair list* és una de les tasques més feixugues de les avaluacions de l'energia i els gradients en un camp de forces. L'algorisme SHAKE [252] s'ha utilitzat per congelar les vibracions entre hidrògens i àtoms més pesants, de manera que

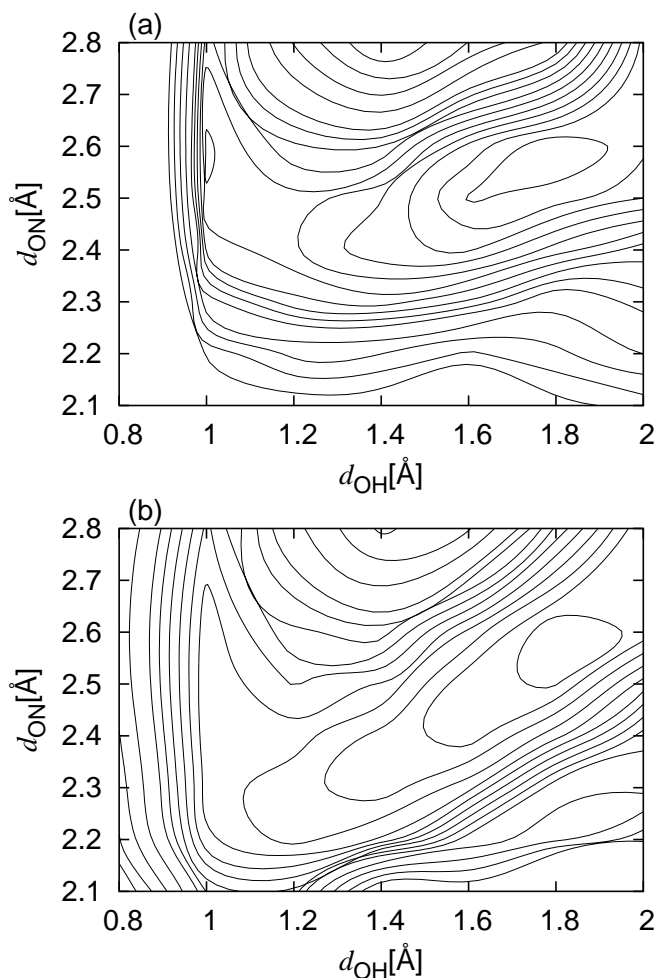


Figura 3.3: Superfícies d'energia potencial relaxades en funció de les distàncies entre donador i acceptor (d_{ON}) i entre donador i protó (d_{OH}). (a) a nivell TDDFT i (b) a nivell EVB.

el pas d'integració es pot allargar significativament.

3.4.2 Equilibració dels sistemes

Cada un dels sistemes model, fase gas, DMSO, H₂O i proteïna, s'ha equilibrat utilitzant la parametrització de S_0 de la molècula d'HPMO. Dos termòstats de Berendsen [110] (vegeu pàgina 38) amb un temps de relaxació de 100 fs s'han utilitzat per mantenir la temperatura de les molècules de solut i solvent propera a la temperatura objectiu de 300 K. Pels models en fase gas i dissolvent el procediment d'equilibració del sistema consisteix en: minimització *steepest descent* seguida de 8 ps de dinàmica. Això es fa dues

vegades. En acabada la primera fase es fa una dinàmica 200 ps. El sistema ja està a punt per fer simulacions de producció. El cas del sistema proteic segueix un protocol diferent: es fan quatre passos de minimització *steepest descent* seguida de 5 ps de dinàmica. A cada pas es va baixant progressivament la constant de força sobre les posicions dels àtoms de l'esquelet proteic respecte de l'estructura cristal·lina des de 100 a 50, 25 i 0 kcal/(mol Å²). Seguidament es fa una dinàmica de 200 ps sense restriccions. El sistema ja està a punt per utilitzar-lo en producció.

3.4.3 Selecció de condicions inicials, propagació a S₁

Les condicions inicials per a les simulacions dinàmiques a S₁ s'han seleccionat a partir d'una distribució d'equilibri a 300 K a S₀. Per a cada model dels quatre estudiats s'ha fet una dinàmica de 400 ps amb la parametrització de S₀. Cada 2 ps es guarda la configuració del sistema (les posicions cartesianes de tots els àtoms). A cada configuració se li assigna un nou conjunt de velocitats partint d'una distribució de Boltzmann a 300 K. La reassignació de velocitats es porta a terme per trencar al màxim la correlació temporal entre cada conjunt de condicions inicials mostrejades. Cada una de les 200 condicions inicials (posicions i velocitats) per a cada model es fa evolucionar segons la parametrització EVB a dos estats de l'estat electrònic S₁. Les simulacions a S₁ s'han fet sense acoblament a un bany, és a dir, en condicions microcanòniques. S'utilitza un pas d'integració de 0.5 fs i cada una de les trajectòries es fa evolucionar durant 4 ps.

El procediment descrit equival a una excitació vertical de tipus Frank-Condon. El que s'ha fet és propagar un conjunt de condicions inicials que descriuen una distribució d'equilibri a S₀ sobre una superfície d'energia potencial on aquesta distribució ja no és d'equilibri, i per tant mostrarà una evolució temporal. Aquest procediment permet seguir l'evolució d'aquesta distribució, a la vegada que permet fixar-se en trajectòries individuals i observar-ne l'evolució.

3.5 Resultats i discussió

3.5.1 Interaccions generals amb l'entorn

Les reaccions de transferència protònica necessiten, en general, d'un acostament entre els àtoms donador i acceptor per tal que la transferència pugui tenir lloc. El mode o modes vibracionals que participen més activament en aquest acostament s'anomenen habitualment "modes promotors". En el sistema estudiat, i sistemes relacionats, en els quals la transferència té lloc entre dues posicions d'anells connectats per un enllaç, el mode promotor principal correspon a una oscil·lació entre aquests dos anells. En una primera fase de l'anàlisi de les dades provinents de les simulacions ens centrem

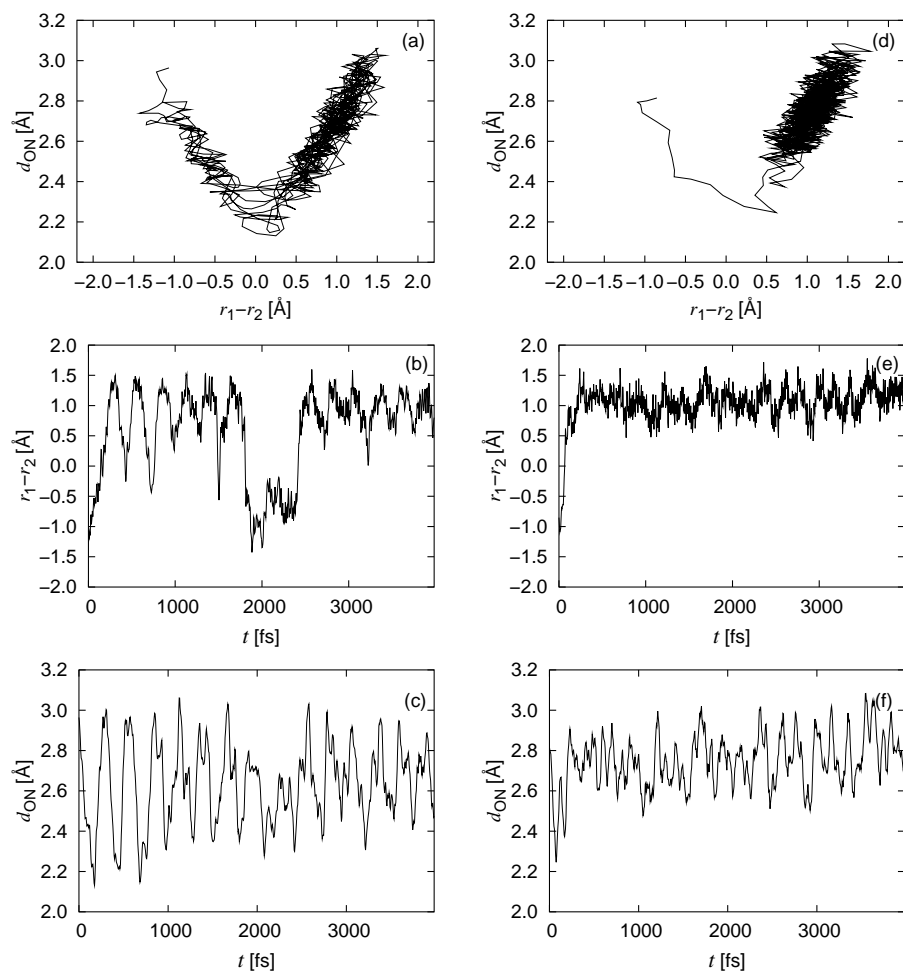


Figura 3.4: Representació gràfica del procés reactiu. (a), (b) i (c) corresponen a una trajectòria de l'HPMO aïllat. (d), (e) i (f) corresponen a una trajectòria en fase condensada (concretament en DMSO). $r_1 - r_2$ correspon a la diferència entre les distàncies entre donador i protó i entre acceptor i protó. d_{ON} és la distància entre donador i acceptor.

en les coordenades d_{ON} , la distància entre donador i acceptor, i $r_1 - r_2$, la diferència entre les distàncies entre donador i protó i acceptor i protó. La coordenada $r_1 - r_2$ és molt útil per seguir el grau d'avanç d'una transferència protònica. Quan la coordenada és negativa el sistema es troba a reactius, mentre que valors positius indiquen productes. El seguiment del procés sobre el pla format per aquestes dues coordenades ofereix una representació gràfica molt intuïtiva del procés de transferència. A la figura 3.4 hi ha representades dues trajectòries, una extreta del conjunt en fase gas

(molècula aïllada) i una altra corresponent a una trajectòria en fase condensada, concretament en DMSO. Tot i que després es veurà que existeixen diferències entre les diferents fases condensades, en aquest punt es vol ressaltar la diferència de comportament entre la molècula aïllada i la molècula en un entorn. En primer lloc destaca la diferència de comportament en la coordenada d_{ON} . A la trajectòria en fase gas s'observen oscil·lacions continuades entre 2.3 i 3.0 Å que pràcticament no decreixen en els 4000 fs de simulació. Contràriament, a la fase condensada aquestes oscil·lacions es troben restringides a valors d'entre 2.6 i 3.0 Å, excepte al voltant dels 100 fs, quan té lloc la transferència. Tenint en compte que el component principal a d_{ON} correspon a l'aletgeig dels dos anells, moviment que necessita de força volum per produir-se, s'entén aquesta diferència de comportament: l'entorn frena aquesta oscil·lació, impedint que donador i acceptor puguin fer de manera continuada oscil·lacions de gran amplitud. Això té conseqüències pel que fa a la transferència protònica. La coordenada $r_1 - r_2$ comença en tots dos casos a valors negatius, el sistema es troba a reactius. El sistema aïllat i el sistema en fase condensada creuen a productes en un temps similar. El sistema aïllat torna a valors de $r_1 - r_2$ propers a 0 en cada oscil·lació de d_{ON} , i eventualment torna a valors negatius clarament relacionats amb la zona de reactius. Contràriament, el sistema en fase condensada no experimenta aquest moviment de retorn, ja que la coordenada d_{ON} es troba restringida a valors llunyans a la requerida per tal que el protó pugui ser transferit. A les figures 3.4a i 3.4d s'hi veu la representació conjunta de les dues coordenades per cada trajectòria. Mentre la trajectòria en fase condensada és "atrapada" a productes, la trajectòria en fase gas manté la oscil·lació relativa dels anells durant tota la simulació.

Per a caracteritzar els modes promotors, que tenen un paper important en la transferència del protó i en modular la barrera, s'ha avaluat la transformada de Fourier de la funció d'autocorrelació de la coordenada d_{ON} en fase gas. La funció d'autocorrelació s'obté segons:

$$C(t) = \frac{\langle d_{ON}(t) d_{ON}(0) \rangle}{\langle d_{ON}(0) d_{ON}(0) \rangle} \quad (3.4)$$

on els *brackets* $\langle \dots \rangle$ indiquen promig sobre el col·lectiu de les trajectòries en estat electrònic excitat. Mitjançant la transformada de Fourier de la funció d'autocorrelació s'obté el domini de les freqüències de la variació d'aquesta coordenada. L'autocorrelació i la seva transformada es troben a la figura 3.5. S'hi aprecien dues bandes destacades que corresponen als modes que participen en grau més alt en el moviment d'oscil·lació de d_{ON} . Un càlcul de freqüències harmòniques a nivell CIS mostra el moviment de torsió dels anells dins el pla molecular a 147 cm^{-1} . Com a comparació, a la figura 3.6 s'hi presenten les mateixes dades corresponents al cas de l' H_2O . S'hi pot veure com l'autocorrelació perd la seva estructura després de la transferència

protònica, i la transformada de Fourier mostra més pics a menys intensitat, degut a la forta interacció amb l'entorn.

3.5.2 Temps mitjos de transferència protònica

Els resultats de la taula 3.2 s'han obtingut fent el promig del temps que cada trajectòria triga en assolir *per primer cop* una distància entre protó i acceptor de menys de 1.1 Å a partir del moment de la fotoexcitació. Es troben dos grups de resultats, DMSO i HSA, a temps més curts, i fase gas i H₂O a temps promig força més llargs, tot i que per motius ben diferents. En fase gas la dinàmica és més lliure i hi ha trajectòries en les quals el pont d'hidrogen es troba força distorsionat i cal un cert temps per tal que la transferència protònica pugui tenir lloc. El cas de l'aigua s'analitzarà amb deteniment a l'apartat 3.5.3 Els valors calculats són coherents amb els experiments realitzats sobre aquest tipus de sistemes, que invariablement troben que la transferència té lloc en temps al voltant dels 100 a 200 fs. Una dada interessant, que està relacionada amb els temps mitjos de reacció de la taula 3.2, és la població de l'espècie enòlica al llarg del temps. El criteri utilitzat és el mateix que en el cas anterior, es conta una trajectòria com a "reaccionada" quan la distància entre protó i acceptor es fa més petita de 1.1

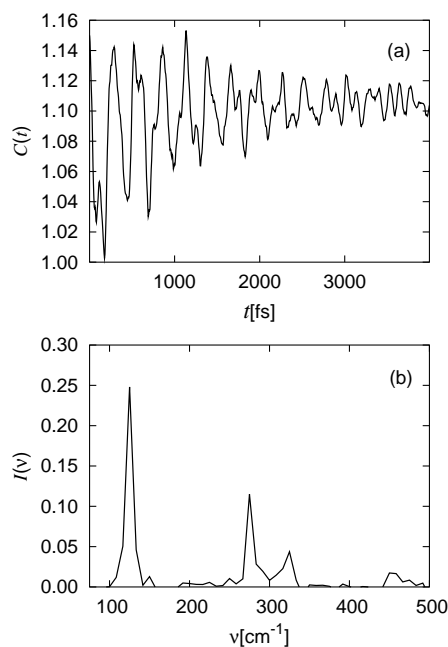


Figura 3.5: Funció d'autocorrelació corresponent a la distància d_{ON} (a) i la part real de la seva transformada de Fourier (b) expressada en unitats de cm^{-1} . Fase gas.

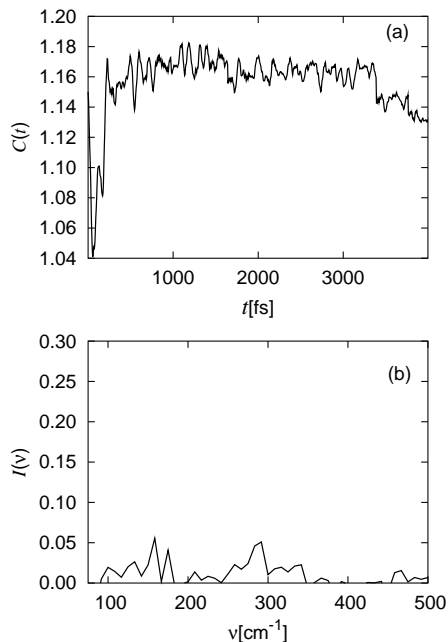


Figura 3.6: Funció d'autocorrelació corresponent a la distància d_{ON} (a) i la part real de la seva transformada de Fourier (b) expressada en unitats de cm^{-1} . Fase condensada, concretament H_2O .

Taula 3.2: Temps mitjos de transferència (T_{PT}) per a cada model simulat.

| | $T_{PT}(\text{fs})$ |
|----------------------|---------------------|
| Fase gas | 132 |
| DMSO | 112 |
| H_2O | 134 |
| HSA | 101 |

À. D'aquesta manera es pot calcular la població d'enol en funció del temps com:

$$P(t) = \frac{\text{Traj. no-reac a temps } t}{\text{Num. tot. traj.}} \quad (3.5)$$

La representació de la població d'enol en funció del temps es troba a la figura 3.7 pels tres sistemes en fase condensada. El decreixement de la població de forma enòlica és més ràpid en DMSO i HSA i més lent en H_2O . A 200 fs, un 18% de les trajectòries en H_2O encara no han reaccionat, mentre que aquest nombre és de 6.1% i 1.0% en DMSO i HSA respectivament. A 400 fs un

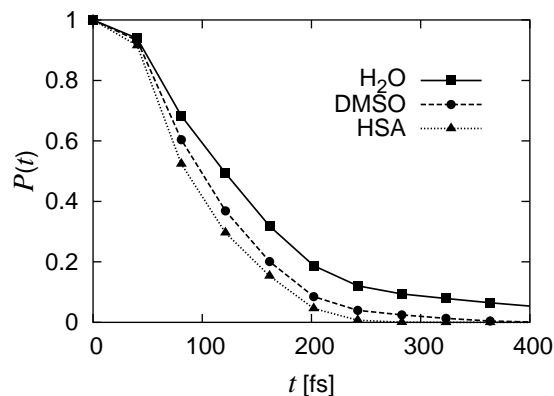


Figura 3.7: Decreixement de la població de la forma enòlica com a funció del temps, pels sistemes en fase condensada, H₂O, DMSO i HSA.

5.4% de les trajectòries en H₂O encara no han reaccionat, mentre que totes les trajectòries en DMSO i HSA han completat la transferència en aquest temps.

3.5.3 Interaccions específiques amb l'H₂O

A l'apartat anterior s'ha vist com l'H₂O mostra un comportament diferenciat respecte dels altres dos entorns, per què? Observant la figura 3.7 es veu com hi ha trajectòries reactives en H₂O on la transferència té lloc al voltant de 100 fs després de la fotoexcitació mentre que n'hi ha que triguen un temps molt més llarg. Això suggereix separar les trajectòries en H₂O en dos conjunts i observar-ne les diferències. Es defineixen, doncs, dos subconjunts: trajectòries reactives en més de 300 fs i trajectòries reactives en menys de 100 fs. El primer conjunt és anomenat “lentes” i el segon “ràpides”. D'aquests subconjunts per separat i de les trajectòries en DMSO, on el procés és en conjunt més ràpid, s'obté la funció de distribució de probabilitat radial $g(R)$ de trobar un àtom qualsevol de dissolvent a una certa distància del protó transferible, que es representa a la figura 3.8. Els conjunts H₂O “ràpides” i DMSO mostren una estructura força similar en $g(R)$. Contràriament, el conjunt de trajectòries H₂O “lentes” presenta un pic al voltant de 2 Å que indica una interacció d'aquest protó amb l'entorn immediat.

Analitzant trajectòries individuals en H₂O es constata que les trajectòries que pertanyen al grup “lentes” comencen en configuracions en les quals el pont d'hidrogen intramolecular no està format ja que existeixen interaccions de pont d'hidrogen intermoleculars amb molècules del voltant. La figura 3.9a il·lustra una trajectòria en H₂O que reacciona en 70 fs. En aquest cas, en el moment de l'excitació el pont d'hidrogen intramolecular es troba ben format, i el camí de transferència sense barrera energètica és accessible immediata-

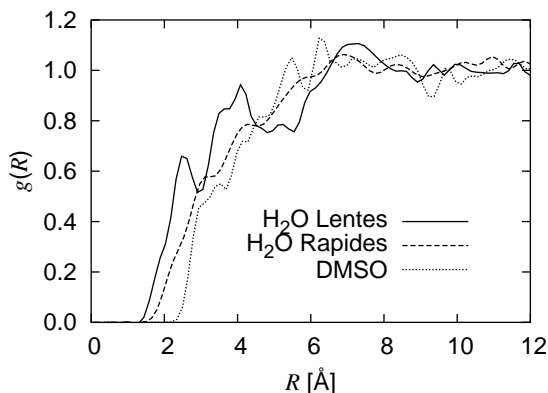


Figura 3.8: Funció de distribució de probabilitat radial dels àtoms de les molècules de solvent respecte del protó transferible, promitjats sobre els primers 100 fs de dinàmica per a cada grup de trajectòries.

ment. La figura 3.9b, en canvi representa una trajectòria que comença en una configuració on el pont d'hidrogen intramolecular no està format. El sistema requereix d'un cert temps per “trobar” el camí sense barrera que requereix de la formació d'aquest pont d'hidrogen per ser operatiu.

Hi ha evidències experimentals que suporten la possibilitat d'un regim de transferència més lent en certs entorns degut a interaccions intermoleculares entre solut i solvent. En experiments de femtoquímica sobre la molècula d'HPMO en condicions de “*jet cooling*” (veure pàgina 57) apareix una emissió des de la forma endòlica fotoexcitada en incorporar petites quantitats de metanol a la mostra [245]. Aquesta emissió no és observada sense la presència de metanol i pot ser atribuïda a interaccions entre metanol i HPMPMO que produeixen el mateix efecte que l' H_2O en el present estudi. En experiments més recents sobre 3-hidroxi flavona [253] s'observa emissió des de la forma cetònica a temps inferiors al picosegon en tots els dissolvents emprats. Un component a temps majors d'un picosegon apareix en solvents pròtics. En l'esmentat estudi també s'assigna aquest component a molècules que han de trencar algun tipus d'interacció amb l'entorn abans de procedir a la transferència protònica intramolecular.

3.5.4 Evolució de la densitat de probabilitat clàssica

L'evolució del sistema després de la fotoexcitació pot ser seguida en termes de l'evolució de la densitat de probabilitat clàssica de trobar el sistema en unes certes coordenades. La densitat de probabilitat per dues coordenades

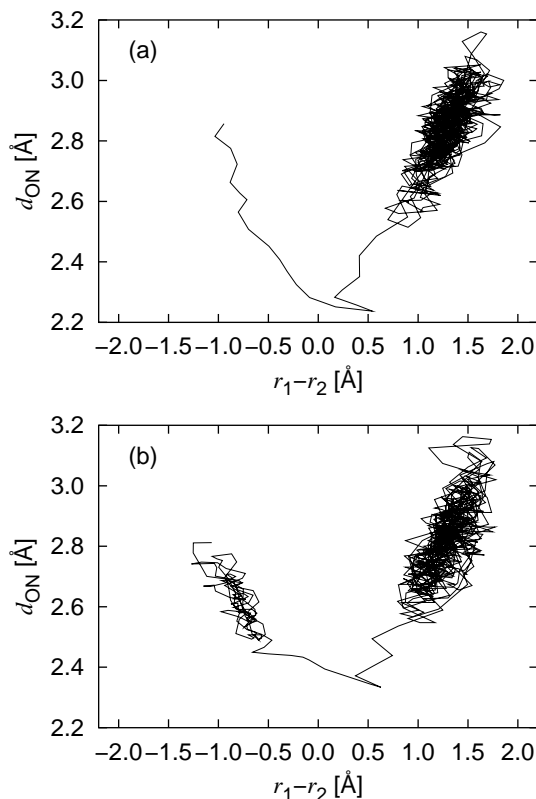


Figura 3.9: Dues trajectòries en H_2O projectades sobre la coordenada $r_1 - r_2$ i la coordenada d_{ON} . El temps de transferència protònica és de 70 fs per (a) i de 710 fs per (b).

es defineix com:

$$\rho(x', y', t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta(x_i(t) - x') \delta(y_i(t) - y') \quad (3.6)$$

on N és el nombre de trajectòries sobre les quals es calcula la densitat, $x_i(t)$ es refereix al valor de $r_1 - r_2$ per a la trajectòria i a temps t i $y_i(t)$ ho fa per a d_{ON} . Aquesta expressió implica que per a unes determinades coordenades x', y' a un temps t es contenen totes les trajectòries que hi coincideixen i es divideix pel nombre total de trajectòries. Òbviament, una coincidència exacta d'una trajectòria amb x', y' seria molta casualitat. Numèricament, es defineix un petit radi al voltant de x', y' en el qual totes les trajectòries que s'hi trobin seran comptades. Aquesta informació es troba representada pels casos de fase gas, DMSO i H_2O a la figura 3.10. El cas HSA no es mostra ja que és molt similar al cas DMSO. A temps 0 les tres densitats són molt semblants i representen la densitat d'equilibri sobre la superfície de S_0 , per

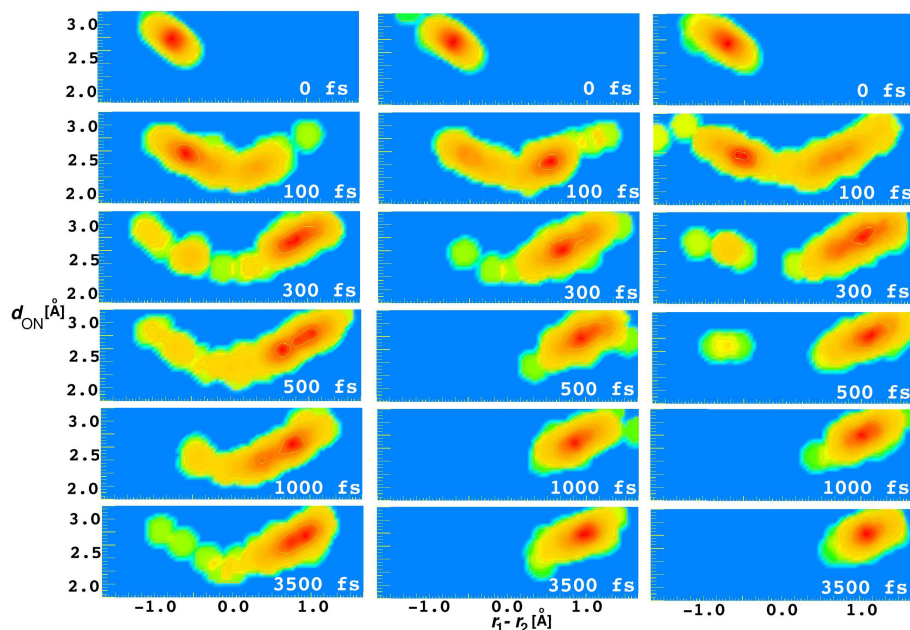


Figura 3.10: Densitat de probabilitat clàssica per la coordenada donador-acceptor d_{ON} i la coordenada $r_1 - r_2$ a diferents temps de les simulacions per fase gas (esquerra), DMSO (centre) i H_2O (dreta). El color vermell indica alta densitat i blau indica baixa densitat.

tant estacionària. Als 100 fs, en els tres casos una part considerable de la densitat s'ha transferit a productes, essent aquesta proporció la més gran per DMSO. Pel que fa a la fase gas, s'observa com la densitat no esdevé estacionària en cap moment de la simulació. Això és degut a l'oscil·lació continuada dels dos anells, i la impossibilitat del solut de transferir energia cap al seu entorn. Pel que fa al sistema en DMSO (i HSA) la densitat esdevé estacionària en algun moment entre 300 i 500 fs. Una part de la densitat del sistema en H_2O també s'ha estabilitzat en aquest interval de temps, però en canvi una part de la densitat es troba encara a reactius, les trajectòries que abans s'han anomenat "lentes". Als 1000 fs, però, la densitat es troba ja a productes. En la fase condensada s'ha vist com el sistema evoluciona des de la situació estacionària a S_0 a una nova situació estacionària a S_1 .

3.6 Recapitulació i conclusions

En aquest treball s'ha estudiat la transferència protònica intramolecular a la molècula de HPMO a l'estat electrònic S_1 de caràcter $^1\pi\pi^*$. Aquesta transferència condueix a la interconversió entre les formes enòlica i cetònica per efecte de la fotoexcitació. El procés s'ha estudiat en quatre entorns

diferents: en fase gas, DMSO, H₂O i a l'interior del lloc d'ancoratge I de la proteïna Sèrum Albúmina Humana (HSA). Per tal de descriure el potencial corresponent a l'espècie fotoexcitada s'ha utilitzat un potencial de tipus EVB basat en dos estats, que ha estat parametrizat a partir de càlculs electrònics a nivell TDDFT. El procés de transferència descrit a nivell TDDFT apareix com un procés sense barrera energètica. El procés de fotoexcitació ha estat modelitzat generant un conjunt de condicions inicials d'equilibri a S₀ que es fa evolucionar posteriorment sobre la superfície de S₁.

En primer lloc s'observa una marcada diferència entre el procés en fase gas i el procés en qualsevol de les tres fases condensades. La presència d'una fase condensada fa que l'energia en el mode promotor sigui ràpidament transferida a l'entorn, procés que no ocorre en fase gas.

No s'observa una diferència significativa entre els entorns DMSO i HSA. Això pot indicar unes característiques força similars de les cavitats al voltant del solut en tots dos casos. El lleugerament menor temps promig de transferència pel cas de HSA respecte DMSO pot indicar una major rigidesa de l'entorn proteic respecte del solvent, restringint els moviments fora del pla molecular de forma més efectiva. Tot i això aquesta conclusió és només temptativa i no hi ha prou anàlisi de les dades per donar-li un pes elevat.

Les característiques bàsiques del procés de transferència canvien en passar d'un dissolvent apròtic a un dissolvent pròtic. En H₂O apareix un conjunt de trajectòries que reaccionen a temps significativament més llargs que la resta. Un anàlisi detallat d'aquestes trajectòries mostra interaccions intermoleculares que cal trencar abans que els procés de transferència pugui tenir lloc. Aquest efecte es creu que pot ser força general pel cas de dissolvents pròtics com ho mostren les dades i anàlisi realitzats en diferents estudis experimentals [245, 253].

Capítol 4

Cromòfor de la *Green fluorescent protein*: transferència protònica intermolecular cap a una molècula d'aigua

En els anteriors capítols s'ha tractat el procés de transferència protònica intramolecular en estat electrònic excitat des de dos punts de vista ben diferenciats. En un primer cas s'han analitzat les relacions entre el procés de transferència protònica i un grau de llibertat acoblat de molta amplitud, la rotació d'un grup metil, i les implicacions de caire espectroscòpic que se'n deriven. Posteriorment s'ha tractat el procés de transferència protònica intramolecular ultraràpid en un procés sense barrera, i el paper que juga l'entorn immediat en la velocitat del procés i en la redistribució d'energia. En els capítols 4 i 5 s'aborda l'estudi de processos de transferència intermolecular. Concretament, en el capítol 4 el procés estudiat ocorre degut a una fotoexcitació, i l'encreuament d'estats electrònics de diferent natura hi juga un paper important. Aquests processos són, electrònicament i dinàmicament, complicats de tractar.

