



**RIDAA**  
Repositorio Institucional  
Digital de Acceso Abierto de la  
Universidad Nacional de Quilmes



Universidad  
Nacional  
de Quilmes

Freixas Lemus, Víctor Manuel

# Simulaciones de dinámica molecular no adiabática en estados excitados usando métodos cuánticos directos



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Argentina.  
Atribución - No Comercial - Sin Obra Derivada 2.5  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/ar/>

Documento descargado de RIDAA-UNQ Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto de la Universidad Nacional de Quilmes de la Universidad Nacional de Quilmes

*Cita recomendada:*

Freixas Lemus, V. M. (2020). *Simulaciones de dinámica molecular no adiabática en estados excitados usando métodos cuánticos directos. (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de Quilmes, Bernal, Argentina*  
Disponible en RIDAA-UNQ Repositorio Institucional Digital de Acceso Abierto de la Universidad Nacional de Quilmes <http://ridaa.unq.edu.ar/handle/20.500.11807/2650>

Puede encontrar éste y otros documentos en: <https://ridaa.unq.edu.ar>

## **Simulaciones de dinámica molecular no adiabática en estados excitados usando métodos cuánticos directos**

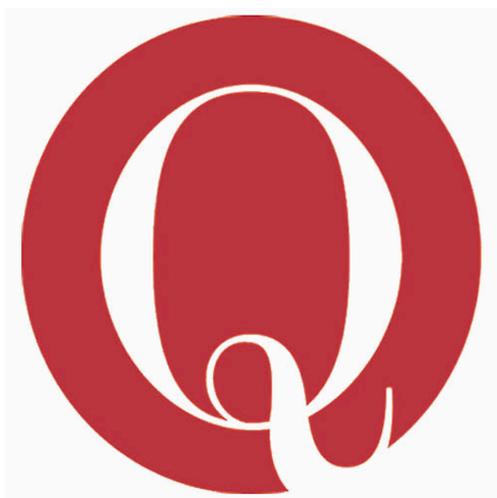
*TESIS DOCTORAL*

**Víctor Manuel Freixas Lemus**

vmfreixas@gmail.com

### **Resumen**

En esta tesis nos hemos propuesto el desarrollo e implementación de la técnica de muestreo AIMC para MCE para simulación de la fotoexcitación y subsiguiente relajación electrónica y vibracional de moléculas conjugadas multicromóforas. Dicha implementación nos abre la posibilidad al estudio de fenómenos cuánticos nucleares entre los que se encuentran efectos de coherencia electrónica inusualmente largos y que han sido medidos experimentalmente en los agregados moleculares de algunos organismos fotosintetizadores.



Universidad Nacional de Quilmes  
Departamento de Ciencia y Tecnología

---

Tesis en opción al grado de doctor:

---

Simulaciones de dinámica molecular no adiabática  
en estados excitados usando métodos cuánticos  
directos

Victor Manuel Freixas Lemus

---

Director:  
Sebastián Fernández Alberti

27 de octubre de 2020



## Agradecimientos

Un trabajo de tesis de doctorado es el resultado de varios años de investigación en los que intervienen, además del que opta por el título de doctor, un sinnúmero de personas. Estas líneas son para expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que fueron partícipes de una forma u otra.

Quisiera comenzar agradeciendo a Vivian, aunque ella y yo sabemos que su nombre real es Mima. Gracias a sus sacrificios y dedicación bajo circunstancias muy difíciles yo pude llegar a donde ella no, y por eso no puedo dejar de considerar mis logros como nuestros. A ella va dedicado este trabajo y los muchos otros que vendrán. Junto con Mima se encuentran Tía, Primo, Tata y su tropa. Irme tan lejos de casa hubiera sido imposible sin la tranquilidad de saber que cada uno de ellos tiene a los otros. El otro pilar sobre el que he podido ir construyendo mi camino es Juan, o simplemente Papá: un ejemplo contundente de que con voluntad y perseverancia se puede todo en la vida, y una ayuda constante sin la que todo esto difícilmente hubiera sido posible.

Entre las muchas cosas que me han confirmado que venir a Argentina fue la decisión correcta, hay una que destaca. Sebastián es un excelente investigador y ha sido un verdadero privilegio trabajar con él. Resulta impresionante ver cómo es capaz de llevar tantos proyectos a la vez teniéndolos todos al día y sin descuidar ninguno. Le agradezco en particular haberlo tenido como ejemplo de ser humano y de que se haya convertido en el paradigma de lo que quiero llegar a ser. Me he descubierto con frecuencia, cuando me encuentro ante una disyuntiva que no sé cómo enfrentar, preguntándome: ¿qué haría Sebastián en esta situación? Espero que sea una costumbre que me acompañe para siempre.

Resulta natural que una persona tan competente se rodee de un grupo excepcional. Tadeo, Nico, Laura, Dianelys, Pato, Bety, Hassiel y Javier, además de un montón de colaboradores en otros países, me han ayudado con mucho gusto y en situaciones disímiles cada vez que lo he necesitado. Es muy fácil tener buenos resultados con un grupo de trabajo así y ha sido todo un placer compartir estos años con ellos. Ricardo también forma parte de este grupo, pero más que un compañero de trabajo ha sido para mí como un hermano mayor aquí en Argentina, lo que convierte a Alina en una hermana mayor. A todos ellos les profeso mi más profunda gratitud.

Por último me siento muy agradecido con D. Conocerla tan lejos de casa y de todo lo que extraño fue como encontrar un oasis. Gracias a ella me atreví a cosas que me parecían solo sueños distantes como traer a Mima de vacaciones o irnos de aventura a conocer otras provincias de Argentina. Sin ella, todo lo demás hubiera resultado una experiencia insípida.

A todas las personas que aquí menciono y a los muchos otros cómplices involuntarios: ¡Muchas Gracias!

## Publicaciones

Como resultado de las investigaciones realizadas durante el período de elaboración de esta tesis se realizaron las siguientes publicaciones:

- V. M. Freixas, S. Fernández-Alberti, D. V. Makhov, S. Tretiak, D. Shalashilin, “*An ab initio multiple cloning approach for the simulation of photoinduced dynamics in conjugated molecules*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 17762, (2018)
- V. M. Freixas, D. Ondarse-Álvarez, S. Tretiak, D. V. Makhov, , D. Shalashilin, S. Fernández-Alberti, “*Photoinduced nonadiabatic energy transfer pathways in dendrimer building blocks*”, *J. Chem. Phys.*, **150**, 124301, (2019)
- V. M. Freixas, N. Oldani, R. Franklin-Mergarejo, S. Tretiak, S. Fernández-Alberti, “*Electronic energy relaxation in a photoinduced fully fused edge-sharing carbon nanobelt*”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 4711, (2020)
- W. Malone, B. Nebgen, A. White, Y. Zhang, H. Song, J. A. Bjorgaard, A. E. Sifain, B. Rodriguez-Hernandez, V. M. Freixas, S. Fernandez-Alberti, A. E. Roitberg, T. R. Nelson, S. Tretiak, “*NEXMD Software Package for Nonadiabatic Excited State Molecular Dynamics Simulations*”, *J. Chem. Theory Comput.*, **16**, 5771, (2020)
- V. M. Freixas, S. Tretiak, D. V. Makhov, D. V. Shalashilin, S. Fernandez-Alberti, “*Vibronic Quantum Beating between Electronic Excited States in a Heterodimer*”, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 3992, (2020)
- T. E. Saldaño, V. M. Freixas, S. C. E. Tosatto, G. Parisi, S. Fernandez-Alberti, “*Exploring conformational space with thermal fluctuations obtained by normal-mode analysis*”, *J. Chem. Inf. Model.*, **60**, 3068, (2020)

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2. Métodos de dinámica molecular no adiabática</b>	<b>13</b>
2.1. Aproximaciones de Born-Oppenheimer y adiabática para MCE . . . . .	13
2.2. Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las amplitudes adiabáticas . . . . .	15
2.3. Fuerza de Hellmann-Feynman . . . . .	19
2.4. Dinámicas Ehrenfest . . . . .	21
2.5. Método de salto de superficies (SH) . . . . .	23
2.6. Método de Ehrenfest Multiconfiguracional (MCE) . . . . .	26
2.7. El método de clones (AIMC) . . . . .	32
2.7.1. Algoritmo de generación de clones . . . . .	33
2.7.2. Criterios de clones . . . . .	33
2.7.3. Cálculo de los solapamientos electrónicos . . . . .	36
2.8. Cálculo de observables . . . . .	38
2.8.1. Observables sobre el subespacio electrónico . . . . .	38
2.8.2. Observables sobre el subespacio nuclear . . . . .	41
2.8.3. Señales espectroscópicas: TRUECARS . . . . .	43
<b>3. Cálculo de la estructura electrónica</b>	<b>45</b>
3.1. Principio variacional . . . . .	45
3.2. La aproximación de Hartree . . . . .	46
3.3. El método de Hartree-Fock . . . . .	48
3.4. Teorema de Koopmans . . . . .	53
3.5. El método de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	54
3.6. El método de Hartree-Fock-Roothaan restringido . . . . .	55
3.7. Estados excitados . . . . .	58
3.8. Configuración de interacciones . . . . .	59
3.9. Base y método semiempírico . . . . .	60
3.10. Segunda cuantización . . . . .	63
3.11. Matrices densidad . . . . .	65
3.12. Evolución temporal de las matrices densidad . . . . .	68
3.13. El método de Osciladores Electrónicos Colectivos (CEO) . . . . .	69

<b>4. Métodos de dinámica no adiabática en estados excitados: comparación y convergencia de resultados</b>	<b>73</b>
4.1. Descripción de los sistemas modelo . . . . .	73
4.2. Convergencia del método SH . . . . .	76
4.3. Comparación entre SH y EHR . . . . .	77
4.4. ¿Por qué ocurre la relajación electrónica? . . . . .	80
4.5. Comparación entre EHR y AIMC . . . . .	82
4.6. Parámetros y convergencia del método AIMC . . . . .	84
4.7. Discusión respecto a las cualidades de los distintos métodos . . . . .	87
<b>5. Fotoexcitación y relajación de la energía electrónica en un nanobelt de carbono</b>	<b>91</b>
5.1. Introducción . . . . .	91
5.2. Espectro de absorción . . . . .	92
5.3. Relajación electrónica . . . . .	94
5.4. Espectro de emisión . . . . .	96
5.5. Análisis de la redistribución espacial de $\rho(t)$ . . . . .	97
5.6. Flujo mínimo acumulado . . . . .	101
<b>6. Transferencia unidireccional de la energía electrónica y vibracional en dendrímeros</b>	<b>105</b>
6.1. Introducción . . . . .	105
6.2. Simulación de un dendrímero compuesto por unidades de dos y tres anillos	106
6.2.1. Espectro de absorción . . . . .	106
6.2.2. Dinámicas EHR y AIMC para 23PPE . . . . .	107
6.2.3. Análisis de la redistribución espacial de $\rho(t)$ . . . . .	108
6.2.4. Análisis de la relajación vibracional . . . . .	108
6.3. Análisis comparativo de la dinámica fotoinducida para distintos ordenamientos estructurales de unidades cromóforas . . . . .	109
6.3.1. Espectro de absorción . . . . .	110
6.3.2. Localización de $\rho(t)$ de cada estado electrónico excitado . . . . .	112
6.3.3. Fotoexcitación y relajación electrónica sobre distintas combinaciones de unidades cromóforas . . . . .	113
6.3.4. Análisis de la redistribución espacial de $\rho(t)$ . . . . .	113
6.3.5. Identificación de caminos de transferencia intramolecular de energía para las distintas combinaciones de unidades cromóforas . . . . .	114
6.3.6. Comparación entre AIMC y EHR . . . . .	116
<b>7. Batidos cuánticos vibrónicos entre estados electrónicos excitados de un heterodímero</b>	<b>119</b>
7.1. Introducción . . . . .	119
7.2. Simulación de la dinámica fotoinducida . . . . .	120
7.2.1. Espectro de absorción . . . . .	120
7.2.2. Localización espacial de $\rho(t)$ sobre $S_1$ y $S_2$ . . . . .	120

7.2.3. Relajación no radiativa . . . . .	121
7.2.4. Cálculo del tiempo de decoherencia electrónica . . . . .	123
7.2.5. Variaciones de la diferencia de energía entre estados electrónicos y acoplamientos . . . . .	124
7.2.6. Coherencia vibracional . . . . .	126
7.2.7. ¿Por qué SH falla en describir los batidos cuánticos? . . . . .	127
7.3. Señales espectroscópicas . . . . .	128
7.3.1. Análisis de la señal TRUECARS para trayectorias independientes .	129
7.3.2. Análisis de la señal TRUECARS para el ensemble . . . . .	131
<b>8. Conclusiones</b>	<b>133</b>
<b>A. Solapamientos nucleares y elementos matriciales relacionados</b>	<b>137</b>
A.1. Solapamientos nucleares . . . . .	138
A.2. Elementos matriciales del operador $\mathbf{R}$ . . . . .	140
A.3. Elementos matriciales del operador $\nabla_{\mathbf{R}}^2$ . . . . .	141
A.4. Elementos matriciales del operador $\nabla_{\mathbf{R}_n}$ . . . . .	143
A.5. Elementos matriciales del operador $\nabla_{\mathbf{P}_n}$ . . . . .	143
<b>B. Ecuación de Langevin</b>	<b>145</b>
<b>C. Autovalores y autovectores para el Hamiltoniano modelo correspondiente a un sistema compuesto por tres unidades cromóforas débilmente acopladas entre sí</b>	<b>147</b>



# Capítulo 1

## Introducción

El estudio de los procesos de dinámica fotoinducida que ocurren en sistemas moleculares conjugados extendidos es uno de los objetivos de la fotofísica orgánica [1]. Aquí, el desafío principal estriba en la dificultad experimental para medir los procesos intermedios entre la absorción y emisión. A pesar de esta dificultad, la relajación no radiativa del exceso de energía electrónica y vibracional desempeña un papel protagónico en la eficiencia de la conversión de energía lumínica en otras formas útiles de energía, que es por ejemplo el principio de funcionamiento de las celdas fotovoltaicas. Por lo tanto, una comprensión detallada de este tipo de fenómenos resulta vital para el diseño de dispositivos recolectores de luz con niveles de eficiencia superiores a los de los dispositivos con los que contamos hoy en día.

El desarrollo de métodos para la síntesis de nuevos materiales orgánicos [2–4] ha permitido plantear la posibilidad de imitar a la naturaleza para intentar alcanzar sus altos índices de eficiencia en la recolección de energía solar. Dentro de la gran variedad de sistemas multicromóforos posibles, los dendrímeros [5–8] son macromoléculas conjugadas con estructuras ordenadas y altamente ramificadas que presentan una alta eficiencia en la canalización de la energía absorbida y por lo tanto resultan ser candidatos muy atractivos para el diseño de este tipo de dispositivos. En particular, aquellos basados en Poli-Fenileno-Etileno (PPE) han despertado un interés particular porque poseen al mismo tiempo las características de absorción y transporte presentes en los sistemas fotosintéticos [9–13].

En este contexto y dada la ineludible dificultad experimental, los métodos computacionales resaltan como la herramienta idónea para estudiar este tipo de fenómenos. Aquí, generalmente están involucrados varios estados electrónicos excitados que introducen efectos de coherencia transitoria, flujos espaciales de densidad electrónica y diferentes caminos de relajación simultáneos [14]. Todos estos procesos se pueden tratar adecuadamente desde el punto de vista teórico por medio de métodos de dinámica molecular no-adiabática directos [15, 16] o *al vuelo*, que es una traducción del término más conocido del inglés *on-the-fly*.

Entre los métodos híbridos clásico-cuántico de dinámica molecular directa más empleados se encuentran los de salto de superficie (SH), según sus siglas en inglés de *surface hopping* [17–20], y los de Ehrenfest (EHR) [21–24]. En las dinámicas EHR los

núcleos se mueven clásicamente sobre una superficie potencial efectiva que contiene contribuciones de todos los estados excitados considerados. Por su parte, en el método SH los núcleos también evolucionan clásicamente pero sobre una superficie de energía potencial que se define por un único estado excitado para un instante determinado mientras que saltos de una superficie a otra se rigen por las poblaciones cuánticas correspondientes. Ambos métodos presentan diferentes ventajas y desventajas.

Por ejemplo, las dinámicas EHR convergen más rápido y describen mejor aquellos sistemas en los que los diferentes estados excitados se mantienen acoplados durante toda la dinámica. Sin embargo, no son adecuadas para la descripción de eventos minoritarios durante la relajación electrónica como puede ser la activación de caminos de relajación con probabilidades bajas y que dan lugar a fotoproductos finales secundarios. Además, el movimiento nuclear sigue siendo descrito por el promedio de las contribuciones de cada uno de los estados incluso en regiones del espacio de configuraciones en las que ya no permanecen acoplados.

Por otro lado, el método SH requiere más trayectorias para alcanzar la convergencia de los resultados y no resulta ser adecuado para describir aquellos sistemas en los que los diferentes estados excitados se mantienen acoplados durante toda la dinámica. Además, sufre de imprecisiones relacionadas con los saltos prohibidos, la redistribución de la energía después de un salto efectivo y la coherencia electrónica entre otros. Sin embargo, resulta más adecuado para analizar flujos de energía vibracional asociados a estados excitados específicos y puede distinguir entre diferentes caminos de relajación que ocurran de forma simultánea. Otra desventaja es que no hay una vía clara para incorporar efectos cuánticos nucleares en el contexto de SH. A pesar de que las ventajas y desventajas de estos dos métodos son prácticamente opuestas, el método SH ha sido usado más extensivamente para estudiar fenómenos fotofísicos y fotoquímicos en una amplia variedad de sistemas cromóforos orgánicos como dendrímeros [5–8], *nano*hoops [25–27], fluorenos [28], fulerenos [29], complejos organometálicos en base a Ru [30], clorofilas [31–33], *retinal* [34], nucleótidos [35–41], entre otros. Entre los diferentes paquetes computacionales que hacen uso del método SH podemos mencionar NEWTON-X [42], SHARC del inglés *Surface Hopping including ARbitrary Couplings* [43], PYXAID del inglés *Python eXtension for Ab Initio Dynamics* [44, 45] y NEXMD del inglés *Non-adiabatic EXcited-states Molecular Dynamics* [46], entre otros. En particular, todos los resultados presentados en esta tesis han sido obtenidos en el contexto del paquete NEXMD.

Ante las dificultades de estos dos métodos, existen alternativas más costosas computacionalmente conocidas como métodos de dinámica molecular cuántica. Por ejemplo, los métodos de dinámica cuántica directa [16] son aquellos donde los efectos cuánticos se incluyen mediante funciones base Gaussianas guiadas por trayectorias acopladas entre sí, que serán el motivo de estudio de esta tesis. La variantes existentes difieren únicamente en el tipo de trayectorias que guían a las funciones base. Entre ellas destacan la aproximación multi-configuraciones de Gaussianas variacionales (vMCG) del inglés *variational Multi-Configurational Gaussians* [47–49], que consiste en trayectorias no-clásicas acopladas entre sí. Debido a su alto costo computacional solo ha sido aplicada a moléculas

orgánicas relativamente pequeñas. Otra variante es la conocida como (AIMS), del inglés *Ab-Initio Multiple Spawning* [50–52]. Aquí, el movimiento de los centros de las funciones base está dictado clásicamente por diferentes superficies de energía potencial correspondientes a los diferentes estados excitados considerados. AIMS posee la flexibilidad de expandir el tamaño de la base de acuerdo a acoplamientos transientes entre diferentes estados excitados y ha demostrado ser suficientemente preciso como para reproducir mediciones espectroscópicas en una gran variedad de moléculas conjugadas [53–55].

Por su parte, el método de Ehrenfest Multiconfiguracional (MCE) del inglés *Multiconfigurational Ehrenfest* [56] se encuentra conceptualmente entre los dos métodos anteriores, explotando las ventajas de ambos. MCE emplea trayectorias de campo medio de Ehrenfest como guía para las funciones base. La interacción entre las funciones bases determina sus pesos correspondientes de acuerdo a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Una de las mayores ventajas de este método es que todas las trayectorias se pueden simular en paralelo, lo que permite implementar diferentes técnicas de muestreo que garanticen que el sistema atraviese las regiones del espacio de configuraciones que resultan significativas para el proceso de interés. Entre estas técnicas se encuentran las de panqueques (*pancakes*), enjambres (*swarms*) trenes (*trains*) y clones [56,57]. En particular, la técnica de muestreo de clones (AIMC) del inglés *Ab-Initio Multiple Cloning* [58–60] se desarrolló para el estudio de moléculas conjugadas en las que pueden ocurrir dos o más caminos de relajación simultáneos.

En esta tesis nos hemos propuesto el desarrollo e implementación de la técnica de muestreo AIMC para MCE para simulación de la fotoexcitación y subsiguiente relajación electrónica y vibracional de moléculas conjugadas multicromóforas. Dicha implementación nos abre la posibilidad al estudio de fenómenos cuánticos nucleares entre los que se encuentran efectos de coherencia electrónica inusualmente largos [61] y que han sido medidos experimentalmente en los agregados moleculares de algunos organismos fotosintetizadores.

En los capítulos 2 y 3 se describen los dos bloques teóricos fundamentales que componen este trabajo. Primeramente en el capítulo 2 se describen los métodos de dinámica molecular cuántica que hemos implementado, incluyendo las expresiones que hemos desarrollado para el cálculo de observables. Este bloque en principio es independiente del nivel de teoría con el que se realice el cálculo de la estructura electrónica. En el capítulo 3 describimos los fundamentos del cálculo de estructura electrónica con el que hemos implementado nuestra metodología. En el capítulo 4 realizamos una comparación de los resultados de SH, EHR y AIMC para sistemas de diferentes tamaños. En el capítulo 5 presentamos la simulación mediante SH de la relajación vibracional para un sistema en el que intervienen 30 estados excitados. En el capítulo 6 presentamos algunas de las aplicaciones de nuestro trabajo a sistemas realistas que poseen características atractivas que los convierten en candidatos competentes para el diseño de dispositivos recolectores de luz. En el capítulo 7 presentamos la descripción del fenómeno conocido como batidos cuánticos y el cálculo de la señal espectroscópica TRUECARS. Finalmente en el capítulo 8 presentamos las conclusiones finales de nuestro trabajo.



# Capítulo 2

## Métodos de dinámica molecular no adiabática

En este capítulo derivaremos las ecuaciones necesarias para realizar las simulaciones de dinámica molecular en estados electrónicos excitados de acuerdo a los métodos EHR, SH y AIMC. Para ello consideraremos que conocemos la solución del cálculo de la estructura electrónica. Las aproximaciones necesarias para resolver el cálculo de la estructura electrónica, así como las ecuaciones producto de estas aproximaciones, las presentamos en el capítulo 3. Las metodologías presentadas en este capítulo se han implementado junto con el cálculo de la estructura electrónica correspondiente en el contexto del paquete computacional NEXMD [46].

### 2.1. Aproximaciones de Born-Oppenheimer y adiabática para MCE

Siendo nuestro objetivo la descripción de un sistema molecular, comenzaremos separando los grados de libertad nucleares  $\mathbf{R}$  o lentos de los grados de libertad electrónicos  $\mathbf{r}$  o rápidos, lo que se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer [62–66]. Esta separación artificial de los grados de libertad está justificada porque los electrones son mucho más ligeros que el más pequeño de los núcleos atómicos. Lo que a su vez conlleva a que en la absoluta mayoría de los casos, los electrones se muevan mucho más rápido que los núcleos atómicos. De forma que, mientras los electrones “ven” a los núcleos inmóviles, los núcleos no “ven” a los electrones, sino que “sienten” la presencia de una nube de carga que los rodea y los mantiene juntos formando enlaces e impidiendo que se separen.

El desacoplamiento de los grados de libertad, además de darnos una idea intuitiva del orden relativo del movimiento de los componentes de un sistema molecular, resulta ser extremadamente útil desde el punto de vista matemático, como veremos a continuación. Nuestro Hamiltoniano  $H$  en función de los grados de libertad lentos  $\mathbf{R}$  y rápidos  $\mathbf{r}$  se

puede escribir como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k M_k^{(-1)} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_l m_l^{(-1)} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\mathbf{r}\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

donde  $M_k$  es la masa del núcleo atómico  $k$ ,  $m_l$  es la masa del electrón  $l$  y  $V_{\mathbf{r}\mathbf{R}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  contiene las interacciones electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo. Esta ecuación también se puede escribir como:

$$H = T + H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.2)$$

donde  $T$  es la energía cinética del subsistema nuclear y  $H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  es el Hamiltoniano para el subsistema electrónico. Aquí, el signo de puntuación “;” indica una dependencia paramétrica suave del Hamiltoniano electrónico  $H_{\mathbf{r}}$  en función de las coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$ . De esta forma, podemos resolver el problema electrónico que ha sido desacoplado del problema nuclear. Una vez resuelto, podemos usar esta información para propagar las coordenadas nucleares bajo la influencia de las nubes de carga. Una vez que hayamos modificado ligeramente las coordenadas nucleares, podemos volver a resolver el problema electrónico. A grandes rasgos, este esquema es el utilizado para las simulaciones de dinámica molecular conocidas como dinámicas adiabáticas al vuelo, que es una traducción del inglés de *on the fly*.

Para continuar con la separación formal de los grados de libertad lentos y rápidos en contexto de MCE, consideraremos que la solución  $|\varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle$  para el Hamiltoniano electrónico  $H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  puede escribirse como una combinación lineal de sus autofunciones  $|\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$ :

$$|\varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle = \sum_I a_I(t) |\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \quad (2.3)$$

donde los coeficientes  $a_I(t)$  son números complejos normalizados y las funciones  $|\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  son autofunciones del Hamiltoniano electrónico  $H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ :

$$H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = V_I(\mathbf{R}) |\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \quad (2.4)$$

donde  $V_I(\mathbf{R})$  son las energías correspondientes a cada uno de los estados electrónicos.

Además, diremos que nuestro sistema está representado por una función de onda  $|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle$ , que es el producto de un estado coherente  $|\chi(\mathbf{R}, t)\rangle$  [57, 67] independiente de las coordenadas electrónicas y  $|\varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle$ :

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = |\chi(\mathbf{R}, t)\rangle |\varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle = |\chi(\mathbf{R}, t)\rangle \sum_I a_I(t) |\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle. \quad (2.5)$$

Aquí, las funciones  $|\chi(\mathbf{R}, t)\rangle$  en la representación de coordenadas consisten en funciones Gaussianas.

Las funciones  $|\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  no dependen directamente del tiempo, sino que la dependencia temporal se manifiesta a través de una dependencia paramétrica suave de las coordenadas nucleares, que al igual que en la ecuación (2.2) hemos denotado mediante un “;” delante de las coordenadas  $\mathbf{R}$ . Aquí hemos pasado por alto el hecho de que

realmente el Hamiltoniano que actúa sobre el sistema, y por tanto también sobre el subsistema electrónico, es  $H$  y no  $H_r$ . La aproximación adiabática consiste en despreciar precisamente la acción del operador de energía cinética  $T$  sobre las funciones de onda  $|\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  que representan al subsistema electrónico, y por lo tanto:

$$T|\phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle \approx 0. \quad (2.6)$$

Por lo tanto, las funciones  $|\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  se conocen como soluciones adiabáticas o de Born-Oppenheimer, mientras que a los estados electrónicos correspondientes se les llama estados adiabáticos.