A l'apartat 1.8.3, pàgina 61, s'ha introduït el sistema format per la Green Fluorescent Protein (GFP) i el cromòfor que es troba al seu interior. L'estudi d'aquest sistema és interessant per diversos motius. En general la transferència protònica fotoinduïda intermolecular és un procés més complex del que en un principi pot semblar. Recents estudis [180] mostren que el mecanisme de funcionament dels fotoàcids (molècules que transfereixen un protó a l'entorn immediat en ser fotoexcitades) transcorre a través d'estats de transferència electrònica i d'interseccions còniques d'aquests amb l'estat electrònic fonamental o estats excitats de natura ${}^1\pi\pi^*$. Aquests mecanismes

són importants en la transferència protònica entre bases adjacents del DNA en absorbir fotons [254]. El procés que ocorre a la GFP és particularment interessant perquè suposa l'inici d'un procés de transferència protònica consecutiva en tres passos fins a protonar un residu de glutamat. D'aquest tipus de processos se'n comencen a trobar diversos exemples [255] en d'altres sistemes, suposant un camp de molta activitat investigadora pel tipus d'aplicacions que se'n poden derivar.

Donat que la transferència protònica entre el cromòfor de la GFP i el seu entorn immediat té lloc a una molècula d'aigua dins la mateixa cavitat on es troba el cromòfor, s'ha cregut convenient de realitzar un estudi detallat d'aquest procés per les espècies aïllades.

L'estudi del cromòfor aïllat amb l'aigua es porta a terme utilitzant mètodes *ab initio* i DFT, de manera que representa una ocasió de comparar ambdues aproximacions. Una representació gràfica del sistema es troba a la figura 4.1. L'estudi es basa en la referència [5].

4.1 Mètodes computacionals

Aquest estudi es basa totalment en càlculs estructurals d'energia potencial al llarg de la coordenada de transferència protònica en la qual el protó fenòlic del cromòfor es transfereix a una molècula d'aigua. Tant pel cas DFT com pel cas *ab initio* es genera un perfil relaxat a l'estat electrònic S_0 , on el protó transferible es congela a diferents distàncies de l'oxigen fenòlic entre 0.95 i 1.7 Å, i la resta de coordenades s'optimitzen. Els càlculs DFT es duen a terme amb el funcional B3LYP [130, 131], mentre que els càlculs *ab initio*

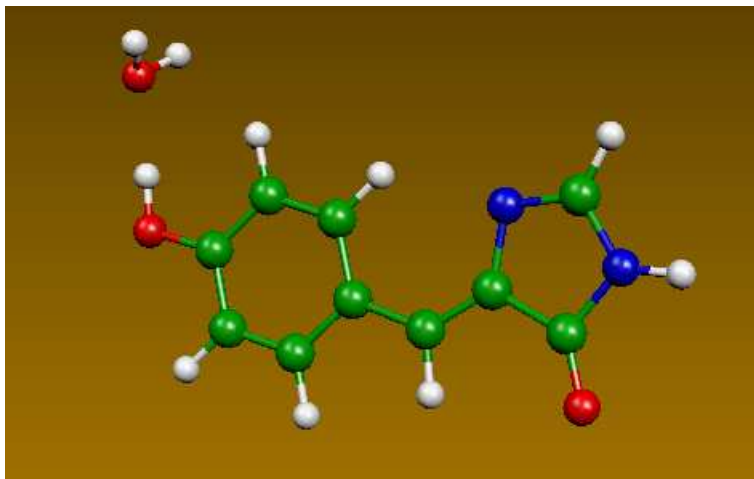


Figura 4.1: Cromòfor de la *Green Fluorescent Protein* juntament amb la molècula d'aigua receptora del procés de transferència protònica.

es duen a terme a nivell MP2 [121]. En aquestes optimitzacions s'utilitza el conjunt de base 6-31G(d,p).

Els càlculs CASSCF/CASPT2 [123] es duen a terme posteriorment sobre les geometries MP2 per tal de generar els perfils energètics, tant per l'estat S_0 com pels estats excitats d'interès. En els càlculs a l'estat excitat s'ha utilitzat la base 6-31++G(d,p) sobre els àtoms de la molècula d'aigua i el protó transferible. L'ús de funcions difuses en la descripció de l'excitació $^1\pi\sigma^*$ és fonamental degut a la natura d'estat de transferència de càrrega de l'esmentada excitació [181], en la qual un electró es transfereix des del domini del cromòfor fins a la molècula de solvent. En el nostre cas la inclusió de difuses provoca una estabilització de més de 2 eV en l'energia d'excitació vertical a l'estat $^1\pi\sigma^*$ respecte de l'estat S_0 . Per a la resta d'àtoms s'utilitza el conjunt de base 6-31G. L'espai actiu utilitzat consta de 6 orbitals amb un total de 6 electrons actius per a tots els càlculs, tant a l'estat fonamental S_0 ($1A'$), l'estat $^1\pi\pi^*$ ($2A'$) i a l'estat $^1\pi\sigma^*$ ($1A''$). Les energies de l'estat $^1\pi\pi^*$ han estat calculades amb un espai actiu consistent en els tres orbitals de més energia ocupats i els tres orbitals de menor energia desocupats de tipus π . Per als càlculs a l'estat $^1\pi\sigma^*$ l'espai actiu es modifica afegint l'orbital de simetria σ d'energia més baixa desocupat i traient l'orbital d'energia més alta de tipus π . Un espai actiu molt similar ja va ser utilitzat en estudis sobre la molècula de fenol [181]. Per a cada geometria al llarg del camí de reacció cada estat electrònic és calculat per separat, sense fer càlculs *state average*.

Els càlculs TDDFT [134–137] s'han realitzat amb el mateix conjunt de base que els càlculs multiconfiguracionals, utilitzant el funcional B3LYP. Les excitacions $2A'$ i $1A''$ corresponen a les mateixes excitacions obtingudes a partir de càlculs *ab initio*, després d'examinar els orbitals implicats en cada cas. La cerca d'un estat excitat de natura $^1\sigma\pi^*$ proper en energia als estats $^1\pi\pi^*$ i $^1\pi\sigma^*$ d'interès ha resultat infructuosa.

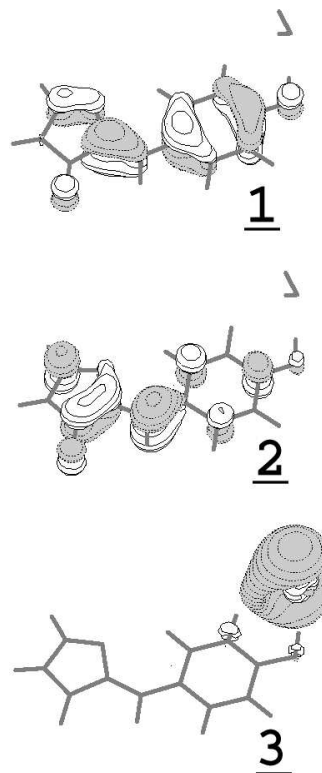
Tots els càlculs s'han dut a terme restringint el sistema al grup puntual de simetria C_s , amb el cromòfor sobre el pla de simetria. Un cop el sistema és fotoexcitat a l'estat $^1\pi\pi^*$, de ben segur que existiran camins de desactivació que impliquin moviments fora del pla, com torsions entre els anells [200, 202, 203], però aquest no és l'objectiu del nostre estudi. Tots els càlculs TDDFT i les optimitzacions a l'estat fonamental s'han dut a terme amb el programa Gaussian 98 [242], mentre que els càlculs multiconfiguracionals s'han realitzat amb el conjunt de programes Molcas [256].

4.2 Resultats i discussió

Els estats electrònics d'interès per al procés de transferència de l'àtom d'hidrogen cap al seu entorn poden ser vistos com una excitació HOMO- $\pi \rightarrow$ LUMO- π per a l'estat $^1\pi\pi^*$ i una excitació HOMO- $\pi \rightarrow$ LUMO- σ per a l'estat $^1\pi\sigma^*$.

La transició de l'estat S_0 cap a l'estat $^1\pi\pi^*$ té la força d'oscil·lador més gran, i correspon a la banda observada al voltant de 400 nm per als espectres obtinguts en dissolució i proteïna. La transició de l'estat S_0 cap a l'estat $^1\pi\sigma^*$ correspon bàsicament a un procés de transferència electrònica, des del cromòfor cap a l'entorn immediat, en aquest cas cap als voltants de la molècula d'aigua.

Aquesta transició té una força d'oscil·lador negligible, tot i que no nul·la (veure l'apèndix C), i per tant apareix com a espectroscòpicament "fosca" a l'espectre UV-Visible. Els orbitals principalment implicats en aquestes transicions apareixen a l'esquema a la dreta d'aquesta pàgina. L'orbital marcat amb **1** correspon a l'HOMO- π , el **2** correspon al LUMO- π i el **3** correspon al LUMO- σ . Cal notar que l'estat $^1\pi\sigma^*$ no pot ser *formalment* considerat un estat electrònic de valència, ja que la molècula d'aigua no té orbitals de valència lliures per acomodar l'electró extra al seu entorn. En canvi, aquest estat ha de ser vist com un estat electrònic de tipus Rydberg, on l'electró es situa formalment en un orbital de tipus $3s$, un nivell per sobre del darrer orbital de valència ocupat. La taula 4.1 conté les energies d'excitació vertical als diferents nivells de teoria utilitzats. Els valors calculats de 3.54 eV per l'estat $^1\pi\pi^*$ a nivell TDDFT i els 3.69 eV calculats a nivell CASPT2 es troben en bon acord amb els resultats dels càlculs realitzats sobre el cromòfor neutre a diferents nivells de teoria en d'altres estudis [199,200,257]. D'altra banda, els càlculs CASSCF preveuen una energia d'excitació verti-



Taula 4.1: Excitacions verticals obtingudes pel sistema cromòfor- H_2O als diferents nivells de càlcul. Les energies estan donades en eV i el corresponent valor en nm es troba entre parèntesi.

| | $^1\pi\pi^*$ | $^1\pi\sigma^*$ |
|--------|--------------|-----------------|
| CASSCF | 5.25 (236.7) | 5.47 (227.2) |
| CASPT2 | 3.69 (337.0) | 4.85 (256.3) |
| TDDFT | 3.54 (351.1) | 3.64 (341.5) |

cal de 5.25 eV, clarament sobreestimada. Els resultats a nivell TDDFT i CASPT2 també mostren un acord raonable amb els resultats experimentals obtinguts per al cromòfor a l'entorn proteic i en dissolució [188–197] on la banda mesurada al voltant de 400 nm (3.1 eV) s'assigna a la transició entre S_0 i l'estat $^1\pi\pi^*$, a la forma protonada del cromòfor.

A la figura 4.2 s'hi troben els perfils energètics corresponents al procés de transferència protònica des del cromòfor cap a la molècula d'aigua. La comparació entre les corbes a nivell DFT i CASPT2 mostra un bon acord pel que fa als estats S_0 i $^1\pi\pi^*$. En canvi, l'estat $^1\pi\sigma^*$ es troba al voltant de 1.5 eV per sota a nivell TDDFT que a nivell CASPT2. Es creu que aquesta diferència és deguda a un error sistemàtic en el TDDFT, que pateix d'una subestimació de l'energia dels estats de transferència de càrrega [138, 139]. Una comparació entre les corbes a nivell CASSCF i CASPT2 mostra que les energies a nivell CASSCF són en general més elevades. Tot i que l'encreuament té lloc a un valor de la distància O-H lleugerament diferent, els resultats a nivell CASSCF i CASPT2 són prou similars des d'un punt de vista qualitatiu.

Un apunt sobre convencions abans de continuar: en aquest estudi s'ha parlat indistintament de transferència protònica o de transferència d'hidrogen. En el fons, parlar de protó o d'hidrogen en un procés molecular és una qüestió de convencions o de definicions. Quan l'àtom transferit manté una densitat de càrrega clarament positiva al llarg del procés reactiu s'acostuma a parlar de transferència protònica, mentre que en processos radicalaris o en processos en els quals la densitat de càrrega de l'àtom transferit es manté propera a la neutralitat o bé negativa parlem de transferència d'hidrogen o d'hidrur. Com que als químics ens agrada classificar, intentem situar cada procés en alguna d'aquestes categories, tot i això, els conceptes de protó, hidrogen o hidrur només tenen sentit en parlar d'entitats aïllades i no per les parts d'una molècula, aquestes particions (de càrrega) són arbitràries. Dit això, la figura 4.2 s'hi troben les càrregues de Mulliken al llarg de la coordenada de reacció pel fragment format pel protó transferit i la molècula d'aigua pels estats S_0 , $^1\pi\pi^*$ i $^1\pi\sigma^*$. En els estats S_0 i $^1\pi\pi^*$ la càrrega és molt semblant punt a punt al llarg de la coordenada, variant entre 0.4 a.u. i 0.8 a.u. i formant-se un fragment H_3O^+ . En l'estat $^1\pi\sigma^*$ la càrrega d'aquest fragment varia entre -0.5 i -0.1 a.u., formant-se un H_3O^\cdot radical. Per tant, en tots tres casos el procés sense canvi d'estat electrònic pot ser vist *formalment* com una transferència protònica. L'excitació porta el sistema a l'estat $^1\pi\pi^*$. Si durant la transferència ocorre un canvi d'estat electrònic cap a l'estat $^1\pi\sigma^*$ a prop del punt d'encreuament, el procés total pot ser vist com una transferència de protó acoblada a una transferència electrònica, o bé com una transferència d'hidrogen.

Seguint amb la discussió dels perfils energètics, es veu que existeix una barrera energètica per arribar a la zona d'encreuament (fig. 4.2c). Això concorda amb les observacions experimentals que detecten un alentiment de la

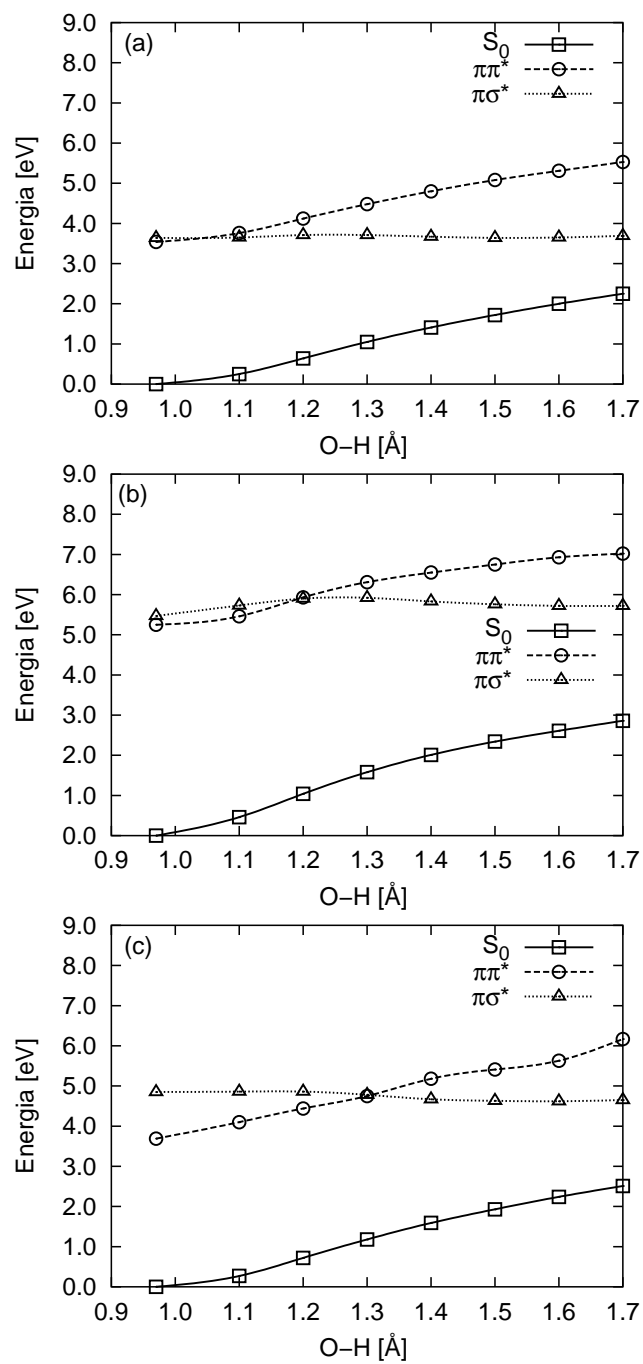


Figura 4.2: Perfils energètics a nivell TDDFT (a), CASSCF (b), i CASPT2 (c) com a funció de la distància entre l'oxigen fenòlic i l'àtom transferit. Les energies són referides a l'energia dels reactius a l'estat fonamental.

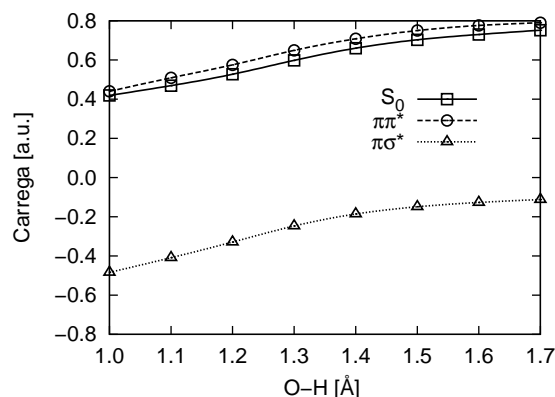


Figura 4.3: Càrregues de Mulliken a nivell CASSCF al llarg de la coordenada de reacció corresponent al fragment format pel protó que es transfereix i la molècula d'aigua, pels estats S_0 , ${}^1\pi\pi^*$ i ${}^1\pi\sigma^*$.

transferència en deutarar el cromòfor. En aquest cas, la fluorescència mesurada des del cromòfor neutre presenta un temps de vida més llarg [188, 189]. També s'ha trobat una dependència del temps de transferència amb la temperatura [188, 195] que representa una altra evidència en el sentit de trobar algun tipus de barrera energètica per al procés de transferència. En un estudi recent on el temps de fluorescència des de la forma neutra del cromòfor es va monitoritzar en solvents de diferent viscositat (oposen més o menys resistència a les variacions de volum de la cavitat on es troba el cromòfor degut a moviments d'aquest) es va suggerir que els camins de desactivació no radiativa després de la fotoexcitació haurien d'implicar coordenades que conservin en bona mesura el volum total [196]. Aquestes coordenades han estat descrites teòricament com moviments de tipus “*hula twist*” al voltant dels dos angles dièdres que connecten els dos anells, i que porten a un apropament a una zona d'intersecció entre l'estat ${}^1\pi\pi^*$ i l'estat S_0 sense requerir el gir relatiu entre els dos anells [200]. El fet que la fluorescència des de l'espècie neutra tingui un temps de vida significativament més curt en solvents que poden formar ponts d'hidrogen, especialment en aigua, respecte del toluè [196] i la dependència d'aquest temps de vida amb el pH [197], dóna noves evidències en el sentit que la coordenada amb conservació de volum que porta a una disminució de la concentració d'espècie neutra pugui ser la transferència protònica acoblada a l'encreuament dels estats ${}^1\pi\pi^*$ i ${}^1\pi\sigma^*$. Un d'aquests estudis [197] també descriu un senyal espectroscòpic que s'assigna a la presència d'espècies de solvent radicalàries corresponents a molècules de solvent “solvatant” un electró.

En vistes dels resultats presentats, i de les evidències experimentals disponibles, cal considerar la possibilitat d'una transferència protònica acobla-

da a transferència electrònica cap a l'entorn en discutir les vies de desactivació de l'espècie neutra fotoexcitada a l'estat ${}^1\pi\pi^*$. La transferència electrònica tindria lloc a mesura que s'avança en la coordenada de transferència protònica. Cal tenir en compte que els estudis experimentals disponibles també mesuren la generació de l'espècie aniònica fotoexcitada a partir de l'espècie neutra, és a dir, sense l'encreuament a l'estat ${}^1\pi\sigma^*$. En els nostres càlculs l'estat ${}^1\pi\pi^*$ és inestable en la geometria de productes respecte de la geometria de reactius. Això, però, pot ser degut a la falta d'un entorn que estabilitzi la separació de càrregues formada si el sistema es manté a l'estat ${}^1\pi\pi^*$. Tot i això, el fet que l'encreuament d'estats té lloc a valors de la coordenada de transferència encara propers a reactius fa pensar que aquest procés serà també important si s'inclou l'entorn en el model estudiat.

4.3 Recapitulació i conclusions

El present estudi tracta de la transferència protònica des del cromòfor de la GFP cap a una molècula d'aigua a l'entorn immediat. Segons els càlculs realitzats aquest procés pot ocórrer a través d'un encreuament entre els estats ${}^1\pi\pi^*$ i ${}^1\pi\sigma^*$ al llarg de la coordenada de transferència. La transferència d'un protó des del cromòfor de la GFP cap a una molècula d'aigua representa el primer pas en una cadena de tres transferències protòniques consecutives fins a protonar un residu de glutamat [188, 198, 201], en el que es coneix com a “*proton-wire*”. En aquest sentit, és interessant investigar el paper que pot tenir aquest encreuament d'estats en la fotoactivació de la cadena de transferències protòniques. Caldrà, doncs, realitzar investigacions en sistemes model que incloguin altres elements de l'entorn immediat.

Els mètodes DFT i TDDFT representen una bona tria quan cal descriure els estats S_0 o ${}^1\pi\pi^*$. Per tant, i degut al fet que són força menys costosos que els càlculs multiconfiguracionals, poden ser utilitzats en models més extensos sempre i quan els càlculs es restringeixin a aquests estats. Pel que fa a l'estat ${}^1\pi\sigma^*$, una bona descripció requerirà forçosament mètodes de tipus multiconfiguracional, i això pot dificultar l'exploració de models més complexos.

Les dades teòriques aportades en aquest estudi conjuntament amb els resultats experimentals disponibles permeten dibuixar un procés on la transferència protònica i electrònica tenen lloc de forma concertada a través d'un encreuament d'estats. A més, els resultats teòrics obtinguts serviran de guia per triar la metodologia més adient en futures prospeccions. Estudis més exhaustius, amb un model més extens, i el tractament de la dinàmica de graus de llibertat de l'entorn, es troben en fase d'execució al moment de finalització del treball de tesi.

Capítol 5

Transferència protònica múltiple en una cadena d'aigües. Investigacions per dinàmica quàntica

Tal i com ja s'ha comentat a la introducció, aquest capítol s'emmarca en l'estudi de l'etapa de salt en un procés de transferència protònica múltiple en una cadena lineal de molècules d'aigua. A part de l'interès que el sistema presenta per sí mateix, aquest estudi pretén aplanar el terreny per a l'estudi de la cadena de transferències protòniques fotoexcitada que ocorre a l'interior de la Green Fluorescent Protein. De cadenes lineals de molècules d'aigua que puguin actuar de conductores d'un protó en excés en podem trobar múltiples casos [204, 206–211, 258–267]. Un exemple molt clar són les proteïnes de membrana encarregades de mantenir un gradient de potencial electrostàtic bombejant protons entre ambdós costats de la membrana [263], o, com recents estudis comencen a revelar, a l'interior de nanotubs [265–268] on l'entorn restringeix fortament la cadena a una geometria lineal. A l'apartat 1.8.4 (pàgina 64) hi ha un resum dels estudis que poden ser trobats a la bibliografia sobre aquest tema així com les aproximacions metodològiques que s'han fet servir.

La filosofia d'aquest estudi és construir un model d'una cadena d'aigües que contingui els elements bàsics per a la descripció de la transferència protònica múltiple, però que sigui prou “senzill” per ser tractat mitjançant dinàmica quàntica, solucionant l'equació d'Schrödinger depenent del temps de manera tan convergida com sigui possible. El tractament mitjançant un mètode purament dinàmic quàntic d'una cadena de molècules d'aigua no s'havia dut a terme prèviament a la bibliografia, com a mínim que en tinguem coneixement.

El model que s'ha desenvolupat consisteix en un arranjament lineal de les

partícules que participen en els events primaris de transferència, els àtoms donadors, acceptors i els protons transferibles. La superfície d'energia potencial es construeix com una suma de termes, cada una corresponent a una unitat de la cadena d'aigües, i es fa dependre d'un conjunt reduït de paràmetres, que són ajustats a partir de càlculs *ab initio*. Aquesta aproximació permet una investigació concisa dels efectes quàntics i la correlació entre partícules lleugeres i partícules pesants. El tractament mitjançant mètodes dinámicoquàntics rigorosos també proporciona informació útil sobre com procedir en el desenvolupament de mètodes aproximats dissenyats per a tractar aquest tipus de sistemes.

5.1 El model de la cadena d'aigües

5.1.1 Superfície d'energia potencial

Per tal d'estudiar la transferència protònica múltiple en una cadena d'aigües s'introdueix un model reduït en el qual només hi són presents les partícules que participen directament en les transferències protòniques. El model està basat en un arranjament lineal dels àtoms donadors, acceptors i protons. Només els àtoms marcats amb cercles són tinguts en compte dinàmicament

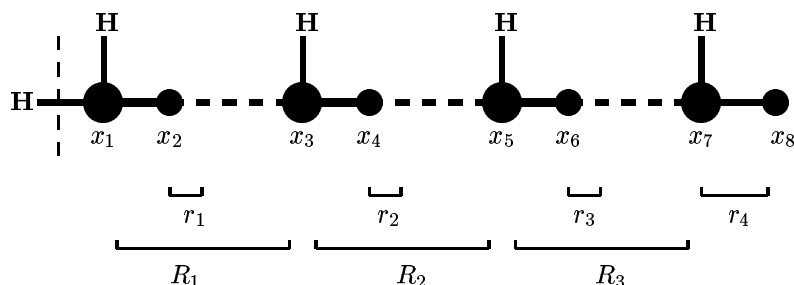


Figura 5.1: Representació esquemàtica del model de la cadena de transferències protòniques. Només els àtoms marcats amb cercles es troben dins el model dinàmic, mentre que la resta es troben representats només per clarificar l'esquema.

dins el model proposat.

La funció d'energia potencial pel model es construeix com una suma de termes, cada un d'ells corresponent a una unitat, amb un terme extra pel protó de més a la dreta, que es justificarà més endavant:

$$V_{tot}(r_1, \dots, r_n, r_{n+1}, R_1, \dots, R_n) = \sum_{i=1}^n V_{unit}(r_i, R_i, r_{i-1}, r_{i+1}) \quad (5.1) \\ + V_{last}(r_n, r_{n+1})$$

Cada unitat està formalment constituïda per una distància entre oxigen i oxigen R_i , la posició del protó al mig dels dos oxígens, r_i , i les posicions

dels dos protons adjacents, r_{i-1} i r_{i+1} . Cal notar que en el cas $i = 1$, r_0 és únicament un paràmetre de la funció d'energia potencial i no una variable dinàmica.

D'acord amb aquesta definició es pot veure que cada unitat es solapa amb les dues unitats adjacents. n és el nombre total d'unitats. Per tant, per al sistema de la figura 5.1 $n = 3$. Les coordenades R_i , r_i i r_{n+1} es defineixen com:

$$R_i = x_{2i+1} - x_{2i-1} \quad (5.2a)$$

$$r_i = x_{2i} - \frac{1}{2}(x_{2i+1} + x_{2i-1}) \quad (5.2b)$$

$$r_{n+1} = x_{2n+2} - x_{2n+1} \quad (5.2c)$$

de manera que les coordenades R_i són les distàncies entre oxigen i oxigen, les coordenades r_i fan referència a la distància de cada hidrogen al centre de masses dels dos oxígens al seu voltant i r_{n+1} és la distància entre l'últim hidrogen de la cadena i l'últim oxigen. Les coordenades x_i són coordenades cartesianes respecte d'alguna referència fixa. La dependència del potencial de cada unitat en r_{i-1} i r_{i+1} és necessària ja que la posició dels dos protons veïns influència fortament el potencial de transferència protònica de cada unitat. El potencial de cada unitat ve donat per:

$$\begin{aligned} V_{unit}(r_i, R_i, r_{i-1}, r_{i+1}) &= V_{exc}(r_i, R_i) \cdot [1 - ls(r_{i-1})] \cdot [1 - rs(r_{i+1})] \\ &+ V_{wat}^l(r_i, R_i) \cdot ls(r_{i-1}) \\ &+ V_{wat}^r(r_i, R_i) \cdot rs(r_{i+1}) \end{aligned} \quad (5.3)$$

El potencial $V_{exc}(r_i, R_i)$ correspon a la situació simètrica on un protó en excés és compartit per dues molècules d'aigua adjacents i inclou la dependència tant de la posició del protó com de la distància entre els àtoms d'oxigen. Aquest potencial ha de representar la situació en la qual es té un pont d'hidrogen curt amb la posició d'equilibri del protó equidistant dels dos oxígens. La forma analítica triada per representar aquest potencial ve donada per:

$$V_{exc}(r, R) = ar^4 + b(R - R_0) + \frac{1}{2}\omega^2 (R - R_0 - cr^2/\omega^2)^2 \quad (5.4)$$

on a , b , c , d , ω i R_0 són paràmetres a fixar. Formes analítiques semblants a 5.4 han estat utilitzades per representar dobles pous simètrics. De fet només cal comparar l'equació 5.4 amb les equacions 2.4 a la pàgina 74. El doble pou de la 5-metiltropolona ha estat representat en aquella ocasió per un potencial força semblant a l'equació 5.4. En aquest cas, però, ha estat modificat per representar la situació d'un únic pou corresponent al protó centrat entre els dos oxígens, el donador i l'acceptor. Aquest potencial ha de ser capaç de descriure el sistema per a valors típics de la distància entre els dos oxígens.

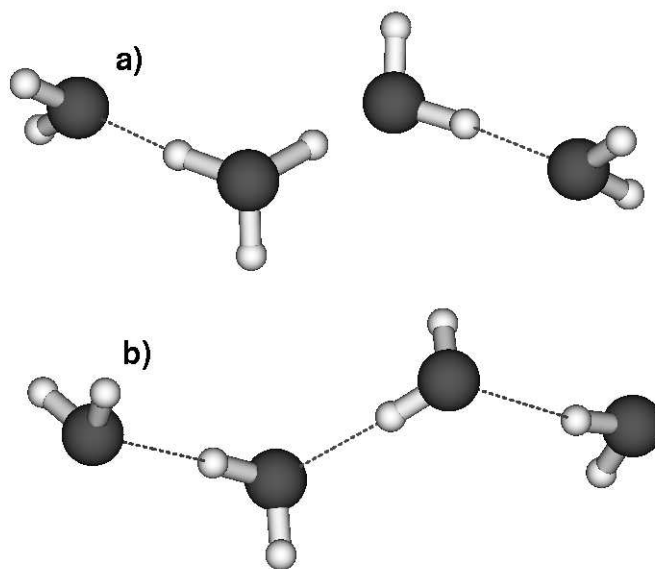


Figura 5.2: Cadenes protonada (a) i desprotonada (b) utilitzades en els càlculs *ab initio* per ajustar els paràmetres del potencial.

Per tal d'ajustar els paràmetres que apareixen a V_{exc} s'han fet càlculs *ab initio* per la cadena d'aigües amb un protó extra, $H_9O_4^+$. El sistema es troba representat a la figura 5.2a. Per a totes les optimitzacions de geometria l'angle díedre format pels quatre àtoms d'oxigen s'ha mantingut fixat a 180° . Tota l'estructura ha estat optimitzada restringint-la a diverses distàncies centrals entre oxigen i oxigen entre 2.3 i 2.7 Å, i diverses posicions del protó central tal i com estan definides a l'equació 5.2 entre -0.3 i 0.3 Å. Totes les optimitzacions s'han portat a terme utilitzant la base 6-31G(d,p) i el nivell de càlcul MP2, que ja ha demostrat donar bons resultats per sistemes similars [269]. Un total de $N = 18$ punts han estat optimitzats de la forma descrita. Seguidament s'ha minimitzat la funció d'error definida com:

$$\Theta(\vec{p}) = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_j^N \left(V_{exc}(r_j, R_j; \vec{p}) - E_j \right)^2} \quad (5.5)$$

En aquesta equació \vec{p} representa el vector de paràmetres de V_{exc} , i E_j és cada una de les energies *ab initio* obtingudes per a cada punt. La minimització de la funció 5.5 s'ha dut a terme mitjançant un procediment de tipus *simulated annealing* degut principalment al fet de no tenir una bona suposició dels paràmetres de partida. El valor final assolit per a la funció d'error $\Theta(\vec{p})$ ha estat de $9.32 \cdot 10^{-2}$ kcal/mol. Els paràmetres finals es troben a la taula 5.1

mentre que el potencial V_{exc} es troba representat a la figura 5.3.

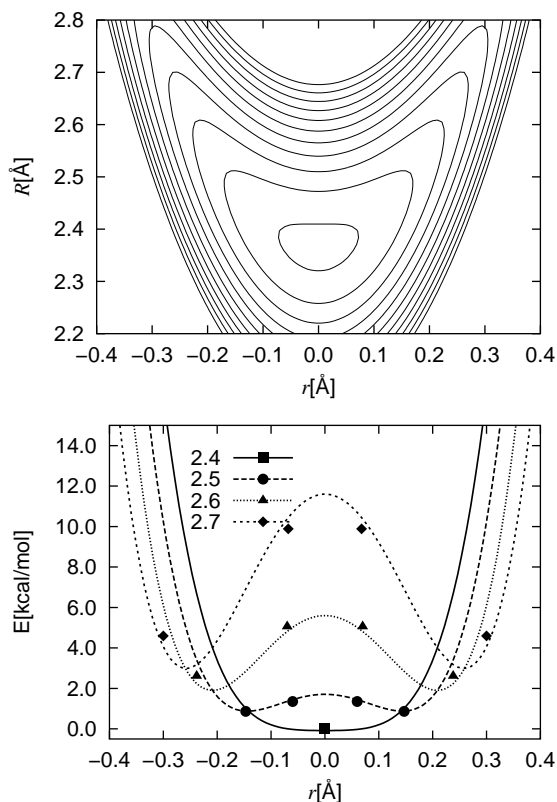


Figura 5.3: Representació de la funció $V_{exc}(r, R)$ corresponent a un protó en excés compartit entre dues molècules d'aigua com a funció de la distància entre oxigen i oxigen i la posició del protó. Representació 2D (superior) i talls 1D (inferior) per a quatre diferents valors de R . En aquesta darrera hi ha també els punts obtinguts per càlcul electrònic a aquests valors de R i utilitzats en el procés d'ajust.

El potencial $V_{wat}^l(r_i, R_i)$ correspon a la situació asimètrica en la qual el protó compartit entre dos àtoms d'oxigen es troba enllaçat a un d'ells i formant un pont d'hidrogen amb l'altre. La funció $V_{wat}^l(r_i, R_i)$ es defineix com:

$$V_{wat}^l(r, R) = \frac{1}{2}\omega_w^2 (R - R'_0)^2 + D \left(1 - e^{-\beta(\frac{1}{2}R+r-r'_0)}\right)^2 \quad (5.6)$$

on ω_w , R'_0 , D , β i r'_0 són paràmetres. S'utilitza un potencial harmònic per descriure la interacció entre els dos oxígens mentre que la interacció entre oxigen i hidrogen es descriu mitjançant un potencial de Morse. Els paràmetres per $V_{wat}^l(r_i, R_i)$ s'han derivat de manera similar a la descrita anteriorment. S'han realitzat minimitzacions restringint les coordenades r i R corresponents als dos oxígens i l'hidrogen central per a la cadena neutra

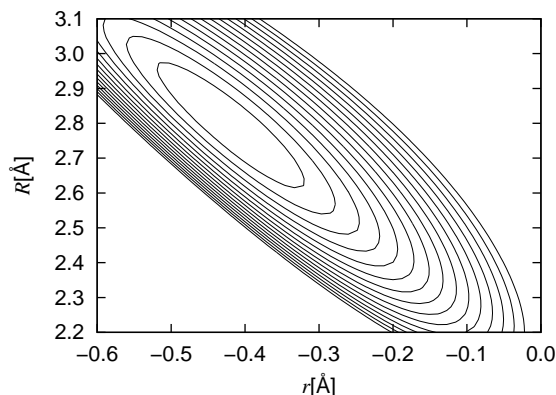


Figura 5.4: Funció d'energia potencial $V_{wat}^l(r, R)$. El protó amb coordenada r es troba enllaçat a l'oxigen de la seva esquerra. R representa la distància entre oxigen i oxigen.

de la figura 5.2b. L'angle díedre entre els oxígens s'ha mantingut també a 180° i els càlculs electrònics s'han fet al mateix nivell que anteriorment. Una funció d'error anàloga a l'equació 5.5 es minimitza, utilitzant 11 geometries *ab initio* de referència, mitjançant un mètode combinat *steepest descent* i minimització quadràtica, i partint d'uns paràmetres químicament raonables. La funció $V_{wat}^l(r_i, R_i)$ es troba representada a la figura 5.4. Com a apunt final, el potencial $V_{wat}^r(r_i, R_i)$ s'obté canviant el signe *més* dins l'exponencial de l'equació 5.6 per un signe menys, de manera que representa un protó enllaçat a l'oxigen de la seva dreta. A part d'això, $V_{wat}^r(r_i, R_i)$ i $V_{wat}^l(r_i, R_i)$ són totalment idèntics.

Les funcions $V_{exc}(r_i, R_i)$, $V_{wat}^l(r_i, R_i)$ i $V_{wat}^r(r_i, R_i)$ representen les tres situacions limitants del model proposat. Representen, com ja s'ha exposat, el potencial d'un protó central en excés compartit per dues molècules d'aigua i el potencial d'un protó compartit en un pont d'hidrogen entre dues aigües, enllaçat a la l'esquerra i a la dreta respectivament. El grau en el qual el potencial per r_i i R_i és descrit per una o altra situació ve marcat per les posicions dels dos protons adjacents, r_{i-1} i r_{i+1} . Aquesta aproximació és una assumpció del model proposat, que sembla, però, del tot raonable i que probablement recull els canvis principals en una unitat en funció de com es trobin les unitats adjacents. Òbviament, també es podria incloure la dependència amb R_{i-1} i R_{i+1} o amb unitats més llunyanes, però això complicaria innecessàriament el model, tenint en compte els objectius d'aquest estudi.

Quan el protó r_{i-1} no es troba dins una distància d'enllaç del protó de l'esquerra de la unitat i i el protó r_{i+1} es troba dins una distància d'enllaç de l'oxigen de la dreta a la unitat i , l'energia potencial per la unitat i vindrà

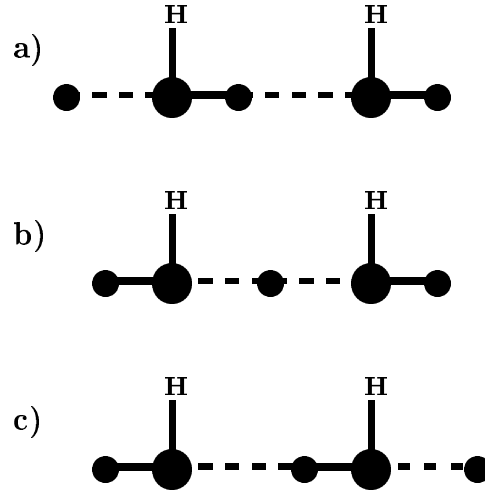


Figura 5.5: Visió esquemàtica de les tres situacions límit per a una unitat de la cadena de transferències protòniques. A (a) el protó en excés no es troba a distància d'enllaç de l'oxigen de l'esquerra i per tant el protó central es troba enllaçat a aquest oxigen, en una interacció típica d'una molècula d'aigua. A (b) el protó de l'esquerra es troba enllaçat a l'oxigen de l'esquerra, de manera que el protó central es pot considerar el protó en excés. Les dues aigües comparteixen per igual el protó central. A (c) el protó de la dreta s'ha separat de l'oxigen de la dreta, de manera que el protó central es troba ara enllaçat a l'oxigen de la dreta, formant una interacció típica d'una molècula d'aigua.

donada per la funció $V_{wat}^l(r_i, R_i)$. Aquesta situació es troba esquematitzada a la figura 5.5a. Si tots dos protons, r_{i-1} i r_{i+1} es troben a distància d'enllaç dels oxígens de la unitat i , en aquesta regió es troba l'excés protònic, i la unitat i serà descrita per la funció $V_{exc}(r_i, R_i)$. Aquesta situació es troba esquematitzada a la figura 5.5b, en la qual les dues aigües i el protó en excés conformen una unitat $H_5O_2^+$. Les dues condicions $r_{i-1} > 0$ i $r_{i+1} < 0$ es compleixen. Si, partint de la situació anterior, r_{i+1} esdevé positiva, indica que el protó de la unitat $i+1$ està sent transferit, i el potencial a la unitat i passa a ser descrit per $V_{wat}^r(r_i, R_i)$. Aquesta situació es troba esquematitzada a la figura 5.5c.

Les funcions de *switch* $rs(r_{i+1})$ i $ls(r_{i-1})$ s'utilitzen a l'equació 5.3 per proporcionar una transició suau entre els tres casos limitants exposats. Aquestes funcions venen donades per:

$$ls(r_{i-1}) = \frac{1}{2} (\text{Tanh}(1 - p(r_{i-1} - s))) \quad (5.7a)$$

$$rs(r_{i+1}) = \frac{1}{2} (\text{Tanh}(1 + p(r_{i+1} + s))) \quad (5.7b)$$

i es troben representades a la figura 5.6. Els dos paràmetres dels quals

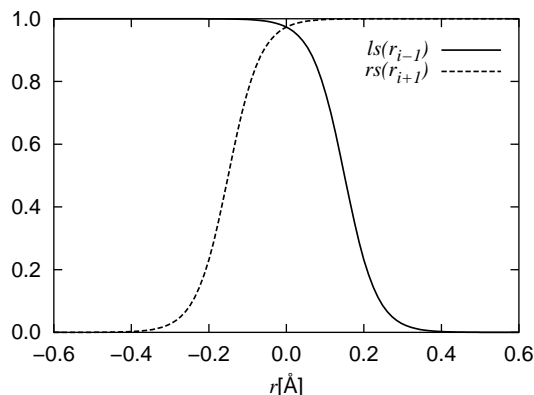


Figura 5.6: Funcions de *switch* $ls(r_{i-1})$ i $rs(r_{i+1})$. Veure equacions 5.3 i 5.7 per la seva utilització i definició, respectivament.

depèn la funció, s i p , són el centre de la funció i el pendent en el punt mig, respectivament. Aquests paràmetres estan triats de manera que les funcions de *switch* són essencialment zero quan els dos protons externs r_{i-1} i r_{i+1} es troben a distància d'enllaç dels oxígens de la unitat i . Això vol dir $r_{i-1} \approx 0.4$ Å i $r_{i+1} \approx -0.4$ Å. Per altra banda, quan un dels protons externs s'allunya de la unitat i , la funció de *switch* ha de variar suaument entre 0 i 1. Per acomplir aquests requeriments els paràmetres s i p s'han fixat als valors que

Taula 5.1: Paràmetres per a les funcions V_{exc} , V_{wat} , funció de *switch* i el terme de protonació de la cadena.

| Par. | Valor |
|---|--|
| a | 52.27 kcal/mol/Å ⁴ |
| b | 9.48 kcal/mol/Å |
| c | 893.07 kcal/mol/Å ³ |
| ω | 14.51 (kcal/mol/Å) ^{1/2} |
| R_0 | 2.41 Å |
| ω_w | 7.80 (kcal/mol/Å ²) ^{1/2} |
| R'_0 | 2.79 Å |
| D | 72.01 kcal/mol |
| β | 2.74 Å ⁻¹ |
| r'_0 | 0.97 Å |
| p | 12.0 Å ⁻¹ |
| s | 0.15 Å |
| $r_0(t) = 0.025 t/\text{fs} - 0.0375$ per $t = 0, \dots, 16$ fs | Å |

apareixen a la taula 5.1.

La cadena total protonada s'obté fixant el paràmetre r_0 del potencial a un valor fixat positiu al voltant de 0.4 \AA , és a dir, assumint que la primera unitat ha estat protonada per un protó extern. La cadena desprotonada (neutra) s'obté fixant el paràmetre r_0 a algun valor negatiu, de manera que la primera unitat no es troba protonada per un protó extern. El terme d'energia potencial $V_{last}(r_{n+1}, r_n)$ descriu la interacció del darrer protó de la cadena, i ve donat per:

$$V_{last}(r_{n+1}, r_n) = V_{mor}(r_{n+1}) \cdot ls(r_n) + V_{dis}(r_{n+1}) \cdot (1 - ls(r_n)) \quad (5.8)$$

on V_{mor} és un potencial de Morse amb els mateixos paràmetres que V_{wat} . V_{dis} és una canal de sortida sense barrera amb un potencial complex absorbent (CAP) [270–272] al final. El protó representat per r_{n+1} serà capaç de dissociar de la cadena tan bon punt el protó r_n sigui transferit a l'oxigen acceptor de la seva unitat. La velocitat a la qual el paquet d'ona nuclear és absorbit pel CAP servirà per monitoritzar la fracció i velocitat de transferència del protó al llarg de la cadena.

Degut al fet que la PES utilitzada és una suma de termes idèntics, aquesta no és capaç de tenir en compte els efectes electrostàtics que apareixen en cadenes curtes. En tals casos, la càrrega en excés és preferentment estabilitzada a les zones centrals de la cadena [209]. Aquests efectes, però, desapareixen a mesura que la cadena esdevé més llarga i s'introdueix l'efecte de l'entorn. Tal i com es descriu a la referència [209], la simulació d'una cadena lineal tancada per dues esferes d'aigües als dos extrems ja no mostra efectes de mida, i totes les posicions de la cadena esdevenen equiprobables. És important emfatitzar que no és el propòsit del model el descriure el comportament de cadenes d'una certa llargada en comparació amb els resultats que se n'obtindrien per càlculs *ab initio*. En canvi, s'intenta proporcionar un model flexible i extensible que pugui ser utilitzat en simulacions de cadenes de mida arbitrària. Si es volen fer simulacions de cadenes de mida específica, o amb les interaccions amb l'entorn, es poden afegir termes extra al potencial que tinguin en compte aquests efectes.

Tot seguit s'enumeren algunes de les característiques del model de cadena proposat:

- No existeix l'estructura de mínima energia en la qual tots els protons es troben centrats entre els àtoms donador i acceptor. Aquesta estructura, com a mínim energètic, seria del tot afísica. Existeixen mínims equivalents en els quals només un protó es troba centrat entre donador i acceptor, és a dir, descrit per $V_{exc}(r_i, R_i)$, mentre que els altres es troben descrits per funcions de tipus $V_{wat}(r_i, R_i)$.
- La situació afísica en la qual no hi ha cap hidrogen enllaçat a algun oxigen no és una estructura estable del sistema. Aquesta situació

correspon a energies molt altes i s'evita per una correcta utilització de les funcions de *switch* a l'equació 5.3.

- Un cop s'ha fixat els paràmetres d'una unitat, es pot tractar una cadena tan llarga com es vulgui. El potencial depèn d'un conjunt de paràmetres força compacte.
- El model pot ser millorat de forma sistemàtica per tal que contingui més graus de llibertat, més interaccions, graus de llibertat representant un entorn . . .
- El model conté els dos conjunts de graus de llibertat més importants participant en la transferència protònica múltiple, les posicions dels protons i les distàncies interoxigen. El model és prou senzill com per ser fàcilment implementat, de manera que s'hi poden comparar diverses aproximacions dinàmiques.
- La forma del potencial és adequada per a una simulació amb MCTDH. El potencial pot ser expressat com una suma de productes, molt important per a una eficiència òptima de l'algorisme MCTDH.

5.1.2 Conjunt de coordenades i operador d'energia cinètica

Fins aquest punt s'ha descrit el model en termes de la funció d'energia potencial que descriurà la cadena de protons. Igualment important és la tria de les coordenades que s'utilitzaran per dur a terme les simulacions dinàmiques.

La tria de coordenades tindrà implicacions, tant pel que fa a l'eficiència numèrica de la simulació com a la complexitat dels operadors cinètic i potencial. Per exemple, una propagació en coordenades cartesianes dels àtoms és extremadament senzilla pel que fa a l'operador cinètic, però pot portar a operadors d'energia potencial molt complicats si és que es volen utilitzar funcions analítiques per descriure el potencial. A més, el potencial sota el qual es mou un àtom en cartesianes és influenciat per les coordenades de tots els àtoms al seu voltant, i això porta a forts acoblaments entre les coordenades que fan les simulacions difícils de convergir. Per altra banda, es poden utilitzar coordenades internes tals com distàncies entre àtoms, angles, o díedres. En aquest cas el potencial pot ser força senzill, però el l'operador cinètic pot esdevenir extremadament complex. Una aproximació habitual [143] és partir de coordenades normals de vibració, on el terme cinètic és totalment separable, i expressar el potencial sobre aquestes coordenades incloent anharmonicitats, si cal. El problema apareix quan es volen descriure processos reactius on hi ha un o varis moviments d'amplitud considerable. En aquest cas un conjunt de coordenades normals resulta complicat d'utilitzar, tot i que hi ha estratègies per fer-ho, tal com s'ha indicat a la pàgina 52.

En el cas aquí tractat, i degut a la regularitat del model, les coordenades utilitzades per a la simulació dinàmica són les coordenades introduïdes a l'equació 5.2. Aquestes coordenades permeten d'expressar el terme potencial de manera natural, i condueixen a un operador d'energia cinètica no massa complicat:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^n \left[\left(-\frac{1}{2m_p} - \frac{1}{4m_o} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} - \frac{1}{m_o} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \right] \tag{5.9}$$

$$- \frac{1}{2m_o} \sum_{i=2}^n \left[\frac{\partial}{\partial R_i} \frac{\partial}{\partial r_{i-1}} - \frac{\partial}{\partial R_{i-1}} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{\partial}{\partial r_{i-1}} - 2 \frac{\partial}{\partial R_i} \frac{\partial}{\partial R_{i-1}} \right]$$

$$+ \left(-\frac{1}{2m_p} - \frac{1}{2m_o} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_{n+1}} - \frac{1}{2m_o} \frac{\partial}{\partial r_n} \frac{\partial}{\partial r_{n+1}} + \frac{1}{m_o} \frac{\partial}{\partial R_n} \frac{\partial}{\partial r_{n+1}}$$

on m_p i m_o són la massa del protó i de l'oxigen respectivament. L'operador està escrit en unitats atòmiques, per tant $\hbar = 1$. A l'apèndix D s'hi troba, com a exemple, la derivació de l'operador cinètic per una cadena de dos protons i tres oxígens.

Les coordenades triades són especialment significatives per a la descripció d'un procés de transferència protònica. Les R_i són les distàncies entre oxígens mentre que les r_i adopten valors negatius a la banda de reactius, positius a la banda de productes i zero quan el protó està exactament centrat entre els dos oxígens. Això fa que es puguin analitzar els resultats directament en les coordenades utilitzades per a la simulació.

5.2 Resultats i discussió

5.2.1 Característiques estructurals de la cadena de protons

Tots els càlculs i anàlisi detallats a continuació s'han dut a terme utilitzant el paquet de programes MCTDH de Heidelberg [273]. El primer model que es

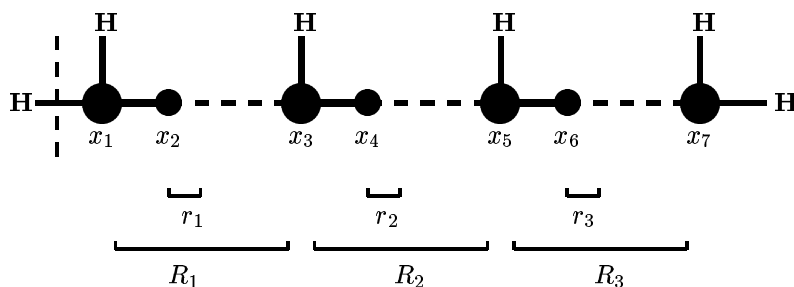


Figura 5.7: Representació esquemàtica del model 6D de la cadena de transferències protòniques

discuteix es troba representat a la figura 5.7 i consisteix en 6 graus de llibertat. Només els àtoms representats per cercles es consideren dinàmicament a les simulacions. Les seves coordenades es troben definides a les equacions 5.2a i 5.2b. El darrer protó no és una coordenada del sistema, i per tant el terme cinètic no incorpora la darrera línia de l'equació 5.9 ni el terme V_{last} de l'equació 5.1. El paquet d'ona inicial s'obté com l'estat vibracional fonamental de la cadena sense protó extra. Això s'aconsegueix fixant el paràmetre r_0 a un valor negatiu, com ja s'ha explicat prèviament.

Les simulacions comencen amb la propagació del paquet d'ona sota un Hamiltonià dependent del temps durant els primers 16 fs de simulació, en els quals el paràmetre r_0 varia de 0.0 a 0.4 de forma lineal (la funció $r_0(t)$ es troba a la taula 5.1). Formalment això correspon a una pertorbació des de la cadena desprotonada a la protonada durant els primers moments de simulació, o més pictòricament, a l'apropament progressiu del protó a l'esquerra de la línia de punts a la figura 5.7. El temps de 16 fs pretén reproduir un temps de protonació realista, que es correspon aproximadament amb una oscil·lació d'uns 2000 cm^{-1} . Aquest esquema de protonació permet a la cadena adaptar-se a l'arribada del protó extra sense incorporar una quantitat d'energia extra desmesurada. Es va constatar que una protonació instantània portava a una energia vibracional del tot irreal per un sistema d'aquestes característiques. Per altra banda, una protonació adiabàtica (molt lenta) correspondria a un altre límit poc real, en el qual la cadena romandria a l'estat vibracional fonamental, i la transferència protònica múltiple no tindria lloc. L'esquema de protonació triat representa una distribució energètica químicament raonable per un procés químic (per més detalls veure la figura 5.10 i el text associat).

Per tal de visualitzar la simulació d'aquest sistema la figura 5.8 representa la densitat de probabilitat monodimensional per a cada grau de llibertat a diferents temps de simulació, és a dir la probabilitat en una certa coordenada independentment d'on es trobin la resta. La simulació comença amb els tres protons centrats al voltant de -0.4 \AA a les coordenades r_i , i les distàncies entre oxigen i oxigen representades per les R_i centrades al voltant de 2.7 \AA . Aquesta distribució correspon a l'estat vibracional fonamental d'una cadena sense el protó extra, en la qual cada protó es troba covalentment enllaçat a l'oxigen de la seva esquerra. A mesura que la cadena es protona segons l'esquema descrit anteriorment, el paquet d'ona comença a evolucionar. Després d'uns 20 fs de començar la simulació la densitat de r_1 s'ha centrat al voltant de 0.0 \AA , és a dir, l'excés protònic es troba ara compartit entre els àtoms etiquetats x_1 i x_3 a la figura 5.7. Al mateix temps, la separació entre aquests dos oxígens es situa als 2.2 \AA que correspon al pont d'hidrogen curt que s'ha format. Més endavant, cap als 100 fs, la coordenada r_1 ha arribat als 0.4 \AA , corresponent a un enllaç covalent entre el protó x_2 i l'oxigen x_3 . En aquest moment el protó descrit per x_4 pot iniciar el seu moviment, a la vegada que la distància R_2 disminueix. Aquest procés en cascada prosse-

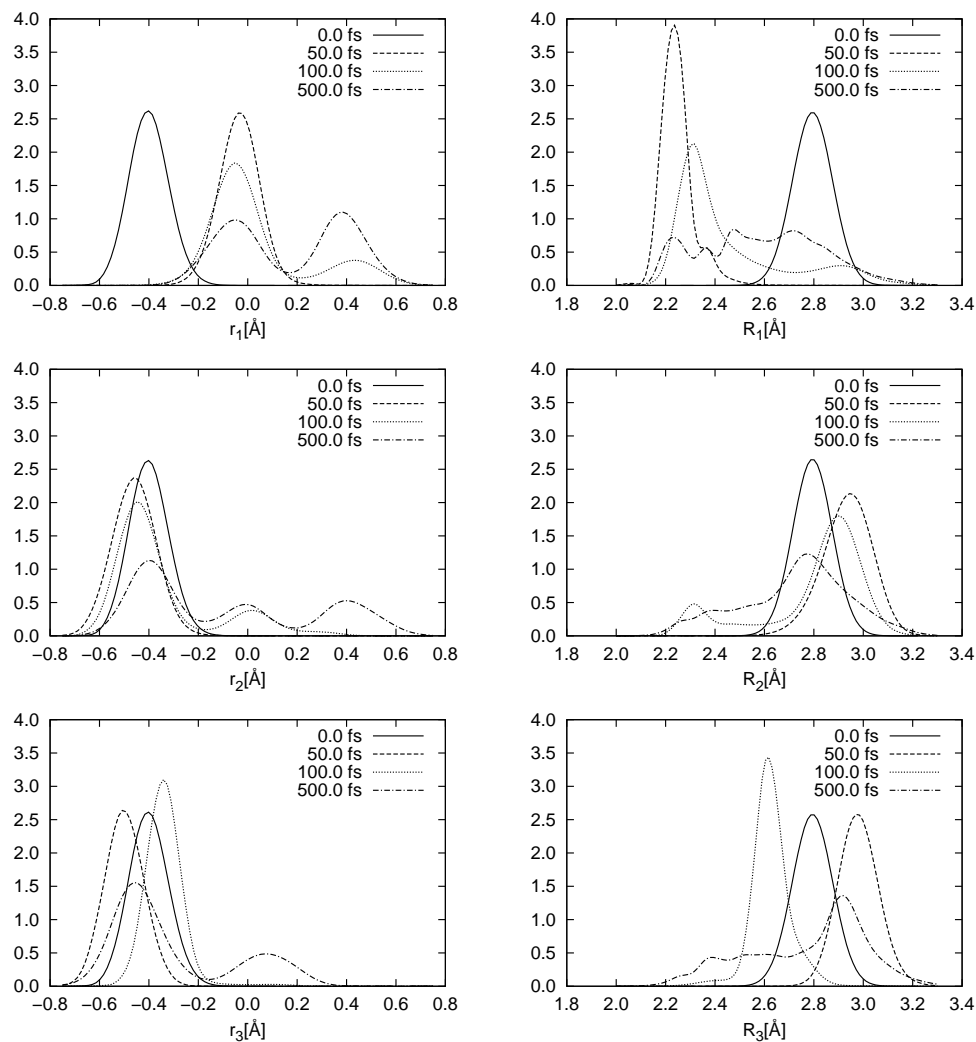


Figura 5.8: Densitats de probabilitat monodimensionals per a cada una de les coordenades dinàmiques del model 6D a diferents temps. Les coordenades r_i (esquerra) es refereixen a la posició dels protons i les coordenades R_i (dreta) es refereixen a les distàncies entre oxigen i oxigen. Les coordenades es poden veure gràficament a la figura 5.7

gueix fins el protó descrit per r_3 i continuaria si la cadena fos més llarga.

És important adonar-se de com les coordenades R_i corresponents a les distàncies entre oxigen i oxigen esdevenen fortament deslocalitzades després que la corresponent coordenada r_i hagi començat a evolucionar. El paquet d'ona cobreix els diferents règims per cada coordenada R_i al mateix temps en lloc d'oscil·lar entre ells. El regim de distància curta correspon a l'excés

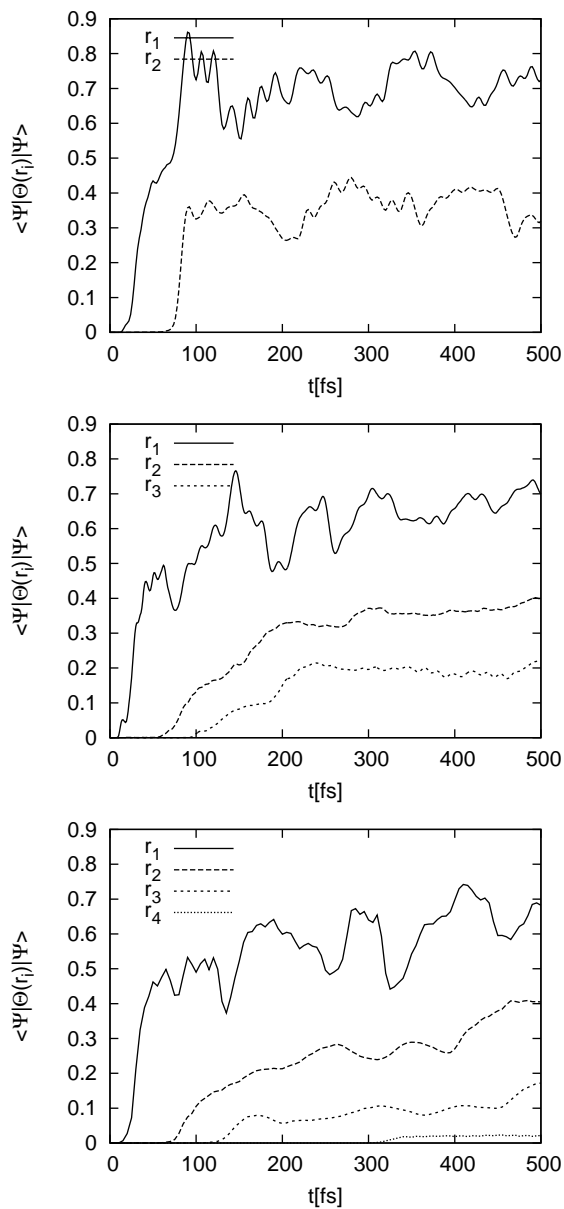


Figura 5.9: Probabilitat de trobar cada protó transferible a un valor positiu de r_i . $P = \langle \Psi(t) | \Theta(r_i) | \Psi(t) \rangle$. Les tres simulacions corresponen als models 4D (superior), 6D (centre) i 8D (inferior).

protònic compartit pels dos oxígens més propers, el regim de distància llarga correspon al protó enllaçat a l'oxigen de la seva esquerra o de la seva dreta. Aquest comportament té implicacions important pel que fa a la correlació entre oxigen i protó tal i com s'analitzarà al proper apartat.