Nosotros además consideraremos que las soluciones adiabáticas están ortonormalizadas:

$$\langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \delta_{IJ}, \quad (2.7)$$

donde  $\delta_{IJ}$  representa la delta de Kronecker. También, consideraremos que estas funciones forman una base completa y por lo tanto cumplen con la relación de clausura, que toma la forma:

$$\sum_K |\phi_K(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \langle \phi_K(\mathbf{r}; \mathbf{R})| = \hat{1}. \quad (2.8)$$

Es importante notar que las funciones  $|\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  solamente son adiabáticas en el centro de la función Gaussiana  $|\chi(\mathbf{R}, t)\rangle$  porque aquí es donde únicamente son las autofunciones del Hamiltoniano electrónico  $H_r(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ . En este trabajo solamente resolveremos el problema electrónico en el centro de las Gaussianas  $|\chi(\mathbf{R}, t)\rangle$ . Ésta aproximación se conoce TDDB por sus siglas del inglés *time dependent diabatic basis* [56, 68]. La aproximación TDDB permite la aplicación del método a moléculas conjugadas relativamente grandes [69–71].

## 2.2. Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las amplitudes adiabáticas

Siguiendo con la suposición de que el subsistema electrónico se reajusta instantáneamente ante los movimientos del subsistema nuclear, si sustituimos la parte electrónica de nuestra solución propuesta en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle = H_r(\mathbf{r}; \mathbf{R}) |\varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle, \quad (2.9)$$

y tenemos en cuenta la ecuación (2.4), obtenemos:

$$i\hbar \sum_J \left[ \dot{a}_J(t) |\phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle + a_J(t) \frac{d}{dt} |\phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \right] = \sum_J a_J(t) V_J(\mathbf{R}) |\phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \quad (2.10)$$

donde hemos denotado a la derivada respecto al tiempo mediante un punto sobre la variable correspondiente. Éste es un convenio que tomaremos a lo largo de todo el texto.

Si ahora aplicamos el operador  $\langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) |$  a ambos miembros de esta ecuación y tenemos en cuenta la propiedad de ortonormalización (2.7):

$$\dot{a}_I(t) = -\frac{i}{\hbar} V_I(\mathbf{R}) - \sum_J a_J(t) \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{d}{dt} | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle. \quad (2.11)$$

Esta ecuación puede resultar inconveniente desde el punto de vista numérico, y por lo tanto en muchos casos resulta más conveniente calcular el vector de acoplamiento no adiabático  $\mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R})$ :

$$\mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) = \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle. \quad (2.12)$$

Los elementos matriciales del operador de derivación respecto al tiempo se pueden escribir como la proyección de los vectores de acoplamiento no adiabático sobre las velocidades  $\dot{\mathbf{R}}$  del subsistema nuclear, lo que de forma operacional y con ayuda de la regla de la cadena de la derivación nos queda:

$$\frac{d}{dt} = \dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}}, \quad (2.13)$$

por lo que:

$$\langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{d}{dt} | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \dot{\mathbf{R}} \cdot \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}). \quad (2.14)$$

A estos términos matriciales se les llama frecuentemente términos de acoplamiento no adiabático o NACT de acuerdo a las siglas del inglés *non-adiabatic coupling terms*.

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2.11), obtenemos [72]:

$$\dot{a}_I(t) = -\frac{i}{\hbar} V_I(\mathbf{R}) - \sum_J a_J(t) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}). \quad (2.15)$$

En algunos contextos resulta útil escribir esta ecuación en función del Hamiltoniano electrónico efectivo  $H_{IJ}^{el(n)}$  [58]:

$$H_{IJ}^{el} = \begin{cases} V_I(\mathbf{R}) & I = J \\ -i\hbar \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) & I \neq J \end{cases}, \quad (2.16)$$

de forma que nos queda:

$$\dot{a}_I(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_J H_{IJ}^{el} a_J(t). \quad (2.17)$$

Antes de continuar con el análisis de esta ecuación, resulta conveniente comprobar que el vector de acoplamiento no adiabático  $\mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R})$  es antisimétrico en los índices  $I$  y  $J$ . Efectivamente, si le aplicamos el operador  $\nabla_{\mathbf{R}}$  a la ecuación (2.7):

$$\langle \nabla_{\mathbf{R}} \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = 0, \quad (2.18)$$

de donde:

$$\langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = 0, \quad (2.19)$$

por lo que:

$$\mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) = -\mathbf{d}_{JI}(\mathbf{R}), \quad (2.20)$$

y por lo tanto para los elementos diagonales tendremos:

$$\mathbf{d}_{II}(\mathbf{R}) = 0. \quad (2.21)$$

Para continuar con el análisis físico de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las amplitudes adiabáticas (2.15), resulta conveniente escribir las amplitudes adiabáticas  $a_I(t)$  en notación exponencial:

$$a_I(t) = \sigma_I(t) \exp(i\theta_I(t)), \quad (2.22)$$

$$\dot{a}_I(t) = \left[ \dot{\sigma}_I(t) + i\sigma_I(t)\dot{\theta}_I(t) \right] \exp(i\theta_I(t)), \quad (2.23)$$

donde  $\sigma_I(t)$  y  $\theta_I(t)$  son magnitudes reales.

Sustituyendo las ecuaciones (2.22) y (2.23) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las amplitudes adiabáticas (2.15) y asociando las partes reales e imaginarias en ecuaciones separadas, obtenemos:

$$\dot{\sigma}_I(t) = - \sum_J \sigma_J(t) \dot{\mathbf{R}}_n \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) \cos(\theta_J(t) - \theta_I(t)), \quad (2.24)$$

$$\sigma_I(t)\dot{\theta}_I(t) = -\frac{1}{\hbar}\sigma_I(t)V_I(\mathbf{R}) - \sum_J \sigma_J(t)\dot{\mathbf{R}}_n \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) \sin(\theta_J(t) - \theta_I(t)). \quad (2.25)$$

Primeramente comprobemos que la norma se conserva, o sea que:

$$\sum_I (\sigma_I(t))^2 = 1. \quad (2.26)$$

Derivando respecto al tiempo esta ecuación podemos comprobar que para que la norma se conserve debe cumplirse que:

$$2 \sum_I \sigma_I(t)\dot{\sigma}_I(t) = 0. \quad (2.27)$$

Multiplicando la ecuación (2.24) por  $\sigma_I(t)$  y sumando por  $I$ :

$$\sum_I \sigma_I(t)\dot{\sigma}_I(t) = - \sum_{IJ} \sigma_I(t)\sigma_J(t)\dot{\mathbf{R}}_n \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) \cos(\theta_J(t) - \theta_I(t)) = 0. \quad (2.28)$$

El miembro derecho de la primera igualdad de esta ecuación es cero porque todos los términos en la suma doble por los índices  $I$  y  $J$  son simétricos con la excepción del

vector de acoplamiento no adiabático  $\mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R})$  que es antisimétrico. Por lo tanto, se verifica que se cumple la ecuación (2.27) y la norma se conserva.

La ecuación (2.28) también nos revela que la transferencia de población entre dos estados adiabáticos es directamente proporcional a los NACT.

Además, analizando nuevamente la ecuación (2.24) podemos ver que el sentido de la transferencia entre los estados  $I$  y  $J$  en el instante de tiempo  $t$  depende del signo de  $\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) \cos(\theta_J(t) - \theta_I(t))$ . O sea que si, por ejemplo, sumamos o restamos  $\pi$  radianes a la fase de una de las amplitudes, se invierte el sentido de la transferencia. Por lo que podemos decir que el sentido de la transferencia de población entre dos estados adiabáticos se encuentra en la diferencia de fases de las amplitudes correspondientes.

Aunque escribir la ecuación de Schrödinger con las amplitudes adiabáticas en su notación exponencial resulta ser extremadamente útil para su análisis, desde el punto de vista práctico esta forma de escribir las ecuaciones no es tan conveniente. La ecuación (2.25) presenta una singularidad cuando  $\sigma_I(t) = 0$  provocando que las derivadas temporales de las fases correspondientes diverjan. Éste es un problema que se hereda de la teoría de variable compleja, y es que un número complejo de módulo nulo no tiene fase definida. Así que para la implementación numérica resulta más conveniente trabajar directamente con las partes reales e imaginarias.

Otro aspecto que debemos tener en cuenta a la hora de implementar numéricamente la ecuación (2.15) es la naturaleza de las rotaciones de la fase. El segundo miembro de la ecuación (2.25) posee dos sumandos que por lo general tienen magnitudes muy diferentes, lo que puede provocar imprecisiones numéricas. Así que resulta conveniente propagar por separado las rotaciones relacionadas con la energía  $V_I(\mathbf{R})$  de los estados adiabáticos. Para esto, introduciremos el siguiente cambio de variables:

$$a_I(t) = \eta_I(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_I(\mathbf{R})\right) = (\alpha_I(t) + i\beta_I(t)) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_I(\mathbf{R})\right), \quad (2.29)$$

donde  $\eta_I(t)$  es un preexponente complejo cuyas partes real e imaginaria son respectivamente  $\alpha_I(t)$  y  $\beta_I(t)$ , mientras que  $S_I(\mathbf{R})$  es la parte de la acción relacionada con la energía potencial del estado  $I$ :

$$S_I(\mathbf{R}) = \int_0^t -V_I(\mathbf{R}) dt', \quad (2.30)$$

$$\dot{S}_I(\mathbf{R}) = -V_I(\mathbf{R}). \quad (2.31)$$

Sustituyendo la ecuación (2.29) en la ecuación de Schrödinger (2.15), y luego desacoplando para las partes reales  $\alpha_I(t)$  e imaginarias  $\beta_I(t)$  de  $\eta_I(t)$ , obtenemos [69]:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}_I(t) = & - \sum_J \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) \left[ \alpha_J(t) \cos\left(\frac{S_J(\mathbf{R}) - S_I(\mathbf{R})}{\hbar}\right) - \right. \\ & \left. \beta_J(t) \sin\left(\frac{S_J(\mathbf{R}) - S_I(\mathbf{R})}{\hbar}\right) \right], \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\dot{\beta}_I(t) = - \sum_J \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) \left[ \beta_J(t) \cos \left( \frac{S_J(\mathbf{R}) - S_I(\mathbf{R})}{\hbar} \right) + \alpha_J(t) \sin \left( \frac{S_J(\mathbf{R}) - S_I(\mathbf{R})}{\hbar} \right) \right]. \quad (2.33)$$

Al considerar la ecuación (2.30), generalmente se considera la acción completa en vez de sólo la parte relacionada con la energía potencial. Sin embargo, a diferencia de las energías potenciales  $V_I(\mathbf{R})$ , la energía cinética es la misma para todos los estados adiabáticos. O sea, éste término no depende explícitamente de los grados de libertad electrónicos, y por lo tanto lo podemos escribir explícitamente como una fase extra  $\frac{\gamma(t)}{\hbar}$ , que como veremos en la sección 2.6, podemos incorporar en la parte nuclear de la función de onda molecular.

## 2.3. Fuerza de Hellmann-Feynman

Veamos ahora a qué ecuaciones llegamos cuando consideramos que los núcleos no “ven” a los electrones, sino que “sienten” la influencia de una nube de carga que los rodea. Comencemos escribiendo la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano (2.2) y la función de onda (2.5):

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\chi(\mathbf{R}, t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k M_k^{(-1)} \nabla_{\mathbf{R}}^2 |\chi(\mathbf{R}, t)\rangle + V_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) |\chi(\mathbf{R}, t)\rangle, \quad (2.34)$$

donde:

$$V_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) = \langle \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) \rangle = \sum_I (a_I(t))^* a_I(t) V_I(\mathbf{R}). \quad (2.35)$$

Veamos ahora una analogía desarrollada en 1927 por Erwin Madelung [73] entre las ecuaciones para la hidrodinámica clásica y la ecuación de Schrödinger [66] que resultará útil para nuestro análisis. Comencemos escribiendo la parte de la función de onda que representa al subsistema nuclear en su notación exponencial:

$$|\chi(\mathbf{R}, t)\rangle = A(\mathbf{R}, t) \exp \left( \frac{i}{\hbar} \Theta(\mathbf{R}, t) \right), \quad (2.36)$$

donde tanto  $A(\mathbf{R}, t)$  como  $\Theta(\mathbf{R}, t)$  son magnitudes reales. Si sustituimos en la ecuación de Schrödinger para la parte nuclear (2.34) y desacoplamos las partes reales e imaginarias en ecuaciones separadas, obtenemos:

$$\dot{A}(\mathbf{R}, t) = -\frac{1}{2} \sum_k M_k^{(-1)} \left[ 2 \nabla_{\mathbf{R}} A(\mathbf{R}, t) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \Theta(\mathbf{R}, t) + A(\mathbf{R}, t) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Theta(\mathbf{R}, t) \right], \quad (2.37)$$

$$\dot{\Theta}(\mathbf{R}, t) = \frac{\hbar^2}{2} \sum_k M_k^{(-1)} \left[ \frac{\nabla_{\mathbf{R}}^2 A(\mathbf{R}, t)}{A(\mathbf{R}, t)} - \frac{1}{\hbar^2} (\nabla_{\mathbf{R}} \Theta(\mathbf{R}, t))^2 \right] - V_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}). \quad (2.38)$$

Si ahora multiplicamos la ecuación (2.37) por  $2A(\mathbf{R}, t)$ , podemos escribir:

$$\frac{d}{dt} (A^2(\mathbf{R}, t)) = \sum_k M_k^{(-1)} [-\nabla_{\mathbf{R}}(A^2(\mathbf{R}, t)) \cdot \nabla_{\mathbf{R}}\Theta(\mathbf{R}, t) - A^2(\mathbf{R}, t)\nabla_{\mathbf{R}}^2\Theta(\mathbf{R}, t)]. \quad (2.39)$$

Esta ecuación tiene la forma de la ecuación de continuidad de un flujo. En nuestro caso se trata del flujo de la densidad de probabilidad  $A^2(\mathbf{R}, t)$ , y por lo tanto podemos identificar a  $M_k^{(-1)}A^2(\mathbf{R}, t)\nabla_{\mathbf{R}}\Theta(\mathbf{R}, t)$  como la densidad de corriente y a la velocidad como:

$$\dot{\mathbf{R}}_k = M_k^{(-1)}\nabla_{\mathbf{R}}\Theta(\mathbf{R}, t). \quad (2.40)$$

Si ahora tomamos el límite clásico  $\hbar \rightarrow 0$  en la ecuación (2.38) obtenemos:

$$\dot{\Theta}(\mathbf{R}, t) = -\sum_k \frac{1}{2}M_k^{(-1)}(\nabla_{\mathbf{R}}\Theta(\mathbf{R}, t))^2 - V_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}). \quad (2.41)$$

Las ecuaciones (2.39) y (2.41) son análogas a las que describen un fluido de partículas que no interactúan entre sí y que se encuentran bajo la acción del potencial  $V_{\mathbf{r}}(\mathbf{R})$ .

Sustituyendo la velocidad  $\dot{\mathbf{R}}_k$  (2.40) en la ecuación (2.41) obtenemos:

$$\dot{\Theta}(\mathbf{R}, t) = -\frac{1}{2}\sum_k M_k\dot{\mathbf{R}}_k^2 - V_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) \equiv -E, \quad (2.42)$$

donde podemos asociar a los dos sumandos del miembro derecho de la primera igualdad la energía cinética de los núcleos y la energía potencial bajo la que se encuentran. Como la suma  $E$  de estas dos magnitudes es una constante de movimiento, si derivamos la ecuación (2.42) respecto al tiempo y aplicamos la regla de la cadena (2.13), obtenemos:

$$\frac{1}{2}M(2\dot{\mathbf{R}} \cdot \ddot{\mathbf{R}}) + \dot{\mathbf{R}}\nabla_{\mathbf{R}}V_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) = 0, \quad (2.43)$$

donde hemos denotado la segunda derivada respecto al tiempo mediante dos puntos sobre la variable correspondiente y la suma por  $k$  está ahora expresada mediante el producto punto. Sacando factor común  $\dot{\mathbf{R}}$  y notando que  $M\ddot{\mathbf{R}} \equiv \dot{\mathbf{P}}$  es el momento clásico, podemos escribir:

$$\dot{\mathbf{R}} \cdot (\dot{\mathbf{P}} + \nabla_{\mathbf{R}}V_{\mathbf{r}}(\mathbf{R})) = 0. \quad (2.44)$$

Hay dos casos triviales en los que se cumple esta ecuación y que no nos interesan. El primero es el caso de movimiento uniforme  $\dot{\mathbf{R}} = 0$ , que correspondería a desplazamientos de la molécula como un sólido rígido. El segundo es aquel caso en que  $\dot{\mathbf{R}}$  y  $\dot{\mathbf{P}}$  son ortogonales, que corresponde a una generalización del movimiento circular uniforme y que, bajo la acción del potencial de interacción hipotético correcto  $V_r(\mathbf{R})$ , pudiera provocar rotaciones de la molécula como un sólido rígido. Sin embargo, tal potencial de interacción está muy lejos de ser realista. Una vez desechados estos dos casos, obtenemos que:

$$\dot{\mathbf{P}} = -\nabla_{\mathbf{R}}V_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}), \quad (2.45)$$

La ecuación (2.45) es simplemente la ecuación de Newton y muestra la equivalencia entre la mecánica cuántica y la mecánica clásica en el límite cuando  $\hbar \rightarrow 0$ . Si ahora escribimos explícitamente a  $V_{\mathbf{r}}(\mathbf{R})$  como el valor de expectación del Hamiltoniano electrónico  $H_{\mathbf{r}}$  dado por la ecuación (2.35) y tenemos en cuenta el teorema de Hellmann-Feynman [74]:

$$\nabla_{\mathbf{R}} \langle \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) \rangle = \langle \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}} | \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.46)$$

obtenemos:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}} + \langle \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}} | \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) \rangle + \\ \langle \nabla_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) \rangle + \langle \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \nabla_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Teniendo en cuenta según la ecuación (2.5) que  $|\varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle$  es una combinación lineal de autofunciones  $|\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  de  $H_{\mathbf{r}}$ , podemos escribir:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}} + \langle \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}} | \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) \rangle + \\ \sum_I a_I(t) |\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \nabla_{\mathbf{R}} \langle \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) \rangle = 0, \end{aligned} \quad (2.48)$$

y notando que nuestra base para el subsistema electrónico es ortonormal (2.7), nos queda:

$$\nabla_{\mathbf{R}} \langle \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) \rangle = 0, \quad (2.49)$$

de donde finalmente obtenemos:

$$\dot{\mathbf{P}} = -\langle \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}} | \varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.50)$$

que se conoce como fuerza de Hellmann-Feynman.

## 2.4. Dinámicas Ehrenfest

Para llegar a una expresión más conveniente, tanto desde el punto de vista de la implementación numérica como desde el punto de vista del análisis físico, para el cálculo de la fuerza que siente el subsistema nuclear, consideremos primero los términos matriciales de la forma:

$$\frac{d}{dt} \langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \frac{d}{dt} V_I(\mathbf{R}) \delta_{IJ}, \quad (2.51)$$

o también:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} V_I(\mathbf{R}) \delta_{IJ} = \langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \dot{H}_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \\ \langle \dot{\phi}_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \dot{\phi}_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle, \end{aligned} \quad (2.52)$$

que aplicando la regla de la cadena (2.13) nos queda:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} V_I(\mathbf{R}) \delta_{IJ} = \dot{\mathbf{R}} \cdot \left( \langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \right. \\ \left. \langle \nabla_{\mathbf{R}} \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right). \end{aligned} \quad (2.53)$$

Si ahora tenemos en cuenta que el Hamiltoniano para el subsistema electrónico  $H_{\mathbf{r}}$  es un operador autoadjunto y que por lo tanto tendremos para el tercer sumando:

$$\langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \langle \nabla_{\mathbf{R}} \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.54)$$

entonces:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} V_I(\mathbf{R}) \delta_{IJ} = \dot{\mathbf{R}} \cdot \left( \langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \right. \\ \left. \langle \nabla_{\mathbf{R}} \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \nabla_{\mathbf{R}} \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}} | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right), \end{aligned} \quad (2.55)$$

que teniendo en cuenta la naturaleza de nuestra base adiabática (2.4) se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} V_I(\mathbf{R}) \delta_{IJ} = \dot{\mathbf{R}} \cdot \left( \langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \right. \\ \left. V_I(\mathbf{R}) \langle \nabla_{\mathbf{R}} \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + V_J(\mathbf{R}) \langle \nabla_{\mathbf{R}} \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right), \end{aligned} \quad (2.56)$$

o también:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} V_I(\mathbf{R}) \delta_{IJ} = \dot{\mathbf{R}} \cdot \left( \langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \right. \\ \left. V_I(\mathbf{R}) \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + V_J(\mathbf{R}) \langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Usando la definición de los vectores de acoplamiento no adiabático  $\mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R})$  (2.12) y su propiedad de antisimetría (2.21):

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} V_I(\mathbf{R}) \delta_{IJ} = \dot{\mathbf{R}} \cdot \left( \langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \right. \\ \left. \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) [V_I(\mathbf{R}) - V_J(\mathbf{R})] \right), \end{aligned} \quad (2.58)$$

de donde contemplando solamente los términos no diagonales podemos obtener para los vectores de acoplamiento no adiabático  $\mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R})$ :

$$\mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) = \frac{\langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}} | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle}{V_I(\mathbf{R}) - V_J(\mathbf{R})}, \quad (2.59)$$

lo que nos indica que el acoplamiento entre dos estados excitados es inversamente proporcional a la diferencia de energía entre ellos.

Reagrupando finalmente la ecuación (2.58):

$$\langle \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \dot{H}_r | \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} V_I(\mathbf{R}) \delta_{IJ} - \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) (V_I(\mathbf{R}) - V_J(\mathbf{R})), \quad (2.60)$$

Por otro lado, multiplicando en ambos miembros de la expresión correspondiente a la fuerza de Hellmann-Feynman (2.50) por  $\dot{\mathbf{R}}$  y reemplazando  $|\varphi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle$  por su expansión en la base adiabática (2.5), obtenemos:

$$\dot{\mathbf{P}} \cdot \dot{\mathbf{R}} = - \left\langle \sum_J a_J(t) |\phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \left| \dot{H}_r \right| \sum_I a_I(t) |\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \right\rangle. \quad (2.61)$$

Finalmente, empleando la ecuación (2.60) y despreciando los casos triviales al igual que hicimos con (2.44), llegamos a:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}} = & - \sum_I (a_I(t))^* a_I(t) \nabla_{\mathbf{R}} V_I(\mathbf{R}) - \\ & \sum_{IJ} (a_J(t))^* a_I(t) \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R}) (V_I(\mathbf{R}) - V_J(\mathbf{R})). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Esta expresión resulta ser mucho más conveniente para ser implementada numéricamente que la ecuación (2.50). Para concluir el análisis, veamos su significado físico. Lo primero que debemos destacar es que la ecuación (2.62) es una consecuencia directa de la conservación de la energía del subsistema nuclear; que es la suma de su energía cinética, y de la energía potencial dada por el valor de expectación del Hamiltoniano electrónico  $H_r$ . De esta forma, podemos decir que cada cambio energético en el subsistema electrónico se traduce en un trabajo que éste realiza sobre el subsistema nuclear, de forma que la energía total del sistema se conserva.

Como podemos ver, el primer término de (2.62) representa los cambios energéticos en los estados adiabáticos  $|\phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$ , ponderados por sus poblaciones correspondientes. Mientras que, por su parte, el segundo sumando corresponde a la contribución no adiabática que representa la variación energética debida a la transferencia de población entre los estados adiabáticos. De esta forma, el subsistema nuclear evoluciona bajo la interacción promedio de todas los estados excitados considerados. Las simulaciones que emplean este esquema para representar la influencia del subsistema electrónico sobre el nuclear se conocen como dinámicas Ehrenfest (EHR).

## 2.5. Método de salto de superficies (SH)

Veamos ahora el método de salto de superficies, más conocido por las siglas SH del inglés *surface hopping* [17–19]. Esta aproximación considera un solo estado excitado al calcular la fuerza que actúa sobre el sistema nuclear, y por lo tanto:

$$\dot{\mathbf{P}} = -\nabla_{\mathbf{R}} V_I. \quad (2.63)$$

Esta simplificación implica una reducción importante de los recursos de cómputo necesarios porque en cada instante de tiempo solo es necesario calcular un único gradiente. El algoritmo SH además permite que el sistema cambie o "salte" de superficie. De esta forma, cuando ocurre un salto cambiamos la superficie con la que calculamos la fuerza que guía a los núcleos atómicos.

Una de las desventajas de este método es que no hay una forma directa de calcular la probabilidad de salto  $g_{IJ}$  del estado  $I$  al  $J$ , y por lo tanto se emplea una fórmula *ad-hoc*. Existen diferentes variantes para esta expresión y en el caso particular de nuestras simulaciones empleamos el algoritmo conocido por las siglas FSSH del inglés *fewest switches surface hopping* [19], que tiene la ventaja de minimizar el número de saltos que ocurren durante toda la trayectoria.

Supongamos un conjunto de  $N$  trayectorias de las cuales en el instante  $t$  hay  $N_I$  en el estado adiabático  $I$ . Teniendo en cuenta que las poblaciones clásicas y cuánticas deberían ser iguales, y considerando que las poblaciones cuánticas son aproximadamente las mismas en todas las trayectorias, tendremos que [19]:

$$N_I(t) = \sigma_I^2(t)N, \quad (2.64)$$

donde  $\sigma_I$  se define de acuerdo a la ecuación (2.22). Si consideramos solamente a los estados  $I$  y  $J$ , el cambio de las poblaciones cuánticas  $\sigma_I^2(t)$  en un paso de tiempo  $\Delta t$ , se corresponde con cantidades  $N_{I \rightarrow J}(t)$  y  $N_{J \rightarrow I}(t)$  de trayectorias en las que ocurren transiciones del estado  $I$  al  $J$  y viceversa. La cantidad mínima de trayectorias que saltan del estado  $I$  al  $J$  será:

$$N_{I \rightarrow J}(t) = N_I(t + \Delta t) - N_I(t), \quad (2.65)$$

por lo que la probabilidad  $g_{IJ}(t)$  de que se produzca una transición del estado  $I$  al  $J$  estará dada por:

$$g_{IJ}(t) = \frac{N_{I \rightarrow J}(t)}{N_I(t)}, \quad (2.66)$$

que teniendo en cuenta la ecuación (2.64) podemos escribir como:

$$g_{IJ}(t) = \frac{\sigma_I^2(t + \Delta t) - \sigma_I^2(t)}{\sigma_I^2}. \quad (2.67)$$

Si ahora consideramos pasos de tiempo  $\Delta t$  suficientemente pequeños, multiplicamos y dividimos el miembro derecho por  $\Delta t$  y consideramos el cociente incremental como una derivada respecto al tiempo, obtenemos:

$$g_{IJ} = \frac{1}{\sigma_I^2} \frac{\partial(\sigma_I^2)}{\partial t} \Delta t. \quad (2.68)$$

Análogamente, si consideramos más de dos estados excitados, llegaremos a que:

$$\sum_J g_{IJ} = \frac{1}{\sigma_I^2} \frac{\partial(\sigma_I^2)}{\partial t} \Delta t. \quad (2.69)$$

Si ahora tenemos en cuenta la ecuación (2.24), obtenemos:

$$g_{IJ}(t) = \frac{-2\sigma_J(t)\sigma_I(t)}{\sigma_I^2(t)} \cos(\theta_I(t) - \theta_J(t)) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R})\Delta t, \quad (2.70)$$

o simplemente:

$$g_{IJ}(t) = \frac{-2\sigma_J(t)}{\sigma_I(t)} \cos(\theta_I(t) - \theta_J(t)) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IJ}(\mathbf{R})\Delta t. \quad (2.71)$$

Si organizamos a  $g_{IJ}(t)$  en una matriz notaremos que es antisimétrica, por lo que solo se consideran los saltos del estado  $I$  al  $J$  cuando el valor correspondiente de  $g_{IJ}(t)$  es positivo. Para estos casos, en cada instante de tiempo de las dinámicas SH, se genera un número aleatorio  $\zeta$  uniformemente distribuido entre 0 y 1 y se compara con el valor de  $g_{IJ}(t)$  calculado de acuerdo a la ecuación (2.71) para decidir si en este paso se va a realizar un salto de la superficie  $I$  a la  $J$ . Concretamente se salta si se cumple:

$$\sum_{K=1}^{N_{exc}} g_{IK} \geq \zeta, \quad (2.72)$$

donde,  $N_{exc}$  es el número total de estados excitados que se están considerando. Además, el estado  $J$  hacia el que se realiza el salto es aquel que cumple:

$$\sum_{K=1}^J g_{IK} < \zeta \leq \sum_{K=1}^{J+1} g_{IK}, \quad (2.73)$$

donde aquí la sumatoria por los estados se realiza en orden creciente de su energía.

En caso de aceptar el salto, se impone la conservación de la energía reajustando la energía cinética de los núcleos en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático. Así, además de imponer la conservación de la energía, se recupera la contribución no adiabática a la fuerza (2.62), aunque sea solo durante el instante del salto. En este contexto, puede darse el caso de que el salto sea hacia un estado excitado de mayor energía y que el subsistema nuclear no tenga suficiente energía cinética para compensar la variación del subsistema electrónico, por lo que se rechaza el salto. A este tipo de eventos les llamaremos saltos frustrados o prohibidos. Por otro lado, a los que sí ocurren les llamaremos saltos efectivos.

Las trayectorias de SH por sí solas carecen de significado físico y es necesario realizar muchas simulaciones para que el resultado adquiera validez estadística. El valor de la población de un estado electrónico específico para un instante determinado se calcula como la fracción de trayectorias del ensemble que están siendo guiadas por ese estado electrónico en ese instante. A estos valores se les llama poblaciones clásicas, en contraste con las poblaciones cuánticas  $\sigma_I^2(t)$  que se calculan como promedios sobre todas las trayectorias.

El método de SH posee una inconsistencia interna debido a discrepancias que aparecen en la práctica entre las poblaciones clásicas y las cuánticas. Esto se debe en parte

a que al subsistema nuclear solo le llega información de la propagación de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2.15) durante los saltos efectivos, en los que se modifica la energía cinética de los núcleos de acuerdo a la variación de la energía en el subsistema electrónico. Este problema no existe en las dinámicas Ehrenfest porque los subsistemas nuclear y electrónico están constantemente intercambiando información directamente a través de la contribución no adiabática de la fuerza (2.62) y el término de acoplamiento no adiabático (2.14) en la ecuación (2.15).

Con el objetivo de mitigar esta limitación se pueden introducir algunos métodos *ad-hoc* de decoherencia [75–84]. Nosotros en particular hemos incluido en todas las simulaciones SH presentadas, a no se que especifique explícitamente lo contrario, el método de decoherencia instantánea [85]. Esta variante constituye una corrección de bajo costo computacional al problema de la inconsistencia intrínseca de SH que consiste en colapsar la función de onda electrónica después de cada salto anulando todos los coeficientes  $a_I$  excepto aquel que le corresponde al estado  $J$  de llegada, al cual se le asigna el valor 1. De esta forma forzamos a las poblaciones cuánticas que “sigan” a las clásicas y el problema de la inconsistencia interna desaparece. El método de decoherencia instantánea también se aplica durante los saltos frustrados. Este procedimiento, a su vez, permite disminuir el exceso de coherencia en la propagación de los coeficientes electrónicos. A pesar de esto, las dinámicas SH no logran describir correctamente los fenómenos de coherencia electrónica que pueden tener lugar durante la relajación no radiativa [71].

A pesar de las desventajas que posee SH, sigue siendo el método más empleado para la simulación de dinámica molecular en estados excitados porque además de ser mucho más sencillo conceptualmente y eficiente numéricamente que las demás variantes existentes, es capaz de describir con precisión los diferentes caminos de relajación vibracional presentes así como sus tiempos característicos.

## 2.6. Método de Ehrenfest Multiconfiguracional (MCE)

Veamos ahora una generalización de las dinámicas de Ehrenfest, conocida como método de Ehrenfest Multiconfiguracional o MCE de acuerdo a las siglas del inglés *Multi-configurational Ehrenfest* [56]. Como su nombre lo indica, este método emplea múltiples configuraciones que denotaremos con el supraíndice  $n$ . Cada una de estas configuraciones está dada por un conjunto de coordenadas nucleares  $\mathbf{R}_n$  y los momentos  $\mathbf{P}_n$  correspondientes, que siguen dinámicas Ehrenfest guiadas por la fuerza (2.62) para una función de onda electrónica  $|\varphi^{(n)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle$  que es una combinación lineal de funciones de onda adiabáticas  $|\phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  calculadas para las coordenadas nucleares  $\mathbf{R}_n$ . Cada configuración se representa mediante una función de onda de la forma (2.5). Por su parte, la función de onda molecular se escribe como una combinación lineal de las funciones de onda para las configuraciones consideradas:

$$|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle \sum_I a_I^{(n)}(t) |\phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \quad (2.74)$$

donde los coeficientes  $c_n(t)$  son números complejos. Esta elección para la expansión de nuestra función de onda molecular tiene la desventaja de que necesitamos calcular los dos juegos de coeficientes  $c_n(t)$  y  $a_I^{(n)}(t)$ . Sin embargo, posee la enorme ventaja de que cada configuración  $n$  posee su propia función de onda electrónica y por lo tanto se pueden tratar independientemente. Esto permite el cálculo en paralelo de la estructura electrónica para cada configuración, lo cual es muy atractivo desde el punto de vista de la eficiencia numérica.

En nuestro caso, las base  $|\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle$  para la representación del subsistema nuclear consiste en estados coherentes (CS del inglés *Coherent States*), que en la representación de coordenadas son funciones Gaussianas [67]:

$$|\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{N_{gl}}{4}} \exp\left(-\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)^2 + \frac{i}{\hbar}\mathbf{P}_n(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) + \frac{i}{\hbar}\gamma_n(t)\right), \quad (2.75)$$

donde  $\alpha$  es un parámetro que representa el ancho de la función Gaussiana y que hemos extraído de [86],  $N_{gl}$  es el número de grados de libertad del subsistema nuclear y  $\gamma_n(t)$  es una fase redundante, que como ya habíamos dicho en la sección 2.2, consiste en la parte de la acción clásica  $S$  relacionada con la energía cinética:

$$\gamma_n(t) = \int_0^t T_n(t') dt', \quad (2.76)$$

y por lo tanto:

$$\dot{\gamma}_n = \frac{\mathbf{P}_n \cdot \dot{\mathbf{R}}_n}{2}. \quad (2.77)$$

La flexibilidad de la función de onda  $|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle$  (2.74) nos permite propagar cada una de las configuraciones  $|\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle$  como dinámicas Ehrenfest independientes; para después calcular la interacción entre estas configuraciones mediante la propagación de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las amplitudes  $c_n(t)$ . Desde el punto de vista práctico esto constituye una enorme ventaja porque la implementación en paralelo de las simulaciones puede disminuir en varios órdenes de magnitud el tiempo total de cálculo.

Para obtener la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las amplitudes de las configuraciones  $c_n(t)$ , comencemos planteando la ecuación para la función de onda  $|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle$  (2.74):

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = H |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle. \quad (2.78)$$

Si ahora sustituimos la primera igualdad de la ecuación (2.74) y aplicamos a ambos miembros de la ecuación el operador  $\langle \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) |$ , obtenemos:

$$\sum_n \dot{c}_n(t) \langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n \left( H_{mn} - i\hbar \left\langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \left| \frac{d}{dt} \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \right. \right\rangle \right), \quad (2.79)$$

donde hemos introducido los elementos matriciales:

$$H_{mn} = \langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | H | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rangle, \quad (2.80)$$

que se pueden escribir como:

$$H_{mn} = \sum_{I,J} \left( a_J^{(m)} \right)^* a_I^{(n)} \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | T + H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle. \quad (2.81)$$

Para calcular la parte de  $H_{mn}$  relacionada con la energía cinética  $T$  del subsistema nuclear podemos notar que su operador asociado solo actúa sobre el subespacio nuclear, y por lo tanto:

$$\begin{aligned} & \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | T | \chi_n(\mathbf{R}, t) \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \\ & \left\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) \left| -\frac{\hbar^2}{2} M^{(-1)} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \right| \chi_n(\mathbf{R}, t) \right\rangle \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle. \end{aligned} \quad (2.82)$$

Los elementos matriciales correspondientes al operador  $\nabla_{\mathbf{R}}^2$  se pueden encontrar en el apéndice A.3 con la deducción correspondiente.

Por su parte, antes de calcular los elementos matriciales correspondientes a  $H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ , introduzcamos la siguiente aproximación, conocida como desarrollo de Taylor bra-ket promedio o según las siglas BAT del inglés *bra-ket averaged Taylor expansion* [58, 68]:

$$\begin{aligned} \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | B(\mathbf{R}) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle & \approx \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \left( \frac{B(\mathbf{R}_m) + B(\mathbf{R}_n)}{2} \right) + \\ & \frac{1}{2} \left( \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | (\mathbf{R} - \mathbf{R}_m) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle [\nabla_{\mathbf{R}} B(\mathbf{R})]_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_m} + \right. \\ & \left. \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | (\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle [\nabla_{\mathbf{R}} B(\mathbf{R})]_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_n} \right), \end{aligned} \quad (2.83)$$

donde  $B(\mathbf{R})$  es un operador que actúa sobre el subespacio nuclear.

Si ahora empleamos la siguiente aproximación para los elementos matriciales del operador  $H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ :

$$\begin{aligned} & \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \\ & \sum_K \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle V_K(\mathbf{R}) \langle \phi_K^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle, \end{aligned} \quad (2.84)$$

donde  $|\phi_I^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  son las autofunciones electrónicas en el punto  $\mathbf{R}$  del subespacio nuclear y hemos escrito la relación de clausura para este punto. Si además empleamos la aproximación BAT (2.83):

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \frac{1}{2} \left\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) \left| \times \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& \sum_K \left\{ \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_m) \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \right. \\
& \quad \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_n) \langle \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \\
& \quad (\mathbf{R} - \mathbf{R}_m) \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \left[ \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right]_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_m} + \\
& \quad \left. (\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \left[ \nabla_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \langle \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right]_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_n} \right\} \times \\
& \quad \left| \chi_n(\mathbf{R}, t) \right\rangle. \tag{2.85}
\end{aligned}$$

Si ahora tenemos en cuenta que las funciones adiabáticas son soluciones del Hamiltoniano electrónico  $H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  (2.4) y que además son ortogonales (2.7), obtenemos:

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_n(\mathbf{R}, t) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \frac{1}{2} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \times \\
& \left\{ \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \left[ V_J^{(m)}(\mathbf{R}) + V_I^{(n)}(\mathbf{R}) \right] + \left\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) \left| (\mathbf{R} - \mathbf{R}_m) \nabla_{\mathbf{R}} V_J^{(m)}(\mathbf{R}) + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. (\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) \nabla_{\mathbf{R}} V_I^{(n)}(\mathbf{R}) \right| \chi_n(\mathbf{R}, t) \right\rangle \right\}. \tag{2.86}
\end{aligned}$$

Si empleamos ahora las expresiones para los solapamientos nucleares y para los elementos matriciales de  $\mathbf{R}$ , que se encuentran respectivamente en los apéndices A.1 y A.2 con las deducciones correspondientes, obtenemos:

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | H_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_n(\mathbf{R}, t) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \frac{1}{2} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \times \\
& \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \left[ V_J^{(m)}(\mathbf{R}) + V_I^{(n)}(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) (\nabla_{\mathbf{R}} V_J^{(m)}(\mathbf{R}) - \nabla_{\mathbf{R}} V_I^{(n)}(\mathbf{R})) - \right. \\
& \quad \left. \frac{i}{4\alpha\hbar} (\mathbf{P}_m - \mathbf{P}_n) (\nabla_{\mathbf{R}} V_J^{(m)}(\mathbf{R}) + \nabla_{\mathbf{R}} V_I^{(n)}(\mathbf{R})) \right]. \tag{2.87}
\end{aligned}$$

Para calcular los elementos matriciales que se originan de la dependencia temporal de la base en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las amplitudes de las configuraciones (2.79), comencemos analizando el efecto sobre  $|\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle$  de aplicar el operador de derivación respecto al tiempo:

$$\begin{aligned}
& \frac{d}{dt} |\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = \frac{d}{dt} \left( |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle \right) \sum_I a_I^{(n)}(t) |\phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle + \\
& |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle \left( \sum_I \dot{a}_I^{(n)}(t) |\phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle + a_I^{(n)}(t) \frac{d}{dt} |\phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \right). \tag{2.88}
\end{aligned}$$

Sustituyendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las amplitudes adiabáticas (2.15) y aplicando el operador:

$$\langle \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | = \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \sum_K \left( a_K^{(m)}(t) \right)^* \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) |, \quad (2.89)$$

a ambos lados de la ecuación (2.88), obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \frac{d}{dt} | \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \rangle &= \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \frac{d}{dt} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \sum_{I,K} \left( a_K^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \times \\ &\langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \left\{ \sum_{I,K} \left[ -\frac{i}{\hbar} V_I^{(n)}(\mathbf{R}) \left( a_K^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \sum_J \left( a_K^{(m)}(t) \right)^* a_J^{(n)}(t) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IJ} \right] \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \right. \\ &\quad \left. \sum_{I,K} \left( a_K^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \dot{\mathbf{R}}_n \cdot \langle \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_n} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right\}. \quad (2.90) \end{aligned}$$

Si ahora tomamos una aproximación similar a la de la ecuación (2.84) para los elementos matriciales:  $\langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_n} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$ :

$$\langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_n} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \sum_J \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_J^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \langle \phi_J^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_n} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.91)$$

donde hemos escrito la relación de clausura (2.8) en la aproximación TDDB para la configuración  $n$ . Esta ecuación también se puede escribir como:

$$\langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_n} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \sum_J \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_J^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \mathbf{d}_{JI}(\mathbf{R}_n). \quad (2.92)$$

Sustituyendo en la ecuación (2.90) y notando que los términos que contienen a los NACT se cancelan, obtenemos que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \frac{d}{dt} | \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \rangle &= \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \frac{d}{dt} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \sum_{I,K} \left( a_K^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \times \\ &\langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle - \frac{i}{\hbar} \sum_{I,K} \left( a_K^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle V_I^{(n)}(\mathbf{R}), \quad (2.93) \end{aligned}$$

donde:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \frac{d}{dt} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \dot{\mathbf{R}}_n \cdot \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{R}_n} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle +$$

$$\dot{\mathbf{P}}_n \cdot \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{P}_n} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle + \frac{i}{\hbar} \dot{\gamma}_n(t) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle. \quad (2.94)$$

Los elementos matriciales correspondientes a los operadores  $\nabla_{\mathbf{R}_m}$  y  $\nabla_{\mathbf{P}_n}$  se pueden encontrar respectivamente en los apéndices A.4 y A.5.

En principio, los solapamientos electrónicos se pudieran calcular directamente, pero resulta más conveniente propagarlos de acuerdo a:

$$\frac{d}{dt} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \left\langle \frac{d}{dt} \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle + \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{d}{dt} \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.95)$$

o también, de acuerdo a la regla de la cadena (2.13):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle &= \dot{\mathbf{R}}_m \cdot \langle \nabla_{\mathbf{R}_m} \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \\ &\dot{\mathbf{R}}_n \cdot \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_n} \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle. \end{aligned} \quad (2.96)$$

Si ahora empleamos la misma aproximación que ya hemos usado en (2.84), obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle &\approx \\ \dot{\mathbf{R}}_m \cdot \sum_K \langle \nabla_{\mathbf{R}_m} \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \\ \dot{\mathbf{R}}_n \cdot \sum_K \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \langle \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_n} \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle, \end{aligned} \quad (2.97)$$

y empleando la definición de vector de acoplamiento no adiabático (2.12), obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle &\approx \dot{\mathbf{R}}_m \cdot \sum_K \mathbf{d}_{JK}(\mathbf{R}_m) \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \\ &\dot{\mathbf{R}}_n \cdot \sum_K \mathbf{d}_{KI}(\mathbf{R}_n) \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle. \end{aligned} \quad (2.98)$$

Para moléculas conjugadas conteniendo docenas de átomos, los estados electrónicos pueden presentar variaciones repentinas. El ejemplo típico es el caso de los cruces triviales no evitables entre dos estados adiabáticos (que es una traducción del inglés de *trivial unavoided crossings*) [87]. Para una configuración  $n$  dada, durante un cruce trivial no evitable entre dos estados adiabáticos, sus energías comienzan a acercarse hasta que finalmente se cruzan. De acuerdo a la ecuación (2.59), justo en el instante del cruce, el vector de acoplamiento no adiabático presenta un comportamiento deltaíco, lo que provoca que la localización espacial de los dos estados se invierta. La simulación de este proceso puede ser incorporada directamente en la propagación de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para la amplitud de los estados adiabáticos (2.15). Una vez que ha sido detectado un cruce trivial no evitable entre dos estados, invertimos

sus poblaciones porque la divergencia del vector de acoplamiento no adiabático garantiza una transferencia de población completa entre estos dos estados. También anulamos cualquier transferencia entre los estados que se cruzan y los demás que no intervengan en el cruce para garantizar la conservación de la norma de la función de onda del subespacio electrónico. Es importante notar que durante estos eventos, los coeficientes que normalmente se propagan resolviendo numéricamente las ecuaciones (2.31-2.33), se invierten directamente para evitar cualquier tipo de error numérico proveniente de la divergencia del vector de acoplamiento no adiabático. Este ardid también debe tenerse en cuenta al propagar los solapamientos electrónicos de acuerdo a la ecuación (2.98), de lo contrario presentarían discontinuidades artificiales. Por lo tanto los términos matriciales de los solapamientos electrónicos entre diferentes configuraciones se intercambian siempre que ocurra un cruce trivial no evitable.

## 2.7. El método de clones (AIMC)

La función de onda (2.74) es capaz de describir correctamente cualquier sistema siempre y cuando la influencia del campo medio de Ehrenfest dado por la ecuación (2.62) sea representativa de todos los estados adiabáticos considerablemente poblados. Sin embargo, puede darse el caso en que uno o más de los estados adiabáticos difieran considerablemente del campo medio y que por lo tanto la fuerza calculada de acuerdo a la ecuación (2.62) pierda su significado físico. Un ejemplo de tal escenario es cuando intervienen al mismo tiempo dos o más caminos durante la relajación no radiativa. Para representar correctamente este escenario, la función de onda debería ser capaz de presentar bifurcaciones en el espacio de configuraciones. El método MCE en la base TDDB resulta ideal para implementar un esquema que presente tales funcionalidades.

El método de muestreo de clones conocido como AIMC por sus siglas del inglés *Ab-Initio Multiple Cloning* [58–60, 69] consiste precisamente en aumentar el tamaño de la base para permitir bifurcaciones de la función de onda cuando se cumplen un conjunto de criterios que cuantifican cuán bien describe el campo medio a las contribuciones de los estados excitados correspondientes a una configuración determinada. Una vez que se ha decidido que el campo medio no es una representación fidedigna para una configuración dada, ésta se sustituye por dos nuevas configuraciones que comparten la misma parte nuclear de la original pero poseen diferentes contribuciones para los estados excitados, de forma que en una de las nuevas configuraciones está solamente poblado uno de los estados mientras que en la otra este mismo estado se encuentra vacío y los demás se reajustan de forma que la norma se conserve. Además, las amplitudes de las nuevas configuraciones se calculan de forma que la función de onda molecular siga siendo continua. Finalmente, es importante notar que al ampliar el tamaño de la base, las bifurcaciones de la función de onda permiten recuperar el significado físico del campo medio mientras que posibilitan una mejor exploración del espacio de configuraciones nuclear.

### 2.7.1. Algoritmo de generación de clones

El algoritmo de clones consiste en, una vez que se detecta que el campo medio falla para describir correctamente la dinámica en una configuración  $n$ , sustituir la parte de la función de onda que representa esta configuración  $|\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_c)\rangle$ , por una combinación lineal de otras dos nuevas funciones de onda  $|\Psi_{n_1}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_c)\rangle$  y  $|\Psi_{n_2}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_c)\rangle$  que representan a dos nuevas configuraciones y que comparten la misma parte nuclear, pero con coeficientes electrónicos diferentes:

$$|\Psi_{n_1}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_c)\rangle = |\chi_n(\mathbf{R}, t_c)\rangle \left( \frac{a_I^{(n)}(t_c)}{|a_I^{(n)}(t_c)|} \times |\phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle + \sum_{J \neq I} 0 \times |\phi_J^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \right), \quad (2.99)$$

$$|\Psi_{n_2}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_c)\rangle = |\chi_n(\mathbf{R}, t_c)\rangle \left( 0 \times |\phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle + \frac{1}{\sqrt{1 - |a_I^{(n)}(t_c)|^2}} \times \sum_{J \neq I} a_J^{(n)}(t_c) |\phi_J^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \right). \quad (2.100)$$

De esta forma, la configuración  $|\Psi_{n_1}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_c)\rangle$  contiene solamente al estado clonado, mientras que la configuración  $|\Psi_{n_2}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_c)\rangle$  contiene a los demás estados. Con el objetivo de que la función de onda molecular se mantenga continua en este instante, debemos definir las amplitudes correspondientes a las dos nuevas configuraciones de acuerdo a:

$$c_{n_1}(t_c) = c_n(t_c) |a_I^{(n)}(t_c)|, \quad (2.101)$$

y:

$$c_{n_2}(t_c) = c_n(t_c) \sqrt{1 - |a_I^{(n)}(t_c)|^2}, \quad (2.102)$$

de donde podemos escribir:

$$c_n(t_c) |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_c)\rangle = c_{n_1}(t_c) |\Psi_{n_1}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_c)\rangle + c_{n_2}(t_c) |\Psi_{n_2}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_c)\rangle. \quad (2.103)$$

Por lo que podemos decir que hemos sustituido aquella configuración donde el campo medio no representaba correctamente al estado excitado más poblado  $I$ , por dos nuevas configuraciones; cada una de las cuales está guiada por su propio campo medio y que con seguridad evolucionarán hacia regiones diferentes del espacio de fases.

### 2.7.2. Criterios de clones

Veamos ahora los criterios que tenemos en cuenta para decidir cuándo aplicar el algoritmo de clones.

#### 1. Primer criterio

El objetivo del primer criterio debe ser cuantificar cuán distribuida se encuentra la parte electrónica de la función de onda en los estados excitados considerados. O

sea, la población electrónica debe estar distribuida en dos o más estados excitados, de lo contrario no habría incongruencia alguna entre el campo medio y el único estado poblado. Por otro lado, no tiene sentido explorar las direcciones en el espacio de configuraciones a las que apunten estados excitados que no estén significativamente poblados, y que por lo tanto no están representados por la función de onda electrónica.

Para cuantificar la distribución de población en los estados excitados, podemos introducir el número de participación  $W_n(t)$ :

$$W_n(t) = \frac{1}{\sum_{I=1}^N \left| a_I^{(n)}(t) \right|^4}, \quad (2.104)$$

que es un número real entre 1 y el número total  $N$  de superficies de energía potencial consideradas. Valores de  $W_n(t) \approx 1$  indican que toda la población del subsistema electrónico se encuentra concentrada en un único estado excitado, mientras que valores de  $W_n(t) \approx N$  indican que la población electrónica está distribuida equitativamente en todos los estados excitados. Por lo tanto, para el primer criterio impondremos que:

$$W_n(t) \geq \delta_1, \quad (2.105)$$

donde a  $\delta_1$  le llamaremos umbral del primer criterio y en nuestro caso consideraremos  $\delta_1 = 2$ , que es el valor correspondiente a que haya dos estados electrónicos significativamente poblados.

## 2. Segundo criterio

El objetivo del segundo criterio debe ser identificar cuándo la fuerza producida por el campo medio pierde significado físico, o sea que difiere mucho de las contribuciones individuales de cada uno de los estados. Sin embargo, nosotros solo compararemos el estado más poblado con el campo medio. En caso de que todos los criterios se cumplan y se proceda a realizar el algoritmo de clones, a este estado excitado en particular le llamaremos *estado excitado clonado* o simplemente *estado clonado*. Esta imposición, junto con el primer criterio, garantiza que siempre que la función de onda se bifurque, haya una cantidad de población nuclear significativa que visite cada una de las dos regiones del espacio de configuraciones hacia las que apunten los nuevos campos medios.

Una comparación directa de los campos no resulta práctica, así que en vez de eso compararemos la fuerza  $\mathbf{F}_{max}^{(n)}(t)$  sobre la superficie de energía potencial del estado más poblado, con la fuerza  $\mathbf{F}_M^{(n)}(t)$  correspondiente al campo medio pero obviando completamente el aporte de los NACT. De forma congruente con esto, en un tercer criterio impondremos que la influencia de los NACT sobre el campo medio sea pequeña, y así también garantizamos que nuestro algoritmo de clones

no interrumpa la transferencia natural de población entre estados excitados dada por la ecuación (2.15). Estas dos fuerzas en cuestión están dadas por:

$$\mathbf{F}_{max}^{(n)}(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_n} V_I^{(n)}(\mathbf{R}), \quad (2.106)$$

$$\mathbf{F}_M^{(n)}(t) = -\sum_J \left( \sigma_J^{(n)}(t) \right)^2 \nabla_{\mathbf{R}_n} V_J^{(n)}(\mathbf{R}). \quad (2.107)$$

Para comparar estos dos vectores definiremos el siguiente ángulo entre ellos:

$$\theta^{(n)}(t) = \arccos \left( \frac{2\mathbf{F}_{max}^{(n)}(t) \cdot \mathbf{F}_M^{(n)}(t)}{|\mathbf{F}_{max}^{(n)}(t)|^2 + |\mathbf{F}_M^{(n)}(t)|^2} \right). \quad (2.108)$$

Para interpretar geoméricamente el significado de este ángulo, podemos notar que en el caso particular en el que ambos vectores tengan el mismo módulo,  $\theta^{(n)}(t)$  recupera la definición tradicional de ángulo entre dos vectores. Por otro lado, si la diferencia modular entre los dos vectores aumenta, entonces  $\theta^{(n)}(t)$  aumenta también. De esta forma tenemos en cuenta al mismo tiempo las “diferencias” entre los módulos y entre las direcciones de ambos vectores en el subespacio nuclear.

Entonces, para nuestro segundo criterio impondremos que:

$$\theta^{(n)}(t) \geq \delta_2. \quad (2.109)$$

El número de clones que genera el algoritmo puede variarse manipulando este parámetro. Una mayor cantidad de clones implica un mejor muestreo del espacio de configuraciones pero al mismo tiempo requiere mayor esfuerzo de computación, así que es necesario llegar a un compromiso. En la mayoría de los resultados presentados en esta tesis hemos empleado  $\delta_2 = \frac{\pi}{12}$ .

### 3. Tercer criterio

Como ya hemos dicho, el objetivo del tercer criterio debe ser garantizar que los NACT sean suficientemente pequeños. Así, complementamos el segundo criterio e impedimos la interrupción de la transferencia natural de población entre estados excitados dada por la ecuación (2.15). Concretamente, impondremos que:

$$\sum_I \left| \frac{2\sigma_I^{(n)}(t)}{\sigma_M^{(n)}(t)} \cos \left( \theta_I^{(n)}(t) - \theta_M^{(n)}(t) \right) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{IM}(\mathbf{R}) \right| \leq \delta_3, \quad (2.110)$$

donde el índice  $M$  representa al estado con mayor población. En los resultados presentados en esta tesis hemos tomado  $\delta_3 = 0,005$ , a no ser que se indique explícitamente lo contrario.