S'han estudiat dos altres models amb un nombre parell de graus de llibertat per tal de comparar-los amb el model 6D, el model 4D amb dos protons transferibles i el 8D amb quatre protons transferibles. La probabilitat de trobar cada protó a la banda positiva de la coordenada r_i corresponent es representa a la figura 5.9. Aquesta probabilitat, $P = \langle \Psi(t) | \Theta(r_i) | \Psi(t) \rangle$ on Θ correspon a una funció “step” de Heaviside, decreix pels protons de més la dreta, ja que únicament una fracció del paquet transferit al pas i experimenta la transferència $i + 1$. La diferència de temps entre cada transferència és d'aproximadament 50 fs. Com es veurà a la propera secció, cada transferència necessita d'una oscil·lació completa de la coordenada R_i , que correspon amb l'interval de temps mencionat. És interessant de veure que el protó r_4 a la simulació 8D comença a transferir-se 150 fs després que ho faci r_3 . Per tant no es compleix l'interval de 50 fs. Això pot ser degut a la petita fracció del protó r_3 que s'ha transferit i la poca energia que resta per a la quarta transferència.

Abans de tancar aquest apartat, fem un cop d'ull a la població dels nivells vibracionals (no és un espectre IR) obtinguts a partir de la funció d'autocorrelació del paquet evolucionat en el temps pel sistema 6D. L'espectre $S(E)$ es defineix com:

$$\begin{aligned} S(E) &= \sum_i |\langle \psi_i | \Psi(0) \rangle|^2 \delta(E_i - E) \\ &= \pi^{-1} \operatorname{Re} \int_0^\infty \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle e^{iEt} dt \end{aligned} \quad (5.10)$$

on ψ_i i E_i són els vectors propis i valors propis del Hamiltonià del sistema. La segona línia de l'equació 5.10 s'ha utilitzat per avaluar l'espectre. Degut

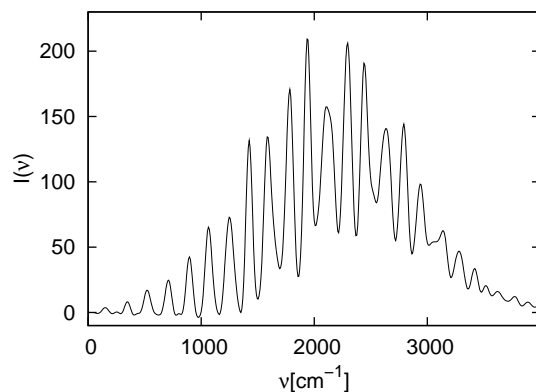


Figura 5.10: Població dels nivells vibracionals obtinguda a partir de la simulació 6D. L'origen d'energies es situa al nivell vibracional fonamental de la cadena desprotonada.

al temps finit de propagació, la resolució en el domini de les energies és finita, al voltant d'uns 60 cm^{-1} . L'origen d'energies de la figura 5.10 es situa a l'energia vibracional fonamental del sistema desprotonat. L'energia vibracional promig del sistema es troba uns 2000 cm^{-1} per sobre de l'estat vibracional fonamental, i el màxim correspon a uns 3500 cm^{-1} respecte d'aquest mateix punt. Per comparar la vibració OH al catió de Zundell $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ es troba cap als 1200 cm^{-1} , mentre que el sobretò corresponent a una combinació de les vibracions OH i OO es troba als 1600 cm^{-1} [274,275]. Igualment, les bandes de vibració harmònica dels enllaços OH a la molècula d'aigua apareixen cap als 3500 cm^{-1} . Per tant, la distribució energètica generada a les simulacions solapa amb estats fonamentals i sobretons tant del sistema $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ com de l' H_2O , i això és químicament raonable.

5.2.2 Model 7D: transferència protònica al llarg de la cadena

En aquest apartat es considera el model consistent en quatre molècules d'aigua i un total de set graus de llibertat (figura 5.1). En aquest cas el protó etiquetat x_8 pot deslligar-se de la cadena i ser absorbit en un potencial complex, de manera que la velocitat de transferència a la cadena pot ser monitoritzada. El paquet d'ona inicial s'obté com l'estat vibracional del sistema desprotonat, i la simulació comença amb una protonació durant els primers 16 fs de simulació, de manera similar a com s'ha fet pels models tractats anteriorment. Quan el sistema evoluciona, el protó a la banda dreta pot ser finalment alliberat de la cadena i absorbit pel *Complex Absorbing Potential* (CAP). La densitat de probabilitat total (norma del quadrat de la funció d'ona) denota la fracció del sistema que roman sense transferir. La fracció absorbida, d'alguna manera, representa la fracció de sistema susceptible de patir una abstracció del darrer protó al llarg del temps, ja que en realitat caldria algun agent que pogués acceptar-lo. En aquest estudi model senzillament s'aniquila amb un CAP. La figura 5.11 conté la fracció de sistema no transferit en funció del temps pel sistema 7D. Al temps final de la simulació, a 800 fs, la fracció transferida és més gran d'1/2. Aquesta fracció és prou gran si es considera que tres protons han hagut de saltar per tal que el quart pogués ser absorbit pel CAP i que l'excés energètic proporcionat en el moment de la protonació és prou petit.

Per tal de fer més clar el procés segons el qual cada protó és transferit, centrem ara l'anàlisi en la unitat central de la cadena. La densitat de probabilitat per r_2 i R_2 es troba esquematitzada a la figura 5.12 per diferents temps. Aquesta simulació està ben convergida respecte del nombre de configuracions considerades, i s'anomenarà *correlacionada* en aquesta discussió per diferenciar-la del cas no correlacionat que es discutirà més endavant. Com es veurà, el cas no correlacionat consisteix a fixar la funció d'ona total com a producte de Hartree entre els graus de llibertat dels quals se'n vol suprimir la correlació. En el cas correlacionat, a mesura que la simulació

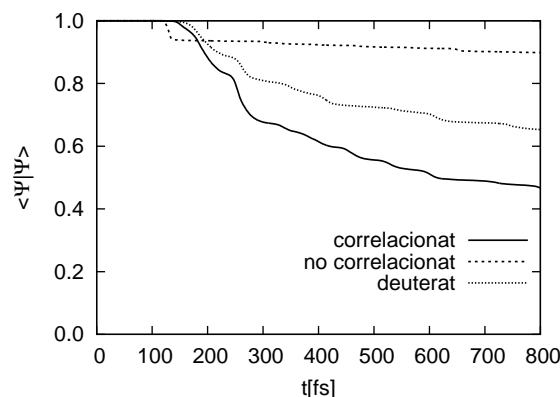


Figura 5.11: Quadrat de la norma del paquet d'ona, és a dir, probabilitat de supervivència com a funció del temps. S'hi mostren tres simulacions, plenament correlacionada (línia contínua), no correlacionada (línia discontinua) i amb substitució per deuteri (línia de punts, també correlacionada). La norma disminueix a mesura que el paquet d'ona és absorbit pel CAP.

progressa, el paquet d'ona descriu diversos règims. Una part important de la densitat roman a la banda esquerra (reactius). Una altra porció evoluciona cap a la regió on r_2 és igualment compartit pels dos oxígens, al voltant d'uns 100 fs després de començar la simulació. El paquet d'ona evoluciona cap a la regió de productes d'aquestes coordenades cap als 150 fs de simulació. A mesura que el paquet d'ona arriba a la regió de productes a l'espai (r_2, R_2) , el protó r_3 experimenta un procés similar. Més endavant, la fracció que ha experimentat totes les transferències és absorbida pel CAP. Això s'observa amb el descens de la densitat a la banda de productes de l'espai (r_2, R_2) cap als 350 fs de simulació.

El paquet d'ona té una energia promig no massa més alta que les barres de potencial que separen les diverses estructures estables. Això fa que la transferència ocorri en forma d'un escolament progressiu de la funció d'ona d'una estructura estable a l'altra, després dels primers moments on la transferència és més ràpida. Això fa que el túnel hi tingui un paper important. Per investigar-ne la importància, s'ha fet una simulació plenament correlacionada en la qual el protó descrit per r_2 s'ha canviat per un deuteró. La fracció transferida amb el temps es troba a la figura 5.11. El temps al qual s'inicia la transferència es manté inalterat respecte del cas original, però la fracció total transferida és del voltant de $2/3$ de la fracció transferida en el cas no deuterat al final dels 800 fs. Això indicaria que les contribucions de més energia del paquet d'ona, les primeres en ser absorbides, són afectades de forma molt minsa per la deuteració. Les contribucions de menor energia són clarament impedides si es bloqueja la via del túnel. En una descripció

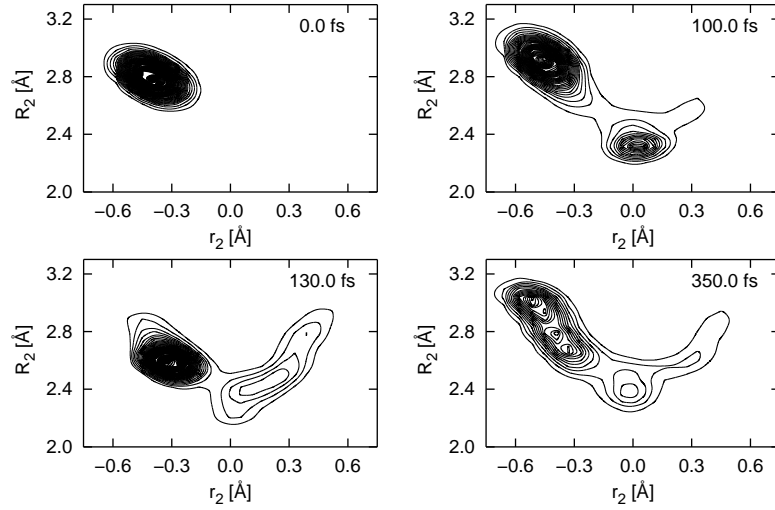


Figura 5.12: Seccions de les coordenades r_2, R_2 a diferents temps per la dinàmica plenament correlacionada.

clàssica només les contribucions de més energia contribuirien a la fracció total de transferència observada, i el procés no quedaria ben descrit.

5.2.3 Correlació entre partícules lleugeres i pesants

La correlació entre diferents graus de llibertat d'un sistema quàntic és una mesura de com les desviacions del valor promig de la densitat en un grau de llibertat afecten a la resta i en quin sentit, positiu o negatiu. La correlació normalitzada entre dos graus de llibertat es pot definir com:

$$C_{q_x, q_y} = \frac{\langle q_x q_y \rangle - \langle q_x \rangle \langle q_y \rangle}{\sqrt{(\langle q_x q_x \rangle - \langle q_x \rangle^2) (\langle q_y q_y \rangle - \langle q_y \rangle^2)}} \quad (5.11)$$

on:

$$\langle q_x \rangle = \langle \Psi | \hat{q}_x | \Psi \rangle \quad (5.12)$$

i:

$$\langle q_x q_x \rangle = \langle \Psi | \hat{q}_x \hat{q}_x | \Psi \rangle \quad (5.13)$$

Si la densitat de probabilitat sobre q_x és independent de q_y , i vice versa, el numerador de l'equació 5.11 esdevé zero, llavors $C_{q_x, q_y} = 0$. Això passa si la funció d'ona pot ser separada en un producte de dues parts, una que només depèn de q_x i l'altra que només depèn de q_y . La correlació normalitzada només pot prendre valors entre -1 (anticorrelació completa) i 1 (correlació completa). Per la simulació 6D, s'ha analitzat la correlació en termes de C_{q_x, q_y} al llarg del temps de propagació. Les correlacions entre tres parells

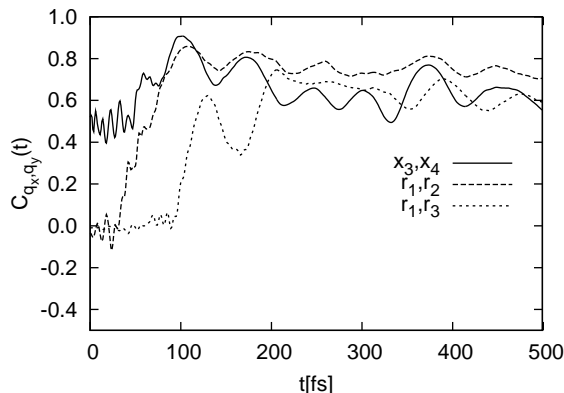


Figura 5.13: Correlació per diversos parells de coordenades. La correlació es troba definida a l'equació 5.11.

de coordenades es troben representades a la figura 5.13. Primer de tot es discuteix la correlació entre les coordenades cartesianes x_3 i x_4 tal i com estan definides a la figura 5.7. x_3 denota la posició del segon oxigen i x_4 la posició del protó a la seva dreta. La correlació entre ambdues coordenades mai baixa de 0.4. Fins i tot al començament de la simulació, quan el paquet d'ona correspon a l'estat vibracional de la cadena desprotonada, la correlació és de 0.5. Al cap d'uns 100 fs de propagació la correlació arriba a un màxim de 0.9 i després va decreixent de forma oscil·latòria. La correlació entre parells de coordenades internes de dos protons s'analitza seguidament. En aquest cas, la correlació és propera a zero fins que els dos protons han començat a evolucionar. Pel cas de r_1 i r_2 , aquestes partícules es troben no correlacionades fins als 40 fs, temps en el qual r_2 comença a evolucionar. Similarment, r_1 i r_3 estan no correlacionades fins als 100 fs degut al mateix motiu. Cal notar que la correlació entre r_1 i r_3 és força gran, més de 0.6, durant la majoria del temps, independentment del fet que no es tracte de protons veïns. Això vol dir que la posició de r_3 és encara depenent d'on es troba r_1 . Es pot concloure que la descripció de la transferència protònica en una cadena requereix una descripció adequada de la correlació entre els diversos graus de llibertat. Tractaments aproximats que limitin la correlació entre graus de llibertat nuclears poden fallar.

La forma matemàtica del paquet d'ona MCTDH permet de fer simulacions on es trenca la correlació selectivament entre graus de llibertat. Considerem dos casos per comparar-los: la simulació 7D que s'havia anomenat *correlacionada*, on el paquet d'ona pren la forma general:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_3, r_4, R_1, R_2, R_3, t) \quad (5.14)$$

on Ψ és una combinació lineal de configuracions, cada una un producte de

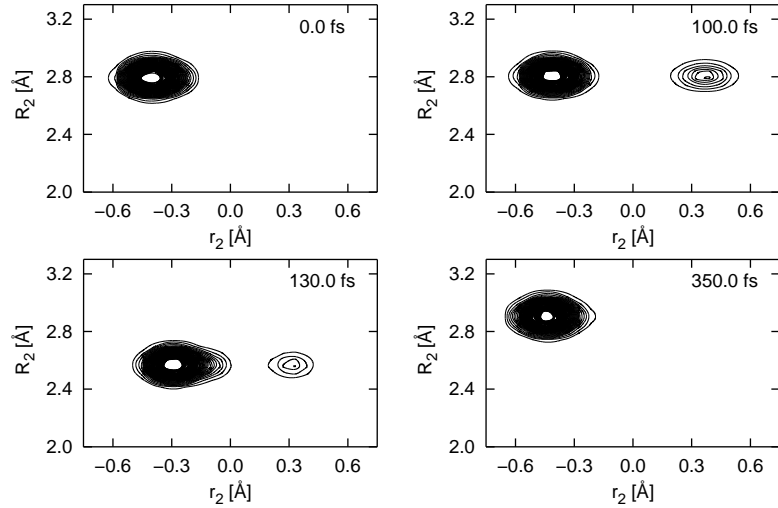


Figura 5.14: Seccions de les coordenades r_2, R_2 a diferents temps per la dinàmica no correlacionada.

Hartree de funcions d'una sola partícula (SPFs a la pàgina 20). En un segon cas el paquet d'ona es restringeix a la forma:

$$\Psi = \Psi_r(r_1, r_2, r_3, r_4, t) \Psi_{R_1}(R_1, t) \Psi_{R_2}(R_2, t) \Psi_{R_3}(R_3, t) \quad (5.15)$$

on Ψ_r és una combinació lineal de productes de Hartree de SPFs de *només* les coordenades lleugeres, i cada Ψ_{R_i} és una SPF de la coordenada corresponent. En el darrer cas, la correlació entre les coordenades lleugeres i pesants es suprimeix totalment forçant una forma de producte al paquet d'ona. En aquest cas les coordenades lleugeres evolucionen sota el camp mitjà de les coordenades pesants i vice versa. Es troba que la falta de correlació porta a una baixada molt important de la fracció transferida al llarg de la cadena (veure la figura 5.11).

La figura 5.14 mostra la densitat de probabilitat sobre les coordenades r_2 i R_2 pel cas *no correlacionat*. Aquestes densitats haurien de ser comparades amb les que apareixen a la figura 5.12 corresponents al cas correlacionat. La dinàmica del sistema és molt sensible a la manca de correlació entre partícules lleugeres i pesants. El sistema no és capaç de descriure simultàniament els diferents règims corresponents al cas en el qual el protó s'està transferint i el cas en el qual es protó encara no ho ha fet o ja ho ha fet. Com a conseqüència, el paquet d'ona oscil·la entre aquestes situacions i únicament una petita porció pot ser finalment transferida.

La importància d'incloure correlació també es pot copsar examinant l'evolució de R_2 pels dos casos que s'han discutit, i representada a la figura 5.15. En el cas correlacionat, figura 5.15a, la coordenada R_2 s'estén per tot el rang de possibles valors, des de 2.2 fins a 3.2 Å després de 100 fs de

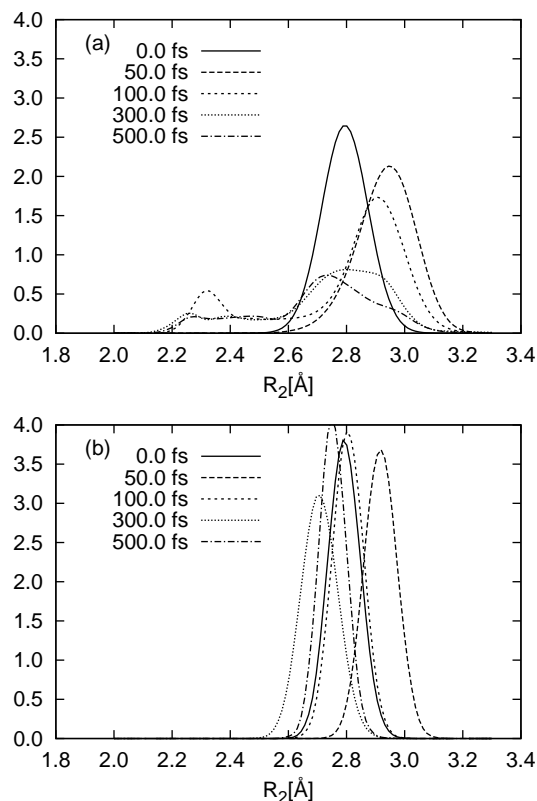


Figura 5.15: Densitat de probabilitat per la coordenada R_2 a la simulació 7D, cas correlacionat (a) i cas no correlacionat (b).

simulació. En canvi, en el cas no correlacionat a la figura 5.15b, la distància interoxigen es manté lleugerament oscil·latòria, sense perdre la seva estructura aproximadament gaussiana, i sense arribar mai a distàncies curtes a les quals la transferència protònica pot tenir lloc.

A la taula 5.2 hi ha els detalls computacionals de les diferents simulacions realitzades en aquest estudi.

5.3 Recapitulació i conclusions

Aquest estudi presenta simulacions per dinàmica quàntica de la transferència d'un protó en excés al llarg d'una cadena lineal de molècules d'aigua. L'equació d'Schrödinger depenent del temps s'integra pel Hamiltonià model que consisteix en un arranjament lineal dels oxígens i hidrògens implicats en la sèrie de transferències. La superfície d'energia potencial s'ha construït aprofitant la simetria translacional del sistema, de manera que en principi pot ser tractada qualsevol llargada de cadena. Els paràmetres del Hamilto-

Taula 5.2: Detalls computacionals sobre les simulacions MCTDH que s’han dut a terme. Tots els càlculs s’han realitzat en un processador PIV a 3GHz i utilitzant el paquet de programes MCTDH de Heidelberg [273].

| Model | Combinació de modes | Graus de llibertat | Num. de SPFs | Graella primitiva | RAM (Mbyte) | t. CPU per fs (s) |
|------------|--|--------------------|-----------------------|-------------------------|-------------|-------------------|
| 4D | $(r_1, R_1), (r_2, R_2)$ | 4 | 30,30 | 625,625 | 24 | 60 |
| 6D | $(r_1, R_1), (r_2, R_2), (r_3, R_3)$ | 6 | 30,30 30 | 625,625 625 | 64 | 110 |
| 8D | $(r_1, R_1), (r_2, R_2), (r_3, R_3), (r_4, R_4)$ | 8 | 30,30 30,30 | 625,625 625,625 | 300 | 2500 |
| 7D corr. | $(r_1, R_1), (r_2, R_2), (r_3, R_3), r_4$ | 7 | 30,30, 30,15 | 625,625 625,96 | 136 | 290 |
| 7D uncorr. | $r_1, R_1, r_2, R_2, r_3, R_3, r_4$ | 7 | 15,1,15,1, 15,1,10 | 25,25,25,25 25,25,96 | 30 | 50 |

nià model es fixen mitjançant càlculs estructurals sobre cadenes de quatre molècules d’aigua.

Les simulacions que s’han portat a terme mostren que cada transferència implica un acostament important dels dos àtoms d’oxigen implicats. Això és esperable per la forma de la superfície d’energia potencial d’un protó en excés compartit per dues molècules d’aigua V_{exc} . Per tant, cada transferència implica la formació d’un pont d’hidrogen curt entre donador, protó i acceptor, és a dir, durant aquests instants el protó es troba igualment compartit per ambdós oxígens. Aquest fet ja ha estat apuntat per d’altres estudis principalment basats en simulacions per dinàmica clàssica [204, 207–209]. Per altra banda, només una part del paquet d’ona total experimenta aquesta formació del pont d’hidrogen curt i apropament dels dos oxígens, mentre que la resta roman a distàncies O-O llargues. El paquet d’ona que descriu el procés de transferència protònica múltiple és marcadament no separable, i per tant de natura multiconfiguracional (veure la figura 5.12). La correlació entre partícules lleugeres i pesants també s’ha investigat al llarg del procés de transferència, i s’ha trobat que és molt important. La supressió d’aquesta correlació, forçant un producte de Hartree entre partícules lleugeres i pesants, afecta profundament la dinàmica del sistema. Aquesta constatació posa en qüestió la validesa d’alguns mètodes mixtes quàntics-clàssics per a descriure el procés de transferència múltiple correctament. En particular, en el model d’Ehrenfest [75, 76] (pàgina 29) s’assumeix implícitament una separació en producte de Hartree entre els graus de llibertat lleugers i pesants, tractant-se llavors aquests darrers clàssicament. Pel que fa a l’aproximació “Surface-Hopping” [69, 78, 210] la comunitat que hi treballa assumeix que aquesta correlació es reintrodueix fent un gran nombre de trajectòries on la part quàntica pot canviar d’estat vibracional, explorant així els diferents règims. Tot i això, i degut al fet que qualsevol informació de fase entre les

diverses trajectòries es perd degut a l'aproximació clàssica, no està clar si tota la correlació es reintroduiria en aquest cas altament correlacionat.

Cal emfatitzar que les simulacions proposades s'han dut a terme a zero Kelvin de temperatura. Les comparacions amb simulacions basades en col·lectius mecanoestadístics i mecànica clàssica o integrals de camí no són directes. En el cas que s'ha presentat, l'energia necessària per tal que el procés de transferència protònica tingui lloc prové del procés de protonació inicial. Aquesta energia és força baixa, d'uns 2000 cm^{-1} , però permet fins a quatre transferències consecutives. La interacció amb un bany tèrmic no és necessària per provocar aquests salts, tal i com s'havia proposat prèviament a [208]. Cal notar que el túnel és important en el procés descrit, i que en simulacions clàssiques sense túnel podria concloure's que l'activació provinent d'un bany tèrmic aparegui com a fonamental.

En aquest estudi el model utilitzat conté només els àtoms que participen directament en el procés de transferència múltiple. S'espera que l'anàlisi de les simulacions generi coneixement sobre el procés de transferència protònica múltiple en sí mateix, i també informació sobre com afrontar l'estudi d'aquest tipus de sistemes amb models més complicats. Aquest model pot suposar la base sobre la qual construir models més complexos en el futur, que tot i la seva complicació, puguin ser encara resolts de forma exacta mitjançant mètodes de dinàmica quàntica com el MCTDH.

Capítol 6

Eliminació fotoinduïda d'H₂ molecular en complexos de Ru. Estudi mitjançant dinàmica quàntica diabàtica

6.1 Introducció general

En aquest treball es porta a terme l'estudi de la dinàmica de fotodissociació en els complexos de ruteni $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ i *cis*- $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2]$. En els estudis experimentals originals els grups PH_3 dels models presentats són, en canvi, PPh_3 i PMe_3 respectivament. S'ha cregut que la modelització feta manté les principals característiques dels sistemes originals a la vegada que permet fer la gran quantitat d'avaluacions de les energies potencials que caldran per a la construcció de les superfícies d'energia potencial.

En els resultats experimentals aportats sobre aquest tipus de sistemes es posa de manifest la natura ultraràpida del procés d'eliminació, tot i que no se n'ha pogut mesurar la velocitat absoluta degut a la resolució temporal no prou alta de les mesures preses. Aquest treball té com a objectiu una simulació del procés d'eliminació per tal d'obtenir dades de velocitat del procés i una descripció detallada del mecanisme que porta a l'eliminació.

6.2 Teoria i mètodes computacionals

6.2.1 Càlculs electrònics

Els càlculs electrònics necessaris per a la construcció de les superfícies d'energia potencial s'han portat a terme utilitzant mètodes DFT, tant pel que fa a l'estat electrònic fonamental S_0 com pel que fa als dos singlets excitats de menor energia. En tots els casos s'ha utilitzat el funcional híbrid

B3LYP [129–131]. També s’ha utilitzat un pseudo-potencial per substituir els 36 electrons més interns del Ru [276,277]. Els orbitals atòmics del metall han estat descrits amb una base de tipus doble- ζ específica per al pseudo-potencial utilitzat. La base 6-31G s’ha utilitzat per a la resta d’àtoms del sistema, excepte els lligands hidrur, pels quals s’han afegit funcions de polarització de tipus p . Els dos singlets excitats de menor energia han estat calculats utilitzant el mètode TDDFT [134–137].

El mètode TDDFT en conjunció amb el funcional B3LYP ja ha estat utilitzat anteriorment en estudis relacionats, on els resultats TDDFT reportaren valors per a les energies verticals d’excitació similars al mètode CASPT2 [240,278]. Recentment, la molècula de retinal ha estat descrita a nivell TDDFT, on s’ha obtingut una bona descripció de la zona d’encreuament entre estats electrònics [279]. Tenint en compte que el nombre de càlculs que s’ha de fer per a construir les superfícies d’energia potencial és d’alguns centenars per a cada estat electrònic, s’utilitzarà l’esmentada metodologia, que ofereix una relació certament més avantatjosa de qualitat respecte de cost computacional que d’altres mètodes tradicionals per a l’avaluació d’estats electrònics excitats.