#### 4. Cuarto criterio

En principio, la implementación de estos criterios le proveen al método de dinámica molecular, mediante una consecución de infinitas bifurcaciones, la capacidad de una exploración fractal del espacio de configuraciones. Sin embargo, por atractiva que parezca la idea, tal simulación sería imposible debido a los recursos finitos de cómputo de los que disponemos. Por ello es necesario incorporar un cuarto criterio de corte que impida un crecimiento exponencial descontrolado del número de bifurcaciones. Teniendo en cuenta que durante cada bifurcación, la población que le corresponde a la configuración en cuestión se divide aproximadamente a la mitad, hemos impuesto la detención del algoritmo después de la cuarta bifurcación, restringiendo el número total de configuraciones posibles a  $2^4 = 16$ . En la sección de resultados se emplearán los criterios y umbrales aquí descritos a no ser que se indique explícitamente lo contrario.

Entonces, de forma resumida, clonamos cuando hay al menos dos estados suficientemente poblados, el gradiente del estado más poblado es suficientemente diferente a la suma ponderada de los demás gradientes y el estado más poblado está suficientemente desacoplado de los demás. En los tres casos, *suficientemente* se especifica de acuerdo a cada uno de los umbrales para cada uno de los tres criterios. Finalmente, el cuarto criterio limita el número total de clones impidiendo un crecimiento descontrolado de la base.

Una de las mayores ventajas del primer y segundo criterio es que resultan ser adimensionales, y por lo tanto los umbrales correspondientes son independientes de la dimensión de la molécula en cuestión. Únicamente el tercer criterio resulta depender del número de estados excitados involucrados, pero el comportamiento de los términos de acoplamiento no adiabático resulta ser bastante puntiagudo y por lo tanto el valor mencionado resultó ser conveniente para un gran número de sistemas de diferentes tamaños y en los que se consideraron diferentes cantidades de estados.

### 2.7.3. Cálculo de los solapamientos electrónicos

Veamos ahora un método práctico que constituye una variante a la solución numérica directa de la ecuación (2.98) para el cálculo de los solapamientos electrónicos en el caso de dinámicas MCE que contemplen únicamente a la técnica de muestreo de clones. Concretamente estamos interesados en calcular los términos matriciales de la forma  $\langle \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$ . Para la deducción de esta técnica resulta conveniente considerar la dependencia explícita de los solapamientos electrónicos con el tiempo  $t$ , así que escribiremos convenientemente a estos términos matriciales como:  $\langle \phi_I^{(n)}(t) | \phi_J^{(m)}(t) \rangle$ . Consideremos que en el instante  $t_c$  ocurre un evento de clonado y por lo tanto justo en este instante se cumple que  $\mathbf{R}_m = \mathbf{R}_n$ , por lo que:

$$|\phi_I^{(n)}(t_c)\rangle = |\phi_I^{(m)}(t_c)\rangle. \quad (2.111)$$

Consideremos ahora los términos matriciales  $\langle \phi_I^{(n)}(t_c) | \phi_J^{(m)}(t) \rangle$  donde  $t > t_c$ . Si tenemos en cuenta la ecuación (2.111), entonces:

$$\langle \phi_I^{(n)}(t_c) | \phi_J^{(m)}(t) \rangle = \langle \phi_I^{(m)}(t_c) | \phi_J^{(m)}(t) \rangle. \quad (2.112)$$

Además, si tenemos en cuenta la relación de clausura (2.8), podemos escribir:

$$\langle \phi_I^{(n)}(t_c) | \phi_J^{(m)}(t_c + 2\Delta t) \rangle = \sum_K \langle \phi_I^{(n)}(t_c) | \phi_K^{(n)}(t_c + \Delta t) \rangle \langle \phi_K^{(n)}(t_c + \Delta t) | \phi_J^{(m)}(t_c + 2\Delta t) \rangle. \quad (2.113)$$

Esta expresión sobrestima ligeramente los solapamientos electrónicos porque emplear un número finito de estados electrónicos provoca que la base no sea estrictamente completa, sin embargo es una aproximación que está en el orden de las demás aproximaciones de nuestro marco teórico [69]. De forma más general para  $p \in \mathbb{N}$ , aplicando la relación de clausura  $2p - 1$ , podemos obtener para el solapamiento electrónico entre un instante de tiempo  $t_c$  y otro  $p$  pasos de tiempo  $\Delta t$  después:

$$\begin{aligned} \langle \phi_I^{(n)}(t_c) | \phi_J^{(m)}(t_c + p\Delta t) \rangle &= \sum_{K_1} \sum_{K_2} \dots \sum_{K_{p-1}} \sum_L \sum_{M_1} \sum_{M_2} \dots \sum_{M_{p-1}} \langle \phi_I^{(n)}(t_c + p\Delta t) | \times \\ &|\phi_{K_{p-1}}^{(n)}(t_c + (p-1)\Delta t) \rangle \langle \phi_{K_{p-1}}^{(n)}(t_c + (p-1)\Delta t) | \times \\ &|\phi_{K_{p-2}}^{(n)}(t_c + (p-2)\Delta t) \rangle \langle \phi_{K_{p-2}}^{(n)}(t_c + (p-2)\Delta t) | \dots |\phi_{K_1}^{(n)}(t_c + \Delta t) \rangle \langle \phi_{K_1}^{(n)}(t_c + \Delta t) | \times \\ &|\phi_L^{(n)}(t_c) \rangle \langle \phi_L^{(n)}(t_c) | \phi_{M_1}^{(m)}(t_c + \Delta t) \rangle \langle \phi_{M_1}^{(m)}(t_c + \Delta t) | \phi_{M_2}^{(m)}(t_c + 2\Delta t) \rangle \langle \phi_{M_2}^{(m)}(t_c + 2\Delta t) | \times \\ &\dots |\phi_{M_{p-1}}^{(m)}(t_c + (p-1)\Delta t) \rangle \langle \phi_{M_{p-1}}^{(m)}(t_c + (p-1)\Delta t) | \phi_J^{(m)}(t_c + p\Delta t) \rangle. \end{aligned} \quad (2.114)$$

Si ahora notamos que para  $t = t_c$  se cumple la ecuación (2.111) y por lo tanto:

$$|\phi_L^{(n)}(t_c) \rangle \langle \phi_L^{(n)}(t_c) | = |\phi_L^{(n)}(t_c) \rangle \langle \phi_L^{(m)}(t_c) |, \quad (2.115)$$

que sustituyendo en la ecuación (2.114) nos queda:

$$\begin{aligned} \langle \phi_I^{(n)}(t_c) | \phi_J^{(m)}(t_c + p\Delta t) \rangle &= \sum_{K_1} \sum_{K_2} \dots \sum_{K_{p-1}} \sum_L \sum_{M_1} \sum_{M_2} \dots \sum_{M_{p-1}} \langle \phi_I^{(n)}(t_c + p\Delta t) | \times \\ &|\phi_{K_{p-1}}^{(n)}(t_c + (p-1)\Delta t) \rangle \langle \phi_{K_{p-1}}^{(n)}(t_c + (p-1)\Delta t) | \times \\ &|\phi_{K_{p-2}}^{(n)}(t_c + (p-2)\Delta t) \rangle \langle \phi_{K_{p-2}}^{(n)}(t_c + (p-2)\Delta t) | \dots |\phi_{K_1}^{(n)}(t_c + \Delta t) \rangle \langle \phi_{K_1}^{(n)}(t_c + \Delta t) | \times \\ &|\phi_L^{(n)}(t_c) \rangle \langle \phi_L^{(m)}(t_c) | \phi_{M_1}^{(m)}(t_c + \Delta t) \rangle \langle \phi_{M_1}^{(m)}(t_c + \Delta t) | \phi_{M_2}^{(m)}(t_c + 2\Delta t) \rangle \langle \phi_{M_2}^{(m)}(t_c + 2\Delta t) | \times \\ &\dots |\phi_{M_{p-1}}^{(m)}(t_c + (p-1)\Delta t) \rangle \langle \phi_{M_{p-1}}^{(m)}(t_c + (p-1)\Delta t) | \phi_J^{(m)}(t_c + p\Delta t) \rangle. \end{aligned} \quad (2.116)$$

Esta ecuación significa que para calcular los solapamientos electrónicos basta con tener todos los términos matriciales de la forma  $\langle \phi_I^{(n)}(t) | \phi_K^{(n)}(t + \Delta t) \rangle$  para todos los instantes

de tiempo  $t$  y configuraciones  $n$ . Si ahora tenemos en cuenta el operador de propagación temporal  $U_n(t, t + \Delta t)$  [88]:

$$|\phi_K^{(n)}(t + \Delta t)\rangle = U_n(t, t + \Delta t)|\phi_K^{(n)}(t)\rangle, \quad (2.117)$$

donde:

$$U_n(t, t + \Delta t) = \exp_+ \left( -\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} d\tau H_{IK}^{el(n)}(\tau) \right), \quad (2.118)$$

y  $H_{IK}^{el(n)}(\tau)$  está dado según la ecuación (2.16). Si ahora hacemos la aproximación:

$$U_n(t, t + \Delta t) \approx \exp \left[ -\frac{i\Delta t}{2\hbar} \left( H_{IK}^{el(n)}(t) + H_{IK}^{el(n)}(t + \Delta t) \right) \right], \quad (2.119)$$

que es válida para  $\Delta t$  suficientemente pequeño, obtenemos que:

$$\begin{aligned} \langle \phi_I^{(n)}(t) | \phi_K^{(n)}(t + \Delta t) \rangle &= \langle \phi_I^{(n)}(t) | \exp \left[ -\frac{i\Delta t}{2\hbar} \left( H_{IK}^{el(n)}(t) + H_{IK}^{el(n)}(t + \Delta t) \right) \right] \times \\ &|\phi_K^{(n)}(t + \Delta t)\rangle, \end{aligned} \quad (2.120)$$

de donde si notamos que solamente emplearemos los términos no diagonales del Hamiltoniano  $H_{IK}^{el(n)}$ , obtenemos finalmente:

$$\langle \phi_I^{(n)}(t) | \phi_K^{(n)}(t + \Delta t) \rangle = \exp \left[ \frac{\Delta t}{2} \left( \dot{\mathbf{R}}_n(t) \cdot \mathbf{d}_{IJ}^{(n)}(t) + \dot{\mathbf{R}}_n(t + \Delta t) \cdot \mathbf{d}_{IJ}^{(n)}(t + \Delta t) \right) \right]. \quad (2.121)$$

Así, componiendo esta ecuación con (2.116) podemos calcular cualquier elemento matricial de la forma  $\langle \phi_I^{(n)}(t_c) | \phi_J^{(m)}(t_c + p\Delta t) \rangle$  sin tener que recurrir a la solución numérica directa de la ecuación (2.98).

## 2.8. Cálculo de observables

Para calcular observables, primero debemos proponer un operador asociado a la magnitud física que deseamos calcular y luego encontrar el valor de expectación de tal operador. En este sentido, los operadores propuestos se pueden clasificar de acuerdo al subespacio sobre el que están definidos.

### 2.8.1. Observables sobre el subespacio electrónico

Empecemos calculando los valores de expectación de magnitudes físicas cuyos operadores asociados actúan sobre el subespacio electrónico. Supongamos que a la magnitud física  $N$  le podemos asociar el operador hermítico  $\hat{N}$  tal que:

$$\langle \phi_J^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{N} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = N_{JI}^{(n)}, \quad (2.122)$$

donde los elementos matriciales  $N_{JI}^{(n)}$  son reales, y por lo tanto simétricos en los índices  $J$  e  $I$ .

Los valores de expectación de  $\hat{N}$  estarán dados por:

$$\langle \hat{N} \rangle = \langle \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \hat{N} | \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rangle = \sum_{n,m} (c_m(t))^* c_n(t) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \sum_{I,J} \left( a_J^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{N} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle. \quad (2.123)$$

Para calcular los elementos matriciales del operador  $\hat{N}$  podemos introducir la siguiente aproximación:

$$\sum_{I,J} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{N} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \sum_{I,J,K,L} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \langle \phi_K^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{N} | \phi_L^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \langle \phi_L^{(\mathbf{R})}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.124)$$

que a su vez lo aproximaremos como:

$$\sum_{I,J} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{N} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \frac{1}{2} \sum_{I,J,K,L} \left\{ \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{N} | \phi_L^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \langle \phi_L^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \langle \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{N} | \phi_L^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \langle \phi_L^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right\}, \quad (2.125)$$

que aplicando la relación de ortonormalidad (2.7) y colapsando los subíndices de las deltas de Kronecker, se puede escribir como:

$$\sum_{I,J} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{N} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \frac{1}{2} \sum_{I,J} \left\{ \sum_L N_{JL}^{(m)} \langle \phi_L^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \sum_K \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle N_{KI}^{(n)} \right\}. \quad (2.126)$$

Si ahora escribimos las dos sumas del miembro derecho en función del mismo índice:

$$\sum_{I,J} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{N} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \frac{1}{2} \sum_{I,J,K} \left\{ N_{JK}^{(m)} \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle N_{KI}^{(n)} \right\}. \quad (2.127)$$

Si ahora notamos que los elementos matriciales de la suma triple son hermíticos, reagrupando de forma conveniente, podemos escribir:

$$\sum_{I,J} \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{N} | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \approx \Re \left\{ \sum_{I,J,K} \frac{N_{JK}^{(m)} + N_{JK}^{(n)}}{2} \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right\}, \quad (2.128)$$

donde  $\Re$  simboliza la parte real.

Si ahora sustituimos en la ecuación (2.123) y tenemos en cuenta la simetría respecto a los índices  $m$  y  $n$ , podemos reagrupar de forma conveniente para obtener:

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle \approx \Re \left\{ \sum_{n,m} (c_m(t))^* c_n(t) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \times \right. \\ \left. \sum_{I,J,K} \left( a_J^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle N_{JK}^{(n)} \right\}. \end{aligned} \quad (2.129)$$

Veamos ahora algunos ejemplos. Para calcular el valor de expectación de las poblaciones adiabáticas, podemos introducir el operador de población  $\hat{P}_K(\mathbf{R})$ :

$$\hat{P}_K = |\phi_K^{(\mathbf{R})}\rangle \langle \phi_K^{(\mathbf{R})}|, \quad (2.130)$$

donde  $|\phi_K^{(\mathbf{R})}\rangle$  son las autofunciones del Hamiltoniano electrónico  $H_r(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  en el punto  $\mathbf{R}$  del espacio de configuraciones nuclear. Los elementos matriciales del operador de población adiabática serán:

$$P_{K,JI}^{(n)} = \langle \phi_J^{(n)} | \phi_K^{(n)} \rangle \langle \phi_K^{(n)} | \phi_I^{(n)} \rangle = \delta_{JK} \delta_{KI}. \quad (2.131)$$

Sustituyendo en la ecuación (2.129) obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \hat{P}_K \rangle = \Re \left\{ \sum_{n,m} (c_m(t))^* c_n(t) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \times \right. \\ \left. \left( a_K^{(m)}(t) \right)^* \sum_I a_I^{(n)}(t) \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (2.132)$$

Calculemos ahora la densidad de transición electrónica producida por la excitación sobre un fragmento de la molécula. Primeramente tengamos en cuenta que los elementos matriciales de la densidad de transición electrónica del orbital  $i$  al  $j$ , correspondientes al estado adiabático  $I$  en la configuración  $n$ , se pueden escribir como:

$$\left( \rho_I^{(n)} \right)_{i,j} = \langle \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j | \phi_g^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.133)$$

donde  $\hat{c}_i^\dagger$  y  $\hat{c}_j$  son respectivamente los operadores de creación y aniquilación que actúan sobre los orbitales atómicos  $i$  y  $j$ , mientras que  $|\phi_g^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$  representa al estado fundamental. En particular, los elementos diagonales  $\left( \rho_I^{(n)} \right)_{i,i}$  representan la densidad electrónica sobre el orbital  $i$  producida por la excitación al estado adiabático  $I$ . De esta forma, la

fracción de densidad electrónica sobre un fragmento  $X$  en el estado adiabático  $I$  será la suma por todos los orbitales que pertenecen al fragmento en cuestión, normalizada:

$$\rho_{I,X}^{(n)} = \frac{\sum_{i \in X} \left( \rho_I^{(n)} \right)_{i,i}^2}{\sum_i \left( \rho_I^{(n)} \right)_{i,i}^2}, \quad (2.134)$$

Para calcular la densidad electrónica producida por la excitación sobre el fragmento  $X$ , introduzcamos el operador  $\hat{\rho}_X$  tal que:

$$\hat{\rho}_X |\phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = \rho_{I,X}^{(n)} |\phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle. \quad (2.135)$$

Sustituyendo en la ecuación (2.129) para hallar el valor de expectación correspondiente, y teniendo en cuenta la relación de ortonormalidad (2.7), obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\rho}_X \rangle = \Re \left\{ \sum_{n,m} (c_m(t))^* c_n(t) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \times \right. \\ \left. \sum_{I,J} \left( a_J^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \langle \phi_J^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \rho_{I,X}^{(n)} \right\}. \end{aligned} \quad (2.136)$$

### 2.8.2. Observables sobre el subespacio nuclear

Veamos ahora algunos ejemplos de magnitudes físicas cuyos operadores asociados actúan sobre el subespacio nuclear. Empecemos con el operador  $\hat{R}_{ij}$  asociado a la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ :

$$\hat{R}_{ij} |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle = |\mathbf{R}^{(i)} - \mathbf{R}^{(j)}| |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle, \quad (2.137)$$

donde  $\mathbf{R}^{(i)}$  es la coordenada correspondiente solamente al átomo  $i$ . Entonces, el valor de expectación de este operador será:

$$\begin{aligned} \langle R_{ij} \rangle = \sum_{n,m} c_m^*(t) c_n(t) \langle \chi_n(\mathbf{R}, t) | |\mathbf{R}^{(i)} - \mathbf{R}^{(j)}| |\chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \times \\ \sum_{I,J} \left( a_J^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \end{aligned} \quad (2.138)$$

Para calcular los términos matriciales en (2.138) necesitamos introducir una aproximación. Si tenemos en cuenta que para la mayoría de los casos de interés, la fluctuaciones de la distancia entre los oscilación  $i$  y  $j$  es mucho menor que la distancia en cuestión; entonces podemos considerar que:

$$\langle R_{ij} \rangle \approx \left| \sum_{n,m} c_m^*(t) c_n(t) \left( \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \mathbf{R}^{(i)} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle - \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \mathbf{R}^{(j)} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \right) \right| \times$$

$$\sum_{I,J} \left( a_J^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \Big| . \quad (2.139)$$

Si ahora tenemos en cuenta la expresión para el cálculo de los elementos matriciales de  $\mathbf{R}$  en el apéndice A.2, y que las partes imaginarias correspondientes a dichos elementos matriciales se anulan con la suma doble por los índices  $n$  y  $m$ , podemos escribir:

$$\langle R_{ij} \rangle \approx \Re \left\{ \sum_{n,m} c_m^*(t) c_n(t) \left| \frac{\mathbf{R}_n^{(i)} + \mathbf{R}_m^{(i)}}{2} - \frac{\mathbf{R}_n^{(j)} + \mathbf{R}_m^{(j)}}{2} \right| \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \times \right. \\ \left. \sum_{I,J} \left( a_J^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right\} . \quad (2.140)$$

Otro ejemplo de operadores asociados a magnitudes físicas que deben ser definidos sobre el subespacio nuclear son los operadores asociados a la probabilidad de ocurrencia de un evento, como pueden ser un clon o un cruce trivial no evitable entre dos estados adiabáticos. Definamos el operador  $P_e(t)$  como:

$$\hat{P}_e(t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = P_e^{(n)}(t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle, \quad (2.141)$$

donde  $P_e^{(n)}(t)$  es una variable binaria que toma el valor 1 si el evento  $e$  tiene lugar en la configuración  $n$  en el instante  $t$ , y de lo contrario toma el valor 0. De esta forma, podemos decir que la función en el tiempo que describe la probabilidad de que ocurra el evento  $e$  está dada por el valor de expectación  $\langle \hat{P}_e(t) \rangle$ , o sea:

$$\langle \hat{P}_e(t) \rangle = \Re \left\{ \sum_{n,m} c_m^*(t) c_n(t) P_e^{(n)}(t) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \times \right. \\ \left. \sum_{I,J} \left( a_J^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right\} . \quad (2.142)$$

Finalmente, hay algunas magnitudes físicas que dependen de uno o más de los estados adiabáticos, pero no de todos, y por lo tanto no se les pueden asociar operadores que actúen sobre el subespacio electrónico, un ejemplo de tal caso puede ser el vector de acoplamiento no adiabático entre dos estados o la localización de la densidad de transición correspondiente a uno solo de los estados adiabáticos. Una forma de resolver este problema es definir los operadores correspondientes sobre el subespacio nuclear. Veamos como ejemplo concreto el cálculo del valor de expectación del operador  $\hat{\rho}_{K,X}$  asociado al “fragmento de la densidad de transición del estado adiabático  $K$  sobre el fragmento  $X$  de la molécula”:

$$\hat{\rho}_{K,X} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \rho_{K,X}^{(n)} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle, \quad (2.143)$$

donde los autovalores  $\rho_{K,X}^{(n)}$  están dados por la ecuación (2.134). Entonces los valores de expectación estarán dados por:

$$\langle \hat{\rho}_{K,X} \rangle = \Re \left\{ \sum_{n,m} c_m^*(t) c_n(t) \rho_{K,X}^{(n)} \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \times \sum_{I,J} \left( a_J^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \langle \phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right\}. \quad (2.144)$$

### 2.8.3. Señales espectroscópicas: TRUECARS

La señal TRUECARS, del inglés *Transient redistribution of ultrafast electronic coherences in attosecond Raman signals* [89], fue desarrollada específicamente para medir el paso de sistemas por intersecciones cónicas, que es como se les denomina a aquellas regiones del espacio de configuraciones en las que las energías de dos estados se aproximan y el acoplamiento entre ellos crece infinitamente. Detectar experimentalmente cuándo un sistema atraviesa una intersección cónica ha demostrado ser una tarea elusiva, sin que se hayan logrado mediciones directas de tales eventos, entre otras razones porque se estima que es un proceso que tiene lugar durante unos pocos femtosegundos [90–93]. TRUECARS consiste en una combinación de pulsos de atosegundos o femtosegundos que se emplean para medir coherencias electrónicas, a diferencia de los pulsos ópticos tradicionales que se emplean para medir coherencias vibracionales. Es importante notar que las coherencias electrónicas no se crean directamente por los pulsos aplicados, sino que son generadas internamente debido a la propagación del sistema a través de la intersección cónica. Solamente pulsos de rayos X contienen los perfiles temporales y espectrales necesarios para implementar esta técnica. Esto es posible gracias a los modernos láseres de electrones libres FEL, del inglés *Free Electron Laser* [94, 95].

La señal TRUECARS  $S(w, T)$  está dada por [89]:

$$S(w, T) = 2\Im \left\{ \int_{+\infty}^{\infty} dt e^{iw(t-T)} \varepsilon_0^*(w) \varepsilon_1(t-T) \langle \Psi | \hat{\alpha} | \Psi \rangle \right\}, \quad (2.145)$$

donde  $\varepsilon_0$  y  $\varepsilon_1$  son las componentes del campo eléctrico de los pulsos de 500 as y 3 fs respectivamente,  $w$  es la frecuencia Raman observada y la polarizabilidad electrónica no resonante  $\hat{\alpha}$  es la polarizabilidad de transición que describe las transiciones Raman entre estados de valencia. Es importante notar que las poblaciones electrónicas no contribuyen aquí debido a que no tienen parte imaginaria, lo cual hace a la señal TRUECARS especialmente útil para medir coherencias electrónicas, que son generalmente blanqueadas por la contribución de las poblaciones en otros tipos de señales.

Si suponemos que  $\hat{\alpha}$  es independiente de las coordenadas nucleares, entonces su valor de expectación pasa a ser directamente proporcional a las coherencias electrónicas. De forma análoga al cálculo de las poblaciones electrónicas mediante el operador (2.130), podemos calcular con ayuda del operador  $\hat{P}_{KL}(\mathbf{R})$ :

$$\hat{P}_K = |\phi_K^{(\mathbf{R})}\rangle \langle \phi_L^{(\mathbf{R})}|, \quad (2.146)$$

para el que, análogamente a (2.132) podemos obtener:

$$\begin{aligned} \langle \hat{P}_{KL} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{n,m} (c_m(t))^* c_n(t) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle \times \\ &\times \sum_I \left[ \left( a_K^{(m)}(t) \right)^* a_I^{(n)}(t) \langle \phi_K^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_I^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \right. \\ &\left. + \left( a_I^{(m)}(t) \right)^* a_L^{(n)}(t) \langle \phi_I^{(m)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_K^{(n)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.147)$$

Teniendo en cuenta que  $\hat{\alpha}$  es solamente un factor multiplicativo [96], el valor exacto de la señal TRUECARS puede depender de las polarizabilidades empleadas, pero la señal calculada bajo nuestra aproximación resultará útil para identificar cualitativamente cuándo y cómo se harán visibles las coherencias electrónicas.

Finalmente, el espectrograma de Wigner  $W(T_c, w_c)$  de la señal TRUECARS se calcula mediante:

$$W(T_c, w_c) = \int d\tau S\left(T_c + \frac{\tau}{2}\right) S\left(T_c - \frac{\tau}{2}\right) e^{-iw_c\tau}, \quad (2.148)$$

donde  $S(T)$  es la traza temporal de la señal a  $w_R = 0,4 \text{ eV}$ .  $S(T)$  oscila con una frecuencia que corresponde a la diferencia de energía entre los estados que participan en la coherencia electrónica, y por lo tanto el espectrograma de Wigner revela la diferencia de energía transiente entre estos estados a lo largo de la dinámica.

# Capítulo 3

## Cálculo de la estructura electrónica

Como ya hemos visto, la aproximación de Born-Oppenheimer nos permite separar los grados de libertad electrónicos de los nucleares. Así que ahora nos enfocaremos concretamente en resolver la ecuación de Schrödinger (2.4) independiente del tiempo para los electrones considerando los núcleos atómicos inmóviles. Existen muy pocos casos sencillos en los que esta ecuación puede resolverse analíticamente. Así que, normalmente son necesarios los métodos de solución numérica, que se vuelven muy costosos para sistemas de muchas partículas como los que nos interesan. Además, son necesarias varias aproximaciones intermedias que iremos introduciendo a lo largo de este capítulo. Las soluciones que derivamos no son estrictamente las mismas que las de la ecuación (2.4), que en principio es general e independiente de las aproximaciones que se hagan, así que usaremos una notación diferente haciendo alusión a las equivalencias correspondientes con el capítulo 2.

Primeramente, estaremos interesados en encontrar una solución aproximada  $\Phi$  lo más parecida posible a  $\Psi$ , que representa al estado fundamental de nuestro sistema, que es aquel con menor energía y que no se encuentra entre los estados excitados que intervienen durante la relajación no radiativa. Con el objetivo de simplificar y diferenciar la notación con el capítulo 2, en este capítulo abandonaremos el índice  $n$  correspondiente a las configuraciones y la coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$  que consideraremos constantes.

Las ecuaciones presentadas en este capítulo, y necesarias para los métodos de dinámica molecular presentados en el capítulo 2, se han implementado en el contexto del paquete computacional NEXMD [46].

### 3.1. Principio variacional

Supongamos que para un Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_e$ , conocemos las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}_e \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (3.1)$$

donde ahora el índice  $n$  simplemente numera a las soluciones conocidas  $\Psi_n$  del Hamiltoniano  $\hat{H}_e$  y  $E_n$  son los autovalores correspondientes. Esta ecuación se corresponde en

el capítulo 2 con la ecuación (2.4). En el contexto del subsistema nuclear la energía  $E_n$  del subsistema electrónico adquiere el significado de potencial de interacción y por lo tanto se denota como  $V(\mathbf{R})$ . Nosotros respetaremos esta diferencia en las notaciones que existe por motivos históricos, haciendo alusión a las correspondencias cuando sea conveniente.

Consideremos además que las soluciones de la ecuación (3.1) son infinitas y que  $E_0$  es el menor de los autovalores. Como  $\hat{H}_e$  es un operador hermítico, sus soluciones forman una base completa que puede elegirse ortonormalizada:

$$\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \delta_{nm}. \quad (3.2)$$

Como estas soluciones forman una base completa y cualquier función de onda  $\Phi$  se puede expandir en las soluciones exactas:

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Psi_n, \quad (3.3)$$

donde términos  $a_n$  están normalizados y no los debemos confundir con los coeficientes de la ecuación (2.5).

El valor de expectación de la energía  $E$  está dado por:

$$E = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = \sum_{n,m} a_n^* a_m \langle \Psi_n | \hat{H}_e | \Psi_m \rangle, \quad (3.4)$$

que teniendo en cuenta la ortonormalidad de las soluciones  $\Psi_n$  nos queda:

$$E = \sum_n a_n^2 E_n \geq \sum_n a_n^2 E_0 = E_0, \quad (3.5)$$

de donde  $E \geq E_0$ . Esto significa que el valor de expectación de la energía de cualquier estado es siempre mayor o igual que  $E_0$ , que llamaremos energía del estado básico o fundamental. Este resultado se conoce como principio variacional y nos permite establecer un criterio para comparar diferentes soluciones aproximadas para el estado fundamental. O sea, consideraremos mejor solución aproximada a aquella cuyo valor de expectación de la energía sea más próximo al del estado fundamental. Por lo tanto, estaremos interesados en calcular la solución aproximada cuyo valor de expectación de la energía sea el menor posible.

Esto constituye una simplificación considerable del problema original porque en vez de tener como incógnita la función de onda del estado fundamental y su energía correspondiente, podemos proponer una solución aproximada que dependa de un conjunto de parámetros y calcularlos de forma que se minimice la energía.

## 3.2. La aproximación de Hartree

Ahora buscaremos una solución aproximada  $\Phi$  para el estado fundamental correspondiente a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un conjunto de  $N$

electrones:

$$\hat{H}_e \Psi = E_e \Psi_e, \quad (3.6)$$

donde el Hamiltoniano  $\hat{H}_e$  del sistema de  $N$  electrones es una combinación lineal de operadores de una partícula  $\hat{h}_1$  y de dos partículas  $\hat{h}_2$ :

$$\hat{H}_e = \hat{h}_0 + \sum_{n=1}^N \hat{h}_1(\mathbf{r}_n) + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m=1}^N \hat{h}_2(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_m), \quad (3.7)$$

donde  $\hat{h}_0 = V_{nn}$  es el potencial de interacción entre los núcleos atómicos también conocido como repulsión nuclear,  $\mathbf{r}_n$  se refiere a las coordenadas espaciales del electrón  $n$ ,  $\hat{h}_1$  es el operador de una partícula:

$$\hat{h}_1(\mathbf{r}_n) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_n}^2 - \sum_{a=1}^{N_A} \frac{Z_a k_e q_e}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_n|}, \quad (3.8)$$

siendo  $m_e$  la masa del electrón,  $N_A$  el número de núcleos atómicos, con  $Z_a$  y  $\mathbf{R}_a$  sus números atómicos y posiciones respectivamente,  $k_e$  la permitividad eléctrica en el vacío y  $q_e$  la carga del electrón. Además,  $\hat{h}_2$  es el operador que describe la interacción de Coulomb entre dos electrones:

$$\hat{h}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{k_e q_e}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (3.9)$$

La solución aproximada  $\Phi$  se encuentra aplicando el método variacional a:

$$\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle - \lambda [\langle \Phi | \Phi \rangle - 1], \quad (3.10)$$

de forma que tenga el mínimo valor posible. Aquí, el multiplicador de Lagrange  $\lambda$  impone la ligadura de que la función de onda está normalizada. Consideraremos que siempre que  $\Phi$  sea una buena aproximación de  $\Psi_e$ , entonces  $\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle$  será una buena aproximación de  $\langle \Psi_e | \hat{A} | \Psi_e \rangle$  [97].

La aproximación de Hartree ofrece una forma de construir la función aproximada  $\Phi$  mediante el producto de  $N$  funciones que describen a los  $N$  electrones ocupando orbitales individuales:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \phi_1(\mathbf{x}_1) \phi_2(\mathbf{x}_2) \dots \phi_N(\mathbf{x}_N), \quad (3.11)$$

donde  $\mathbf{x}_n$  se refiere tanto a las coordenadas espaciales  $\mathbf{r}_n$  como al espín del electrón  $n$ , y  $\phi_i$  son las funciones de onda uniparticulares que describen a los orbitales individuales y que no se deben confundir con los estados excitados de la ecuación (2.5). Además, consideramos que las funciones que describen a los orbitales atómicos son ortonormales:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.12)$$

Esta condición implica la incorporación de  $\frac{N(N-1)}{2}$  nuevas ligaduras, que se pueden agregar en el método variacional mediante la siguiente función  $F$ :

$$F = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}], \quad (3.13)$$

que debe ser mínima. Por lo tanto al sustituir  $\phi_k(\mathbf{r})$  por  $\phi_k(\mathbf{r}) + \delta\phi_k(\mathbf{x})$  se debe cumplir que  $\delta F = 0$ .

En la mayoría de los casos, la aproximación de Hartree no resulta suficientemente buena porque no contempla la antisimetría que debe cumplir la función de onda  $\Phi$  para un sistema de fermiones como son los electrones.

### 3.3. El método de Hartree-Fock

Hasta ahora habíamos trabajado en el espacio de Hilbert, que es el espacio correspondiente a todas las funciones de onda cuadrado integrables. Ahora restringiremos nuestro estudio al espacio de Fock, que es un subespacio del espacio de Hilbert en el cual, además se exige que las funciones de onda sean antisimétricas respecto a las permutaciones de los electrones. Así que propondremos para  $\Phi$  la siguiente función:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.14)$$

que se conoce como determinante de Slater. Una forma abreviada de escribir esta expresión es:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{iN}(\mathbf{x}_N), \quad (3.15)$$

donde  $P(i)$  representa el número de permutaciones por pares y la suma se realiza por todas las posibles permutaciones.

Antes de poder aplicar el método variacional necesitamos dos tipos de valores de expectación: correspondientes a operadores de una partícula y dos partículas. Comencemos analizando el caso de los operadores de una partícula:

$$\hat{A} = \sum_{n=1}^N \hat{a}_1(n), \quad (3.16)$$

donde  $\hat{a}_1(n)$  actúa solo sobre el  $n$ -ésimo electrón. Entonces el valor de expectación estará dado por:

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} \phi_{j1}(\mathbf{x}_1) \phi_{j2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{jN}(\mathbf{x}_N) \left| \sum_{n=1}^N \hat{a}_1(n) \times \right. \right. \\ \left. \left. \left| \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{iN}(\mathbf{x}_N) \right. \right\rangle. \quad (3.17)$$

Como las funciones  $\phi_i$  son ortogonales por construcción, aquellos términos de esta suma para los que las permutaciones en el bra y en el ket sean diferentes se anulan, por lo que solo sobreviven los  $N!$  términos tales que  $P(j) = P(i)$ . Si además tenemos en cuenta que  $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$  y sumamos por los  $N!$  términos que sobreviven para cada electrón  $n$ , obtenemos:

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{a}_1 | \phi_i \rangle, \quad (3.18)$$

de donde el valor de expectación para operadores de una partícula es simplemente la suma de las contribuciones independientes por todos los orbitales.

Veamos ahora el caso de operadores de dos partículas:

$$\hat{A} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m=1}^N \hat{a}_2(n, m), \quad (3.19)$$

donde ahora  $\hat{a}_2(n, m)$  actúa sobre los electrones  $n$  y  $m$ . El valor de expectación de  $\hat{A}$  en este caso estará dado por:

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} \phi_{j1}(\mathbf{x}_1) \phi_{j2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{jN}(\mathbf{x}_N) \left| \frac{1}{2} \sum_{n \neq m=1}^N \hat{a}_2(n, m) \times \right. \right. \\ \left. \left. \left| \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{iN}(\mathbf{x}_N) \right. \right\rangle. \quad (3.20)$$

De forma similar al caso de operadores de una partícula, las permutaciones del bra y el ket deben ser iguales para los términos de la suma que sobreviven, con excepción de aquellas permutaciones que son solo diferentes para  $n$  y  $m$ , que en este caso también sobreviven y además cumplen que  $(-1)^{(P(i)P(j))} = -1$ . Si tenemos en cuenta que sobreviven  $N!$  términos de cada tipo, obtenemos que:

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N [\langle \phi_i \phi_j | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_j \rangle], \quad (3.21)$$

donde para aliviar la notación hemos quitado la dependencia explícita con las variables electrónicas  $\mathbf{x}_i$ .

Teniendo en cuenta que los elementos tales que  $i = j$  se anulan, nos queda:

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N [\langle \phi_i \phi_j | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_j \rangle]. \quad (3.22)$$

Si empleamos las expresiones derivadas para los operadores de una y dos partículas, entonces podemos escribir para el valor de expectación de la energía:

$$\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N [\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle]. \quad (3.23)$$

Veamos ahora el efecto de variar la función de onda que describe el orbital  $k$ :  $\phi_k \rightarrow \phi_k + \delta\phi_k$  sobre la variación de los valores de expectación de una y dos partículas. Comencemos con el operador genérico  $\hat{a}_1$  que actúa sobre una partícula.

$$\delta\langle\Phi|\hat{A}|\Phi\rangle = \langle\phi_k + \delta\phi_k|\hat{a}_1|\phi_k + \delta\phi_k\rangle - \langle\phi_k|\hat{a}_1|\phi_k\rangle, \quad (3.24)$$

donde hemos tenido en cuenta que todos los demás términos diferentes de  $k$  se cancelan porque corresponden a orbitales que no sufren variación. Despreciando los términos de segundo orden en  $\delta\phi_k$  obtenemos:

$$\delta\langle\Phi|\hat{A}|\Phi\rangle \approx \langle\phi_k|\hat{a}_1|\delta\phi_k\rangle + \langle\delta\phi_k|\hat{a}_1|\phi_k\rangle. \quad (3.25)$$

Considerando ahora que  $\hat{a}_1$  es un operador hermítico:

$$\delta\langle\Phi|\hat{A}|\Phi\rangle \approx \langle\delta\phi_k|\hat{a}_1|\phi_k\rangle^* + \langle\delta\phi_k|\hat{a}_1|\phi_k\rangle. \quad (3.26)$$

De forma análoga, busquemos la variación para el valor de expectación de operadores de dos partículas cuando variamos la función de onda que describe al orbital  $k$ :

$$\delta\langle\Phi|\hat{A}|\Phi\rangle = \delta\left\{\frac{1}{2}\sum_{i \neq j=1}^N [\langle\phi_i\phi_j|\hat{a}_2|\phi_i\phi_j\rangle - \langle\phi_j\phi_i|\hat{a}_2|\phi_i\phi_j\rangle]\right\}, \quad (3.27)$$

que expandiendo y omitiendo los términos que no se modifican por la variación y que por lo tanto desaparecen, nos queda:

$$\begin{aligned} \delta\langle\Phi|\hat{A}|\Phi\rangle = & \frac{1}{2}\sum_{i=1}^N [\langle\phi_i(\phi_k + \delta\phi_k)|\hat{a}_2|\phi_i(\phi_k + \delta\phi_k)\rangle - \langle(\phi_k + \delta\phi_k)\phi_i|\hat{a}_2|\phi_i(\phi_k + \delta\phi_k)\rangle] + \\ & \frac{1}{2}\sum_{j=1}^N [\langle(\phi_k + \delta\phi_k)\phi_j|\hat{a}_2|(\phi_k + \delta\phi_k)\phi_j\rangle - \langle\phi_j(\phi_k + \delta\phi_k)|\hat{a}_2|(\phi_k + \delta\phi_k)\phi_j\rangle] - \\ & \frac{1}{2}\sum_{i=1}^N [\langle\phi_i\phi_k|\hat{a}_2|\phi_i\phi_k\rangle - \langle\phi_k\phi_i|\hat{a}_2|\phi_i\phi_k\rangle] - \frac{1}{2}\sum_{j=1}^N [\langle\phi_k\phi_j|\hat{a}_2|\phi_k\phi_j\rangle - \langle\phi_j\phi_k|\hat{a}_2|\phi_k\phi_j\rangle]. \quad (3.28) \end{aligned}$$

Si ahora despreciamos los términos cuadráticos en  $\delta k$ :

$$\begin{aligned} \delta\langle\Phi|\hat{A}|\Phi\rangle \approx & \frac{1}{2}\sum_{i=1}^N [\langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{a}_2|\phi_i\phi_k\rangle + \langle\phi_i\phi_k|\hat{a}_2|\phi_i\delta\phi_k\rangle - \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{a}_2|\phi_i\phi_k\rangle - \langle\phi_k\phi_i|\hat{a}_2|\phi_i\delta\phi_k\rangle] + \\ & \frac{1}{2}\sum_{j=1}^N [\langle\delta\phi_k\phi_j|\hat{a}_2|\phi_k\phi_j\rangle + \langle\phi_k\phi_j|\hat{a}_2|\delta\phi_k\phi_j\rangle - \langle\phi_j\delta\phi_k|\hat{a}_2|\phi_k\phi_j\rangle - \langle\phi_j\phi_k|\hat{a}_2|\delta\phi_k\phi_j\rangle]. \quad (3.29) \end{aligned}$$

Los operadores de dos partículas que aparecen en nuestro Hamiltoniano electrónico  $H_e$  corresponden a las interacciones de Coulomb y por lo tanto son simétricos respecto a las coordenadas electrónicas sobre las que operan, así que cumplen la siguiente propiedad:

$$\langle \phi_1 \phi_2 | \hat{a}_2 | \phi_3 \phi_4 \rangle = \langle \phi_2 \phi_1 | \hat{a}_2 | \phi_4 \phi_3 \rangle, \quad (3.30)$$

que si la tenemos en cuenta dentro de la suma por el índice  $j$  de la ecuación (3.29), obtenemos:

$$\delta \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle], \quad (3.31)$$

y considerando que estamos trabajando con operadores hermíticos, finalmente nos queda:

$$\delta \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle^* - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle^*], \quad (3.32)$$

donde el asterisco denota complejo conjugado.

Ahora podemos calcular el resultado sobre la función  $F$  dada por la ecuación (3.13), al variar el orbital  $\phi_k$ :

$$\begin{aligned} \delta F &= \langle \delta \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle + \langle \delta \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle^* + \\ &\sum_{i=1}^N [\langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle^* - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle^*] - \\ &\sum_{i=1}^N [\lambda_{ik} \langle \delta \phi_k | \phi_i \rangle + \langle \delta \phi_k | \phi_i \rangle^*], \end{aligned} \quad (3.33)$$

donde los términos de la última sumatoria se han calculado de forma análoga a los anteriores y además hemos tenido en cuenta que la variación de  $\hat{h}_0$  es nula. Si ahora, escribimos esta expresión de forma integral, tomando a  $\mathbf{x}_1$  como la variable de integración para las integrales de un solo electrón y a  $\mathbf{x}_1$  y  $\mathbf{x}_2$  como las variables de integración para las integrales de dos electrones; y agrupamos los términos de la forma  $\delta \phi_k(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1$  y  $\delta \phi_k^*(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1$ , notamos que para que  $\delta F = 0$  deben cumplirse las siguientes dos ecuaciones:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \lambda_{ki} \phi_i(\mathbf{x}_i) &= \hat{h}_1 \phi_k(\mathbf{x}_1) + \\ \sum_{i=1}^N \left\{ \int \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_2 - \int \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_k(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_2 \right\}, \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\sum_{i=1}^N \lambda_{ik} \phi_i^*(\mathbf{x}_i) = \hat{h}_1 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) + \sum_{i=1}^N \left\{ \int \phi_i(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i^*(\mathbf{x}_2) \phi_k^*(\mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_2 - \int \phi_i(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_k^*(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_2 \right\}. \quad (3.35)$$

Con el objetivo de simplificar la notación, comúnmente se introducen los operadores de coulomb  $\hat{J}_i$  y de intercambio  $\hat{K}_i$  de acuerdo a la ecuación (3.34):

$$\hat{J}_i = \int \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_2, \quad (3.36)$$

$$\hat{K}_i = \int \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_k(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_2, \quad (3.37)$$

que teniendo en cuenta la forma explícita del operador  $\hat{h}_2$ , toman la forma:

$$\hat{J}_i \phi_k(\mathbf{x}_1) = k_e q_e \int \frac{|\phi_i(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{x}_2 \phi_k(\mathbf{x}_1), \quad (3.38)$$

$$\hat{K}_i \phi_k(\mathbf{x}_1) = k_e q_e \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{x}_2 \phi_i(\mathbf{x}_1). \quad (3.39)$$

Por lo tanto, tendremos que:

$$\sum_{i=1}^N \lambda_{ki} \phi_i = \left[ \hat{h}_1 + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \right] \phi_k, \quad (3.40)$$

$$\sum_{i=1}^N \lambda_{ik} \phi_i = \left[ \hat{h}_1 + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i)^* \right] \phi_k^*, \quad (3.41)$$

donde, si conjugamos una de estas dos ecuaciones y le restamos la otra, podemos notar que  $\lambda_{ik}$  forma una matriz hermítica.

El operador de Coulomb  $\hat{J}_i$  describe las interacciones electrostáticas entre las distribuciones de carga correspondientes a los orbitales  $i$  y  $k$ , mientras que el operador de intercambio  $\hat{K}_i$  es una consecuencia de la antisimetría de los electrones como fermiones y no tiene análogo clásico.

Definamos ahora el operador  $\hat{F}$ :

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i), \quad (3.42)$$

que se conoce como operador de Fock y es hermítico porque los operadores que lo componen también lo son. En función de  $\hat{F}$ , obtenemos:

$$\hat{F} \phi_k = \sum_{i=1}^N \lambda_{ki} \phi_i, \quad (3.43)$$

que es la conocida ecuación de Hartree-Fock. A pesar de que tiene muchas soluciones, [97] nosotros nos concentraremos en las soluciones de la forma:

$$\lambda_{ki} = \delta_{ki}\epsilon_k, \quad (3.44)$$

por lo que la ecuación de Hartree-Fock nos queda:

$$\hat{F}\phi_k = \epsilon_k\phi_k, \quad (3.45)$$

que es un problema de autovalores y autovectores similar a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Sin embargo, hay diferencias importantes que debemos destacar. A diferencia de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, esta es una ecuación para el electrón  $k$  solamente. La información de la interacción con los demás electrones está contenida en los operadores de Coulomb  $\hat{J}_i$  y de intercambio  $\hat{K}_i$ . Por lo que este problema consiste un sistema de ecuaciones integro-diferenciales que en la mayoría de los casos no puede solucionarse analíticamente y debe resolverse numéricamente y de forma autoconsistente.

### 3.4. Teorema de Koopmans

Como ya vimos en la ecuación (3.23), el valor de expectación de la energía  $E_{HF}$  del sistema de  $N$  electrones, está dada por:

$$E_{HF} = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^N \left[ \langle \phi_k \phi_l | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_l \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle \right]. \quad (3.46)$$

Veamos ahora que pasa si consideramos un número diferente de electrones. Si pre-multiplicamos la ecuación Hartree-Fock (3.45) por  $\phi_k^*$ , integramos y sumamos por  $k$ :

$$\sum_{k=1}^N \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_k \rangle = \sum_{k=1}^N \epsilon_k. \quad (3.47)$$

Si ahora desarrollamos el miembro izquierdo, obtenemos que:

$$\sum_{k=1}^N \epsilon_k = \sum_{k=1}^N \langle \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle + \sum_{k,l=1}^N \left[ \langle \phi_k \phi_l | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_l \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle \right], \quad (3.48)$$

y por lo tanto podemos escribir la energía  $E_{HF}$  como:

$$E_{HF} = \sum_{k=1}^N \epsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N \left[ \langle \phi_k \phi_l | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_l \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle \right]. \quad (3.49)$$

Si ahora comparamos la energía del sistema quitando un electrón del orbital  $n$  o agregando un electrón al orbital  $m$ , obtenemos que:

$$E_{HF}(N-1) - E_{HF}(N) = \epsilon_n, \quad (3.50)$$

$$E_{HF}(N+1) - E_{HF}(N) = \epsilon_m. \quad (3.51)$$

Estas ecuaciones son válidas si no consideramos los cambios en los orbitales producidos por modificar el número de electrones y se conocen como Teorema de Koopmans. La ecuación de HF generalmente tiene un número de soluciones mayor que el número de electrones  $N$ . El Teorema de Koopmans nos permite interpretar los autovalores  $\epsilon_k$  del operador de Fock  $\hat{F}$  como la energía asociada a que un electrón esté ocupando el orbital representado por  $|\phi_k\rangle$ . A su vez, nos permite elegir solamente los  $N$  autovalores más pequeños cuando nos proponemos resolver la ecuación de Hartree-Fock para encontrar la solución correspondiente al estado fundamental y asociar a los estados excitados cualquier otra elección.

### 3.5. El método de Hartree-Fock-Roothaan

La ecuación de Hartree-Fock (3.45) sigue teniendo el problema de que los orbitales  $|\phi_k\rangle$  no son conocidos y deben calcularse junto con los autovalores  $\epsilon_k$ . Una forma de lidiar con este problema es proponer los orbitales  $|\phi_k\rangle$  como una combinación lineal de  $N_b$  funciones conocidas:

$$\phi_l(\mathbf{x}) = \sum_{p=1}^{N_b} c_{pl} \chi_p(\mathbf{x}). \quad (3.52)$$

A las funciones  $\chi_p(\mathbf{x})$  se les llama orbitales atómicos y no se deben confundir con los estados coherentes para la descripción de la parte nuclear de la función de onda dada por la ecuación (2.5) para una configuración determinada. Por su parte, a  $\phi_l(\mathbf{x})$  se les llama orbitales moleculares. Esta aproximación simplifica enormemente el problema porque pasamos de tener como incógnitas a los número reales  $c_{pl}$  en vez de las funciones continuas  $\phi_l(\mathbf{x})$ . Si sustituimos en la función  $F$ , obtenemos:

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{m,n=1}^{N_b} c_{mi}^* c_{ni} \langle \chi_m | \hat{h}_1 | \chi_n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{m,n,q,r=1}^{N_b} c_{mi}^* c_{ni} c_{qj}^* c_{rj} \left[ \langle \chi_m \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle - \langle \chi_q \chi_m | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle \right] - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} \left[ \sum_{m,n=1}^{N_b} c_{mi}^* c_{nj} \langle \chi_m | \chi_n \rangle - \delta_{ij} \right], \quad (3.53)$$

mientras que la condición  $\delta F = 0$  pasa a ser:

$$\frac{\partial F}{\partial c_{pl}} = \frac{\partial F}{\partial c_{pl}^*} = 0. \quad (3.54)$$

Repitiendo el desarrollo que hicimos para las ecuaciones de Hartree-Fock, podemos llegar a:

$$\begin{aligned} & \epsilon_l \sum_{m=1}^{N_b} \langle \chi_p | \chi_m \rangle c_{ml} = \\ & \sum_{m=1}^{N_b} \left\{ \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_m \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{n,q=1}^{N_b} c_{ni} c_{qi}^* \left[ \langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_m \chi_n \rangle - \langle \chi_q \chi_p | \hat{h}_2 | \chi_m \chi_n \rangle \right] \right\} c_{ml}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Esta ecuación se puede escribir de forma matricial:

$$F \cdot c_l = \epsilon_l \cdot O \cdot c_l, \quad (3.56)$$

donde  $O$  es la matriz de solapamiento entre orbitales atómicos:

$$O_{pm} \equiv \langle \chi_p | \chi_m \rangle, \quad (3.57)$$

y  $c_l$  es un vector que contiene los coeficientes correspondientes al orbital molecular  $\phi_l$ . La ecuación (3.56) es un problema generalizado de autovalores y autovectores y se conoce como ecuación de Hartree-Fock-Roothaan. La solución de este problema nos devuelve un número  $N_b$  de orbitales moleculares  $\phi_l$  linealmente independientes. Sin embargo, solo los  $N$  primeros ordenados energéticamente aparecen en la suma por  $i$  de la ecuación (3.55) y se dice que son los orbitales moleculares ocupados para el cálculo de la función de onda del estado fundamental.