6.2.2 Dinàmica nuclear diabàtica

A la discussió que es farà tot seguit les magnituds matricials i vectorials apareixeran en negreta per facilitar-ne la identificació. L’evolució temporal del sistema es pot seguir en els dos estats electrònics singlets excitats utilitzant una representació adiabàtica. La representació adiabàtica és aquella en la qual els estats electrònics als quals corresponen les superfícies d’energia potencial, llavors adiabàtiques, diagonalitzen el Hamiltonià electrònic. Per tant s’ha de solucionar l’equació d’Schrödinger depenent del temps:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = (\mathbf{T}_{ad} + \mathbf{V}_{ad}) |\Psi\rangle \quad (6.1)$$

Aquesta equació correspon a l’equació 1.29, apareguda en introduir la representació de Born. Tot i això, l’equació 6.1 apareix en forma matricial i en notació de Dirac. El paquet d’ona nuclear, el qual pot evolucionar sobre dos estats electrònics diferents, ve representat pel vector columna:

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} |\chi_1\rangle \\ |\chi_2\rangle \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

$|\chi_1\rangle$ i $|\chi_2\rangle$ són les parts del paquet d’ona total corresponents al primer i segon estats electrònics singlets respectivament. \mathbf{T}_{ad} és una matriu 2×2 que conté els termes cinètics nuclears \hat{T} i els termes d’acoblament no adiabàtic \hat{T}_{ij} :

$$\mathbf{T}_{ad} = \begin{pmatrix} \hat{T} & \hat{T}_{12} \\ \hat{T}_{21} & \hat{T} \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

on:

$$\hat{T} = - \sum_{k=1}^n \frac{1}{2m_k} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \quad (6.4a)$$

$$\hat{T}_{ij} = \langle \xi_i | \nabla \xi_j \rangle \nabla + \langle \xi_i | \nabla^2 \xi_j \rangle \quad (6.4b)$$

n és el nombre de graus de llibertat nuclears q_k . $|\xi_i\rangle$ és el vector propi corresponent a l'estat electrònic adiabàtic i , que és solució de l'equació d'Schrödinger independent del temps:

$$\hat{H}_{el} |\xi_i\rangle = V_{ad}^i |\xi_i\rangle \quad (6.5)$$

\mathbf{V}_{ad} és una matriu 2×2 que conté els termes corresponents a les superfícies d'energia potencial adiabàtiques, obtingudes com a solució de 6.5 per a cada conjunt de coordenades nuclears, R (distància M-H₂) i r (distància H-H):

$$\mathbf{V}_{ad} = \begin{pmatrix} V_{ad}^1 & 0 \\ 0 & V_{ad}^2 \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

La representació adiabàtica que s'acaba de presentar té, principalment, dos punts febles. Primer de tot, cal conèixer els termes \hat{T}_{ij} , el que implica haver de diferenciar les funcions d'ona electròniques respecte de les coordenades nuclears. Segon, en el cas que els termes \hat{T}_{ij} fossin coneguts, la resolució de l'equació 6.1 pot portar a inestabilitats numèriques degut a la natura fortament oscil·latòria d'aquests termes d'acoblament, que poden esdevenir fins i tot en singularitats en zones properes a interseccions entre estats electrònics. Per tal d'evitar el problema és possible treballar en aquella representació diabàtica on els termes \hat{T}_{ij} desapareixen, i que s'anomena des d'ara simplement representació diabàtica. Les representacions adiabàtica i diabàtica es troben connectades per una matriu unitària que porta d'una representació a l'altra, \mathbf{U} . Aquesta matriu ha de complir la condició matemàtica [15, 16]:

$$\nabla \mathbf{U} + \mathbf{\Lambda} \mathbf{U} = \mathbf{0} \quad (6.7)$$

on $\mathbf{\Lambda}$ és una matriu de vectors, cadascun de la dimensionalitat del problema nuclear, definida com:

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} 0 & \Lambda_{12} \\ \Lambda_{21} & 0 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

amb:

$$\Lambda_{ij} = \langle \xi_i | \nabla \xi_j \rangle \quad (6.9)$$

Els paquets d'ona nuclears representats en vectors columna es transformen d'una representació a l'altra com:

$$|\Psi\rangle = \mathbf{U} |\Phi\rangle \quad (6.10)$$

on:

$$|\Phi\rangle = \begin{pmatrix} |\varphi_1\rangle \\ |\varphi_2\rangle \end{pmatrix} \quad (6.11)$$

$|\varphi_1\rangle$ i $|\varphi_2\rangle$ són les parts del paquet d'ona nuclear total, ara sobre les superfícies d'energia potencial corresponents als estats electrònics diabàtics. S'ha obtingut una nova matriu de termes potencials amb termes no diagonals V_{di}^{ij} i els potencials diabàtics V_{di}^{ii} . Aquesta matriu prové de la transformació unitària de la matriu \mathbf{V}_{ad} :

$$\mathbf{V}_{di} = \mathbf{U}^+ \mathbf{V}_{ad} \mathbf{U} \quad (6.12)$$

L'equació d'Schrödinger dependent del temps en representació diabàtica esdevé:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi\rangle = (\mathbf{T}_{di} + \mathbf{V}_{di}) |\Phi\rangle \quad (6.13)$$

on la matriu de termes cinètics és ara:

$$\mathbf{T}_{di} = \begin{pmatrix} \hat{T} & 0 \\ 0 & \hat{T} \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

i la matriu de termes potencials ve donada per:

$$\mathbf{V}_{di} = \begin{pmatrix} V_{di}^{11} & V_{di}^{12} \\ V_{di}^{12} & V_{di}^{22} \end{pmatrix} \quad (6.15)$$

La representació diabàtica és avantatjosa pel que fa a la resolució del problema nuclear, ja que els termes d'acoblament potencial que apareixen a la transformació 6.12 són funcions suaus de les coordenades nuclears. Tot i això, la transformació de la representació adiabàtica a la diabàtica és un procés força complex, molt més com més augmenta la dimensionalitat del problema nuclear, com es veurà a l'apartat 6.2.4.

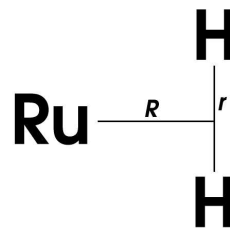
6.2.3 Integració de l'equació d'Schrödinger dependent del temps diabàtica

L'equació d'Schrödinger dependent del temps es soluciona en aquest estudi de forma exacta dins la graella de punts de la representació de Fourier utilitzada. Això és possible degut a la dimensionalitat del problema nuclear, que s'ha modelat amb un potencial bidimensional. Les transformacions de Fourier discretitzades es porten a terme utilitzant l'algorisme “*Fast Fourier Transform*” [25, 26] (FFT). La propagació del paquet d'ona es duu a terme mitjançant la tècnica “*split-operator*” [24], que bàsicament consisteix en aplicar recursivament l'expressió:

$$\begin{aligned} \langle q|\Phi\rangle_{t+\Delta t} &= \mathbf{U} \begin{pmatrix} e^{-0.5iV_{ad}^1\Delta t} & 0 \\ 0 & e^{-0.5iV_{ad}^2\Delta t} \end{pmatrix} \mathbf{U}^+ e^{-i\mathbf{T}_{di}\Delta t} \times \\ &\times \mathbf{U} \begin{pmatrix} e^{-0.5iV_{ad}^1\Delta t} & 0 \\ 0 & e^{-0.5iV_{ad}^2\Delta t} \end{pmatrix} \mathbf{U}^+ \langle q|\Phi\rangle_t \end{aligned} \quad (6.16)$$

Tant els operadors d'energia potencial com els operadors cinètics s'apliquen de forma local (multiplicativament), de manera que cal fer una transformació de Fourier un cop s'ha aplicat la primera meitat del propagador que només conté l'energia potencial, passant el paquet d'ona de la representació de posicions $\langle q|\Phi\rangle$, a la representació de moments $\langle p|\Phi\rangle$. Un cop el propagador amb el terme d'energia cinètica ha estat aplicat cal fer una transformació de Fourier inversa per tal de tornar a la representació de posicions, on s'aplica la meitat restant del propagador potencial.

Per tal de seguir l'evolució del sistema després de la fotoexcitació, s'han calculat les superfícies d'energia potencial adiabàtiques S_1 i S_2 . També cal generar la superfície d'energia potencial corresponent a S_0 per la qual se n'obindrà l'estat vibracional fonamental. Les superfícies d'energia potencial han estat obtingudes a partir de càlculs puntuals d'energia per a diferents valors de les dues coordenades nuclears R i r (veure esquema), mantenint la resta de coordenades congelades. S'han fet càlculs entre 0.5 i 2.5 Å per a la coordenada R i entre 0.5 i 2.5 Å per a la coordenada r , fent servir increments de 0.1 Å. Les superfícies discretes així obtingudes s'han interpol·lat mitjançant *splines* cúbics i diabatitzades segons el procediment que s'explicarà tot seguit. Les masses associades a cada coordenada nuclear venen donades per:



$$\frac{1}{\mu_R} = \frac{1}{m_{H_2}} + \frac{1}{m_M} \quad (6.17a)$$

$$\frac{1}{\mu_r} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_H} \quad (6.17b)$$

on m_M fa referència a la massa de tot el complex excepte els dos lligands hidrur. La propagació s'ha portat a terme en una graella de $2^N \times 2^N$ punts, amb $N = 6$. S'ha utilitzat un temps d'integració $\Delta t = 0.05$ unitats atòmiques de temps (1 atu = 2.419×10^{-17} s). S'ha utilitzat un potencial complex absorbent per tal d'evitar reflexions des de l'extrem de la graella. El potencial complex està definit per valors de R més grans de R_{max} com:

$$V = -b(R - R_{max})i \quad (6.18)$$

on el pendent b s'ha ajustat per assaig i error després d'algunes propagacions fins a no observar cap reflexió des de l'extrem de la graella. Els nivells vibracionals a l'estat S_0 s'han obtingut construint la matriu Hamiltoniana nuclear en la representació sinc-DVR [23] i diagonalitzant-la. L'estat inicial vibracional en cada una de les propagacions ha estat el corresponent a l'estat vibracional fonamental a S_0 . Les propagacions s'han iniciat situant el paquet d'ona a temps 0 sobre l'estat electrònic excitat amb la major probabilitat de transició (major força de l'oscil·lador) des de S_0 .

6.2.4 Procés de diabatització

El procés d'obtenció d'estats electrònics diabàtics, o les corresponents superfícies d'energia potencial, eliminant així els acoblaments cinètics i convertint-los en acoblaments potencials, és un procés en general força complex. Hi ha bàsicament tres famílies de mètodes de diabatització.

- a) Mètodes basats en derivades: en aquest cas s'utilitza directament l'expressió 6.7. En la seva versió per a una única coordenada nuclear aquesta equació matricial esdevé:

$$\frac{\partial}{\partial q} \mathbf{U} + \mathbf{\Lambda} \mathbf{U} = \mathbf{0} \quad (6.19)$$

Si els termes d'acoblament $\mathbf{\Lambda}$ s'obtenen a partir de càlculs *ab initio* o es coneixen d'alguna manera, l'equació 6.19 pot ser integrada numèricament seguint, per exemple, la recepta numèrica que es proposa a [280]. Una aproximació que es segueix habitualment en tractar casos monodimensionals és aproximar els termes de $\mathbf{\Lambda}$ amb funcions Lorentzianes de la coordenada nuclear centrades al punt de màxim acoblament entre els estats electrònics i ajustar-ne els paràmetres per assaig i error fins que les corbes diabàtiques obtingudes siguin contínues i suaus a la zona d'encreuament. Aquesta manera de procedir es complica enormement en passar d'una a més coordenades nuclears. Per tal que l'equació 6.7 tingui una única solució a cada punt de l'espai de coordenades nuclears cal que es compleixi la condició [16]:

$$\frac{\partial}{\partial q_a} \mathbf{\Lambda}_{\mathbf{q}_b} - \frac{\partial}{\partial q_b} \mathbf{\Lambda}_{\mathbf{q}_a} = [\mathbf{\Lambda}_{\mathbf{q}_b}, \mathbf{\Lambda}_{\mathbf{q}_a}] \quad (6.20)$$

La matriu $\mathbf{\Lambda}_{\mathbf{q}_b}$ és definida com:

$$\mathbf{\Lambda}_{\mathbf{q}_b} = \begin{pmatrix} 0 & \langle \xi_i | \frac{\partial}{\partial q_b} \xi_j \rangle \\ \langle \xi_j | \frac{\partial}{\partial q_b} \xi_i \rangle & 0 \end{pmatrix} \quad (6.21)$$

Aquesta condició és extremadament complicada de garantir, a part que en el cas presentat no es disposa dels acoblaments cinètics necessaris per utilitzar mètodes basats en derivades.

- b) Mètodes basats en propietats: una de les característiques que han de complir els estats electrònics diabàtics és el fet que les característiques o observables que se'n puguin derivar tinguin una variació suau i contínua en passar per la zona d'acoblament. D'alguna manera, els estats electrònics diabàtics no han d'adonar-se que el sistema es troba a la zona d'acoblament ja que aquest fet queda recollit en els termes no diagonals de la matriu de termes potencials. Per exemple, es pot utilitzar

el moment dipolar com a propietat i diagonalitzar la matriu corresponent a aquest operador construïda en expressar-lo en la base d'estats electrònics acoblats. Els nous estats electrònics obtinguts constituïran una molt bona aproximació als estats electrònics diabàtics [17].

- c) Mètodes basats en l'energia: una forma aproximada d'obtenir les superfícies d'energia potencial diabàtiques i els acoblaments potencials és partir senzillament de les superfícies d'energia potencial adiabàtiques. Aquestes darrers s'obtenen de qualsevol mètode per avaluar l'energia del sistema. Pel cas de dos estats electrònics acoblats hi ha tres termes a determinar per a cada valor de les coordenades nuclears, V_{di}^{11} , V_{di}^{22} i V_{di}^{12} , mentre que es disposa de dos valors per generar-los, V_{ad}^{11} i V_{ad}^{22} . Això porta a una indeterminació, i per tant els potencials diabàtics no poden ser obtinguts punt a punt de forma independent. Tot i això, hi ha una estratègia que s'ha adoptat amb èxit en certs estudis. Si es parteix d'un model analític depenent d'una sèrie de paràmetres per als potencials i acoblaments diabàtics, sempre serà possible proporcionar prou dades dels potencials adiabàtics (energies a diferents punts de l'espai de configuracions, derivades primeres, segones ...) per tal d'obtenir els potencials diabàtics que millor s'ajustin a les dades adiabàtiques un cop la matriu \mathbf{V}_{di} és diagonalitzada. Habitualment el model diabàtic es descriu com una expansió en sèrie de Taylor centrada al punt de màxim acoblament o d'intersecció entre les superfícies diabàtiques, i s'ajusten els paràmetres de l'expansió. Es poden trobar diversos exemples de mètodes basats en l'energia a [18, 19].

En el present treball no es pot utilitzar una aproximació d'aquest tipus ja que els acoblaments no poden ser expandits al voltant d'un únic punt a l'espai (R, r) . Tot i això, ens interessa utilitzar un mètode basat en l'energia adiabàtica, que és l'única informació disponible sobre les superfícies d'energia potencial on ocorren els processos d'eliminació. Per això caldrà fer alguna assumpció que desfaci la indeterminació que permet trobar, punt a punt, els valors de V_{di}^{11} , V_{di}^{22} i V_{di}^{12} a partir dels ja coneguts V_{ad}^{11} i V_{ad}^{22} .

El procediment *ad hoc* basat en l'energia que es segueix es basa en el fet que que l'acoblament diabàtic es conegut de forma exacta a les zones d'encreuament evitat (les zones de màxim apropament) entre les superfícies adiabàtiques, com es veurà tot seguit. La suposició que es fa, del tot raonable, és que el terme d'acoblament disminueix ràpidament en allunyar-nos de la zona d'encreuament, i que aquest ho fa com una funció gaussiana centrada a la zona de l'encreuament.

Es defineix la corba paramètrica $c(R_p(t), r_p(t))$ que segueix tota la zona d'acoblament. Les funcions $R_p(t)$ i $r_p(t)$ són funcions paramètriques d'un cert paràmetre t que defineix la corba. Aquesta corba segueix al llarg de la zona de màxim apropament entre V_{ad}^{11} i V_{ad}^{22} . La separació energètica entre els dos potencials adiabàtics en funció de les coordenades nuclears es

representa per la funció $G(R, r)$:

$$G(R, r) = V_{ad}^2(R, r) - V_{ad}^1(R, r) \quad (6.22)$$

També es defineix la funció $d_c(R, r)$ que, per a cada valor de les coordenades conté la distància mínima a la corba c , i les funcions $R_c(R, r)$ i $r_c(R, r)$, que retornen les coordenades del punt sobre c més proper a unes certes coordenades donades.

El procés de diabatització es pot derivar fàcilment si es parteix de la representació adiabàtica. Els valors propis de \mathbf{V}_{di} , els potencials adiabàtics coneguts *a priori* punt a punt, es poden escriure com:

$$V_{ad}^1 = S - \Delta \quad (6.23a)$$

$$V_{ad}^2 = S + \Delta \quad (6.23b)$$

on:

$$S = \frac{1}{2} (V_{di}^{11} + V_{di}^{22}) \quad (6.24a)$$

$$\Delta = \frac{1}{2} \sqrt{(V_{di}^{11} - V_{di}^{22})^2 + 4(V_{di}^{12})^2} \quad (6.24b)$$

A la regió on els potencials diabàtics es creuen, la regió descrita per c , tenim per definició que $V_{di}^{11} = V_{di}^{22}$, i per tant l'equació 6.24b esdevé:

$$\Delta = V_{di}^{12} \quad (6.25)$$

És a dir, que l'acoblament es correspon amb Δ a la regió d'encreuament, i de les equacions 6.23 i 6.24a se'n deriva que Δ és l'energia entre el promig dels dos potencials adiabàtics i l'energia de cadascun d'ells. La funció de les coordenades nuclears que descriu l'acoblament s'aproxima llavors com una funció gaussiana centrada a la zona de màxim acoblament:

$$V_{di}^{12}(R, r) = V_{di}^{12}(R_c(R, r), r_c(R, r))e^{-\alpha[d_c(R, r)]^2} \quad (6.26)$$

$G(R, r)$, $c(R_p(t), r_p(t))$ i $V_{di}^{12}(R, r)$ es troben representades a la figura 6.1 pel cas del complex $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ per tal d'il·lustrar els conceptes. Els resultats no són massa sensibles al paràmetre α , i aquest es fixa finalment a 50 \AA^{-2} . Els potencials diabàtics poden ser ara calculats amb facilitat a partir de l'acoblament V_{di}^{12} que s'obté de 6.26 i dels potencials adiabàtics provinents dels càlculs electrònics realitzats:

$$V_{di}^{11}(R, r) = S(R, r) \pm \frac{1}{2} \sqrt{G(R, r)^2 - 4V_{di}^{12}(R, r)^2} \quad (6.27a)$$

$$V_{di}^{22}(R, r) = S(R, r) \mp \frac{1}{2} \sqrt{G(R, r)^2 - 4V_{di}^{12}(R, r)^2} \quad (6.27b)$$

El fet de fer una suposició raonable de quina és la forma de l'acoblament V_{di}^{12} permet desfer la indeterminació d'haver de determinar tres valors a partir

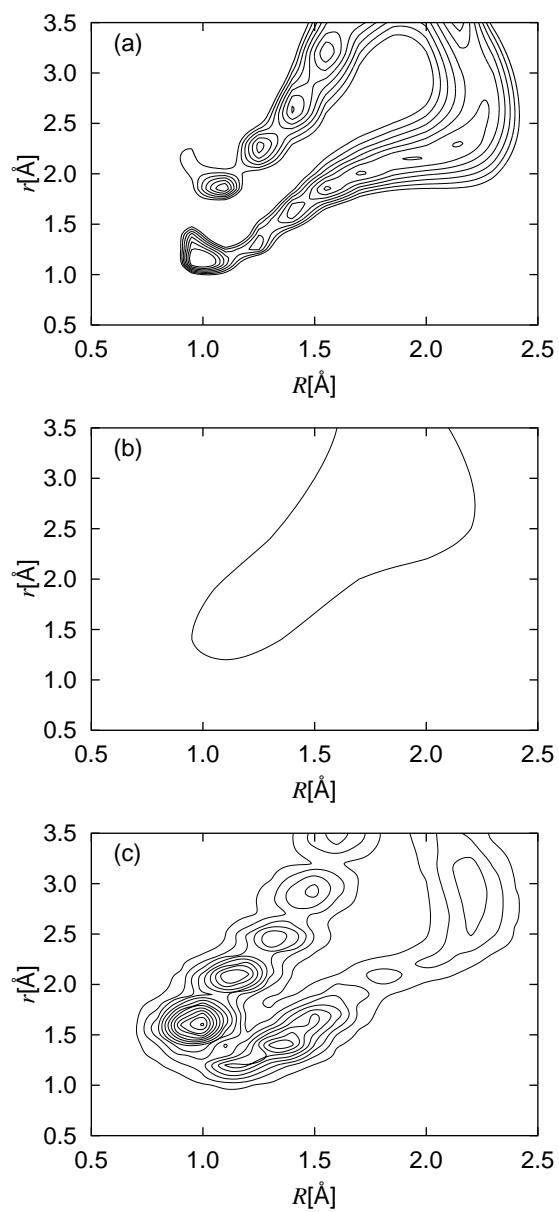


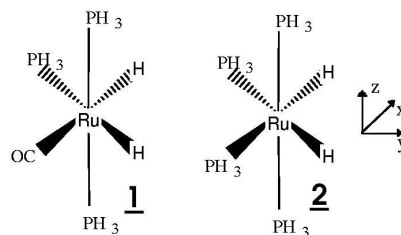
Figura 6.1: Pel complex $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$: Funció $G(R, r)$ (a), corba paramètrica $c(R_p(t), r_p(t))$ (b) i acoblament diabàtic V_{di}^{12} (c).

dels dos potencials adiabàtics, obtenint llavors una representació diabàtica, cal emfatitzar-ho, aproximada. Per diagonalització de la matriu \mathbf{V}_{di} s'obté a cada valor de les coordenades nuclears s'obté la matriu de canvi de representació \mathbf{U} que apareix en la propagació de l'equació d'Schrödinger dependent del temps a 6.16.

6.3 Resultats i discussió

6.3.1 Càlculs electrònics

L'optimització de les geometries dels complexos a l'estat S_0 condueix, en els dos casos, a estructures octaèdriques. Per tal de descriure les característiques dels orbitals i les excitacions electròniques implicades, el pla xy es pren com el pla on es troben els lligands hidrur



i l'àtom de Ru, mentre que l'eix y es defineix equidistant entre els dos lligands hidrur. Finalment, l'eix z és perpendicular al pla xy . Les dues estructures de mínima energia pertanyen els grups de simetria C_s i C_{2v} pels complexos $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ i $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2]$, respectivament. Tal i com es veu a la Taula 6.1, pel complex $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ la transició més probable és cap a l'estat S_1 , amb la força d'oscil·lador més gran. Aquesta transició és descrita bàsicament a partir de la contribució HOMO-1–LUMO (cal tenir en compte que la discussió es fa sobre orbitals DFT. Tot i això, normalment són força semblants als corresponents HF, i per càlculs DFT il·lustren entre quines regions de l'espai s'ha produït l'excitació). L'orbital HOMO-1 és bàsicament un orbital $4d_{xz}$ de l'àtom de Ru, mentre que l'orbital LUMO és una combinació dels orbitals $4d_{x^2-z^2}$ i $4d_{z^2}$ amb una contribució no negligible de l'orbital $1\sigma_g$ de l' H_2 interaccionant de forma anti-enllaçant amb l'orbital $4d_{x^2-z^2}$. L'estat S_2 prové bàsicament d'una excitació HOMO–LUMO on l'HOMO és essencialment un orbital $4d_{xy}$ del metall.

De forma anàloga al cas anterior, els resultats pel complex $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2]$ també es troben a la taula 6.1. Ara la transició a l'estat S_1 té una pro-

Taula 6.1: Longituds d'ona d'excitació (en nanòmetres) i forces d'oscil·lador (entre parèntesi) pels dos complexos metàl·lics calculades a nivell TDDFT.

| | $\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2$ | $\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2$ |
|-----------------------|---|--|
| $S_0 \rightarrow S_1$ | 279.65 (0.0217) | 288.02 (0.0002) |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | 268.79 (0.0027) | 286.36 (0.0261) |

Taula 6.2: Energies de dissociació de la molècula d'H₂ per ambdós complexos a l'estat electrònic fonamental i els dos estats excitats considerats (kcal/mol).

| | Ru(PH ₃) ₃ (CO)(H) ₂ | Ru(PH ₃) ₄ (H) ₂ |
|----------------|--|--|
| S ₀ | 25.67 | 32.65 |
| S ₁ | -26.09 | -25.44 |
| S ₂ | -16.42 | -7.94 |

habilitat de transició quasi nul·la, mentre que la transició cap a S₂ és la més probable. L'excitació de S₀ a S₁ correspon bàsicament a una transició HOMO–LUMO, mentre que l'excitació de S₀ a S₂ correspon bàsicament a una transició HOMO-1–LUMO. L'orbital HOMO-1 correspon fonamentalment a l'orbital 4d_{xz} del Ru, l'HOMO és bàsicament l'orbital 4d_{xy} i el LUMO correspon als orbitals 4d_{x²-z²} i 4d_{z²} amb una contribució no negligible de l'orbital 1σ_g de l'H₂, de forma semblant al complex anterior.

La principal diferència entre ambdós complexos des del punt de vista de les excitacions és el seu ordenament energètic. La transició HOMO-1–LUMO és en els dos casos la més probable. Pel cas del complex [Ru(PH₃)₃(CO)(H)₂] aquesta transició és la menys energètica, de manera que el complex és excitat inicialment a l'estat S₁. En el complex [Ru(PH₃)₄(H)₂] aquesta transició és la més energètica de les dues, de manera que el sistema és inicialment excitat a l'estat electrònic S₂. En termes d'orbitals, l'orbital *p* del lligand CO que es troba al pla *xy* estabilitza l'orbital 4d_{xy}, fent que acabi essent més favorable la transició des de l'orbital HOMO-1.

Finalment, les energies de dissociació per ambdós complexos es recullen a la taula 6.2. Aquestes energies corresponen a la diferència entre els productes relaxats (dihidrogen + complex a 16 e⁻) i el complex dihidrur original en la geometria de mínima energia de l'estat fonamental. Aquestes geometries es mantenen congelades en els càlculs TDDFT, per tant, es donen les energies de dissociació Franck–Condon per als estats S₁ i S₂. El procés de dissociació és endotèrmic a S₀, però clarament exotèrmic en els dos estats excitats. Per tant, des d'un punt de vista purament energètic ja es pot afirmar que l'eliminació d'hidrogen és favorable en els dos estats electrònics excitats considerats.

6.3.2 Dinàmica quàntica

L'equació d'Schrödinger depenent del temps diabàtica 6.13 s'ha propagat per a ambdós complexos d'acord amb l'esquema de propagació 6.16. Un primer conjunt de propagacions s'ha dut a terme per a les coordenades *R* i *r* i mantenint la resta de coordenades als valors d'equilibri de l'estat electrònic fonamental. En els dos casos, les condicions inicials per a les propagacions

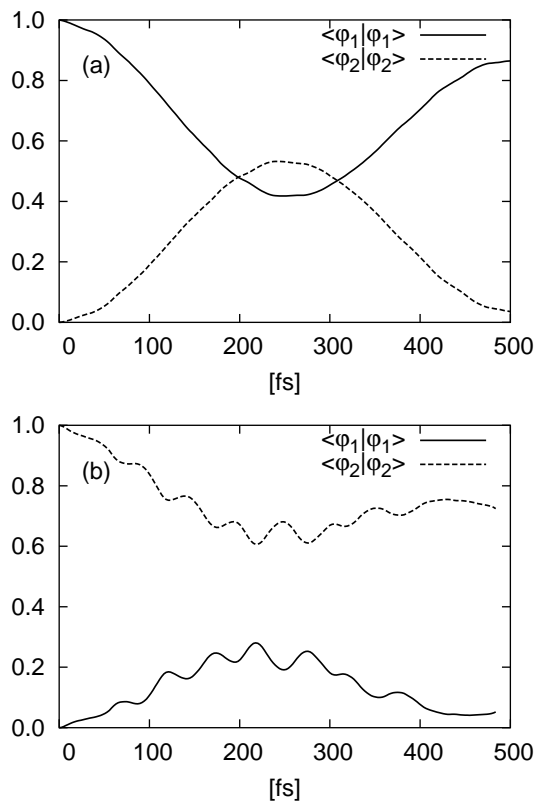


Figura 6.2: Poblacions a cada estat diabàtic al llarg dels 500 fs de propagació. (a) $\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2$, $|\varphi_1\rangle$ és l'estat poblat inicialment. (b) $\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2$, $|\varphi_2\rangle$ és l'estat poblat inicialment.

es fixen segons:

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1 \quad (6.28a)$$

$$\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle = 0 \quad (6.28b)$$

on i denota l'estat electrònic amb la major probabilitat de transició. $|\varphi_i\rangle$ es tria llavors com l'estat vibracional fonamental de la superfície S_0 , utilitzant doncs l'aproximació de Franck–Condon. S'ha adoptat la convenció d'enumerar els estats diabàtics en ordre ascendent d'energia a la geometria de mínima energia a S_0 . En els dos casos els sistemes han estat propagats per un temps de 500 fs. L'error de conservació de la norma de la funció d'ona nuclear s'ha estimat en un 0.02% cada fs, és a dir, al voltant del 10% en tota la simulació. Aquest error pot ser degut a petits errors en la representació dels operadors sobre graelles finites que es van acumulant al llarg de la propagació. (més informació sobre propagadors i conservació de la norma es pot trobar a [24]). A la figura 6.2 s'hi troba l'evolució de la població sobre

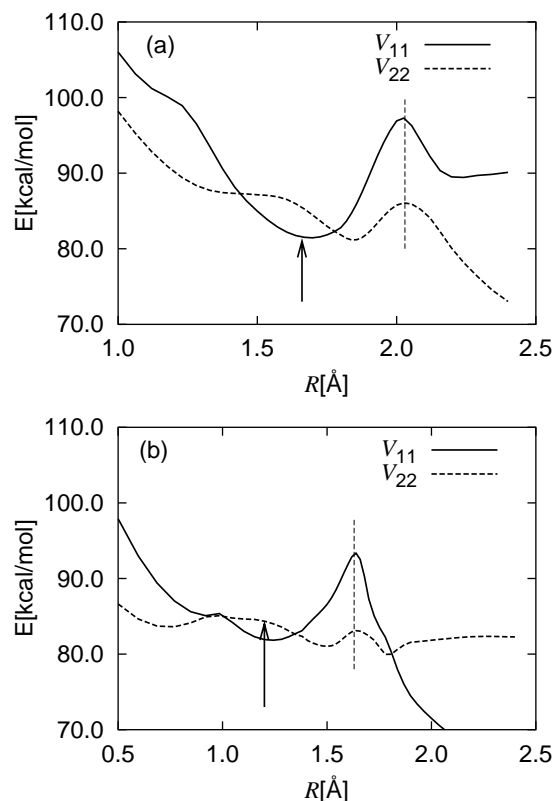


Figura 6.3: Energies dels estats electrònics diabàtics al llarg del camí de mínima energia que porta a l'eliminació d'H₂ a les superfícies d'energia potencial obtingudes en calcular l'energia per diversos valors de R i r a la geometria del complex corresponent al mínim absolut a S_0 . Les fletxes verticals indiquen la geometria de l'excitació vertical. (a) Ru(PH₃)₃(CO)(H)₂, (b) Ru(PH₃)₄(H)₂.

cada un dels estats electrònics. En els dos casos la població oscil·la entre els dos estats electrònics amb un període d'uns 400 a 500 fs. No s'observa eliminació d'H₂ per al cas [Ru(PH₃)₃(CO)(H)₂], d'acord amb la figura 6.3a en la qual hi ha representat el perfil energètic al llarg del camí de mínima energia per a l'eliminació d'H₂. En el cas del complex [Ru(PH₃)₄(H)₂] s'observa una petita fracció d'eliminació provinent de l'estat V_{di}^{22} . Aquest estat presenta una barrera més petita per a l'eliminació. Aquesta barrera apareix després de creuar la superfície V_{di}^{11} , tal i com es veu a la figura 6.3b. En els dos casos, la població oscil·la entre ambdós estats electrònics en mig picosegon, i, en el primer cas no hi ha transferència mentre que en el segon cas la fracció de paquet d'ona transferit és molt petita. Els resultats reportats fins ara condueixen a la conclusió que l'eliminació d'hidrogen molecular no té lloc de forma apreciable en cap dels dos complexos estudiats. Aquest fet

no està d'acord amb les observacions experimentals que hi ha disponibles a la literatura [234, 235], que indicaven un temps per a l'eliminació de menys de 6 ps.