## 3.6. El método de Hartree-Fock-Roothaan restringido

El espín total de un sistema de  $N$  electrones es una magnitud física que puede emplearse para comprobar la validez de una solución aproximada para la función de onda o para imponer nuevas restricciones a la solución [64]. Consideremos el cuadrado del espín total  $\hat{S}^2$ :

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2, \quad (3.58)$$

donde los términos del miembro derecho son una suma sobre las contribuciones individuales del espín de cada electrón  $i$ :

$$\hat{S}_x = \sum_{i=1}^N \hat{S}_{i,x}, \quad (3.59)$$

$$\hat{S}_y = \sum_{i=1}^N \hat{S}_{i,y}, \quad (3.60)$$

$$\hat{S}_z = \sum_{i=1}^N \hat{s}_{i,z}. \quad (3.61)$$

Primero, resulta conveniente introducir los operadores de escalera:

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y, \quad (3.62)$$

$$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y. \quad (3.63)$$

También tendremos en cuenta que para un autoestado de espín  $\Theta_{S,M}$  se cumple que:

$$\hat{S}^2 \Theta_{S,M} = S(S+1) \Theta_{S,M}, \quad (3.64)$$

$$\hat{S}_z \Theta_{S,M} = M \Theta_{S,M}, \quad (3.65)$$

donde  $S$  y  $M$  son los números cuánticos de espín y proyección de espín. Por lo tanto tendremos que:

$$\hat{S}_+ \Theta_{S,M} = \sqrt{(S+M+1)(S-M)} \Theta_{S,M+1}, \quad (3.66)$$

$$\hat{S}_- \Theta_{S,M} = \sqrt{(S-M+1)(S+M)} \Theta_{S,M-1}. \quad (3.67)$$

Con estos operadores podemos escribir:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2, \quad (3.68)$$

donde debemos tener en cuenta que los operadores de escalera  $\hat{S}_+$  y  $\hat{S}_-$  no conmutan. Escribamos ahora la ecuación (3.15) incluyendo explícitamente la dependencia del espín y asumiendo que tenemos  $n$  orbitales con espín  $\alpha = \frac{1}{2}$  y  $m$  con espín  $\beta = -\frac{1}{2}$ .

$$\begin{aligned} \Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N (-1)^{P(i)} \phi_1^+(\mathbf{r}_{i_1}) \alpha(i_1) \phi_2^+(\mathbf{r}_{i_2}) \alpha(i_2) \dots \phi_n^+(\mathbf{r}_{i_n}) \alpha(i_n) \times \\ \phi_1^-(\mathbf{r}_{i_{n+1}}) \beta(i_{n+1}) \phi_2^-(\mathbf{r}_{i_{n+2}}) \beta(i_{n+2}) \dots \phi_m^-(\mathbf{r}_{i_N}) \beta(i_N), \end{aligned} \quad (3.69)$$

donde ahora las funciones  $\phi_i^+$  y  $\phi_i^-$  le corresponden respectivamente a electrones con espín positivo y negativo y por lo tanto dependen solamente de las posiciones espaciales. Además debe cumplirse que:

$$n + m = N. \quad (3.70)$$

La función de onda exacta que describe al sistema de  $N$  electrones es autofunción del operador  $\hat{S}^2$ . Sin embargo, esto no tiene por qué cumplirse para nuestra solución aproximada  $\Phi$ . Para  $\hat{S}_z$ , por ejemplo, tenemos que:

$$\hat{S}_z \Phi = \frac{n-m}{2} \Phi, \quad (3.71)$$

y por lo tanto nuestra solución propuesta es una autofunción del operador  $\hat{S}_z$  para cualquier forma que elijamos de los orbitales. Por simplicidad, veamos ahora el caso de dos electrones donde además  $n = m = 1$ . Entonces  $\Phi$  es una autofunción de  $\hat{S}_z$  con autovalor 0 al igual que  $\hat{S}_z^2$ . Para  $\hat{S}_+$  tendremos que:

$$\hat{S}_+\Phi = (\hat{s}_{1,+} + \hat{s}_{2,+}) \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1^+(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \phi_1^-(\mathbf{r}_2) \beta(2) - \phi_1^+(\mathbf{r}_2) \alpha(2) \phi_1^-(\mathbf{r}_1) \beta(1)), \quad (3.72)$$

donde, si tenemos en cuenta que:

$$\hat{s}_+\alpha = 0, \quad (3.73)$$

y que:

$$\hat{s}_+\beta = \alpha, \quad (3.74)$$

obtenemos que:

$$\hat{S}_+\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\phi_1^+(\mathbf{r}_2) \alpha(2) \phi_1^-(\mathbf{r}_1) \alpha(1) + \phi_1^+(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \phi_1^-(\mathbf{r}_2) \alpha(2)). \quad (3.75)$$

Si ahora aplicamos el operador  $\hat{S}_-$  por la izquierda, obtenemos que:

$$\hat{S}_-\hat{S}_+\Phi = (\hat{s}_{1,-} + \hat{s}_{2,-}) \frac{1}{\sqrt{2}} (-\phi_1^+(\mathbf{r}_2) \alpha(2) \phi_1^-(\mathbf{r}_1) \alpha(1) + \phi_1^+(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \phi_1^-(\mathbf{r}_2) \alpha(2)), \quad (3.76)$$

que teniendo en cuenta que:

$$\hat{s}_-\alpha = \beta, \quad (3.77)$$

y que

$$\hat{s}_-\beta = 0, \quad (3.78)$$

nos queda:

$$\begin{aligned} \hat{S}_-\hat{S}_+\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\phi_1^+(\mathbf{r}_2) \alpha(2) \phi_1^-(\mathbf{r}_1) \beta(1) + \phi_1^+(\mathbf{r}_1) \beta(1) \phi_1^-(\mathbf{r}_2) \alpha(2) - \right. \\ \left. \phi_1^+(\mathbf{r}_2) \beta(2) \phi_1^-(\mathbf{r}_1) \alpha(1) + \phi_1^+(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \phi_1^-(\mathbf{r}_2) \beta(2) \right). \end{aligned} \quad (3.79)$$

Si ahora notamos que cuando  $m = n$  se cumple que  $\hat{S}^2 = \hat{S}_-\hat{S}_+$  porque  $\hat{S}_z\Phi = \hat{S}_z^2\Phi = 0$ , entonces obtenemos que  $\Phi$  es autofunción de  $\hat{S}^2$  solo si se cumple que:

$$\phi_1^+ = \phi_1^-. \quad (3.80)$$

Análogamente, en el caso en que:

$$n = m = \frac{N}{2}, \quad (3.81)$$

podemos probar que  $\Phi$  es una autofunción de  $\hat{S}^2$  si:

$$\phi_i^+ = \phi_i^-. \quad (3.82)$$

El caso en que se cumple la ecuación (3.81) y suponemos que se cumple la ecuación (3.82) se conoce como aproximación de Hartree-Fock(-Roothaan) restringida y es ampliamente la más utilizada [97]. En este contexto, la ecuación de Hartree-Fock-Roothaan puede simplificarse teniendo en cuenta que las funciones  $\alpha$  y  $\beta$  son ortonormales y realizando todas las integraciones y sumatorias por las variables de espín:

$$\epsilon_l \sum_{m=1}^{N_b} \langle \chi_p | \chi_n \rangle c_{ml} = \sum_{m=1}^{N_b} \left\{ \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_m \rangle + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{n,q=1}^{N_b} c_{ni} c_{qi}^* \left[ 2 \langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_m \chi_n \rangle - \langle \chi_q \chi_p | \hat{h}_2 | \chi_m \chi_n \rangle \right] \right\} c_{ml}, \quad (3.83)$$

donde ahora las  $N_b$  funciones base se suponen dependientes únicamente de las coordenadas nucleares. Nosotros además consideraremos que  $N$  es un número par y que los orbitales geoméricamente iguales siempre están los dos ocupados o desocupados. Esta condición se conoce como *closed shell*.

### 3.7. Estados excitados

El método de Hartree-Fock-Roothaan nos provee de un conjunto de orbitales moleculares. Inicialmente, no sabemos cuáles de estos orbitales deben estar ocupados para representar al estado fundamental  $\Phi_0$ . Así que, a medida que se van calculando, se van eligiendo aquellos  $N$  que tienen menor energía de acuerdo al teorema de Koopmans para el cálculo del campo autoconsistente. Una vez convergido, se toman estos mismos  $N$  primeros para describir al estado fundamental  $\Phi_0$ . Por otro lado, podemos representar un estado excitado considerando un conjunto de orbitales moleculares diferentes a los que consideramos para  $\Phi_0$ . Este proceso se representa matemáticamente mediante los operadores de aniquilación  $\hat{a}_\nu^\dagger$  y creación  $\hat{a}_n$ . Suponiendo que la configuración del estado fundamental viene dada por el determinante de Slater:

$$\Phi_0 = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N|, \quad (3.84)$$

que si le aplicamos el operador de aniquilación  $\hat{a}_n$  con  $n \leq N$  nos queda:

$$\hat{a}_n \Phi_0 = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}, \phi_{n+1}, \dots, \phi_N|, \quad (3.85)$$

donde decimos que  $\hat{a}_n$  remueve un electrón del orbital  $n$ . Análogamente, si el operador de creación  $\hat{a}_\nu^\dagger$  actúa sobre  $c_n \Phi_0$ , con  $\nu > N$ :

$$\hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_n \Phi_0 = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}, \phi_{n+1}, \dots, \phi_N, \phi_\nu|, \quad (3.86)$$

donde decimos que el operador  $\hat{a}_\nu^\dagger$  coloca un electrón en el orbital  $\nu$ .

Sobre el estado fundamental  $\Phi_0$  pueden actuar más de un par de operadores de creación y aniquilación, representando a más de un electrón que pasa de un orbital ocupado

en el estado fundamental  $\Phi_0$  a un orbital desocupado. Los determinantes de Slater suelen clasificarse de acuerdo a este número de electrones que cambian de orbital. Esto es: singles (un electrón), doubles (dos electrones), triples (tres electrones) y quadruples (cuatro electrones).

### 3.8. Configuración de interacciones

En una base suficientemente grande, la función de onda de Hartree-Fock para el estado fundamental  $\Phi_0$  representa un 99% de la energía total, pero el 1% restante generalmente es muy importante para describir fenómenos químicos [98]. Con el objetivo de encontrar una función de onda del estado fundamental  $\Phi_0$  con una energía menor, siendo por lo tanto una mejor aproximación de acuerdo al principio variacional, podemos generalizar el método de Hartree-Fock considerando a la función de onda del estado fundamental  $\Phi_0$  como una combinación lineal de determinantes de Slater:

$$\Phi_{CI} = a_0\Phi_{HF} + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i\Phi_i, \quad (3.87)$$

donde  $a_0$  generalmente es cercano a 1,  $\Phi_{HF}$  es la función de onda del estado fundamental calculada con la aproximación de Hartree-Fock y los subíndices  $S$ ,  $D$  y  $T$  se refieren a determinantes singles, doubles y triples. Esta elección se conoce como Configuración de interacciones (CI) y contempla a la aproximación de Hartree-Fock como el caso particular en el que  $a_0 = 1$  y  $a_i = 0$  para todo  $i \neq 0$ . A la diferencia de energía entre las soluciones  $\Phi_{HF}$  y  $\Phi_{CI}$  se le llama efectos de correlación.

Análogamente a la deducción de las ecuaciones de Hartree-Fock, si le aplicamos el principio variacional a la magnitud  $K$ :

$$K = \langle \Phi_{CI} | \hat{H}_e | \Phi_{CI} \rangle - \lambda (\langle \Phi_{CI} | \Phi_{CI} \rangle - 1), \quad (3.88)$$

considerando únicamente la variación de los coeficientes  $a_i$  y no de los coeficientes  $c_{pl}$  de la ecuación (3.52), obtenemos:

$$\frac{\partial K}{\partial a_k} = \frac{\partial}{\partial a_k} \left[ \left\langle \sum_i a_i \Phi_i \middle| \hat{H}_e \middle| \sum_j a_j \Phi_j \right\rangle - \lambda \left( \left\langle \sum_i a_i \Phi_i \middle| \sum_j a_j \Phi_j \right\rangle - 1 \right) \right] = 0, \quad (3.89)$$

de donde:

$$\sum_j a_j \left( \langle \Phi_k | \hat{H}_e | \Phi_j \rangle - \lambda \langle \Phi_k | \Phi_j \rangle \right) = 0, \quad (3.90)$$

que se puede escribir de forma matricial como:

$$H \cdot a = \lambda \cdot O \cdot a, \quad (3.91)$$

donde:

$$H_{kj} = \langle \Phi_k | \hat{H}_e | \Phi_j \rangle, \quad (3.92)$$

$$O_{kj} = \langle \Phi_k | \Phi_j \rangle. \quad (3.93)$$

A diferencia de las ecuaciones de Hartree-Fock, la ecuación (3.91) no tiene que ser resuelta de forma autoconsistente. Esta estrategia para mejorar la solución aproximada se conoce como configuración de interacciones (CI) del inglés *Configuration Interaction*. Al caso especial en que solo se contemplan determinantes singles, se le conoce como CIS, del inglés *Configuration Interaction Singles*.

### 3.9. Base y método semiempírico

Para átomos individuales, el problema de resolver las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothan se simplifica considerablemente porque muchas de las integrales involucradas se pueden resolver apelando a la simetría. Sin embargo, este no es el caso cuando nos proponemos describir un sistema poliatómico y por lo tanto debemos proponer la mejor elección posible para las funciones de onda uniparticulares con las que vamos a escribir nuestra solución aproximada. Una opción es tomar los orbitales atómicos de átomos individuales para representar a las funciones de onda uniparticulares de las capas interiores, y combinaciones lineales de orbitales atómicos para representar a las funciones de onda uniparticulares de los electrones de valencia. Esta elección se conoce como LCAO del inglés *Linear Combination of Atomic Orbitals* [64]. Teniendo en cuenta que para los electrones de valencia debemos construir  $N$  orbitales moleculares que deben ser combinaciones lineales de  $M$  orbitales atómicos, para que los orbitales moleculares sean linealmente independientes se debe cumplir que  $M \geq N$ .

Para agilizar los cálculos comúnmente se emplean métodos semiempíricos, que consisten en desprestigiar o parametrizar algunas de las integrales involucradas en el cálculo del operador de Fock. El primer paso es considerar solamente los electrones de valencia. Los demás electrones, junto con el núcleo atómico correspondiente, pasarán a formar núcleos efectivos. El operador  $\hat{h}_1$  dado por (3.8) toma entonces la forma:

$$\hat{h}_1(\mathbf{r}_n) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_n}^2 - \sum_{a=1}^{N_A} \frac{Z'_a k_e q_e}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_n|} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_n}^2 - \sum_{a=1}^{N_A} V_a, \quad (3.94)$$

donde ahora  $Z'_a$  denota que la carga ha sido reducida por el número de electrones en el núcleo efectivo.

Para los electrones de valencia consideraremos el menor número de funciones base necesario para acomodarlos en el átomo independiente. Para el átomo de hidrógeno utilizaremos una sola función base mientras que para los átomos de la segunda y tercera fila de la tabla periódica, utilizaremos cuatro funciones base: un orbital  $s$  y tres orbitales  $p$ :  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ .

La aproximación principal de todos los métodos semiempíricos se conoce como ZDO del inglés *Zero Differential Overlap*, y consiste en desprestigiar el producto de funciones centradas en diferentes núcleos y con las mismas coordenadas electrónicas [98]. Esto implica que:

1. La matriz de solapamiento dada por (3.57) pasa a ser la delta de Kronecker porque las funciones base pertenecientes a un mismo átomo son ortogonales y estamos despreciando el producto entre funciones bases de átomos diferentes.
2. La integrales de un electrón  $\langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_m \rangle$  que involucran tres centros (dos provenientes de las funciones base y uno proveniente del operador  $\hat{h}_1$ ) se desprecian.
3. Todas las integrales de dos electrones  $\langle \chi_m \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle$  en las que hay involucradas funciones bases de tres o cuatro átomos se desprecian.

Para compensar estas aproximaciones, las demás integrales se parametrizan. Existen diferentes formas de hacer estas parametrizaciones dando lugar a varios métodos semiempíricos. Aquí solo nos restringiremos a aquellos que resultan de interés para nuestras simulaciones.

En particular, NDDO del inglés *Neglect of Diatomic Differential Overlap* no incorpora nuevas aproximaciones por lo que las integrales de un electrón nos quedan:

$$\langle \chi_{pa} | \hat{h}_1 | \chi_{ma} \rangle = \left\langle \chi_{pa} \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_n}^2 - V_a \right| \chi_{ma} \right\rangle - \sum_{b=1, b \neq a}^{N_A} \langle \chi_{pa} | V_b | \chi_{ma} \rangle, \quad (3.95)$$

$$\langle \chi_{pa} | \hat{h}_1 | \chi_{mb} \rangle = \left\langle \chi_{pa} \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_n}^2 - V_a - V_b \right| \chi_{mb} \right\rangle, \quad (3.96)$$

donde ahora el segundo índice ( $a$  o  $b$ ) de las funciones base denota el centro atómico al que pertenecen. Por otra parte, las integrales de dos electrones nos quedan:

$$\langle \chi_{ma} \chi_{qb} | \hat{h}_2 | \chi_{nc} \chi_{rd} \rangle = \delta_{ac} \delta_{bd} \langle \chi_{ma} \chi_{qb} | \hat{h}_2 | \chi_{nc} \chi_{rd} \rangle. \quad (3.97)$$

Para los métodos modificados NDDO, la parametrización se hace en función de las coordenadas nucleares y las versiones existentes difieren únicamente en la forma que se trata la repulsión núcleo-núcleo y en cómo es que se asignan los parámetros. Los orbitales empleados tienen la forma funcional conocida como orbitales de tipo Slater (STO) del inglés *Slater Type Orbitals*:

$$\chi_{\zeta, n, m, l}(r, \theta, \varphi) = N_o Y_{l, m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (3.98)$$

donde  $(r, \theta, \varphi)$  son coordenadas esféricas centradas en el núcleo atómico,  $N_o$  es una constante de normalización,  $Y_{l, m}$  son los armónicos esféricos y el parámetro  $\zeta$  depende de si el orbital es tipo  $s$  o tipo  $p$ .

Las integrales de un electrón con funciones base sobre un mismo núcleo tienen un valor que corresponde a la energía de un único electrón sintiendo la carga  $U_s$  o  $U_p$  correspondientes a los orbitales  $s$  o  $p$ , más el potencial debido a los demás núcleos del sistema, que se parametriza en función de la carga nuclear reducida  $Z'_a$  y una integral de dos electrones:

$$\langle \chi_{na} | \hat{h}_1 | \chi_{ma} \rangle = \delta_{nm} U_n - \sum_{b=1, b \neq a}^{N_A} Z'_b \langle \chi_{nb} \chi_{nb} | \chi_{mb} \chi_{mb} \rangle, \quad (3.99)$$

con:

$$U_n = \left\langle \chi_{na} \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_n}^2 - V_a \right| \chi_{ma} \right\rangle. \quad (3.100)$$

Las integrales de un electrón con funciones bases sobre dos átomos diferentes dadas por la ecuación (3.96) se escriben como un producto de las integrales de solapamiento correspondientes ponderadas por dos parámetros de resonancia  $\beta$  [64]:

$$\langle \chi_{na} | \hat{h}_1 | \chi_{mb} \rangle = \frac{1}{2} O_{nm} (\beta_n + \beta_m). \quad (3.101)$$

Los solapamientos  $O_{nm}$  dados por la ecuación (3.57) se calculan explícitamente. Esto no es congruente con la aproximación ZDO, así que por motivos históricos su inclusión se acompañó con el epíteto “modificados” delante de NDDO.

Solo hay cinco tipos de integrales de dos electrones centradas sobre un mismo átomo cuando consideramos solamente bases del tipo  $s$  y  $p$ , que denotaremos:

$$\langle ss | \hat{h}_2 | ss \rangle = G_{ss}, \quad (3.102)$$

$$\langle sp | \hat{h}_2 | sp \rangle = G_{sp}, \quad (3.103)$$

$$\langle ss | \hat{h}_2 | pp \rangle = H_{sp}, \quad (3.104)$$

$$\langle pp | \hat{h}_2 | pp \rangle = G_{pp}, \quad (3.105)$$

$$\langle pp' | \hat{h}_2 | pp' \rangle = G_{p2}, \quad (3.106)$$

donde los parámetros de tipo  $G$  se refieren a términos de Coulomb, el de tipo  $H$  se refiere a un término de intercambio y  $G_{p2}$  contiene diferentes tipos de orbitales  $p$ :  $p_x$ ,  $p_y$  o  $p_z$ .

Hay un total de 22 integrales de dos electrones que contienen funciones base centradas en dos átomos diferentes y que se modelan como interacciones entre multipolos:

- Monopolo: El electrón aparece tanto en el bra como en el ket en un orbital del tipo  $s$ .
- Dipolo: El electrón aparece en el bra en un orbital tipo  $s$  y en el ket en un orbital tipo  $p$  o viceversa.
- Cuadrupolo: El electrón aparece tanto en el bra como en el ket en un orbital del tipo  $p$ .

Los momentos dipolar y cuadrupolar se generan considerando fracciones de carga en puntos a distancias  $\zeta_s$  o  $\zeta_p$  del núcleo.

La repulsión núcleo-núcleo  $V_{ab}$  en principio viene dada por:

$$V_{ab} = \frac{Z'_a Z'_b}{R_{ab}}, \quad (3.107)$$

donde  $R_{ab}$  es la distancia entre los núcleos  $a$  y  $b$ . Sin embargo, debido a las aproximaciones inherentes de NDDO este término no se cancela con las interacciones electrón-electrón a grandes distancias, lo que resulta en una repulsión neta entre los núcleos atómicos incluso cuando las funciones de onda electrónicas no se solapan. Por lo tanto, las interacciones núcleo-núcleo deben ser consecuentemente modificadas para reproducir el comportamiento asintótico correcto. Hay varias formas funcionales específicas para incorporar esta corrección y aquí discutiremos solamente las que son de interés para nuestras simulaciones.

En el modelo MNDO, del inglés *Modified Neglect of Diatomic Overlap*, se considera la siguiente forma funcional para las interacciones núcleo-núcleo en función de la distancia  $R_{ab}$  entre los núcleos en cuestión:

$$V_{nn}^{MNDO}(R_{ab}) = Z'_a Z'_b \langle s_a s_a | s_b s_b \rangle (1 + e^{-\alpha_a R_{ab}} + e^{-\alpha_b R_{ab}}), \quad (3.108)$$

donde los parámetros  $\alpha$  se ajustan. Las interacciones  $O - H$  y  $N - H$  se tratan de forma diferente:

$$V_{nn}^{MNDO}(R_{aH}) = Z'_a Z'_H \langle s_a s_a | s_H s_H \rangle (1 + R_{aH} e^{-\alpha_a R_{aH}} + e^{-\alpha_H R_{aH}}). \quad (3.109)$$

Adicionalmente, MNDO considera  $\zeta_s = \zeta_p$  para algunos de los átomos más ligeros. Los parámetros  $G_{ss}$ ,  $G_{sp}$ ,  $G_{pp}$ ,  $G_{p2}$  y  $H_{sp}$  se toman a partir de datos experimentales que provienen del espectro de átomos individuales mientras que los demás parámetros se ajustan a datos moleculares [98].

Finalmente el modelo AM1, de *Austin Model 1*, que es el que usamos en nuestras simulaciones, es una mejora sobre el modelo MNDO en la que la repulsión núcleo-núcleo toma la forma:

$$V_{nn}^{AM1}(R_{ab}) = V_{nn}^{MNDO}(R_{ab}) + \frac{Z'_a Z'_b}{R_{ab}} \sum_k \left( a_{ka} e^{-b_{ka}(R_{ab}-c_{ka})^2} + a_{kb} e^{-b_{kb}(R_{ab}-c_{kb})^2} \right), \quad (3.110)$$

donde  $k$  es un número entre 2 y 4 dependiendo del átomo y los nuevos parámetros  $a_k$ ,  $b_k$  y  $c_k$  son ajustados con ayuda de datos moleculares [99].

## 3.10. Segunda cuantización

Hasta ahora hemos visto como los operadores de creación  $\hat{a}_n^\dagger$  y aniquilación  $\hat{a}_n$  nos permiten representar a los determinantes correspondientes a los estados excitados. Sin embargo, estos operadores constituyen una herramienta incluso mucho más útil porque nos permiten desarrollar toda la teoría de sistemas de muchos electrones sin tener que recurrir explícitamente a los determinantes [65]. Para esto, debemos ser capaces de expresar cualquier operador en función de los operadores de creación y aniquilación, lo que constituye una ventaja significativa porque nos permite evaluar cualquier término matricial apelando a las propiedades algebraicas de los operadores de creación y aniquilación. Esta notación simplificada se conoce como segunda cuantización.

Formalmente, estos operadores se definen como:

$$\hat{a}_n^\dagger = |\phi_n(\mathbf{x})\rangle, \quad (3.111)$$

$$\hat{a}_n = \langle \phi_n(\mathbf{x})|. \quad (3.112)$$

Veamos ahora como la antisimetría de la función de onda dada por un determinante de Slater se pueden transferir al álgebra de los operadores  $\hat{a}_n^\dagger$  y  $\hat{a}_n$ . Consideremos al operador  $\hat{a}_n^\dagger$  actuando sobre  $|\Phi\rangle$ . Si el orbital molecular  $\phi_n$  ya está ocupado, entonces:

$$\hat{a}_n^\dagger |\Phi\rangle = 0. \quad (3.113)$$

De lo contrario, si  $\phi_n$  no está ocupado, entonces:

$$\hat{a}_n^\dagger |\Phi\rangle = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N, \phi_n\rangle. \quad (3.114)$$

Si ahora tenemos en cuenta la aplicación de dos operadores de creación sobre un determinante de Slater que no contiene a los orbitales atómicos correspondientes inicialmente:

$$\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n^\dagger |\Phi\rangle = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N, \phi_n, \phi_m\rangle. \quad (3.115)$$

Si invertimos el orden en que se aplican estos operadores, podemos notar que:

$$\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m^\dagger |\Phi\rangle = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N, \phi_m, \phi_n\rangle = -|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N, \phi_n, \phi_m\rangle, \quad (3.116)$$

de donde podemos escribir de forma abreviada:

$$\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n^\dagger + \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m^\dagger = 0, \quad (3.117)$$

o también:

$$\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n^\dagger = -\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m^\dagger = 0. \quad (3.118)$$

Si trasponemos ambos miembros de esta ecuación y tenemos en cuenta que para dos operadores cualesquiera  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  se cumple que :

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger, \quad (3.119)$$

obtenemos que:

$$\hat{a}_m \hat{a}_n + \hat{a}_n \hat{a}_m = 0. \quad (3.120)$$

Consideremos ahora al operador de aniquilación  $\hat{a}_n$  actuando sobre el determinante  $|\Phi\rangle$ . Aquí tendremos nuevamente dos casos posibles. Si el orbital  $\phi_n$  no está ocupado entonces:

$$\hat{a}_n |\Phi\rangle = 0, \quad (3.121)$$

mientras que si por el contrario, el orbital ya está ocupado, entonces:

$$\hat{a}_n |\Phi\rangle = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}, \phi_{n+1}, \dots, \phi_N\rangle. \quad (3.122)$$

De esta forma, si consideremos el operador  $\hat{a}_n \hat{a}_n^\dagger + \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n$  actuando sobre  $|\Phi\rangle$ :

$$(\hat{a}_n \hat{a}_n^\dagger + \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n) |\Phi\rangle = |\Phi\rangle, \quad (3.123)$$

o también:

$$(\hat{a}_n \hat{a}_n^\dagger + \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n) = 1. \quad (3.124)$$

Finalmente, consideremos el operador  $(\hat{a}_n \hat{a}_m^\dagger + \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n)$  con  $m \neq n$ . Este operador es automáticamente cero siempre que el orbital  $m$  esté ocupado o el  $n$  desocupado, pero incluso en el caso de que  $m$  esté desocupado y  $n$  ocupado, por la antisimetría de la función de onda  $|\Phi\rangle$  este operador también es cero. Los operadores que hemos visto hasta aquí se pueden resumir como:

$$(\hat{a}_n \hat{a}_m^\dagger + \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n) = \delta_{mn}, \quad (3.125)$$

que se conoce como relación de anticonmutación de Fermi.

Los operadores de una partícula  $\hat{O}_1$  y dos partículas  $\hat{O}_2$  en función de los operadores de creación y aniquilación se pueden escribir como [65]:

$$\hat{O}_1 = \sum_{i,j=1}^N \langle \phi_i | \hat{O}_1 | \phi_j \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \quad (3.126)$$

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^N \langle \phi_i | \langle \phi_j | \hat{O}_2 | \phi_k \rangle | \phi_l \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l. \quad (3.127)$$

## 3.11. Matrices densidad

Hasta aquí hemos visto como la aproximación de Hartree-Fock-Roothaan nos permite resolver de forma aproximada la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para calcular la función de onda que describe al sistema de  $N$  electrones. Sin embargo, esta solución generalmente resulta tener mucha información como para brindarnos una descripción física sencilla del sistema. Por esta razón en muchos casos resulta conveniente introducir matrices densidad, que poseen mucha menos información y nos brindan un significado físico más directo [100]. Las matrices densidad no son parte de los espacios de Hilbert o Fock, sino que forman su propio espacio, conocido como espacio de Liouville [88].

Estas matrices densidad se definen a partir de la función de onda  $\Psi$  que describe al sistema y se pueden definir de varios órdenes, por ejemplo la matriz densidad de primer orden  $\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1)$  se define como:

$$\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) = N \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (3.128)$$

donde las coordenadas  $\mathbf{x}_n$  le corresponden a las dimensiones espaciales del electrón  $n$ . Por otro lado, la matriz densidad de segundo orden se define como:

$$\Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \binom{N}{2} \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (3.129)$$

donde:

$$\binom{N}{M} = \frac{N!}{M!(N-M)!}, \quad (3.130)$$

es la combinatoria de  $M$  en  $N$ .