En aquest punt cal adonar-se que el model proposat només considera l'evolució de les coordenades R i r i deixa la resta de coordenades congelades als seus valors corresponents a la geometria de mínima energia a S_0 . L'evolució dinàmica d'altres graus de llibertat pot dur a una disminució de la barrera d'eliminació d' H_2 que en permeti el procés. De fet, una qüestió que ha anat apareixent en aquesta tesi, sobretot en els capítols 3 i 5, és la necessitat de considerar l'evolució dels graus de llibertat amb masses grans associades, conjuntament amb els moviments de graus de llibertat amb masses més lleugeres. Aquests processos són els que, d'alguna manera, obren i tanquen portes per tal que les migracions dels àtoms lleugers puguin tenir lloc.

Amb aquesta idea, s'ha minimitzat la geometria dels dos complexos fixant les coordenades R i r als valors corresponents a les barreres d'eliminació que apareixen marcades a la figura 6.3. La diferència d'energia entre les noves geometries i les geometries del mínim absolut a S_0 es representen a la taula 6.3. En aquesta taula s'hi pot veure com la reorganització de les coordenades diferents de R i r , un cop aquestes dues evolucionen cap a la zona d'eliminació, és endotèrmica a S_0 . En canvi, per als dos estats electrònics excitats aquest procés és exotèrmic, més exotèrmic per S_1 que per S_2 . El que és important d'aquests resultats és el fet que indiquen que hi ha un camí de deformació de certes coordenades del complex a través del qual es pot arribar a valors de R i r propers a l'eliminació sense que hi hagi un increment d'energia. Aquestes coordenades no es troben recollides al model dinàmic proposat inicialment i per tant el procés d'eliminació no s'observa en les simulacions presentades fins ara. Els canvis geomètrics més importants que ocorren en ambdós complexos en aquestes minimitzacions són variacions en els angles lligand–metall–ligand. Les més rellevants es troben recollides a la taula 6.4

Per tal de descriure els moviments que corresponen a la deformació del

Taula 6.3: Diferència d'energia entre el mínim absolut i la geometria obtinguda per minimització amb les coordenades R i r fixades al valor de la barrera d'eliminació d' H_2 . Les energies es troben en kcal/mol.

| | Ru(PH ₃) ₃ (CO)(H) ₂ | Ru(PH ₃) ₄ (H) ₂ |
|----------------|--|--|
| S ₀ | 18.8 | 22.4 |
| S ₁ | -7.3 | -4.5 |
| S ₂ | -0.3 | -1.5 |

Taula 6.4: Canvis geomètrics més representatius en minimitzar l'energia dels dos complexos amb les coordenades R i r congelades als valors que presenten a la barrera d'eliminació d'H₂. Axial es refereix als angles lligand–metall–ligand dels lligands axials, equatorial fa referència a aquests angles per als lligands en el mateix pla que els lligands hidrur. (Valors en graus)

| | Ru(PH ₃) ₃ (CO)(H) ₂ | Ru(PH ₃) ₄ (H) ₂ |
|------------|--|--|
| axial | 153 → 170 | 154 → 169 |
| equatorial | 101 → 112 | 100 → 109 |

complex metàl·lic durant el procés de fotoeliminació s'ha avaluat el vector de l'espai multidimensional de les coordenades que connecta l'estructura final amb l'estructura inicial. Aquest vector s'ha projectat contra els vectors corresponents als modes normals de vibració de l'estructura de mínima energia a S₀. Els valors de les projeccions es troben a la taula 6.5. Els modes amb freqüències baixes corresponen bàsicament a moviments de “respiració” del complex que impliquen bàsicament deformacions dels angles lligand–metall–ligand. El mode ν_{42} és l'excepció i correspon a un “*stretching*” del lligand CO, indicant que la distància C-O canvia el seu valor d'equilibri a mesura que l'H₂ és eliminat.

Les coordenades R i r han estat explorades novament, ara utilitzant la geometria del complex obtinguda després del procés de minimització restringida. El rang d'exploració ha estat el mateix que en el cas anterior i les superfícies d'energia potencial obtingudes han estat diabatitzades de la forma descrita. Noves simulacions han estat dutes a terme sobre aquestes superfícies d'energia potencial. Cal tenir ben present que l'escala de temps obtinguda en aquestes noves simulacions per al procés de fotoeliminació no és l'escala de temps real del procés. Novament el model dinàmic és insuficient

Taula 6.5: Projecció entre el vector que connecta l'estructura de mínima energia a S₀ amb l'estructura obtinguda en optimitzar amb les coordenades R i r als valors corresponents a les barreres d'eliminació i els vectors dels modes normals de vibració al mínim de S₀. Només es mostren les projeccions amb valors més grans de 0.1.

| Ru(PH ₃) ₃ (CO)(H) ₂ | | | Ru(PH ₃) ₄ (H) ₂ | | |
|--|-----------------------|---------------------------|--|-----------------------|---------------------------|
| mode | $\nu[\text{cm}^{-1}]$ | $\vec{v} \cdot \vec{v}_i$ | mode | $\nu[\text{cm}^{-1}]$ | $\vec{v} \cdot \vec{v}_i$ |
| v_2 | 80.98 | 0.28 | v_2 | 83.28 | 0.24 |
| v_6 | 200.84 | 0.11 | v_7 | 142.70 | 0.15 |
| v_{11} | 392.44 | 0.19 | v_{10} | 307.91 | 0.19 |
| v_{42} | 3443.57 | 0.21 | | | |

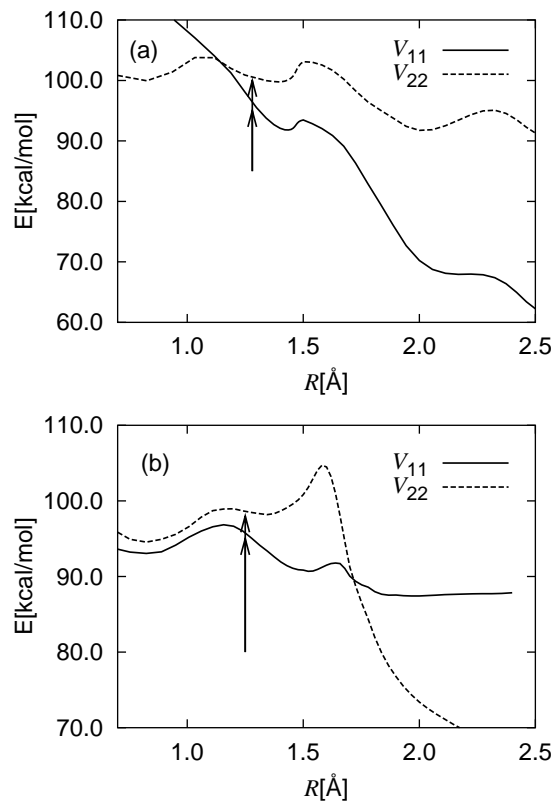


Figura 6.4: Energies dels estats electrònic diabàtics al llarg del camí de mínima energia que porta a l'eliminació d' H_2 a les superfícies d'energia potencial obtingudes en calcular l'energia per diversos valors de R i r a la geometria del complex corresponent a la minimització restringida als valors de R i r corresponents a la barrera d'eliminació a S_0 . Les fletxes verticals indiquen la geometria de l'excitació vertical. (a) $\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2$, (b) $\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2$.

per descriure el procés global. El que s'ha fet és identificar les deformacions necessàries per a que l'eliminació de H_2 pugui tenir lloc, i s'ha tornat a fer la simulació assumint que ja han ocorregut. Això és raonable ja que les deformacions són exotèrmiques als estats electrònics excitats. Tot i això, les noves simulacions proporcionaran un límit inferior per al temps de dissociació i informació sobre com ocorre el procés de fotoeliminació un cop el complex ha adoptat la geometria adequada. Els perfils energètics corresponents a aquestes noves superfícies d'energia potencial es troben representats a la figura 6.4.

Pel cas de $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ els encreuaments evitats entre els estats electrònics adiabàtics es troben lluny de les zones accessibles al paquet d'ona, per tant no hi transferència de densitat entre ambdós estats en aquesta

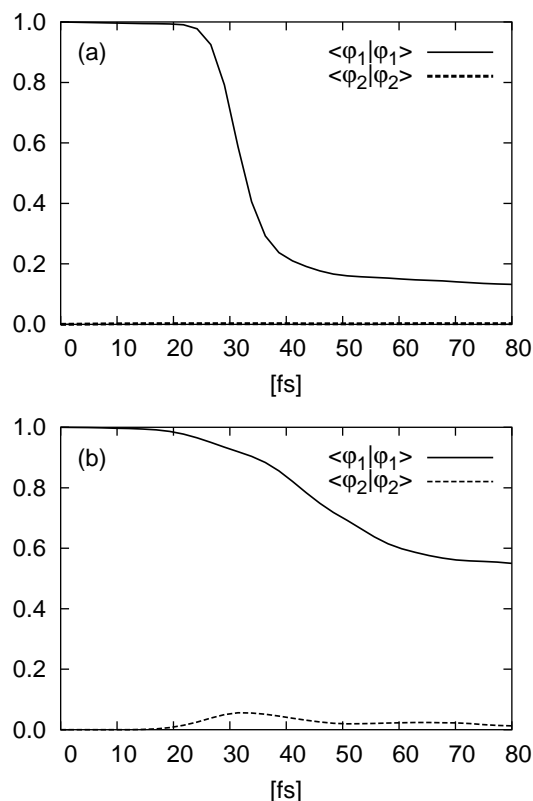


Figura 6.5: Poblacions a cada estat diabàtic al llarg de 80 fs de propagació per a cada simulació sobre les superfícies obtingudes amb la geometria del complex corresponent a la minimització restringida als valors de R i r corresponents a la barrera d'eliminació a S_0 . (a) $\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2$, (b) $\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2$.

simulació. La densitat en funció del temps es troba representada a la figura 6.5. Les condicions inicials s'han fixat a $\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 1$ i $\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 0$. El cas contrari no es representa ja que la reacció no ocorre. En aquestes simulacions V_{di}^{11} es correspon amb el potencial S_1 en tota la regió accessible al paquet d'ona. La fotoeliminació d'H₂ procedeix molt ràpidament un cop el complex ha assolit la geometria adequada. Pel que fa al complex $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2]$, aquest presenta un encreuament de superfícies diabàtiques al llarg del camí de dissociació. Amb les condicions inicials $\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 1$ i $\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 0$ el procés de fotoeliminació té lloc en un 40% en els primers 80 fs. Si la simulació es comença a V_{di}^{22} el procés no té lloc degut a la barrera existent.

En aquest punt es poden discutir les diferències trobades entre ambdós complexos de Ru. En el cas de $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ i les coordenades del complex corresponents al mínim de S_0 l'excitació pobla l'estat V_{di}^{11} , tal i com es mostra a la figura 6.3a. És possible una transferència de densitat

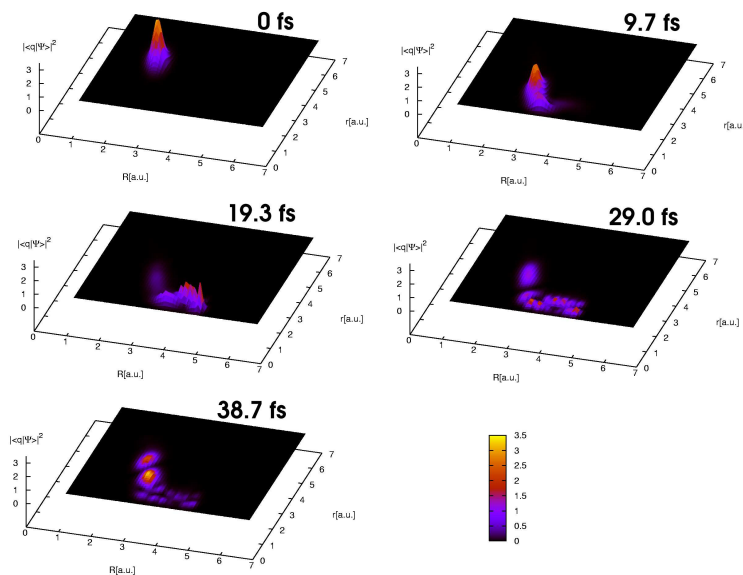


Figura 6.6: Imatges corresponents a la densitat de probabilitat a certs temps per la dinàmica del complex $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ en la geometria adequada per la fotoeliminació.

entre ambdós estats en un temps d'uns 300 a 400 fs tal i com es mostra a la figura 6.2a. La simulació dinàmica efectuada assumint que el complex ja ha adoptat la geometria adequada per a la fotoeliminació mostra un procés ultraràpid, quasi total en uns 80 fs. Per altra banda, el complex $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2]$ és inicialment excitat a l'estat diabàtic V_{di}^{22} , lleugerament dissociatiu a la geometria inicial corresponent al mínim de S_0 , tot i que caldrien centenars de fs per apreciar una quantitat de dissociació significativa. La simulació per a la geometria de mínim a S_0 mostra la possibilitat d'intercanvi de densitat entre ambdós estats excitats. Un cop es porta a terme la simulació amb la geometria del complex deformada degut a la sortida de l' H_2 s'aprecia una eliminació moderada des de l'estat V_{di}^{11} en els primers 80 fs.

Dos fets han estat identificats que poden fer l'eliminació d' H_2 més lenta en el complex $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2]$. Per una banda, l'excitació electrònica inicial el porta a un estat electrònic, V_{di}^{22} , que és poc dissociatiu, de manera que el paquet d'ona ha de ser transferit a V_{di}^{11} abans de poder ser eliminat. Això no és així per l'altre complex, en el qual l'excitació inicial el porta a un estat dissociatiu un cop el complex s'ha deformat apropiadament. En segon lloc, l'eliminació des de V_{di}^{11} és més lenta per $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2]$ que per $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$.

6.3.3 Recapitulació i conclusions

En aquest treball s'ha simulat el procés de fotoeliminació d'hidrogen molecular en dos complexos de Ru, [Ru(PH₃)₄(H)₂] i [Ru(PH₃)₃(CO)(H)₂]. S'ha trobat que l'eliminació no és un procés on intervinguin únicament les coordenades dels àtoms lleugers, i deformacions del complex metàl·lic semblen importants per tal que el procés global tingui lloc. Un cop identificades aquestes deformacions, exotèrmiques als estats electrònics excitats, s'han repetit les simulacions assumint que aquestes han tingut lloc, amb el que s'ha pogut donar un límit inferior de temps per al procés global. Tot i això, el model dinàmic utilitzat no incorpora les deformacions de les coordenades angulars lligand–metall–ligand que condueixen a la sortida de la molècula d'H₂. En aquest sentit, un dels objectius de l'estudi, que era proporcionar l'escala de temps del procés global de fotoeliminació pels dos complexos, ha estat només acomplert en part. Una simulació completa requeriria la inclusió d'una o més coordenades que descriguin aquests processos de deformació en models més elaborats, deixant la porta oberta a millorar l'estudi en el futur.

Capítol 7

Conclusions

Conclusions referents a l'estudi del desdoblament de nivells rotovibracionals a la molècula de 5-metiltropolona:

1. El desdoblament dels nivells rotovibracionals segueix les següents pautes en funció de diversos paràmetres: augmenta amb l'energia de rotació del grup metil; disminueix en augmentar la barrera de transferència protònica; disminueix en substituir el protó transferible per un deuteró; disminueix en substituir els hidrogens del metil per deuteris.
2. El desdoblament dels nivells es fa independent de l'energia de rotació del metil si s'anul·la la diferència de fase de 60° en el potencial de rotació entre les dues bandes de la barrera de transferència protònica.
3. L'estabilitat relativa dels confòrmers rotacionals del metil, el que té l'hidrogen del pla de la molècula a la mateixa banda que l'oxigen protonat (Min1 a la figura 2.1) i el que el té a la banda contrària (Min3 a 2.1) s'inverteix a l'estat S_1 respecte de S_0 . Tots els mètodes de càlcul utilitzats coincideixen en aquest fet.
4. Existeix una gran dispersió en els resultats provinents dels diferents mètodes de càlcul a S_1 . El mètode CIS sobreestima la barrera de transferència protònica, TDDFT sembla comportar-se raonablement, i CASPT2 no pot ser utilitzat sobre geometries obtingudes amb mètodes poc correlacionats.

Conclusions referents a la transferència protònica intramolecular a l'HPMO en diferents entorns:

5. El procés de transferència a l'estat electrònic S_1 no presenta barrera a nivell TDDFT sobre geometries CIS.

6. A partir de la dinàmica del sistema s'ha identificat el mode promotor de la transferència com a l'apropament entre els àtoms donador i acceptor degut a la oscil·lació relativa dels dos anells. Aquesta oscil·lació es presenta a uns 120 cm^{-1} .
7. Les interaccions generals amb l'entorn aturen el mode promotor a temps curts després de la transferència, impeding una tornada a la zona de reactius. El sistema s'estabilitza en uns 500 fs a la zona de productes. El sistema en fase gas no pot perdre energia cap a l'entorn per col·lisions i roman oscil·latori durant tot el temps que dura la simulació.
8. Una fracció apreciable de les molècules d'HPMO en H_2O presenta interaccions de pont d'hidrogen intermolecular que frenen el procés de transferència. Apareixen dos regims en H_2O , un corresponent a molècules amb el pont d'hidrogen intramolecular preformat, que reaccionen ràpidament, i un corresponent a molècules amb interaccions de pont d'hidrogen amb l'entorn, on el protó es transfereix a temps apreciablement més llargs.

Conclusions referents a l'estudi de la transferència protònica intermolecular cap a una molècula d'aigua des del cromòfor de la *Green Fluorescent Protein* fotoexcitat:

9. La transferència protònica en estat electrònic excitat entre el cromòfor i una molècula d'aigua, en fase gas, presenta un creuament al llarg de la coordenada de transferència entre l'estat espectroscòpicament actiu $^1\pi\pi^*$ i un estat de tipus $^1\pi\sigma^*$. El procés global es pot veure com una transferència protònica acoblada a una transferència electrònica cap a l'entorn immediat. Aquest creuament pot ser important per a discutir la reactivitat d'aquesta espècie en dissolució o a l'entorn protèic.
10. La descripció teòrica d'estats de natura $^1\pi\sigma^*$ requereix de la utilització de funcions difuses al voltant de l'àtom que reb l'electró. La caracterització de l'estat $^1\pi\sigma^*$ per a aquest sistema requereix de mètodes multiconfiguracionals degut al problema que els mètodes TDDFT presenten amb els estats de transferència de càrrega.

Conclusions referents a l'estudi de la transferència protònica múltiple en una cadena d'aigües:

11. El procés de transferència protònica ocorre, per a cada protó, en uns 50 fs, incloent una oscil·lació de la distància entre oxigen i oxigen corresponent.
12. La correlació entre les diverses coordenades lleugeres és alta, fins i tot per a protons no adjacents.

13. La densitat de probabilitat sobre les coordenades dels oxigens apareix com a força deslocalitzada degut als diversos camins que pot seguir la dinàmica. El sistema veu diverses “històries” a la vegada.
14. La limitació de la correlació, retallant el nombre de configuracions i forçant un producte de Hartree entre graus de llibertat lleugers i pesants, afecta fortament la dinàmica del sistema. No permetre la correlació a nivell nuclear entre protons i oxigens porta a una descripció errònia del procés. Per tant, el sistema és fortament multiconfiguracional des d'un punt de vista nuclear, i cal anar en compte amb aproximacions a la dinàmica que implícitament limiten tal correlació.
15. La substitució d'un protó de la cadena per deuteri afecta, a temps llargs, la fracció de sistema que assoleix la transferència, però no modifica el temps al qual es comença a observar que el sistema és aniquilat pel potencial absorbent. Això indica que la fracció del sistema corresponent a energies baixes probablement es transfereixi per efecte túnel.

Conclusions referents a l'estudi de la fotoeliminació d'hidrogen molecular en dos complexos de ruteni.

16. S'ha utilitzat una estratègia de diabatització aproximada basada només en les energies adiabàtiques i que és útil en casos bidimensionals com el tractat.
17. La superfície d'energia potencial construïda per a la fotoeliminació amb el complex congelat a les coordenades corresponents al mínim de S_0 no mostra cap procés reactiu, en desacord amb les dades disponibles experimentals. Això és degut a la negligència en el tractament de coordenades de deformació del complex durant el procés de fotoeliminació, mostrant que l'entorn és important en aquest procés.
18. L'eliminació d'hidrogen després de la fotoexcitació requereix de l'evolució de coordenades del complex, principalment angles lligand–metall–ligand. Aquest rearranjament és exotèrmic en els estats electrònics excitats considerats. La dinàmica de l' H_2 fixant aquestes coordenades als valors adequats mostra un procés de fotoeliminació en uns 80 fs, el límit de temps inferior.
19. Per tant, una simulació dinàmica del procés global que pugui donar una estimació del temps total per a la fotoeliminació requerirà la consideració dinàmica de les coordenades esmentades del complex.
20. Els resultats estan d'acord amb els resultats experimentals, segons els quals l'eliminació és més ràpida pel complex $[Ru(CO)(PH_3)_3(H)_2]$ que pel complex $[Ru(PH_3)_4(H)_2]$.

Conclusions generals del treball de tesi:

21. El tractament del moviment d'àtoms lleugers requereix de la consideració explícita dels graus de llibertat que s'hi troben acoblats, per a una descripció satisfactòria del procés global. Aquests graus de llibertat poden coorespondre a d'altres moviments de la mateixa molècula o a un entorn supramolecular.
22. La descripció dinàmica detallada dels processos de moviment d'àtoms lleugers incloent tots els graus de llibertat rellevants, fins i tot els que presenten masses associades grans, és una tasca dinàmicament complicada, i cal encara un treball molt important en el desenvolupament de mètodes que ho permetin. En el cas particular de tractar processos ultraràpids en estats excitats, la tasca es complica molt al nivell de la descripció de l'estructura electrònica. Encara hi ha molt a fer en tots dos sentits, l'electrònic i el nuclear, per a poder descriure la reactivitat de processos ultraràpids satisfactòriament.

Apèndix A

Paràmetres per a la descripció de l'HPMO

Paràmetres modificats respecte el camp de forces 43A1 original per a la descripció de l'estat S_1 de la molècula d'HPMO. Els nombres dels àtoms es corresponen amb la figura 3.1 a la pàgina 89. Amb aquestes dades i el programari adequat ha de ser possible la reproducció del potencial utilitzat en aquest estudi.

Taula A.1: Càrregues modificades (en u. a.) per a la descripció dels estats S_0 i S_1 de la molècula d'HPMO en el camp de forces GROMOS 43A1.

| at. num | S_0 | S_1 |
|---------|--------|--------|
| 1 | 0.398 | 0.398 |
| 2 | -0.548 | -0.570 |
| 3 | 0.150 | 0.150 |
| 4 | -0.100 | -0.100 |
| 5 | 0.100 | 0.100 |
| 6 | -0.100 | -0.180 |
| 7 | 0.100 | 0.100 |
| 8 | -0.100 | 0.000 |
| 9 | 0.100 | 0.100 |
| 10 | -0.100 | -0.228 |
| 11 | 0.100 | 0.100 |
| 12 | 0.000 | 0.100 |
| 13 | 0.300 | 0.200 |
| 14 | -0.360 | -0.360 |
| 15 | 0.110 | 0.160 |
| 16 | 0.210 | 0.230 |
| 17 | -0.580 | -0.540 |
| 18 | 0.210 | 0.230 |
| 19 | 0.110 | 0.110 |

Taula A.2: Paràmetres modificats corresponents a la descripció de l'estat S_1 . Les unitats per les constants de força k_0 són $[10^6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-4}]$ per a enllaços i $[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ per a angles i díedres. Els valors q_0 són en nm pels enllaços i en graus per a les magnituds angulars.

| àtoms | k_0 | q_0 |
|----------------|-----------|-------|
| C12-C13 | 0.715E+07 | 0.14 |
| C3-C12-C13 | 0.652E+03 | 145.0 |
| C12-C13-N17 | 0.630E+03 | 145.0 |
| H1-O2-C3-C12 | 12.5 | 0.0 |
| H1-N17-C13-C12 | 12.5 | 0.0 |

Apèndix B

Del perquè no es va poder dur a terme l'estudi sobre l'HPMO utilitzant el mètode *Surface Hopping*–MDQT

A l'apartat 1.4.1, a la pàgina 30, s'ha presentat el mètode *Molecular dynamics with quantum transitions* (MDQT), una variant dels mètodes *Surface Hopping* pensada per a l'estudi de sistemes en fase condensada, on un o més graus de llibertat associats a partícules lleugeres es tracten quànticament mentre la resta del sistema es tracta mitjançant dinàmica clàssica. En les aplicacions referenciades en aquell apartat s'acostumen a tractar quànticament les tres coordenades cartesianes associades al protó que es transfereix. L'estudi presentat sobre la molècula d'HPMO, i que es basa totalment en dinàmica clàssica, es va intentar mitjançant l'MDQT, però finalment no va ser possible. És interessant analitzar els problemes teòrics i numèrics que van impedir aquest estudi, on el protó transferible de l'HPMO s'hauria tractat com una partícula quàntica.

En un càlcul MDQT les funcions d'ona vibracionals dels graus de llibertat lleugers $\langle \vec{x} | \varphi_i \rangle$ s'han d'avaluar per a cada configuració \vec{R} de la dinàmica de les coordenades que es tracten clàssicament. Aquestes funcions d'ona apareixen a l'equació 1.80, l'equació d'evolució dels coeficients c_i . A més, cal avaluar els termes d'acoblament \vec{d}_{ij} (equació 1.81) i les forces exercides per l'estat quàntic on es troba el sistema sobre els graus de llibertat clàssics (equació 1.82). En general, el mètode MDQT s'utilitza per a sistemes en equilibri tèrmic en els quals es construeix un potencial de força mitja al llarg de la coordenada de transferència del protó. El sistema comença situat a l'estat 1, amb els coeficients d'expansió de l'estat quàntic com $c_1^2 = 1$ i $c_i^2 = 0$, $i \neq 1$. A mesura que el sistema s'apropa a zones de l'espai configuracional de les partícules clàssiques en les quals els estats vibracionals

s'apropen energèticament entre sí, típicament els estats $i = 1$ i $i = 2$, el coeficient c_2 creix apreciablement. Llavors l'algorisme “*fewest switches*” invoca, de forma estocàstica, un salt del subsistema quàntic entre els estats $i = 1$ i $i = 2$. Aquest canvi d'estat vibracional es troba associat al moment en el qual el protó “salta” d'un pou a l'altre. En repetir aquest procés un nombre elevat de vegades, i degut a la natura estocàstica de l'algorisme de canvi d'estat, s'exploren les diverses possibilitats (“històries”) que el sistema pot experimentar globalment. Finalment s'obté un potencial de força mitja quasi-clàssic en el qual el túnel ha quedat incorporat directament dins l'obtenció d'aquest.

Si el procediment anterior es vol utilitzar en l'estudi en temps real de l'evolució d'un sistema fotoexcitat en el qual un protó es transfereix amb molt poca o sense barrera apareixen una sèrie de dificultats. En primer lloc cal trobar una manera d'incorporar el principi de Franck–Condon a la simulació. Això vol dir que l'estat vibracional en el qual es troba el sistema a la superfície de potencial S_0 abans de la fotoexcitació s'ha de reproduir a sobre la superfície S_1 a temps 0 de la dinàmica. La banda de reactius és un mínim a S_0 , i es pot assumir que el subsistema quàntic es troba a l'estat vibracional fonamental. Aquest mateix estat vibracional s'ha de projectar sobre els vectors propis provinents de la solució del problema nuclear a S_1 . Degut al fet que l'estat vibracional fonamental a S_0 no és estat propi a S_1 , i les dues superfícies presenten topologies molt diferents, calen una quantitat centenars d'estats vibracionals de S_1 per representar adequadament l'estat inicial del subsistema quàntic després de la fotoexcitació. Això vol dir que a cada pas de la dinàmica caldrà determinar uns quants centenars d'estats vibracionals en lloc dels 3 o 4 necessaris en aplicacions a l'estat electrònic fonamental, i també tots els vectors d'acoblament \vec{d}_{ij} corresponents. També cal decidir quin és l'estat vibracional sobre la superfície S_1 que es troba poblat inicialment, ja que en *Surface–Hopping* les forces de la part quàntica sobre la clàssica provenen d'un únic estat. Una forma de fer-ho pot ser amb una probabilitat proporcional al recobriment de cada estat sobre S_1 amb l'estat vibracional fonamental a S_0 . Una altra tria que cal fer és: es fixen tots els coeficients c_i a 0 excepte aquells de l'estat vibracional poblat inicialment, o es comença a propagar l'eq. 1.80 amb els coeficients que representen l'expansió de l'estat vibracional inicial sobre els estats propis de S_1 ? Aquestes tries no són clares, depenen de la intuïció i incorporen nous elements *ad hoc* al procediment global. Una vegada s'ha decidit quin estat dels centenars que es consideren és el que entrarà inicialment a l'avaluació de les forces a l'equació 1.82, comença l'evolució del sistema.

Degut al gran nombre d'estats vibracionals amb coeficients $c_i(t)$ comparables durant la dinàmica, l'algorisme “*fewest switches*” invoca un munt de canvis d'estat, amb els problemes per a l'estabilitat de la dinàmica que això comporta (reescalament de velocitats per a la conservació d'energia). Per altra banda, degut als molts estats vibracionals poblats inicialment, el nombre

de trajectòries necessàries per explorar totes les possibilitats d'evolució del sistema creix exponencialment, a la vegada que cada pas d'integració esdevé molt més costós degut a la necessitat de tractar amb un nombre molt gran d'estats vibracionals.

Els problemes numèrics i conceptuals associats al tractament d'un procés vibracional lluny de l'equilibri amb una metodologia que no està concebuda amb aquesta finalitat, van portar finalment, i després de força temptatives, a desistir en aquesta direcció. És probable que una aproximació de tipus Ehrenfest amb una única trajectòria clàssica hagués resultat més adequada des d'un punt de vista numèric i conceptual, ja que en aquest cas es propaga directament la funció d'ona depenent del temps sobre la graella corresponent, no cal resoldre el problema nuclear independent del temps ni cal projectar la funció d'ona vibracional a temps 0 sobre els estats vibracionals de S_1 , simplement situar-la sobre la graella. Tot i això es pot preveure que el cas de l'aigua hauria quedat mal descrit degut als dos règims existents, el ràpid i el lent. En aquest cas el mètode d'Ehrenfest es comportaria de ben segur de forma deficient.