De forma general la matriz densidad de orden  $p$  se define como:

$$\Gamma^{(p)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_p | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p) = \binom{N}{p} \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_{p+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \times \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p, \mathbf{x}_{p+1}, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{p+1} d\mathbf{x}_{p+2} \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.131)$$

Finalmente la matriz densidad de orden  $N$  sería:

$$\Gamma^{(N)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (3.132)$$

Estas matrices densidad resultan ser extremadamente útiles porque el valor de expectación de cualquier magnitud física se puede escribir directamente en función de las matrices densidad. Consideremos el operador  $\Omega_{op}$  como una combinación lineal de operadores de varias partículas:

$$\Omega_{op} = \Omega_{(0)} + \sum_i \Omega_{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Omega_{(ij)} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \Omega_{(ijk)} + \dots, \quad (3.133)$$

donde las sumas por varios índices no contemplan términos con dos o más índices iguales. El valor de expectación de tal operador estará dado por [100]:

$$\langle \Omega_{op} \rangle = \Omega_{(0)} + \int \Omega_{1\gamma}(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \int \Omega_{12} \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int \Omega_{123} \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_3 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \dots, \quad (3.134)$$

donde hemos tomado el convenio de que los operadores actúan sobre las variables primadas y luego se evalúa el resultado en las variables no primadas antes de realizar la integración.

Los elementos diagonales son de especial importancia y se conocen como matrices densidad reducidas. Veamos por ejemplo el significado físico de las matrices de densidad reducidas de primer y segundo orden:

- $\gamma(\mathbf{x}_1)d\mathbf{v}_1 = \gamma(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}_1)d\mathbf{v}_1$  es el número de partículas multiplicado por la probabilidad de encontrar una partícula en el elemento de volumen  $d\mathbf{v}_1 = dx_1dy_1dz_1$  alrededor del punto  $\mathbf{r}_1$  y con una proyección de espín  $s_1$  cuando todas las demás partículas tienen posiciones y espín aleatorios.
- $\Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2 = \Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)d\mathbf{v}_1d\mathbf{v}_2$  es el número de pares de partículas multiplicado por la probabilidad de encontrar una partícula en el elemento de volumen  $d\mathbf{v}_1 = dx_1dy_1dz_1$  alrededor del punto  $\mathbf{r}_1$  y con una proyección de espín  $s_1$  y otra en el elemento de volumen  $d\mathbf{v}_2 = dx_2dy_2dz_2$  alrededor del punto  $\mathbf{r}_2$  y con una proyección de espín  $s_2$  cuando todas las demás partículas tienen posiciones y espín aleatorios.

Teniendo en cuenta que las funciones de onda que nos interesan son antisimétricas, para los elementos diagonales en particular tendremos por ejemplo que  $\Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$ , y en general que los elementos diagonales de las matrices de órdenes superiores con dos o más coordenadas iguales se anulan. Esta es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli y nos indica que para pequeñas distancias la probabilidad de encontrar dos partículas cercanas con el mismo espín tiende a cero a medida que se acercan.

Teniendo en cuenta que  $\gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)$  es una función de dos variables, se puede expandir usando una base cualquiera. Si usamos por ejemplo la base de orbitales atómicos  $\chi_p(\mathbf{x})$ :

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_{n,m} \chi_n(\mathbf{x}_1) \rho_{nm} \chi_m^*(\mathbf{x}'_1), \quad (3.135)$$

donde  $\rho_{nm}$  es una representación matricial discreta en la base ortonormal de orbitales atómicos  $\chi_p$ :

$$\rho_{nm} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}'_1 \chi_n^*(\mathbf{x}_1) \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \chi_m(\mathbf{x}'_1). \quad (3.136)$$

Para el caso en que la función de onda en cuestión está dada por un determinante de Slater  $|\Phi\rangle$  de acuerdo a la aproximación de Hartree-Fock-Roothaan, esta matriz se puede escribir como [101]:

$$\rho_{nm} = \langle \Phi | \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m | \Phi \rangle, \quad (3.137)$$

donde las funciones  $\Phi$  dependen de los orbitales moleculares  $\phi_l(\mathbf{x})$  de acuerdo a la ecuación (3.14) y éstos a su vez dependen de los orbitales atómicos  $\chi_p(\mathbf{x})$  de acuerdo a la ecuación (3.52). Además, ahora los operadores de creación y aniquilación actúan directamente sobre los orbitales atómicos:

$$\hat{c}_n^\dagger = |\chi_n(\mathbf{x})\rangle, \quad (3.138)$$

$$\hat{c}_n = \langle \chi_n(\mathbf{x})|. \quad (3.139)$$

En particular, los términos diagonales de estas matrices representan la densidad de carga en el orbital atómico  $\chi_p$  [101].

Las matrices densidad de transición son una generalización natural de las matrices densidad en las que las funciones de onda dentro de la integral no tienen que representar

necesariamente al mismo estado. Por ejemplo, para las matrices densidad de transición de primer y segundo orden tendremos que:

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) = N \int \Psi_{\alpha}^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_{\beta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N, \quad (3.140)$$

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \left( \frac{N}{2} \right) \int \Psi_{\alpha}^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_{\beta}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.141)$$

Estas matrices densidad de transición, de forma análoga al caso de las matrices densidad, son extremadamente útiles para trabajar con los elementos matriciales del operador  $\Omega_{op}$ , si consideramos que los estados involucrados son ortogonales tendremos que:

$$\langle \Psi_{\alpha} | \Omega_{op} | \Psi_{\beta} \rangle = \int \Omega_1 \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \int \Omega_{12} \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \dots \quad (3.142)$$

En el caso en que las funciones de onda correspondan a estados excitados  $|\Phi_{\nu}\rangle$  y  $|\Phi_{\eta}\rangle$ , dadas por determinantes de Slater, también se pueden escribir en función de los orbitales de creación y aniquilación sobre orbitales atómicos:

$$\rho_{nm}^{\nu\eta} = \langle \Phi_{\nu} | \hat{c}_n^{\dagger} \hat{c}_m | \Phi_{\eta} \rangle. \quad (3.143)$$

### 3.12. Evolución temporal de las matrices densidad

Veamos ahora la ecuación que dicta la evolución temporal de la matriz densidad  $\rho$ , que puede ser escrita apelado a la notación de Dirac sin establecer una base concreta, tomando la forma:

$$\rho = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|. \quad (3.144)$$

Si derivamos esta ecuación respecto al tiempo y sustituimos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para  $\psi(t)$  y su conjugada, obtenemos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho], \quad (3.145)$$

que se conoce como ecuación de Liouville-Von Neumann [88], y escrita directamente en función de los índices toma la forma:

$$\frac{\partial \rho_{jk}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_m (H_{jm} \rho_{mk} - \rho_{jm} H_{mk}), \quad (3.146)$$

que se puede escribir también como:

$$\frac{\partial \rho_{jk}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{m,n} L_{jk,mn} \rho_{mn}, \quad (3.147)$$

donde  $L_{jk,mn}$  se conoce como operador de Liouville y está dado según:

$$L_{jk,mn} = H_{jm}\delta_{kn} - H_{kn}^*\delta_{jm}, \quad (3.148)$$

La ecuación (3.147) frecuentemente se escribe como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}L\rho, \quad (3.149)$$

donde aquí consideramos a  $\rho$  como un vector que contiene a lo largo de sus componentes las componentes de la matriz densidad. Esta notación se conoce como notación tetrádica (del inglés *tetradic*) y resulta particularmente útil porque escrita así, la ecuación (3.149) es formalmente isomorfa a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo [88]. El espacio vectorial formado por las matrices escritas en notación tetrádica se conoce como espacio de Liouville.

Veamos ahora cómo actúa el operador de Liouville sobre la matriz densidad  $|\varphi_n\rangle\langle\varphi_m|$  donde tanto  $|\varphi_n\rangle$  como  $|\varphi_m\rangle$  son autofunciones del Hamiltoniano  $H$  con energías  $E_n$  y  $E_m$  respectivamente:

$$L|\varphi_n\rangle\langle\varphi_m|H|\varphi_n\rangle\langle\varphi_m| - |\varphi_n\rangle\langle\varphi_m|H = (E_n - E_m)|\varphi_n\rangle\langle\varphi_m|, \quad (3.150)$$

donde si introducimos la frecuencia de transición entre los dos estados  $\hbar\omega_{nm} \equiv E_n - E_m$  nos queda:

$$L|\varphi_n\rangle\langle\varphi_m| = \hbar\omega_{nm}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_m|. \quad (3.151)$$

Para marcar que hemos escrito la matriz densidad en notación tetrádica comúnmente se emplea la notación [88]:

$$|\varphi_n\rangle\langle\varphi_m| \equiv |\varphi_n\varphi_m\rangle\rangle, \quad (3.152)$$

y por lo tanto:

$$L|\varphi_n\varphi_m\rangle\rangle = \hbar\omega_{nm}|\varphi_n\varphi_m\rangle\rangle. \quad (3.153)$$

Así que, de forma general, si  $|\varphi_n\rangle$  y  $|\varphi_m\rangle$  son autoestados de  $H$  con autovalores  $E_n$  y  $E_m$ , entonces podemos decir que en el espacio de Liouville  $|\varphi_n\varphi_m\rangle\rangle$  es un autoestado del operador de Liouville  $L$  con autovalor  $\hbar\omega_{nm}$ .

### 3.13. El método de Osciladores Electrónicos Colectivos (CEO)

El cálculo de la estructura electrónica mediante el método de Osciladores Electrónicos Colectivos (CEO), parte de la estructura atómica optimizada [101]. El primer paso es obtener la matriz densidad del estado fundamental. Apelando a la notación de segunda cuantización, el Hamiltoniano del sistema electrónico se puede escribir, mediante las ecuaciones (3.126) y (3.127) como [101]:

$$\hat{H} = \sum_{m,n}^{N_b} t_{mn}\hat{c}_m^\dagger\hat{c}_n + \sum_{m,n,k,l}^{N_b} \langle nm|kl\rangle\hat{c}_m^\dagger\hat{c}_n^\dagger\hat{c}_k\hat{c}_l, \quad (3.154)$$

donde:

$$t_{nm} = \langle \chi_n | \hat{h}_1 | \chi_m \rangle, \quad (3.155)$$

$$\langle nm | kl \rangle = \langle \chi_n(\mathbf{r}_1) | \langle \chi_m(\mathbf{r}_2) | \hat{h}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \chi_k(\mathbf{r}_1) \rangle | \chi_l(\mathbf{r}_2) \rangle. \quad (3.156)$$

En el espacio de Liouville, la ecuación (3.56) se puede escribir de la forma [101]:

$$[F(\bar{\rho}), \bar{\rho}] = 0, \quad (3.157)$$

donde los corchetes representan al operador de anticonmutación,  $\bar{\rho}$  representa a la matriz densidad del estado fundamental y  $F(\bar{\rho})$  es la matriz de Fock que está dada por:

$$F_{nm}(\bar{\rho}) = t_{nm} + V_{nm}(\bar{\rho}), \quad (3.158)$$

donde:

$$V_{mn}(\bar{\rho}) = \sum_{k,l}^{N_b} \left[ \langle ml | nk \rangle - \frac{1}{2} \langle ml | kn \rangle \right], \quad (3.159)$$

La ecuación (3.157) se resuelve de forma autoconsistente. Este método tiene la ventaja de que durante la dinámica molecular, en cada paso de tiempo se puede usar como punto de partida la solución convergida del paso anterior, lo que acelera enormemente el cálculo.

Usando como punto de partida la matriz densidad del estado fundamental, el procedimiento de CEO calcula las energías de transición vertical  $\Omega_\nu$  y las matrices de transición relevantes, que denotaremos *modos electrónicos normales*  $\xi_\eta$ :

$$\langle g | \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_n | \eta \rangle = \xi_\eta, \quad (3.160)$$

donde  $|g\rangle$  representa al estado fundamental. Aquí, cada transición electrónica se representa mediante una matriz cuadrada de dimensión  $N_b$ , que en notación tetrádica son los autovectores del operador de Liouville construido a partir del Hamiltoniano (3.154):

$$L\xi_\eta = \Omega_\eta \xi_\eta, \quad (3.161)$$

$$L\xi_\eta^\dagger = -\Omega_\eta \xi_\eta^\dagger, \quad (3.162)$$

done de acuerdo con la ecuación (3.150),  $\Omega_\eta$  representa la energía de transición electrónica del estado fundamental al estado excitado  $|\eta\rangle$ . El operador de Liouville  $L$  actuando sobre un  $\xi$  arbitrario se puede escribir como [101–104]:

$$L\xi = [F(\bar{\rho}), \xi] + [V(\xi), \bar{\rho}], \quad (3.163)$$

donde los elementos matriciales de  $F(\rho)$  y  $V(\xi)$  están dados respectivamente por las ecuaciones (3.158) y (3.159).

Al resolver esta ecuación se pueden obtener la energía de diferentes estados excitados junto con las densidades de transición correspondientes. En la práctica, este problema se resuelve apelando métodos de diagonalización en los espacios de Krylov [101,

105, 106], que fueron desarrollados precisamente para resolver de forma muy eficiente problemas de autovalores y autovectores de dimensiones grandes. Estas soluciones pueden emplearse para calcular los gradientes de los estados excitados [102, 107–109], que necesitamos para calcular la fuerza dada por la ecuación (2.62):

$$\nabla_{\mathbf{R}}\Omega_{\eta} = \text{Tr} [F^{(\mathbf{R})}(\bar{\rho})p_{\eta\eta}] + \text{Tr} [V^{(\mathbf{R})}(\xi_{\eta}^{\dagger})\xi_{\eta}], \quad (3.164)$$

done Tr significa traza, el superíndice ( $\mathbf{R}$ ) significa derivación respecto a las coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$  y  $p_{\eta\eta}$  está dado por:

$$p_{\eta\eta} = [[\xi_{\eta}^{\dagger}, \bar{\rho}], \xi_{\eta}] + Z_{\eta\eta}, \quad (3.165)$$

donde a su vez la matriz  $Z_{\eta\eta}$  se puede calcular resolviendo la ecuación lineal:

$$LZ_{\eta\eta} = - \left[ \left( [[\bar{\rho}, \xi_{\eta}^{\dagger}\eta], V(\xi_{\eta})] + V \left( \frac{1}{2} [[\xi_{\eta}^{\dagger}, \bar{\rho}], \xi_{\eta}] \right) \right), \bar{\rho} \right]. \quad (3.166)$$

Por otro lado, la relación  $[[\xi_{\eta}^{\dagger}, \bar{\rho}], \xi_{\eta}]$  se puede calcular como:

$$[[\xi_{\eta}^{\dagger}, \bar{\rho}], \xi_{\eta}] = (I - 2\bar{\rho}) (\xi_{\eta}^{\dagger}\xi_{\eta} + \xi_{\eta}\xi_{\eta}^{\dagger}). \quad (3.167)$$

La otra gran ventaja del método CEO es que también nos permite calcular los vectores de acoplamiento no adiabáticos NACR entre dos estados excitados diferentes  $|\eta\rangle$  y  $|\zeta\rangle$  [102, 110–112], que se corresponden con la ecuación (2.12) del capítulo 2:

$$\mathbf{d}_{\eta\zeta} = \frac{\text{Tr} [F^{(\mathbf{R})}(\bar{\rho})\rho^{\eta\zeta}]}{\Omega_{\eta} - \Omega_{\zeta}}, \quad (3.168)$$

donde los términos matriciales de  $\rho^{\eta\zeta}$  están dados de acuerdo a la ecuación (3.143).

Análogamente, los términos de acoplamiento no adiabáticos correspondientes a la ecuación (2.14) del capítulo 2, se pueden calcular como:

$$\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{\eta\zeta} = \frac{\text{Tr} [F^{(t)}(\bar{\rho})\rho^{\eta\zeta}]}{\Omega_{\eta} - \Omega_{\zeta}}, \quad (3.169)$$

donde ahora el superíndice ( $t$ ) sobre el operador de Fock  $F(\bar{\rho})$  significa derivación respecto al tiempo.

Finalmente, resulta útil aclarar que cuando empleamos la notación tetrádica para trabajar en el espacio de Liouville, las matrices densidad de transición son vectores que se denotan mediante el carácter  $\xi_{\eta}$ . Sin embargo, estas mismas magnitudes en el espacio de Hilbert son matrices que hemos denotado por  $\rho^{\eta\zeta}$  donde  $\eta$  es el estado fundamental. Los términos diagonales de estas matrices se refieren a su localización en el espacio real. Con el objetivo de evitar confusiones en los próximos capítulos, al analizar la localización espacial de las matrices densidad de transición, nos referiremos a los términos diagonales normalizados de estas matrices escritas en el espacio de Hilbert, que denotaremos simplemente por  $\rho(t)$ .



# Capítulo 4

## Métodos de dinámica no adiabática en estados excitados: comparación y convergencia de resultados

### 4.1. Descripción de los sistemas modelo

Antes de emplear los métodos presentados en las secciones 2.4, 2.5 y 2.6 para estudiar sistemas y procesos de interés práctico, resulta conveniente explorar cómo depende la convergencia de los resultados en función del tamaño del sistema para cada uno de los métodos. Además, todos los métodos han sido desarrollados en el contexto del paquete computacional NEXMD [46], lo cual nos brinda una base común para su comparación. En particular para AIMC, resulta interesante analizar la convergencia de los resultados en función de los diferentes parámetros que controlan la generación de clones, que se traduce en la convergencia de los resultados en función del tamaño de la base. Con este objetivo hemos diseñado un conjunto de cinco sistemas modelo de diferentes tamaños compuestos por fragmentos lineales de Poli-Fenileno-Etileno (PPE) unidos por sustitución meta, lo que localiza espacialmente a los excitones en cada uno de los fragmentos [5–10, 12, 13, 72]. En la práctica estos sistemas se diseñan formando macromoléculas altamente ramificadas que se conocen como dendrímeros [11, 113] y que se pueden entender como conjuntos de unidades cromóferas lineales débilmente acopladas entre sí.

En la figura 4.1 podemos ver el espectro de absorción y el esquema molecular correspondiente a cada uno de los sistemas considerados con el esquema correspondiente a cada uno. Este espectro de absorción se genera a partir de un conjunto de configuraciones iniciales que son el resultado de una dinámica regida por la ecuación de Langevin (B.1) en el estado fundamental, equilibrada a una temperatura de 300 K y con una constante viscosa de  $20 \text{ ps}^{-1}$ . Después de que se equilibra la energía, de estas mismas configuraciones se extraen aleatoriamente las condiciones iniciales que sirven como punto de partida para las dinámicas no adiabáticas en estados excitados.

La forma realista de calcular las poblaciones iniciales de los estados excitados pa-

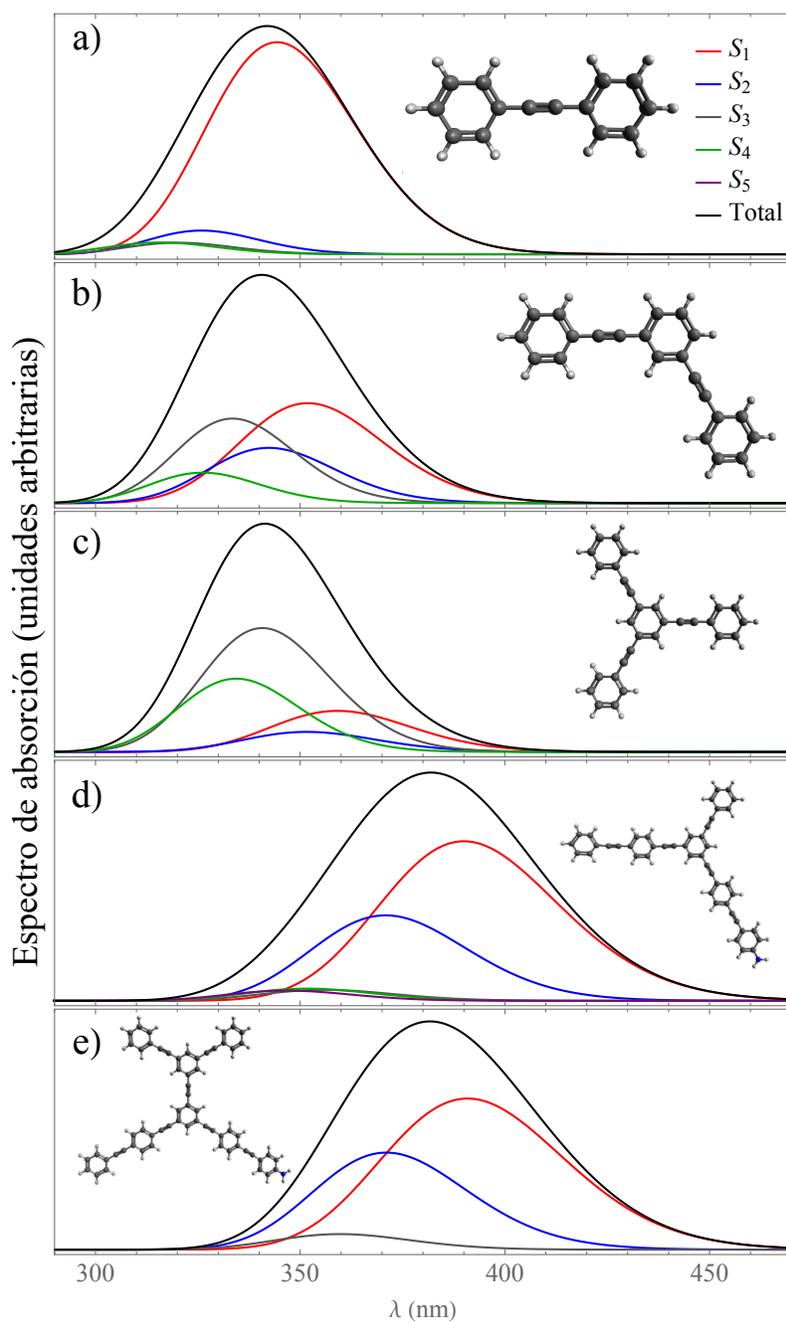


Figura 4.1: Espectro de absorción para a) 2PPE, b) 22PPE, c) 222PPE, d) 233PPE y e) 22233PPE. En cada inciso se puede ver un esquema de la molécula correspondiente.

ra nuestras simulaciones consiste en generar una distribución simulando la interacción de cada sistema con un láser, lo que provoca una distribución de la población inicial de

estados excitados. Sin embargo, siendo nuestro objetivo en este caso el estudio de la comparación entre cada uno de los métodos y de la convergencia del método AIMC en dependencia de diferentes parámetros, hemos elegido los estados excitados iniciales de acuerdo a su localización espacial, lo que simplifica el análisis del proceso de relajación. En la figura 4.2 podemos ver la localización espacial de cada uno de los estados excitados considerados para una configuración inicial aleatoria del ensemble. Los estados excitados están dispuestos en las columnas y organizados en orden ascendente de izquierda a derecha. A lo largo de este capítulo llamaremos de forma abreviada a cada uno de estos sistemas como a) 2PPE, b) 22PPE, c) 222PPE, d) 233PPE y e) 22233PPE. El asterisco marca el estado excitado inicial seleccionado. Concretamente, estos estados fueron el  $S_3$  para 2PPE, 22PPE, 222PPE y 22233PPE, y el  $S_5$  para 233PPE.

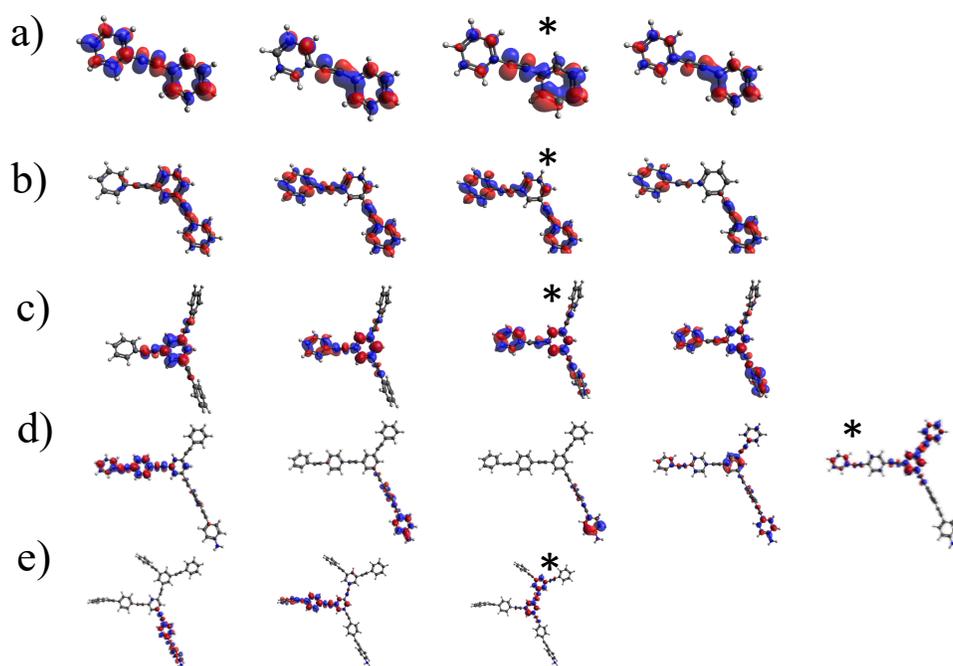


Figura 4.2: Localización espacial de  $\rho$  para cada uno de los estados excitados considerados en a) 2PPE, b) 22PPE, c) 222PPE, d) 233PPE and e) 22233PPE. Los estados excitados se encuentran organizados por columnas en orden ascendente de izquierda a derecha. El asterisco indica el estado inicial seleccionado para las dinámicas no adiabáticas en estados excitados.

Los sistemas 2PPE y 22PPE representan los fragmentos de PPE de menor tamaño seleccionados, con el objeto de permitir el análisis de la convergencia de los diferentes métodos respecto al tamaño del sistema molecular estudiado.

El sistema 222PPE resulta particularmente interesante porque está compuesto por tres unidades cromóferas equivalentes y débilmente acopladas entre sí. Por lo tanto dos de los primeros tres estados excitados aparecen degenerados para una configuración

perfectamente simétrica, como lo es por ejemplo la configuración de mínima energía del estado fundamental. Esto lo podemos ver considerando un modelo simple en el que el sistema se comporta como tres unidades independientes con energías  $E$  y débilmente acopladas entre sí con el mismo acoplamiento  $V$ . Entonces el Hamiltoniano de este sistema modelo se podría escribir en su forma matricial como:

$$H = \begin{pmatrix} E & V & V \\ V & E & V \\ V & V & E \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

cuyos autovalores hemos deducido en el apéndice C y están dados por:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = E - V, \quad (4.2)$$

y:

$$\lambda_3 = E + 2V. \quad (4.3)$$

Los dos estados degenerados en el mínimo de energía del estado fundamental, no son degenerados a temperatura ambiente debido a que las fluctuaciones térmicas hacen que sea muy difícil que el sistema atraviese una configuración nuclear perfectamente simétrica. Sin embargo, sí ocurrirá que durante la dinámica molecular no adiabática dos de los primeros tres estados excitados tengan valores de energía muy cercanos. Esto implica que, de acuerdo a la ecuación (2.59) permanecerán acoplados, lo que a su vez se manifestará como un efecto de coherencia electrónica. Por lo tanto, resulta muy interesante ver cuál de los métodos empleados es capaz de reproducir este efecto adecuadamente.

El sistema 233PPE resulta particularmente interesante porque el estado electrónico inicialmente excitado se encuentra localizado en el fragmento de dos anillos y luego debe relajarse hacia uno de los fragmentos de tres anillos. Con el objetivo de diferenciarlos, a uno de estos fragmentos de tres anillos se le ha añadido un grupo  $\text{NH}_2$ , lo que además provoca que el estado excitado localizado sobre él tenga una energía ligeramente diferente a la del estado localizado en el otro fragmento de tres anillos. Esto provoca que aparezcan dos caminos de relajación claramente distinguibles y que ocurren de forma simultánea. Mientras que en uno de estos caminos la excitación pasa directamente del fragmento de dos anillos al fragmento final de tres, en el otro camino la excitación pasa transitoriamente por el otro fragmento de tres anillos antes de relajarse al fragmento final. De esta forma es posible analizar las capacidades de los distintos métodos para dar cuenta de caminos alternativos de relajación de la energía electrónica.