Apèndix C

Regles de selecció per a transicions electròniques

Aquest apèndix és una breu referència a la determinació de la possibilitat de transicions electròniques entre diferents estats. Un bon llibre per aprofundir pot ser el “Molecular Vibrations” de Wilson, Decius i Cross.

En principi s’assumeix que parlem de transicions entre estats amb el mateix *spin*, les transicions entre estats de diferent *spin* són transicions prohibides (tot i que com sempre poden esdevenir permeses amb probabilitat no nul·la degut a diferents factors). La determinació de si una certa transició electrònica és permesa o no es pot dur a terme examinant les taules de caràcters del grup de simetria al qual pertany la molècula. La taula de caràcters pel grup de simetria C_s al qual pertanyen les molècules tractades en aquest estudi es troba a continuació:

| C_s | E | σ_h | |
|-------|-----|------------|-----------------|
| A' | 1 | 1 | T_x, T_y, R_z |
| A'' | 1 | -1 | T_z, R_x, R_y |

Tal i com està escrita la taula el pla de simetria es troba al pla xy . Una transició electrònica és permesa si el producte de les espècies de simetria a les quals pertanyen els dos estats electrònics en qüestió dona la mateixa espècie de simetria que alguna de les espècies de simetria de la translació en qualsevol direcció, T_x , T_y i T_z . A aquestes espècies de simetria pertanyen els operadors moment dipolar μ_x , μ_y i μ_z respectivament. La probabilitat de la transició és proporcional al valor de la integral:

$$P \propto \int \Psi_a^* \mu_T \Psi_b d\tau \quad (\text{C.1})$$

on T és x , y o z i a i b són els dos estats electrònics en qüestió. Aquesta integral només serà no nul·la en cas que l’integrand pertanyi a l’espècie to-

talment simètrica, és a dir, si es compleix la condició prèviament escrita en cursiva.

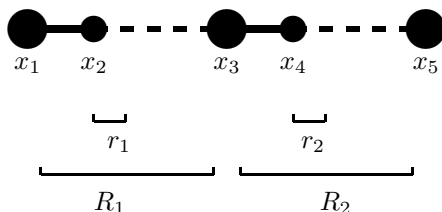
Podem posar dos exemples relacionats amb els cromòfors amb pla de simetria tractats en aquest treball de tesi.

- La transició entre els estats S_0 i ${}^1\pi\pi^*$, tots dos de simetria A' , és permesa amb llum polaritzada en el pla xy . El mateix seria cert per transicions entre dos estats de simetria A'' .
- La transició entre l'estat S_0 de simetria A' i un estat de tipus ${}^1\pi\sigma^*$, de simetria A'' , és permesa amb llum polaritzada en l'eix de direcció z .

Apèndix D

Derivació de l'operador d'energia cinètica per a una cadena lineal

En aquest apèndix es fa la derivació per a la cadena lineal d'oxígens i protons formada per tres oxígens i dos protons transferibles, amb un total de 5 coordenades cartesianes i 4 coordenades internes. La derivació per a una cadena de mida n , que porta a l'operador 5.9, és una mica més complexa, però segueix el mateix raonament.



L'operador cinètic en coordenades cartesianes ve donat per:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^5 \frac{1}{m_i} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_i} \quad (\text{D.1})$$

D'ara endavant es fixa $\hbar = 1$, per tant treballem en unitats atòmiques.

Les coordenades internes definides a l'equació 5.2 en funció de les cartesianes esdevenen:

$$R_1 = x_3 - x_1 \quad (\text{D.2a})$$

$$R_2 = x_5 - x_3 \quad (\text{D.2b})$$

$$r_1 = x_2 - \frac{1}{2}(x_1 + x_3) \quad (\text{D.2c})$$

$$r_2 = x_4 - \frac{1}{2}(x_3 + x_5) \quad (\text{D.2d})$$

$$R_{CM} = \frac{1}{M}(m_o x_1 + m_h x_2 + m_o x_3 + m_h x_4 + m_o x_5) \quad (\text{D.2e})$$

on M és la massa total i R_{CM} és la posició del centre de masses del sistema. Cal expressar els termes $\partial/\partial x_i$ en funció de les coordenades internes per tal de poder substituir a l'equació D.1. Això ho farem aplicant la regla de la cadena. Per exemple, per $\partial/\partial x_1$ tenim:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial R_1}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial R_1} + \frac{\partial r_1}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial R_{CM}}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial R_{CM}} \quad (\text{D.3})$$

Si es construeixen les expressions equivalents per a cada coordenada cartesiana i es simplifiquen s'arriba al conjunt d'equacions:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = -\frac{\partial}{\partial R_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{m_o}{M} \frac{\partial}{\partial R_{CM}} \quad (\text{D.4a})$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{m_h}{M} \frac{\partial}{\partial R_{CM}} \quad (\text{D.4b})$$

$$\frac{\partial}{\partial x_3} = \frac{\partial}{\partial R_1} - \frac{\partial}{\partial R_2} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{m_o}{M} \frac{\partial}{\partial R_{CM}} \quad (\text{D.4c})$$

$$\frac{\partial}{\partial x_4} = \frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{m_h}{M} \frac{\partial}{\partial R_{CM}} \quad (\text{D.4d})$$

$$\frac{\partial}{\partial x_5} = \frac{\partial}{\partial R_2} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{m_o}{M} \frac{\partial}{\partial R_{CM}} \quad (\text{D.4e})$$

Les expressions obtingudes poden ser substituïdes a D.1. En operar i reorganitzar els termes s'arriba a:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \left(-\frac{1}{2m_h} - \frac{1}{4m_o} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) \\ &- \frac{1}{m_o} \left(\frac{\partial^2}{\partial R_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} \right) \\ &- \frac{1}{2m_o} \left(\frac{\partial}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial R_2} - \frac{\partial}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial R_1} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial r_2} - 2 \frac{\partial}{\partial R_1} \frac{\partial}{\partial R_2} \right) \\ &- \frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R_{CM}^2} \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

La darrera línia és el terme d'energia cinètica del centre de masses, que és separable respecte de les coordenades internes, tal com era d'esperar. Com que l'operador potencial no depèn de la posició absoluta del sistema (seria així si per exemple el sistema es moguéssim dins un camp elèctric no uniforme), aquest terme ja no s'inclourà en el moment de fer les simulacions i pot ser menyspreat de forma rigorosa.

Bibliografia

- [1] L. Rodriguez-Santiago, O. Vendrell, I. Tejero, M. Sodupe, and J. Bertran. Solvent-assisted catalysis in the enolization of acetaldehyde radical cation. *Chem. Phys. Lett.*, 334:112 – 118, 2001.
- [2] Oriol Vendrell, Miquel Moreno, and J. M. Lluch. Tunneling in 5-methyltropolone: coupling between internal rotation of methyl group and proton transfer. In Abderrazzak Douhal and Jesus Santamaria, editors, *Femtochemistry and Femtobiology*, pages 105–115. World Scientific, 2001.
- [3] O. Vendrell, M. Moreno, and J. M. Lluch. A combined nuclear dynamics and electronic study of the coupling between the internal rotation of the methyl group and the intramolecular proton transfer in 5-methyltropolone. *J. Chem. Phys.*, 117:7525 – 7533, 2002.
- [4] O. Vendrell, M. Moreno, J. M. Lluch, and S. Hammes-Schiffer. Molecular dynamics of excited state intramolecular proton transfer: 2-(2'-hydroxyphenyl)-4-methylazole in gas phase, solution, and protein environments. *J. Phys. Chem. B*, 108:6616 – 6623, 2004.
- [5] O. Vendrell, R. Gelabert, M. Moreno, and J. M. Lluch. Photoinduced proton transfer from the green fluorescent protein chromophore to a water molecule: analysis of the transfer coordinate. *Chem. Phys. Lett.*, 396:202 – 207, 2004.
- [6] Oriol Vendrell and H.-D. Meyer. Proton conduction along a chain of water molecules. development of a linear model and quantum dynamical investigations using the multiconfiguration time-dependent hartree method. *J. Chem. Phys.*, accepted, 2005.
- [7] O. Vendrell, M. Moreno, and J. M. Lluch. Fast hydrogen elimination from the $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$ and $[\text{Ru}(\text{PH}_3)_4(\text{H})_2]$ complexes in the first singlet excited states: A diabatic quantum dynamics study. *J. Chem. Phys.*, 121:6258 – 6267, 2004.
- [8] Ricard Casadesús, Oriol Vendrell, Miquel Moreno, and J. M. Lluch. On the planarity of the tropolone molecule in the alb2 excited state. a time dependent dft geometry optimization. Submitted, 2005.
- [9] M. Born and J. R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Physik*, 84:457, 1927.
- [10] Jun John Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1994.
- [11] Max Born and Kun Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. The International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, Ely House, London, 5th edition, 1968.
- [12] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular-dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471 – 2474, 1985.
- [13] M. Ben-Nun, J. Quenneville, and T. J. Martinez. Ab initio multiple spawning: Photochemistry from first principles quantum molecular dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 104:5161 – 5175, 2000.
- [14] G. A. Worth, P. Hunt, and M. A. Robb. Nonadiabatic dynamics: A comparison of surface hopping direct dynamics with quantum wavepacket calculations. *J. Phys. Chem. A*, 107:621 – 631, 2003.
- [15] F. T. Smith. Diabatic and adiabatic representations for atomic collision problems. *Phys. Rev.*, 179:111–123, 1969.
- [16] M. Baer. Introduction to the theory of electronic non-adiabatic coupling terms in molecular systems. *Phys. Rep.*, 358:75–142, 2002.
- [17] David R. Yarkony. On the construction of diabatic bases using molecular properties. rigorous results in the vicinity of a conical intersection. *J. Phys. Chem. A*, 102:8073–8077, 1998.
- [18] H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum. Multimode molecular dynamics beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Adv. Chem. Phys.*, 57:59, 1984.
- [19] H. Köppel, M. Döscher, and S. Mahapatra. Femtosecond wavepacket dynamics on strongly coupled potential energy surfaces. *Int. J. Quant. Chem.*, 80:942, 2000.
- [20] Wolfgang Domcke, David R. Yarkony, and Horst Köppel, editors. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*, Advanced Series in Physical Chemistry. World Scientific, 2004.
- [21] D. R. Yarkony. On the role of conical intersections in photodissociation .5. conical intersections and the geometric phase in the photodissociation of methyl mercaptan. *J. Chem. Phys.*, 104:7866 – 7881, 1996.
- [22] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J.V. Lill. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *J. Chem. Phys.*, 82:1400–1409, 1985.
- [23] Daniel T. Colbert and William H. Miller. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the s-matrix kohn method. *J. Chem. Phys.*, 96:1982–1991, 1992.
- [24] R. Kosloff. Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics. *J. Phys. Chem.*, 92:2087, 1988.

- [25] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77 : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [26] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 90 : The Art of Parallel Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [27] D. Kosloff and R. Kosloff. A Fourier-method solution for the time-dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics. *J. Comp. Phys.*, 52:35, 1983.
- [28] H. Tal-Ezer and R. Kosloff. An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation. *J. Chem. Phys.*, 81:3967, 1984.
- [29] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldenberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karllein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, and R. Kosloff. A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation. *J. Comp. Phys.*, 94:59, 1991.
- [30] H. Tal-Ezer, R. Kosloff, and C. Cerjan. Low order polynomial approximation of propagators for the time dependent Schrödinger equation. *J. Comp. Phys.*, 100:179, 1992.
- [31] R. Kosloff. Propagation methods for quantum molecular dynamics. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 45:145, 1994.
- [32] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent Hartree approach. *Chem. Phys. Lett.*, 165:73–78, 1990.
- [33] U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Wave-packet dynamics within the multiconfiguration Hartree framework: General aspects and application to NOCl. *J. Chem. Phys.*, 97:3199–3213, 1992.
- [34] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent Hartree method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Phys. Rep.*, 324:1–105, 2000.
- [35] H.-D. Meyer and G. A. Worth. Quantum molecular dynamics: Propagating wavepackets and density operators using the multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method. *Theor. Chem. Acc.*, 109:251–267, 2003.
- [36] P. A. M. Dirac. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26:376–385, 1930.
- [37] A. D. McLachlan. A variational solution of the time-dependent Schrödinger equation. *Mol. Phys.*, 8:39, 1964.
- [38] A. Raab. On the Dirac-Frenkel/McLachlan variational principle. *Chem. Phys. Lett.*, 319:674–678, 2000.
- [39] H. Nauendorf, G.A. Worth, H.-D. Meyer, and O. Kühn. Multi-configuration time-dependent Hartree dynamics on an ab initio reaction surface: Ultrafast laser -driven proton motion in Phthalic Acid Monomethylester. *J. Phys. Chem.*, 106:719–724, 2002.
- [40] G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Relaxation of a system with a conical intersection coupled to a bath: A benchmark 24-dimensional wavepacket study treating the environment explicitly. *J. Chem. Phys.*, 109:3518–3529, 1998.
- [41] M. Petkovic and O. Kühn. Multidimensional hydrogen bond dynamics in Salicylaldehyde: Coherent nuclear wave packet motion versus intramolecular vibrational energy redistribution. *J. Phys. Chem. A*, 107:8458–8466, 2003.
- [42] F. Gatti and H.-D. Meyer. Intramolecular vibrational energy redistribution in Toluene: A nine dimensional quantum mechanical study using the MCTDH algorithm. *Chem. Phys.*, 304:3–15, 2004.
- [43] E. J. Heller. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.*, 62:1544, 1975.
- [44] E. J. Heller. Time-dependent variational approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.*, 64:63, 1976.
- [45] I. Burghardt, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Approaches to the approximate treatment of complex molecular systems by the multiconfiguration time-dependent Hartree method. *J. Chem. Phys.*, 111:2927–2939, 1999.
- [46] G.A. Worth and I. Burghardt. Full quantum mechanical molecular dynamics using Gaussian wavepackets. *Chem. Phys. Lett.*, 368:502–508, 2003.
- [47] M. Ben-Nun and T. J. Martinez. Nonadiabatic molecular dynamics: Validation of the multiple spawning method for a multidimensional problem. *J. Chem. Phys.*, 108:7244 – 7257, 1998.
- [48] M. D. Hack, A. M. Wensmann, D. G. Truhlar, M. Ben-Nun, and T. J. Martinez. Comparison of full multiple spawning, trajectory surface hopping, and converged quantum mechanics for electronically nonadiabatic dynamics. *J. Chem. Phys.*, 115:1172 – 1186, 2001.
- [49] S. P. Webb and S. Hammes-Schiffer. Fourier grid hamiltonian multiconfigurational self-consistent-field: A method to calculate multidimensional hydrogen vibrational wavefunctions. *J. Chem. Phys.*, 113:5214 – 5227, 2000.
- [50] S. R. Billeter, S. P. Webb, T. Jordanov, P. K. Agarwal, and S. Hammes-Schiffer. Hybrid approach for including electronic and nuclear quantum effects in molecular dynamics simulations of hydrogen transfer reactions in enzymes. *J. Chem. Phys.*, 114:6925 – 6936, 2001.
- [51] D. Neuhauser. Bound state eigenfunctions from wave packets: Time \rightarrow energy resolution. *J. Chem. Phys.*, 93:2611, 1990.
- [52] R. P. Feynman and A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. McGraw-Hill, New York, 1965.
- [53] N. Makri. Feynman path integration in quantum dynamics. *Comput. Phys. Comm.*, 63:389–414, 1991.
- [54] E. Kluk, Michael F. Herman, and Heidi L. Davis. Comparison of the propagation of semiclassical frozen gaussian wave functions with quantum propagation for a highly excited anharmonic oscillator. *J. Chem. Phys.*, 84:326–334, 1986.

- [55] W. H. Miller. The semiclassical initial value representation: A potentially practical way for adding quantum effects to classical molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. A.*, 105:2942–2955, 2001.
- [56] K. Blum. *Density matrix theory and applications*. Plenum Press, New York, 1981.
- [57] J. Mavri and H. J. C. Berendsen. Calculation of the proton-transfer rate using density-matrix evolution and molecular-dynamics simulations. *J. Phys. Chem.*, 99:12711–12717, 1995.
- [58] W. Huisinga, L. Pesce, R. Kosloff, and P. Saalfrank. Faber and Newton polynomial integrators for open-system density matrix propagation. *J. Chem. Phys.*, 110:5538, 1999.
- [59] C. Meier and D. J. Tannor. Non-Markovian evolution of the density operator in the presence of strong laser fields. *J. Chem. Phys.*, 111:3365, 1999.
- [60] A. Raab, I. Burghardt, and H.-D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent Hartree method generalized to the propagation of density operators. *J. Chem. Phys.*, 111:8759–8772, 1999.
- [61] Mathias Nest and Peter Saalfrank. Open-system density matrix description of femtosecond laser desorption of electronically and vibrationally relaxing adsorbates: Single- and two-pulse scenarios. *J. Chem. Phys.*, 116:7189, 2002.
- [62] D. Chandler and P. G. Wolynes. Exploiting the isomorphism between quantum-theory and classical statistical-mechanics of polyatomic fluids. *J. Chem. Phys.*, 74:4078 – 4095, 1981.
- [63] R. W. Hall and B. J. Berne. Nonergodicity in path integral molecular-dynamics. *J. Chem. Phys.*, 81:3641 – 3643, 1984.
- [64] M. E. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, and M. L. Klein. Efficient molecular-dynamics and hybrid monte-carlo algorithms for path-integrals. *J. Chem. Phys.*, 99:2796 – 2808, 1993.
- [65] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, and M. Parrinello. Efficient and general algorithms for path integral car-parrinello molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 104:5579 – 5588, 1996.
- [66] M. E. Tuckerman and G. J. Martyna. Understanding modern molecular dynamics: Techniques and applications. *J. Phys. Chem. B*, 104:159 – 178, 2000.
- [67] Johannes Grotendorst, Dominik Marx, and Alejandro Muramatsu, editors. *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms*, volume 10 of *NIC series*. John von Neumann Institute for Computing, Ruhr-Universität Bochum and Universität Stuttgart, 2002.
- [68] P. Ehrenfest. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. *Z. Phys.*, 45:455, 1927.
- [69] J. C. Tully and R. K. Preston. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions - reaction of h^+ with d_2 . *J. Chem. Phys.*, 55:562 – 562, 1971.
- [70] J. Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.*, 93:1061–1071, 1990.
- [71] H. D. Meyer and W. H. Miller. Classical analog for electronic degrees of freedom in non-adiabatic collision processes. *J. Chem. Phys.*, 70:3214 – 3223, 1979.
- [72] M. D. Hack and D. G. Truhlar. Nonadiabatic trajectories at an exhibition. *J. Phys. Chem. A*, 104:7917 – 7926, 2000.
- [73] P. Bala, P. Grochowski, B. Lesyng, and J. A. McCammon. Quantum-classical molecular-dynamics and its computer implementation. 19:155 – 160, 1995.
- [74] P. Bala, B. Lesyng, and J. A. McCammon. Extended hellmann-feynman theorem for nonstationary states and its application in quantum-classical molecular-dynamics simulations. *Chem. Phys. Lett.*, 219:259 – 266, 1994.
- [75] P. Bala, P. Grochowski, B. Lesyng, and J. A. McCammon. Quantum-classical molecular dynamics simulations of proton transfer processes in molecular complexes and in enzymes. *J. Phys. Chem.*, 100:2535 – 2545, 1996.
- [76] F. A. Bornemann, P. Nettesheim, and C. Schütte. Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics. *J. Chem. Phys.*, 105:1074 – 1083, 1996.
- [77] S. Hammes-Schiffer and J. C. Tully. Proton-transfer in solution - molecular-dynamics with quantum transitions. *J. Chem. Phys.*, 101:4657 – 4667, 1994.
- [78] S. Hammes-Schiffer. Mixed quantum/classical dynamics of hydrogen transfer reactions. *J. Phys. Chem. A*, 102:10443 – 10454, 1998.
- [79] W. H. Thompson. Mixed quantum-classical simulation of vibrational frequency modulations of a diatomic molecule in a rare gas fluid. *Chem. Phys. Lett.*, 350:113 – 118, 2001.
- [80] W. H. Thompson. A general method for implementing vibrationally adiabatic mixed quantum-classical simulations. *J. Chem. Phys.*, 118:1059 – 1067, 2003.
- [81] S. M. Li and W. H. Thompson. Molecular dynamics simulations of the vibrational relaxation of i-2 in xe on an *ab initio*-based potential function. *Chem. Phys. Lett.*, 383:326 – 331, 2004.
- [82] W. H. Miller. Classical s-matrix - numerical application to inelastic collisions. *J. Chem. Phys.*, 53:3578 – 3578, 1970.
- [83] W. H. Miller. Semiclassical time evolution without root searches - comment. *J. Chem. Phys.*, 95:9428 – 9430, 1991.
- [84] J. H. Van Vleck. The correspondence principle in the statistical interpretation of quantum mechanics. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 14:178–188, 1928.
- [85] Víctor Guallar, Víctor S. Batista, and William H. Miller. Semiclassical molecular dynamics simulations of intramolecular proton transfer in photoexcited 2-(2'-hydroxyphenil)-oxazole. *J. Chem. Phys.*, 113:9510–9522, 2000.
- [86] H. B. Wang, M. Thoss, K. L. Sogge, R. Gelabert, X. Gimenez, and W. H. Miller. Semiclassical description of quantum coherence effects and their quenching: A forward-backward initial value representation study. *J. Chem. Phys.*, 114:2562 – 2571, 2001.

- [87] L. Torres, R. Gelabert, X. Gimenez, M. Moreno, and J. M. Lluch. Semiclassical initial value representation description of molecular structure problems: An elongated dihydrogen ruthenium complex. *J. Chem. Phys.*, 117:7094 – 7101, 2002.
- [88] V. Guallar, B. F. Gherman, W. H. Miller, S. J. Lippard, and R. A. Friesner. Dynamics of alkane hydroxylation at the non-heme diiron center in methane monooxygenase. *JACS*, 124:3377 – 3384, 2002.
- [89] J. S. Cao and G. A. Voth. A new perspective on quantum time-correlation functions. *J. Chem. Phys.*, 99:10070 – 10073, 1993.
- [90] J. S. Cao and G. A. Voth. The formulation of quantum-statistical mechanics based on the feynman path centroid density .1. equilibrium properties. *J. Chem. Phys.*, 100:5093 – 5105, 1994.
- [91] J. S. Cao and G. A. Voth. The formulation of quantum-statistical mechanics based on the feynman path centroid density .3. phase-space formalism and analysis of centroid molecular-dynamics. *J. Chem. Phys.*, 101:6157 – 6167, 1994.
- [92] J. S. Cao and G. A. Voth. The formulation of quantum-statistical mechanics based on the feynman path centroid density .2. dynamical properties. *J. Chem. Phys.*, 100:5106 – 5117, 1994.
- [93] Dominik Marx and Jürg Hutter. *Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation*, chapter 13, pages 329–477. John von Neumann institut für Computing, Jülich, Germany, 2000.
- [94] J. C. Tully. Mixed quantum-classical dynamics. *Faraday Discuss.*, pages 407 – 419, 1998.
- [95] J. C. Tully. *Moder Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*. World Scientific, Singapore, 1998.
- [96] J. C. Tully. *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, chapter 21, page 489. World Scientific, Singapore, 1998.
- [97] A. Selloni, P. Carnevali, R. Car, and M. Parrinello. Localization, hopping, and diffusion of electrons in molten-salts. *Phys. Rev. Lett.*, 59:823 – 826, 1987.
- [98] A. Warshel and M. Karplus. Calculation of ground and excited-state potential surfaces of conjugated molecules .1. formulation and parametrization. *JACS*, 94:5612 – 5612, 1972.
- [99] A. Warshel and M. Karplus. Semiclassical trajectory approach to photoisomerization. *Chem. Phys. Lett.*, 32:11 – 17, 1975.
- [100] C. Leforestier. Classical trajectories using full abinitio potential-energy surface $H^- + CH_4 \rightarrow CH_4 + H^-$. *J. Chem. Phys.*, 68:4406 – 4410, 1978.
- [101] P. Carloni, U. Rothlisberger, and M. Parrinello. The role and perspective of a initio molecular dynamics in the study of biological systems. *Acc. Chem. Res.*, 35:455 – 464, 2002.
- [102] Z. W. Peng, C. S. Ewig, M. J. Hwang, M. Waldman, and A. T. Hagler. Derivation of class ii force fields .4. van der waals parameters of alkali metal cations and halide anions. *J. Phys. Chem. A*, 101:7243 – 7252, 1997.
- [103] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman. A 2nd generation force-field for the simulation of proteins, nucleic-acids, and organic-molecules. *JACS*, 117:5179 – 5197, 1995.
- [104] A. D. Mackerell, J. Wiorkiewiczkuczera, and M. Karplus. An all-atom empirical energy function for the simulation of nucleic-acids. *JACS*, 117:11946 – 11975, 1995.
- [105] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *JACS*, 118:11225 – 11236, 1996.
- [106] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27:1208 – 1209, 1957.
- [107] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics .1. general method. *J. Chem. Phys.*, 31:459 – 466, 1959.
- [108] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, CA, 1996.
- [109] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary methods*. John Wiley & Sons, inc., 1997.
- [110] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81:3684–3690, 1984.
- [111] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81:511 – 519, 1984.
- [112] W. G. Hoover. Canonical dynamics - equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695 – 1697, 1985.
- [113] Raymond Daudel, Georges Leroy, Daniel Peters, and Michel Sana. *Quantum Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [114] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover, New York, 1983.
- [115] Ira N. Levine. *Química Cuántica*. AC, Madrid, spanish version from the original "quantum chemistry" edition, 1977.
- [116] Frank L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Inc., 1968.
- [117] J. B. Foresman, M. Headgordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch. Toward a systematic molecular-orbital theory for excited-states. *J. Phys. Chem.*, 96:135 – 149, 1992.
- [118] Steve Scheiner. Theoretical studies of excited state proton transfer in small model systems. *J. Phys. Chem.*, 104:5898–5909, 2000.
- [119] B. O. Roos and P. R. Taylor. A complete active space scf method (casscf) using a density-matrix formulated super-ci approach. *Chem. Phys.*, 48:157 – 173, 1980.
- [120] P. A. Malmqvist and B. O. Roos. The casscf state interaction method. *Chem. Phys. Lett.*, 155:189 – 194, 1989.

- [121] C. Möller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 46:618–622, 1934.
- [122] K. Andersson, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski. 2nd-order perturbation-theory with a casscf reference function. *J. Phys. Chem.*, 94:5483 – 5488, 1990.
- [123] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos. 2nd-order perturbation-theory with a complete active space self-consistent field reference function. *J. Chem. Phys.*, 96:1218, 1992.
- [124] L. Serrano-Andres, M. Merchán, M. Rubio, and B. O. Roos. Interpretation of the electronic absorption spectrum of free base porphyrin by using multiconfigurational second-order perturbation theory. *Chem. Phys. Lett.*, 295:195 – 203, 1998.
- [125] M. E. Martin, F. Negri, and M. Olivucci. Origin, nature, and fate of the fluorescent state of the green fluorescent protein chromophore at the caspt2//casscf resolution. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:5452 – 5464, 2004.
- [126] Tadeusz Andruniów, Nicolas Ferré, and Massimo Olivucci. Structure, initial excited-state relaxation, and energy storage of rhodopsin resolved at the multiconfigurational perturbation theory level. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 101(52):17908–17913, 2004.
- [127] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 136:864 – 871, 1964.
- [128] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:1133 – 1138, 1965.
- [129] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098 – 3100, 1988.
- [130] C. T. Lee, W. T. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Phys. Rev. B*, 37:785 – 789, 1988.
- [131] A. D. Becke. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98:1372 – 1377, 1993.
- [132] E. Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997 – 1000, 1984.
- [133] M. A. L. Marques and E. K. U. Gross. Time-dependent density functional theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55:427–455, 2004.
- [134] Mark E. Casida. Time-dependent density functional response theory for molecules. *Recent Adv. Comput. Chem.*, 1:155–192, 1995.
- [135] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, 256:454 – 464, 1996.
- [136] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, and D. R. Salahub. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *J. Chem. Phys.*, 108:4439 – 4449, 1998.
- [137] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *J. Chem. Phys.*, 109:8218 – 8224, 1998.
- [138] A. Dreuw, J. L. Weisman, and M. Head-Gordon. Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange. *J. Chem. Phys.*, 119:2943 – 2946, 2003.
- [139] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Ab initio study of the excited-state coupled electron-proton-transfer process in the 2-aminopyridine dimer. *Chem. Phys.*, 294:73, 2003.
- [140] H. Eyring. The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 3:107–115, 1935.
- [141] W. H. Miller, B. A. Ruf, and Y. T. Chang. A diabatic reaction-path hamiltonian. *J. Chem. Phys.*, 89:6298 – 6304, 1988.
- [142] B. A. Ruf and W. H. Miller. A new (cartesian) reaction-path model for dynamics in polyatomic systems, with application to h-atom transfer in malonaldehyde. *J. Chem. Soc. - Far. trans. II*, 84:1523 – 1534, 1988.
- [143] M. Petković and O. Kühn. Multidimensional hydrogen bond dynamics in salicylaldehyde: Coherent nuclear wave packet motion versus intramolecular vibrational energy redistribution. *J. Phys. Chem. A*, 107:8458–8466, 2003.
- [144] W. R. P. Scott, P. H. Hunenberger, I. G. Tironi, A. E. Mark, S. R. Billeter, J. Fennen, A. E. Torda, T. Huber, P. Krüger, and W. F. van Gunsteren. The gromos biomolecular simulation program package. *J. Phys. Chem. A*, 103:3596, 1999.
- [145] Arieh Warshel. *Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions*. Wiley, New York, 1991.
- [146] Y. T. Chang and W. H. Miller. An empirical valence bond model for constructing global potential-energy surfaces for chemical-reactions of polyatomic molecular-systems. *J. Phys. Chem.*, 94:5884 – 5888, 1990.
- [147] Y. T. Chang, C. Minichino, and W. H. Miller. Classical trajectory studies of the molecular dissociation dynamics of formaldehyde - h2co]-h2+co. *J. Chem. Phys.*, 96:4341 – 4355, 1992.
- [148] J. Villa, J. Bentzien, A. Gonzalez-lafont, J. M. Lluch, J. Bertran, and A. Warshel. Effective way of modeling chemical catalysis: Empirical valence bond picture of role of solvent and catalyst in alkylation reactions. *J. Comput. Chem.*, 21:607 – 625, 2000.
- [149] R. Rossetti and L. E. Brus. Proton tunneling dynamics and an isotopically dependent equilibrium geometry in the lowest excited $\pi - \pi^*$ singlet state of tropolone. *J. Chem. Phys.*, 73:1546–1550, 1980.
- [150] C. J. Seliskar and R. E. Hoffmann. On the infrared-spectrum of malonaldehyde, a tunneling hydrogen-bonded molecule. *J. Mol. Spectrosc.*, 96:146 – 155, 1982.
- [151] S. L. Baughcum, Z. Smith, E. B. Wilson, and R. W. Duerst. Microwave spectroscopic study of malonaldehyde .3. vibration-rotation interaction and one-dimensional model for proton tunneling. *JACS*, 106:2260 – 2265, 1984.

- [152] Mitsuo Ito. Spectroscopy and dynamics of aromatic molecules having large-amplitude motions. *J. Phys. Chem.*, 91:517–526, 1987.
- [153] Wilhelm Frey, Franz Laermer, and Thomas Elsaesser. Femtosecond studies of excited-state proton and deuterium transfer in benzothiazole compounds. *J. Phys. Chem.*, 95:10391–10395, 1991.
- [154] Dimitri A. Parthenopoulos, Dale P. McMorro, and Michael Kasha. Comparative study of stimulated proton-transfer luminescence of three chromones. *J. Phys. Chem.*, 95:2668–2674, 1991.
- [155] Takeshi Tsuji, Hiroshi Sekiya, Yukio Nishimura, Akira Mori, and Hitoshi Takeshita. Electronic spectra of jet-cooled 3-chlorotropolone. Proton tunneling in the S_1 state. *J. Chem. Phys.*, 95:4802–4808, 1991.
- [156] Takeshi Tsuji, Yoshiyuki Hayashi, Hiroshi Sekiya, Hidenori Hamabe, Yukio Nishimura, Hiroko Kawakami, and Akira Mori. Electronic spectra of jet-cooled 5-pheniltropolone. The effect of excitation of the torsional vibrational levels on proton tunneling. *Chem. Phys. Lett.*, 278:49–55, 1997.
- [157] Enric Bosch, Miquel Moreno, José M. Lluch, and Juan Bertrán. Bidimensional tunneling dynamics of malonaldehyde and hydrogenoxalate anion. A comparative study. *J. Chem. Phys.*, 93:5685–5691, 1990.
- [158] R. L. Redington and C. W. Bock. Mo study of singlets, triplets, and tunneling in tropolone. I. geometries, tunneling, and vibrations in the ground electronic state. *J. Phys. Chem.*, 95:10284 – 10294, 1991.
- [159] Enric Bosch, Miquel Moreno, and José M. Lluch. Tunneling dynamics in isotopically substituted malonaldehyde. comparison between symmetric and asymmetric species. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:2072–2076, 1992.
- [160] Xiaofeng Duan and Steve Scheiner. Ground and excited state intramolecular proton transfer in occnn ring. *Chem. Phys. Lett.*, 204:36–44, 1993.
- [161] J. J. Paz, M. Moreno, and J. M. Lluch. Bidimensional tunneling splitting in the (a)(1)b(2) and (x)over-tilde(1)a(1) states of tropolone. *J. Chem. Phys.*, 103:353 – 359, 1995.
- [162] J. J. Paz, M. Moreno, and J. M. Lluch. Effect of deuteration on the fluorescence excitation spectrum of tropolone: a theoretical study. *Chem. Phys.*, 246:103 – 113, 1999.
- [163] J. J. Paz, M. Moreno, and J. M. Lluch. On the photoisomerization of 5-hydroxytropolone: An ab initio and nuclear wave function study. *J. Chem. Phys.*, 107:6275 – 6282, 1997.
- [164] Kaori Nishi and Hiroshi Sekiya. Coupling of internal rotation of methyl group with proton transfer in the S_1 state of 5-methyltropolone. *J. Chem. Phys.*, 109:1589–1592, 1998.
- [165] K. Nishi and H. Sekiya. Tunneling in jet-cooled 5-methyltropolone and 5-methyltropolone-*od*. coupling between internal rotation of methyl group and proton transfer. *J. Chem. Phys.*, 17:3961–3969, 1999.
- [166] Marcos Dantus and Ahmed Zewail, editors. *Femtochemistry*, volume 104. ACS, Chemical Reviews, 2004.
- [167] Ahmed H. Zewail. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, volume 3 of *Series in 20th Century Chemistry*. World Scientific, Singapore ; River Edge, NJ, 1994.
- [168] Abderrazzak Douhal and Jesús Santamaría, editors. *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2002.
- [169] Abderrazzak Douhal, Françoise Lahmani, Anne Zehnacker-Rentien, and Francisco Amat-Guerri. Excited-state proton (or hydrogen atom) transfer in jet-cooled 2-(2'-hydroxyphenyl)-5-phenyloxazole. *J. Phys. Chem.*, 98:12198–12205, 1994.
- [170] S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, and E. Riedle. Ultrafast excited-state proton transfer and subsequent coherent skeletal motion of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole. *J. Chem. Phys.*, 112:10699 – 10702, 2000.
- [171] S. Lochbrunner, T. Schultz, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, and A. Stolow. Dynamics of excited-state proton transfer systems via time-resolved photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 114:2519 – 2522, 2001.
- [172] S. Lochbrunner, K. Stock, V. De Waele, and E. Riedle. Ultrafast excited state proton transfer: Reactive dynamics by multidimensional wavepacket motion. In Abderrazzak Douhal and Jesús Santamaría, editors, *Femtochemistry and Femtobiology*, pages 202–212. World Scientific, 2001.
- [173] K. Stock, T. Bizjak, and S. Lochbrunner. Proton transfer and internal conversion of o-hydroxybenzaldehyde: coherent versus statistical excited-state dynamics. *Chem. Phys. Lett.*, 354:409 – 416, 2002.
- [174] S. Lochbrunner, K. Stock, and E. Riedle. Direct observation of the nuclear motion during ultrafast intramolecular proton transfer. *J. Mol. Struct.*, 700:13 – 18, 2004.
- [175] Abderrazzak Douhal, T. Fiebig, M. Chacisvilis, and Ahmed H. Zewail. Femtochemistry in nanocavities: Reactions in cyclodextrins. *J. Phys. Chem. A*, 102:1657–1660, 1998.
- [176] Irene García-Ochoa, María-Ángeles Díez-López, Montserrat H. Viñas, Lucía Santos, Ernesto Martínez-Atáz, Francisco Amat-Guerri, and Abderrazzak Douhal. Probing hydrophobic nanocavities in chemical and biological systems with a fluorescent proton dye. *Chem. Eur. J.*, 5:897–901, 1999.
- [177] Dongping Zhong, Abderrazzak Douhal, and Ahmed H. Zewail. Femtosecond studies of protein-ligand hydrophobic binding and dynamics: Human serum albumin. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 97:14056–14061, 2000.
- [178] Víctor Guallar, Miquel Moreno, Josep M. Lluch, F. Amat-Guerri, and A. Douhal. H-atom transfer and rotational processes in the ground and first singlet excited electronic states of 2-(2'-hydroxyphenyl)oxazole derivatives: experimental and theoretical studies. *J. Phys. Chem.*, 100:19789, 1996.
- [179] Ricard Casadesus, Miquel Moreno, and Josep Maria Lluch. The photoinduced intramolecular proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)-4-methyloxazole embedded in β -cyclodextrin. *Chem. Phys. Lett.*, 356:423–430, 2002.

- [180] W. Domcke and A. L. Sobolewski. Chemistry - Unraveling the molecular mechanisms of photoacidity. *Science*, 302:1693 – 1694, 2003.
- [181] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Photoinduced electron and proton transfer in phenol and its clusters with water and ammonia. *J. Phys. Chem. A*, 105:9275 – 9283, 2001.
- [182] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Photoejection of electrons from pyrrole into an aqueous environment: ab initio results on pyrrole-water clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 321:479 – 484, 2000.
- [183] V. Vallet, Z. G. Lan, S. Mahapatra, A. L. Sobolewski, and W. Domcke. Time-dependent quantum wave-packet description of the (1)pi sigma* photochemistry of pyrrole. *Faraday Discuss.*, 127:283 – 293, 2004.
- [184] H. Lippert, H.-H. Ritze, I. V. Hertel, and W. Radloff. Femtosecond time-resolved hydrogen-atom elimination from photoexcited pyrrole molecules. *Chem. Phys. Chem.*, 5:1423–1427, 2004.
- [185] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Conical intersections induced by repulsive (1)pi sigma* states in planar organic molecules: malonaldehyde, pyrrole and chlorobenzene as photochemical model systems. *Chem. Phys.*, 259:181 – 191, 2000.
- [186] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonderlardeux, and C. Jouvet. Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive (1)pi sigma* states: A new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1093 – 1100, 2002.
- [187] M. Zimmer. Green fluorescent protein (gfp): Applications, structure, and related photophysical behavior. *Chem. Rev.*, 102:759 – 781, 2002.
- [188] M. Chattoraj, B. A. King, G. U. Bublitz, and S. G. Boxer. Ultra-fast excited state dynamics in green fluorescent protein: Multiple states and proton transfer. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 93:8362 – 8367, 1996.
- [189] H. Lossau, A. Kummer, R. Heinecke, F. Pöllinger-Dammer, C. Kompfa, G. Bieser, T. Jonsson, C. M. Silva, M. M. Yang, D. C. Youvan, and M. E. Michel-Beyerle. Time-resolved spectroscopy of wild-type and mutant green fluorescent proteins reveals excited state deprotonation consistent with fluorophore-protein interactions. *Chem. Phys.*, 213:1 – 16, 1996.
- [190] T. M. H. Creemers, A. J. Lock, V. Subramaniam, T. M. Jovin, and S. Volker. Three photoconvertible forms of green fluorescent protein identified by spectral hole-burning. *Nat. Struct. Biol.*, 6:557 – 560, 1999.
- [191] G. Striker, V. Subramaniam, C. A. M. Seidel, and A. Volkmer. Photochromicity and fluorescence lifetimes of green fluorescent protein. *J. Phys. Chem. B*, 103:8612 – 8617, 1999.
- [192] K. Mairing, A. Suisalu, and J. Kikas. Laser-induced phototransformation in green fluorescent protein at low temperature. *J. Lumin.*, 87-89:812 – 814, 2000.
- [193] M. Cotlet, J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, M. Van der Auweraer, J. Michiels, G. Dirix, M. Van Guyse, J. Vanderleyden, A. J. W. G. Visser, and F. C. De Schryver. Excited-state dynamics in the enhanced green fluorescent protein mutant probed by picosecond time-resolved single photon counting spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 105:4999 – 5006, 2001.
- [194] K. Winkler, J. R. Lindner, V. Subramaniam, T. M. Jovin, and P. Vohringer. Ultrafast dynamics in the excited state of green fluorescent protein (wt) studied by frequency-resolved femtosecond pump-probe spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1072 – 1081, 2002.
- [195] M. Stubner and P. Schellenberg. Low-temperature photochemistry and photodynamics of the chromophore of green fluorescent protein (gfp). *J. Phys. Chem. A*, 107:1246 – 1252, 2003.
- [196] D. Mandal, T. Tahara, and S. R. Meech. Excited-state dynamics in the green fluorescent protein chromophore. *J. Phys. Chem. B*, 108:1102 – 1108, 2004.
- [197] M. Vengris, I. H. M. van Stokkum, X. He, A. F. Bell, P. J. Tonge, R. van Grondelle, and D. S. Larsen. Ultrafast excited and ground-state dynamics of the green fluorescent protein chromophore in solution. *J. Phys. Chem. A*, 108:4587 – 4598, 2004.
- [198] K. Brejc, T. K. Sixma, P. A. Kitts, S. R. Kain, R. Y. Tsien, M. Ormo, and S. J. Remington. Structural basis for dual excitation and photoisomerization of the aqueous victoria green fluorescent protein. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 94:2306 – 2311, 1997.
- [199] A. A. Voityuk, M. E. Michel-Beyerle, and N. Rosch. Quantum chemical modeling of structure and absorption spectra of the chromophore in green fluorescent proteins. *Chem. Phys.*, 231:13 – 25, 1998.
- [200] W. Weber, V. Helms, J. A. McCammon, and P. W. Langhoff. Shedding light on the dark and weakly fluorescent states of green fluorescent proteins. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96:6177 – 6182, 1999.
- [201] M. A. Lill and V. Helms. Proton shuttle in green fluorescent protein studied by dynamic simulations. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 99:2778 – 2781, 2002.
- [202] A. Toniolo, M. Ben-Nun, and T. J. Martinez. Optimization of conical intersections with floating occupation semiempirical configuration interaction wave functions. *J. Phys. Chem. A*, 106:4679 – 4689, 2002.
- [203] A. Toniolo, G. Granucci, and T. J. Martinez. Conical intersections in solution: A qm/mm study using floating occupation semiempirical configuration interaction wave functions. *J. Phys. Chem. A*, 107:3822 – 3830, 2003.
- [204] R. Pomes and B. Roux. Structure and dynamics of a proton wire: A theoretical study of h+ translocation along the single-file water chain in the gramicidin a channel. *Biophys. J.*, 71:19 – 39, 1996.
- [205] R. Pomes and B. Roux. Free energy profiles governing h+ conduction in proton wires. *Biophys. J.*, 72:72 – 72, 1997.
- [206] Anton Burykin and Arie Warshel. What really prevents proton transport through aquaporin? Charge self-energy versus proton wire proposals. *Biophys. J.*, 85(6):3696–706, Dec 2003.
- [207] R. R. Sadeghi and H. P. Cheng. The dynamics of proton transfer in a water chain. *J. Chem. Phys.*, 111:2086 – 2094, 1999.
- [208] R. Pomes and B. Roux. Theoretical study of h+ translocation along a model proton wire. *J. Phys. Chem.*, 100:2519 – 2527, 1996.

- [209] H. S. Mei, M. E. Tuckerman, D. E. Sagnella, and M. L. Klein. Quantum nuclear ab initio molecular dynamics study of water wires. *J. Phys. Chem. B*, 102:10446 – 10458, 1998.
- [210] H. Decornez, K. Drukker, and S. Hammes-Schiffer. Solvation and hydrogen-bonding effects on proton wires. *J. Phys. Chem. A*, 103:2891 – 2898, 1999.
- [211] H. Decornez and S. Hammes-Schiffer. Effects of model protein environments on the dynamics of proton wires. *Isr. J. Chem.*, 39:397 – 407, 1999.
- [212] F. H. Stillinger and C. W. David. Polarization model for water and its ionic dissociation products. *J. Chem. Phys.*, 69:1473 – 1484, 1978.
- [213] S. Sabo-Etienne and B. Chaudret. Chemistry of bis(dihydrogen) ruthenium complexes and of their derivatives. *Coordin. Chem. Rev.*, 180:381 – 407, 1998.
- [214] A. Lledós, J. M. Lluch, F. Maseras, and M. Moreno. Quantum mechanical phenomena in dihydrogen and polihydride transition metal systems: a unified view. In M. Peruzzini and R. Poli, editors, *Recent Advances in Hydride Chemistry*, pages 419–461, Amsterdam, 2001. Elsevier.
- [215] A. Vlcek. The life and times of excited states of organometallic and coordination compounds. *Coordin. Chem. Rev.*, 200:933 – 977, 2000.
- [216] R. N. Perutz. *Pure Appl. Chem.*, 70:2211, 1998.
- [217] S. Camanyes, F. Maseras, M. Moreno, A. Lledós, J. M. Lluch, and J. Bertrán. Dihydrogen formation in a trihydride metallocene and its elimination, both assisted by lewis acids: The [cp(2)nbh(3)]+bh3 system. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36:265 – 266, 1997.
- [218] S. Camanyes, F. Maseras, N. Moreno, A. Lledós, J. M. Lluch, and J. Bertrán. Theoretical study of the effect of lewis acids on dihydrogen elimination from niobocene trihydrides. *Chem-Eur. J.*, 5:1166 – 1171, 1999.
- [219] C. Giannotti and M. L. H. Green. Photoinduced insertion of bis-pi-cyclopentadienylnitrogen into aromatic carbon-hydrogen bonds. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 1114 – 1114, 1972.
- [220] P. E. Bloyce, A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham, and R. Holmes-Smith. Photoactivation of alkanes by carbonyl(eta-5-cyclopentadienyl)dihydroiridium - solution and matrix-isolation studies. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 846 – 848, 1988.
- [221] W. D. Jones and F. J. Feher. Comparative reactivities of hydrocarbon c-h bonds with a transition-metal complex. *Acc. Chem. Res.*, 22:91 – 100, 1989.
- [222] J. W. Bruno, J. C. Huffman, M. A. Green, J. D. Zubkowski, W. E. Hatfield, and K. G. Caulton. Simultaneous photodissociation of h2 and pme2ph from osh4(pme2ph)3 - production of dimeric and paramagnetic osmium polyhydrides. *Organometallics*, 9:2556 – 2567, 1990.
- [223] P. E. Bloyce, A. J. Rest, and I. Whitwell. Photochemistry of carbonyl(eta-5-cyclopentadienyl)dihydroiridium in frozen gas matrices at ca 12-k - infrared evidence relating to c-h activation. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 813 – 821, 1990.
- [224] L. D. Field, A. V. George, and B. A. Messerle. Methane activation by an iron phosphine complex in liquid xenon solution. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 1339 – 1341, 1991.
- [225] L. Labella, A. Chernega, and M. L. H. Green. Syntheses and reactions of ansa-[2,2-bis(eta-cyclopentadienyl)propane]-tungsten and ansa-[2,2-bis(eta-cyclopentadienyl)propane]-molybdenum compounds. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 395 – 402, 1995.
- [226] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, and T. H. Peterson. Selective intermolecular carbon-hydrogen bond activation by synthetic metal-complexes in homogeneous solution. *Acc. Chem. Res.*, 28:154 – 162, 1995.
- [227] P. Grebenik, R. Grinter, and R. N. Perutz. Metallocenes as reaction intermediates. *Chem. Soc. Rev.*, 17:453 – 490, 1988.
- [228] R. M. Chin, L. Z. Dong, S. B. Duckett, M. G. Partridge, W. D. Jones, and R. N. Perutz. Control of eta(2)-coordination vs c-h bond activation by rhodium - the role of aromatic resonance energies. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:7685 – 7695, 1993.
- [229] R. Osman, R. N. Perutz, A. D. Rooney, and A. J. Langley. Picosecond photolysis of a metal dihydride - rapid reductive elimination of dihydrogen from ru(dmpe)(2)h-2 (dmpe=(ch3)(2)pch2ch2p(ch3)(2)). *J. Phys. Chem.*, 98:3562 – 3563, 1994.
- [230] L. Cronin, M. C. Nicasio, R. N. Perutz, R. G. Peters, D. M. Roddick, and M. K. Whittlesey. Laser flash-photolysis and matrix-isolation studies of ru[r(2)pch(2)ch(2)pr(2)](2)h-2 (r=c2h5, c6h5, c2f5) - control of oxidative addition rates by phosphine substituents. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:10047 – 10054, 1995.
- [231] M. C. Nicasio, R. N. Perutz, and P. H. Walton. Transient photochemistry, matrix isolation, and molecular structure of cis-ru(dmpm)(2)h-2 (dmpm equals me(2)pch(2)pme(2)). *Organometallics*, 16:1410 – 1417, 1997.
- [232] R. Osman, D. I. Pattison, R. N. Perutz, C. Bianchini, J. A. Casares, and M. Peruzzini. Photochemistry of m(pp3)h-2 (m = ru, os; pp3 = p(ch2ch2pph2)(3)): Preparative, nmr, and time-resolved studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:8459 – 8473, 1997.
- [233] M. C. Nicasio, R. N. Perutz, and A. Tekkaya. Photochemistry of os(dmpe)(2)h-2: Matrix, transient solution, and nmr studies of 16-electron os(dmpe)(2) (dmpe = me2pch2ch2pme2). *Organometallics*, 17:5557 – 5564, 1998.
- [234] M. Colombo, M. W. George, J. N. Moore, D. I. Pattison, R. N. Perutz, I. G. Virrels, and T. Q. Ye. Ultrafast reductive elimination of hydrogen from a metal carbonyl dihydride complex; a study by time-resolved ir and visible spectroscopy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 2857 – 2859, 1997.
- [235] M. G. Colombo, M. W. George, J. N. Moore, D. I. Pattison, R. N. Perutz, I. G. Virrels, and T. Q. Ye. Ultrafast photodissociation of hydrogen from ru(pph3)(3)(co)(h)(2): A time-resolved infrared study. *Laser Chem.*, 19:283 – 285, 1999.

- [236] V. Montiel-Palma, R. N. Perutz, M. W. George, O. S. Jina, and S. Sabo-Etienne. Two photochemical pathways in competition: matrix isolation, time-resolved and nmr studies of cis-[ru(pme3)(4)(h)(2)]. *Chem. Commun.*, pages 1175 – 1176, 2000.
- [237] C. Daniel. Photoinduced elimination of molecular-hydrogen from h2fe(co)4 - potential-energy curves and reaction-mechanism. *J. Phys. Chem.*, 95:2394 – 2398, 1991.
- [238] M. C. Heitz and C. Daniel. Photodissociation dynamics of organometallics: Quantum simulation for the dihydride complex h2fe(co)(4). *J. Am. Chem. Soc.*, 119:8269 – 8275, 1997.
- [239] M. C. Heitz, K. Finger, and C. Daniel. Photochemistry of organometallics: Quantum chemistry and photodissociation dynamics. *Coordin. Chem. Rev.*, 159:171 – 193, 1997.
- [240] L. Torres, R. Gelabert, M. Moreno, and J. M. Lluch. Fast hydrogen elimination from the [ru(ph3)(3)(co)(h)(2)] complex in the first singlet excited states: a quantum dynamics study. *Chem. Phys.*, 286:149 – 163, 2003.
- [241] SIAM, Philadelphia, PA. *Users Guide*, second edition, 1995.
- [242] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople. *Gaussian 98*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [243] R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and H.-J. Werner. Molpro, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.1, 2002.
- [244] J. Hutter. Excited state nuclear forces from the tamm-dancoff approximation to time-dependent density functional theory within the plane wave basis set framework. *J. Chem. Phys.*, 118:3928 – 3934, 2003.
- [245] A. Douhal, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, and F. Amat-Guerri. Ultrafast excited-state h-atom transfer in jet-cooled 2-(2'-hydroxyphenyl)-oxazole derivatives. In A. Tramer, editor, *Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems*, volume 346, pages 383-390. Woodbury, NY, 1996.
- [246] R. devivie riedle, V. Dewaele, L. Kurtz, and E. Riedle. Ultrafast excited-state proton transfer of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole: Theoretical analysis of the skeletal deformations and the active vibrational modes. *J. Phys. Chem. A*, 107:10591 – 10599, 2003.
- [247] I. Petitpas, A. A. Bhattacharya, S. Twine, M. East, and S. Curry. Crystal structure analysis of warfarin binding to human serum albumin: Anatomy of drug site i. *J. Biol. Chem.*, 276:22804, 2001.
- [248] W. F. van Gunsteren, S. R. Billeter, A. A. Eising, P. H. Hünenberger, P. Krüger, A. E. Mark, W. R. P. Scott, and I. G. Tironi. *Biomolecular Simulation: GROMOS96 Manual and User Guide*. BIOMOS b.v., Zürich, Zürich, Groningen, 1996.
- [249] A. Warshel and R. M. Weiss. An empirical valence bond approach for comparing reactions in solutions and in enzymes. *JACS*, 102:6218 – 6226, 1980.
- [250] Paul E. Smith and Wilfred F. van Gunsteren. Consistent dielectric properties of the simple point charge and extended simple point charge water models at 277 and 300 k. *J. Chem. Phys.*, 100:3169-3174, 1994.
- [251] Haiyan Liu, Florian Mueller-Plathe, and Wilfred F. van Gunsteren. A force field for liquid dimethyl sulfoxide and physical properties of liquid dimethyl sulfoxide calculated using molecular dynamics simulation. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:4363-4366, 1995.
- [252] J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen. Numerical-integration of cartesian equations of motion of a system with constraints - molecular-dynamics of n-alkanes. *J. Comput. Phys.*, 23:327 – 341, 1977.
- [253] Simon Ameer-Beg, Stuart M. Ormson, Robert G. Brown, Pavel Matousek, Mike Towrie, Erik T. J. Nibbering, Paolo Foggi, and Frederick V. R. Neuwahl. Ultrafast measurements of excited state intramolecular proton transfer (esipt) in room temperature solutions of 3-hydroxy yflavone and derivatives. *J. Phys. Chem. A*, 105:3709-3718, 2001.
- [254] A. L. Sobolewski and W. Domcke. On the mechanism of nonradiative decay of dna bases: ab initio and tddft results for the excited states of 9h-adenine. *EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D*, 20:369 – 374, 2002.
- [255] C. Tanner, C. Manca, and S. Leutwyler. Probing the threshold to h atom transfer along a hydrogen-bonded ammonia wire. *Science*, 302:1736 – 1739, 2003.
- [256] Kerstin Andersson, Maria Barysz, Anders Bernhardsson, Margareta R.A. Blomberg, D. L. Cooper, Timo Fleig, Markus P. Fülcher, Coen de Graaf, Bernd A. Hess, Gunnar Karlström, Roland Lindh, Per-Åke Malmqvist, Pavel Negrády, Björn O. Roos Jeppe Olsen, Andrzej J. Sadlej, Martin Schütz, Bernd Schimmelpfennig, Luis Seijo, Luis Serrano-Andrés, Per E.M. Siegbahn, Jonna Stålring, Thorstein Thorsteinsson, Valera Veryazov, and Per-Olof Widmark. *MOL-CAS Version 5*. Lund University, Sweden, 2000.
- [257] Abhijit K. Das, Jun-Ya Hasegawa, Tomoo Miyahara, Masahiro Ehara, and Hiroshi Nakatsuji. Electronic excitations of the green fluorescent protein chromophore in its protonation states: Sac/sac-ci study. *J. Comput. Chem.*, 24:1421-1431, 2003.
- [258] R. Pomes and B. Roux. Free energy profiles for h+ conduction along hydrogen-bonded chains of water molecules. *Biophys. J.*, 75:33 – 40, 1998.
- [259] U. W. Schmitt and G. A. Voth. Multistate empirical valence bond model for proton transport in water. *J. Phys. Chem. B*, 102:5547 – 5551, 1998.

- [260] M. L. Brewer, U. W. Schmitt, and G. A. Voth. Aqueous proton transfer in ion channel models. *Biophys. J.*, 78:78 – 78, 2000.
- [261] M. L. Brewer, U. W. Schmitt, and G. A. Voth. The formation and dynamics of proton wires in channel environments. *Biophys. J.*, 80:1691 – 1702, 2001.
- [262] R. Pomes and B. Roux. Molecular mechanism of H⁺ conduction in the single-file water chain of the gramicidin channel. *Biophys. J.*, 82:2304 – 2316, 2002.
- [263] B. Roux. Computational studies of the gramicidin channel. *Acc. Chem. Res.*, 35:366 – 375, 2002.
- [264] A. V. Nemukhin, B. L. Grigorenko, I. A. Topol, and S. K. Burt. Quantum chemical simulations of the proton transfer in water wires attached to molecular walls. *J. Phys. Chem. B*, 107:2958 – 2965, 2003.
- [265] C. Dellago, M. M. Naor, and G. Hummer. Proton transport through water-filled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90:105902, 2003.
- [266] F. Q. Zhu and K. Schulten. Water and proton conduction through carbon nanotubes as models for biological channels. *Biophys. J.*, 85:236 – 244, 2003.
- [267] A. I. Kolesnikov, J. M. Zanotti, C. K. Loong, P. Thiyagarajan, A. P. Moravsky, R. O. Loutfy, and C. J. Burnham. Anomalously soft dynamics of water in a nanotube: A revelation of nanoscale confinement. *Phys. Rev. Lett.*, 93:035503, 2004.
- [268] R. J. Mashl, S. Joseph, N. R. Aluru, and E. Jakobsson. Anomalously immobilized water: A new water phase induced by confinement in nanotubes. *Nano Lett.*, 3:589 – 592, 2003.
- [269] S. Sadhukhan, D. Munoz, C. Adamo, and G. E. Scuseria. Predicting proton transfer barriers with density functional methods. *Chem. Phys. Lett.*, 306:83 – 87, 1999.
- [270] C. Leforestier and R. E. Wyatt. Optical potential for laser induced dissociation. *J. Chem. Phys.*, 78:2334, 1983.
- [271] U. V. Riss and H.-D. Meyer. Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method. *J. Phys. B*, 26:4503, 1993.
- [272] U. V. Riss and H.-D. Meyer. Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials. *J. Chem. Phys.*, 105:1409, 1996.
- [273] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle, and H.-D. Meyer. The MCTDH Package, Version 8.2, (2000). H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002). See <http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/>.
- [274] M. V. Vener, O. Kühn, and J. Sauer. The infrared spectrum of the o center dot center dot center dot h center dot center dot center dot o fragment of h₅o₂⁺: Ab initio classical molecular dynamics and quantum 4d model calculations. *J. Chem. Phys.*, 114:240 – 249, 2001.
- [275] K. R. Asmis, N. L. Pivonka, G. Santambrogio, M. Brummer, C. Kaposta, D. M. Neumark, and L. Woste. Gas-phase infrared spectrum of the protonated water dimer. *Science*, 299:1375 – 1377, 2003.
- [276] P. J. Hay and W. R. Wadt. Abinitio effective core potentials for molecular calculations - potentials for the transition-metal atoms sc to hg. *J. Chem. Phys.*, 82:270 – 283, 1985.
- [277] W. R. Wadt and P. J. Hay. Abinitio effective core potentials for molecular calculations - potentials for main group elements na to bi. *J. Chem. Phys.*, 82:284 – 298, 1985.
- [278] V. Vallet, J. Bossert, A. Strich, and C. Daniel. The electronic spectroscopy of transition metal di-hydrides h₂m(co)(4) (m = fe,os): a theoretical study based on casscf/ms-caspt2 and td-dft. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:2948 – 2953, 2003.
- [279] S. Fantacci, A. Migani, and M. Olivucci. Caspt2//casscf and tddft//casscf mapping of the excited state isomerization path of a minimal model of the retinal chromophore. *J. Phys. Chem. A*, 108:1208 – 1213, 2004.
- [280] P. Saalfrank. Photodesorption of neutrals from metal surfaces: a wave packet study. *Chem. Phys.*, 193:119–139, 1995.