Finalmente, el sistema 22233PPE es muy similar al 233PPE, con la diferencia de que se le han añadido dos fragmentos más de dos anillos para analizar el efecto sobre la dinámica de aumentar aún más el tamaño y complejidad del sistema.

## 4.2. Convergencia del método SH

Comencemos analizando la convergencia del método SH en función del número de trayectorias. En la figura 4.3 podemos ver la evolución en el tiempo de las poblaciones

electrónicas clásicas para las dinámicas SH de cada uno de los sistemas. Recordemos que, como vimos en la sección 2.5, en cada instante de tiempo la población clásica que le corresponde a un estado excitado dado se calcula como la fracción de trayectorias cuyos núcleos se mueven según el gradiente correspondiente a dicho estado electrónico. Estos resultados corresponden a simulaciones SH para las que se utilizó el método de decoherencia instantánea [85]. Las líneas discontinuas corresponden a la simulación teniendo en cuenta 300 configuraciones iniciales diferentes. Para el cálculo representado por la línea continua, repetimos estas simulaciones 10 veces empleando diferentes semillas para la generación de números aleatorios, lo que suma un total de 3000 trayectorias. Se puede notar como los resultados empleando tan solo 300 trayectorias son cualitativamente correctos, mientras que al elevar el número de trayectorias a 3000 la curva se hace mucho más suave.

Es importante destacar que, en todos los casos estudiados, puede observarse una transferencia de energía ultrarápida desde el estado excitado inicial al resto. Esto está de acuerdo con estudios previos que indican la alta eficiencia en la transferencia unidireccional de energía en estos sistemas debido a la existencia de un gradiente intramolecular que canaliza su energía en exceso [85, 114]. Al final de la simulación casi toda la población se encuentra localizada sobre  $S_1$ . Los estados entre el inicial y  $S_1$  actúan en mayor o menor medida como estados intermedios por los que la población atraviesa durante el proceso de relajación. Dado que los resultados para 300 trayectorias son cualitativamente correctos, los emplearemos para la comparación con los demás métodos que emplean exactamente las mismas 300 condiciones iniciales.

### 4.3. Comparación entre SH y EHR

Veamos ahora una comparación directa de la aplicación de los métodos SH y EHR a este tipo de sistemas. En la figura 4.4 podemos ver la evolución de las poblaciones clásicas de SH y cuánticas de EHR, calculadas como promedios sobre el ensemble del módulo al cuadrado de los coeficientes propagados de acuerdo a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2.15). Lo primero que salta a la vista es que las poblaciones cuánticas finales de los distintos estados electrónicos obtenidas a partir del método de EHR son significativamente menores que las clásicas obtenidas por el método de SH. Esto se debe principalmente a que las poblaciones clásicas de SH no tienen en cuenta la transferencia continua de población que es consecuencia de la solución de la ecuación de Schrödinger (2.15), sino que solamente cambian cuando ocurre un salto en alguna de las trayectorias consideradas. En el caso de EHR, la transferencia continua de población provoca que todos los estados permanezcan con poblaciones distintas de cero a expensas de la población del estado  $S_1$ . A pesar de esto, el proceso inicial de transferencia intramolecular de energía es muy similar en ambos métodos.

Otra diferencia cualitativa importante la podemos apreciar para la evolución temporal de las poblaciones de 222PPE. Las simulaciones EHR presentan un comportamiento oscilatorio para las poblaciones de los estados  $S_1$  y  $S_2$ , no observadas en las simulaciones

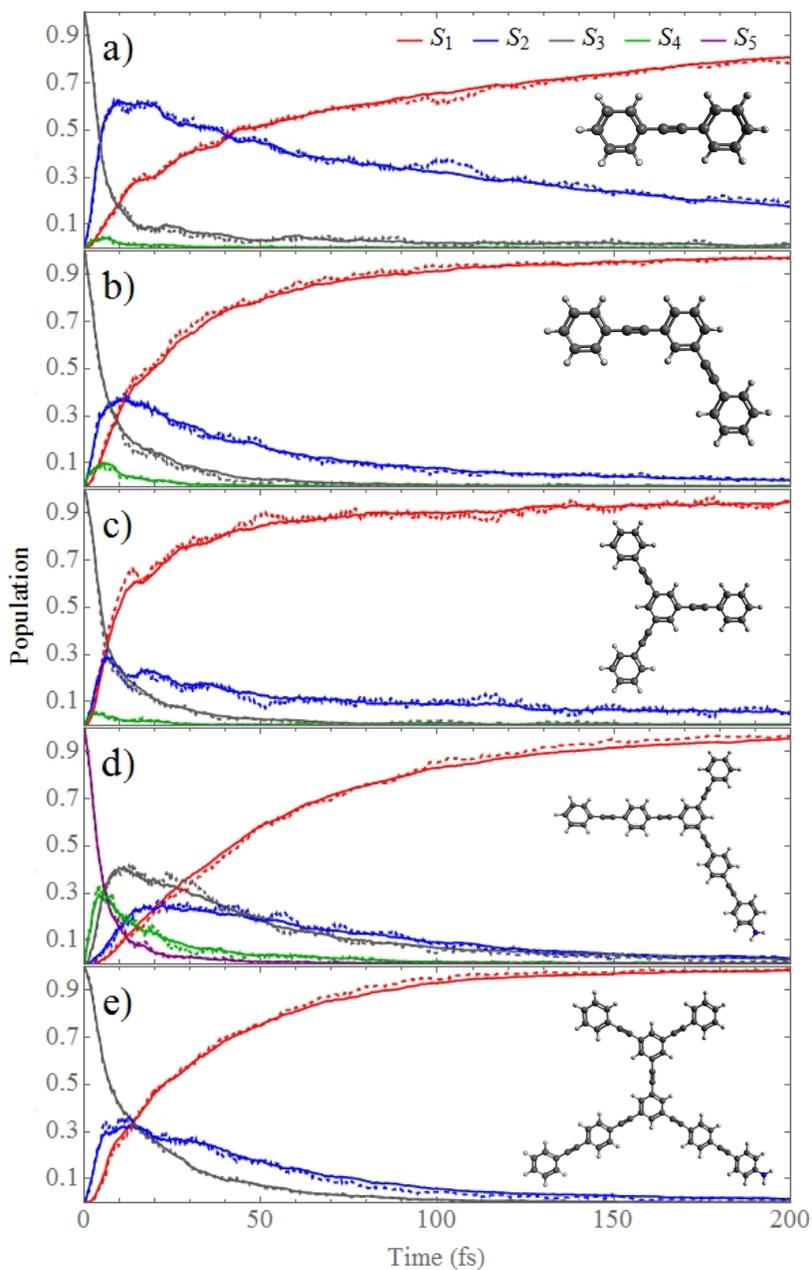


Figura 4.3: Evolución en el tiempo de las poblaciones electrónicas clásicas para las dinámicas SH de a) 2PPE, b) 22PPE, c) 222PPE, d) 233PPE and e) 22233PPE. Las líneas sólidas corresponden a las simulaciones considerando 3000 condiciones iniciales, mientras que las discontinuas solo consideraron 300.

SH. En la sección 7.2 veremos el origen de esta diferencia entre ambos métodos que por ahora nos limitaremos a notar que existe y nos indica la incapacidad del método de SH para describir este tipo de fenómeno coherente.

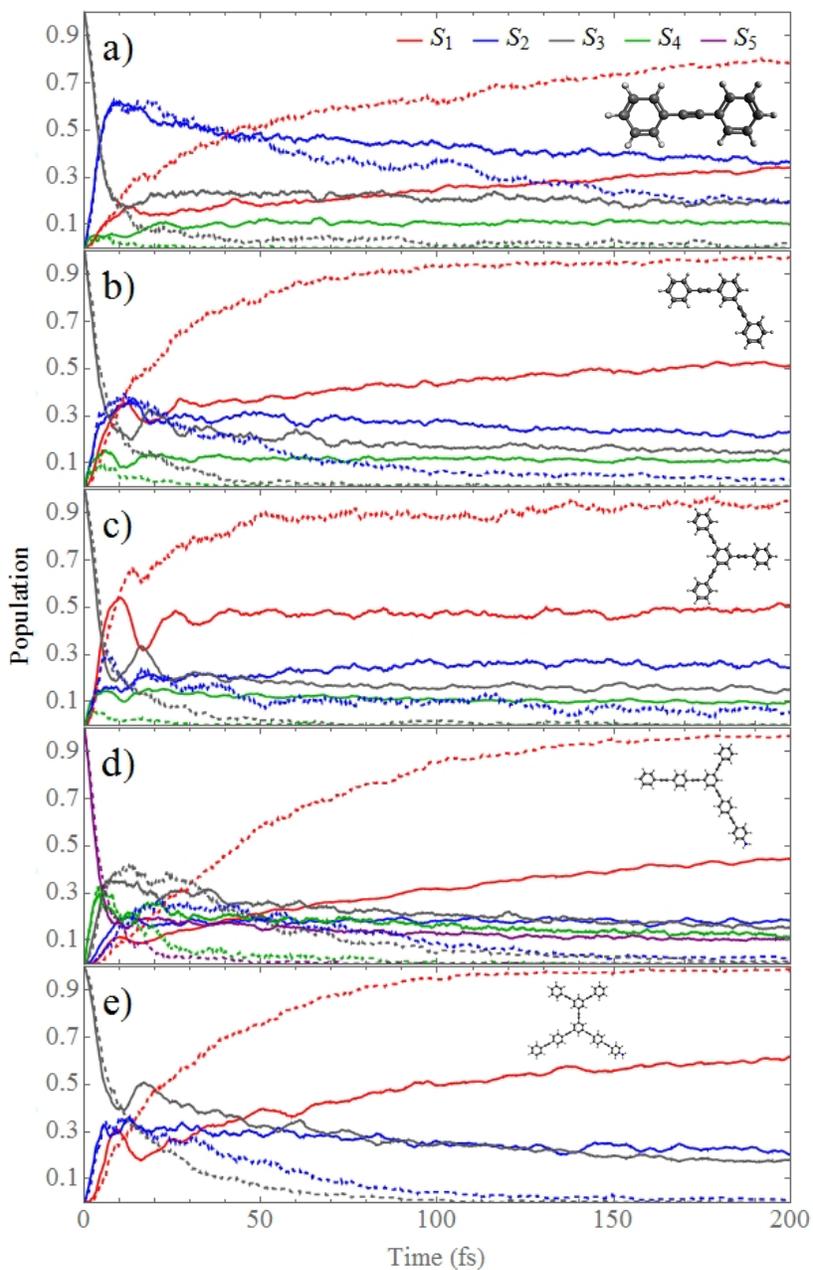


Figura 4.4: Evolución en el tiempo de las poblaciones electrónicas clásicas para las dinámicas SH y cuánticas para las dinámicas EHR de a) 2PPE, b) 22PPE, c) 222PPE, d) 233PPE and e) 22233PPE. Las líneas discontinuas muestran los resultados para las dinámicas SH mientras que las continuas muestran los resultados para EHR.

## 4.4. ¿Por qué ocurre la relajación electrónica?

Para poder entender por qué ocurre la relajación electrónica, veamos primero el efecto de la decoherencia instantánea presente en nuestras simulaciones SH. Para ello, en la figura 4.5 podemos ver una comparación directa entre las poblaciones cuánticas para EHR y las poblaciones cuánticas para SH sin haber incorporado el método de decoherencia instantánea. Ambas poblaciones le corresponden a los promedios de los coeficientes propagados mediante la misma ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2.15). La única diferencia entre estas simulaciones estriba en la fuerza que guía al subsistema nuclear. Igual que en los casos anteriores, también podemos notar la transferencia rápida del estado inicial a los demás. Sin embargo, hacia el final de la simulación los resultados son muy diferentes, incluso cualitativamente. Las poblaciones cuánticas de SH no relajan, sino que todas se estabilizan sobre valores aproximadamente iguales. O sea, la población de  $S_1$  no aumenta a expensas de las de los demás estados como debería suceder durante un proceso de relajación electrónica.

Esto expone la importancia de describir correctamente la interacción entre los sistemas nuclear y electrónico. A diferencia de las poblaciones cuánticas para SH sin decoherencia, las poblaciones cuánticas para EHR evolucionan de acuerdo a la ecuación (2.62), que además de poseer contribuciones individuales de todos los estados excitados considerados, también contiene una contribución en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático para cada par de estados excitados. Esta componente actúa directamente sobre la energía cinética de los núcleos atómicos para compensar cualquier cambio en el valor de expectación de la energía del subsistema electrónico que se deba a la transferencia de población entre los dos estados excitados en cuestión. En SH, la contribución no adiabática de la fuerza solo se tiene en cuenta de manera puntual cuando ocurre un salto efectivo y por lo tanto este es el único contexto en el que al subsistema nuclear le llega información sobre la evolución temporal del subsistema electrónico dictada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2.15). Esto es, en el método SH los coeficientes electrónicos se propagan sin impactar de manera continua en la evolución del subsistema nuclear. Esta deficiencia en la transferencia de información entre los subsistemas electrónico y nuclear se puede remediar parcialmente de manera artificial incorporando métodos *ad-hoc* como el de decoherencia instantánea [85]. Esto permite no solo recuperar la consistencia interna de SH entre poblaciones clásicas y cuánticas, sino también introducir decoherencia rectificando los problemas de exceso de coherencia del método.

De acuerdo a la ecuación (2.71) para la probabilidad de salto entre dos superficies  $I$  y  $J$ , los saltos en ambos sentidos deberían ser equiprobables al promediar sobre el ensemble. Sin embargo, esta simetría se pierde debido a la existencia de saltos frustrados, que solo pueden ocurrir desde un estado de baja energía a uno de mayor energía cuando el subsistema nuclear no tiene suficiente energía cinética para compensar el cambio energético correspondiente en el subsistema electrónico. Esta ruptura de simetría juega a favor del proceso de relajación hacia estados con menor energía. Por otro lado, en este tipo de sistemas también se ha comprobado que [114], una vez que el sistema salta hacia

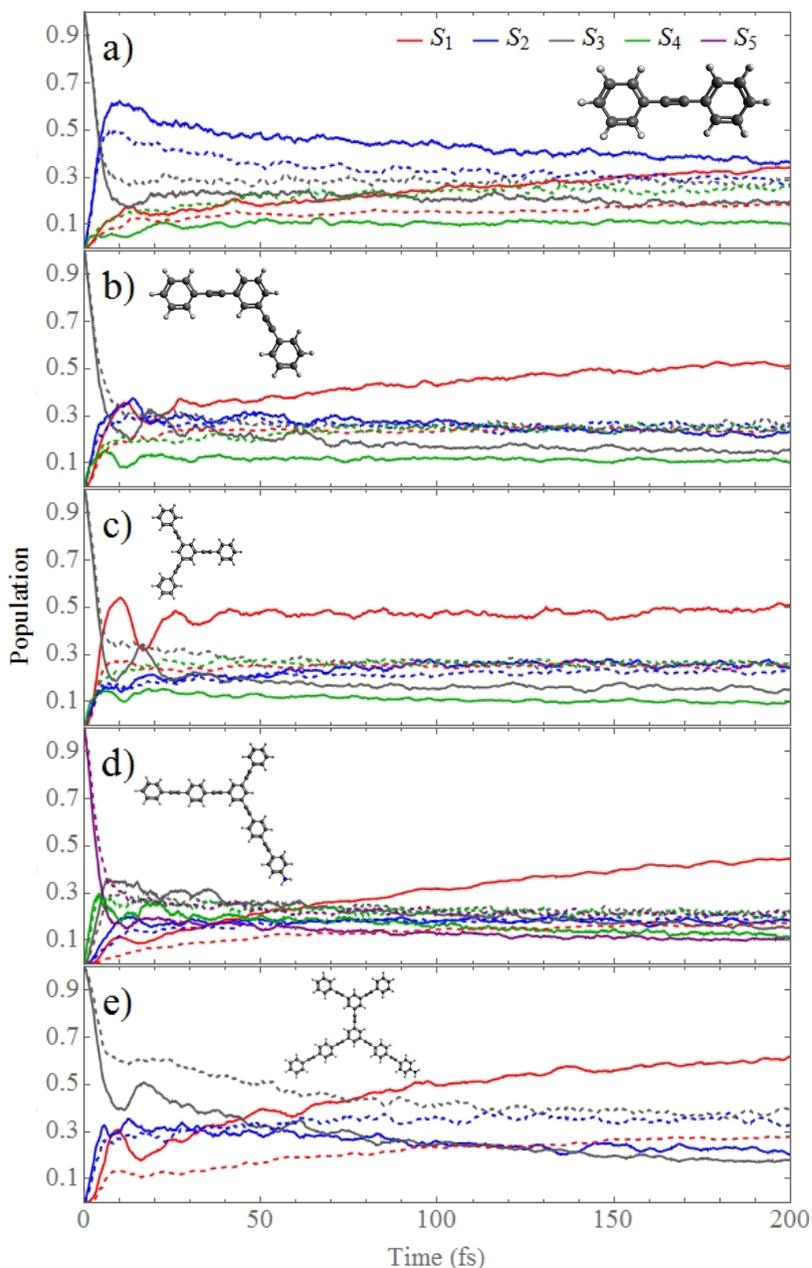


Figura 4.5: Evolución en el tiempo de las poblaciones cuánticas para las dinámicas EHR y las SH sin aplicar el método de decoherencia instantánea para a) 2PPE, b) 22PPE, c) 222PPE, d) 233PPE and e) 22233PPE. Las líneas discontinuas muestran los resultados para las dinámicas SH mientras que las continuas muestran los resultados para EHR.

una superficie con menor energía, el subsistema nuclear tiende a alejarse de la región de fuerte acoplamiento entre las dos superficies involucradas en el salto. Este fenómeno se conoce como efecto de Shishiodoshi por su similitud con el funcionamiento de las fuentes de agua japonesas de bambú, y es el responsable de la canalización intramolecular de

energía tan eficiente en estos sistemas, permitiéndoles actuar como verdaderas antenas moleculares captadoras de luz capaces de canalizar sus excesos de energía absorbida a un receptor común. El efecto Shishiodoshi también lo podemos ver en las dinámicas EHR y se debe a la componente no adiabática de la fuerza (2.62), que al compensar la variación energética en el subsistema electrónico cuando ocurre transferencia de población de un estado con mayor energía a otro con menor energía, aleja al subsistema nuclear de las regiones de fuerte acoplamiento.

## 4.5. Comparación entre EHR y AIMC

Veamos ahora la comparación directa entre los métodos EHR y AIMC, que mostramos en la figura 4.6. Las poblaciones cuánticas de EHR se calculan como promedios sobre el ensemble para el módulo al cuadrado de los coeficientes propagados de acuerdo a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2.15) y se muestran con líneas continuas. Por su parte, las poblaciones cuánticas para AIMC se calculan mediante la ecuación (2.132) y se muestran con líneas discontinuas. Para estas simulaciones y con el objetivo de acentuar el efecto de los clones, hemos tomado  $\frac{\pi}{36} = 5^\circ$  como umbral  $\delta_2$  para el segundo criterio de clones calculado de acuerdo a la ecuación (2.109).

Podemos notar como, al igual que para los dos métodos anteriores, se observa para todos los sistemas una transferencia inicial ultrarápida desde los estados electrónicos excitados inicialmente. La similitud tan alta para tiempos cortos entre los métodos EHR y AIMC se debe a que al inicio de estas dinámicas toda la población se encuentra sobre un único estado y por lo tanto no ocurren eventos de clonado. Las diferencias entre ambos métodos comienzan a aparecer únicamente cuando al menos dos estados electrónicos se encuentran suficientemente poblados y de esta manera se cumplen los requerimientos impuestos por el primer criterio de clonado de acuerdo con la ecuación (2.104).

Aquí resulta interesante notar como la población final de  $S_1$  para todas las simulaciones relaja a un valor mayor para AIMC que para EHR. Esto se debe a que AIMC tiene la flexibilidad de representar bifurcaciones de la función de onda en el espacio de configuraciones, lo que provoca una exploración más amplia del espacio de configuraciones respecto a EHR y por lo tanto el sistema encuentra caminos de relajación más eficientes. Este resultado no sólo es común para estos cinco sistemas, sino que se encuentra presente siempre que hemos comparado simulaciones EHR y AIMC, como veremos en los próximos capítulos. Es importante notar también que el efecto se acentúa para los sistemas 233PPE y 22233PPE, en los que tienen lugar más de un camino de relajación.

El otro aspecto interesante de la comparación lo podemos notar en la figura 4.6 (c), que muestra una transferencia oscilatoria entre los estados  $S_3$  y  $S_1$  sin que  $S_2$  actúe como estado intermedio. Como ya habíamos visto en la sección anterior, este efecto es observado en las simulaciones EHR pero no en las SH. Las dinámicas EHR tienden a sobreestimar la coherencia entre estados electrónicos [115–117], algo que es corregido en las simulaciones AIMC debido a que incorporan de forma natural los efectos de decoherencia cuando ocurren bifurcaciones de la función de onda en el espacio de configura-

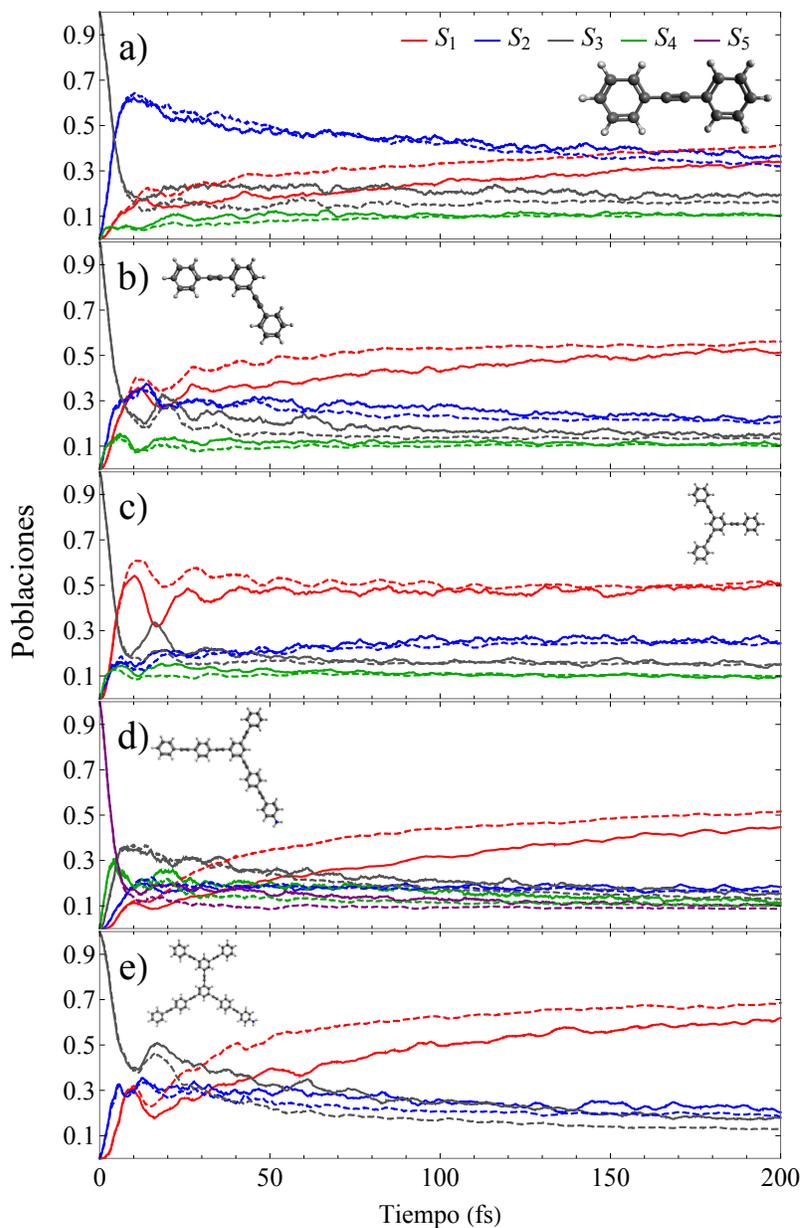


Figura 4.6: Evolución en el tiempo de las poblaciones electrónicas para a) 2PPE, b) 22PPE, c) 222PPE, d) 233PPE and e) 22233PPE. Las líneas sólidas corresponden a las simulaciones EHR y las discontinuas corresponden a las simulaciones AIMC.

ciones. De acuerdo con esto, las oscilaciones entre las poblaciones de  $S_1$  y  $S_3$  son mucho más acentuadas para EHR mientras que para AIMC se amortiguan más rápidamente sin dejar de ser perceptibles, lo que nos indica que AIMC nos brinda una información más fidedigna sobre este tipo de fenómenos a expensas del incremento de los recursos de cómputo.

## 4.6. Parámetros y convergencia del método AIMC

La precisión de AIMC depende de la convergencia y robustez del método respecto a los diferentes parámetros que intervienen en su implementación numérica. Asimismo, estos parámetros nos permiten regular el crecimiento de la base a expensas del incremento de los recursos de cómputo necesarios. Aquí es importante notar que, en principio, el método AIMC se puede converger al resultado cuántico exacto [56, 57] y la única limitación estriba en la dificultad de muestrear todo el espacio de configuraciones, lo que se convierte imposible en la práctica para sistemas moleculares suficientemente grandes. Contando con un método que se puede converger al resultado cuántico exacto a expensas de incrementar el costo cómputo, resulta extremadamente conveniente establecer la relación ideal entre costo y precisión. Aunque esta relación siempre dependerá del sistema y proceso en cuestión que se quiere describir, resulta útil analizar el impacto al manipular algunos de los parámetros que intervienen en el control del número de clones que produce el algoritmo.

En la figura 4.7 podemos ver una comparación entre los resultados empleando variaciones de algunos de los parámetros involucrados. Debido a la gran cantidad de simulaciones realizadas, ahora nos enfocaremos solamente en los sistemas 2PPE y 222PPE. La lista completa de todas las simulaciones realizadas y los parámetros variados correspondientes se encuentra en la tabla 4.1.

Las figuras 4.7 (a) y (b) nos muestran la rápida convergencia de los resultados obtenidos de simulaciones AIMC respecto al número de trayectorias consideradas, lográndose resultados cualitativamente correctos con solo 100 trayectorias y una convergencia cuantitativa a partir de 200 trayectorias, en contraste con las simulaciones de SH que solo muestran resultados cualitativamente convergidos a partir de las 300 trayectorias, como nos muestra la figura 4.3. Las dinámicas AIMC no muestran una diferencia considerable cuando se aumenta el número total de trayectorias a 600.

Las figuras 4.7 (c) y (d) muestran que no se adquiere una mejora significativa de los resultados una vez que el número de clones por condición inicial supera aproximadamente los 13. Como es natural esperar, a medida que el número de clones por condición inicial aumenta, podemos ver que la curva para la evolución temporal de la población de  $S_1$  comienza a alejarse cada vez más de la curva correspondiente al método EHR, que nos sirve de referencia porque es el límite de AIMC cuando el número de clones tiende a cero. La convergencia de los resultados con el aumento del número de clones se debe a la disminución de los pesos correspondientes a las configuraciones de acuerdo a las ecuaciones (2.101) y (2.102) cada vez que ocurre una bifurcación.

Finalmente, las figuras 4.7 (e) y (f) nos muestran la robustez de los resultados ante el ancho de las Gaussianas  $\gamma_n$  que componen a los CS de acuerdo a la ecuación (2.75), exceptuando el caso en el que los anchos son estrictamente cero. Este resultado es esperado para sistemas moleculares conjugados con cientos de grados de libertad nucleares sujetos a distorsiones térmicas a temperatura ambiente. El solapamiento nuclear entre diferentes configuraciones decae rápidamente después de una bifurcación y los detalles sobre la magnitud de uno de estos en particular se pierden en el promedio

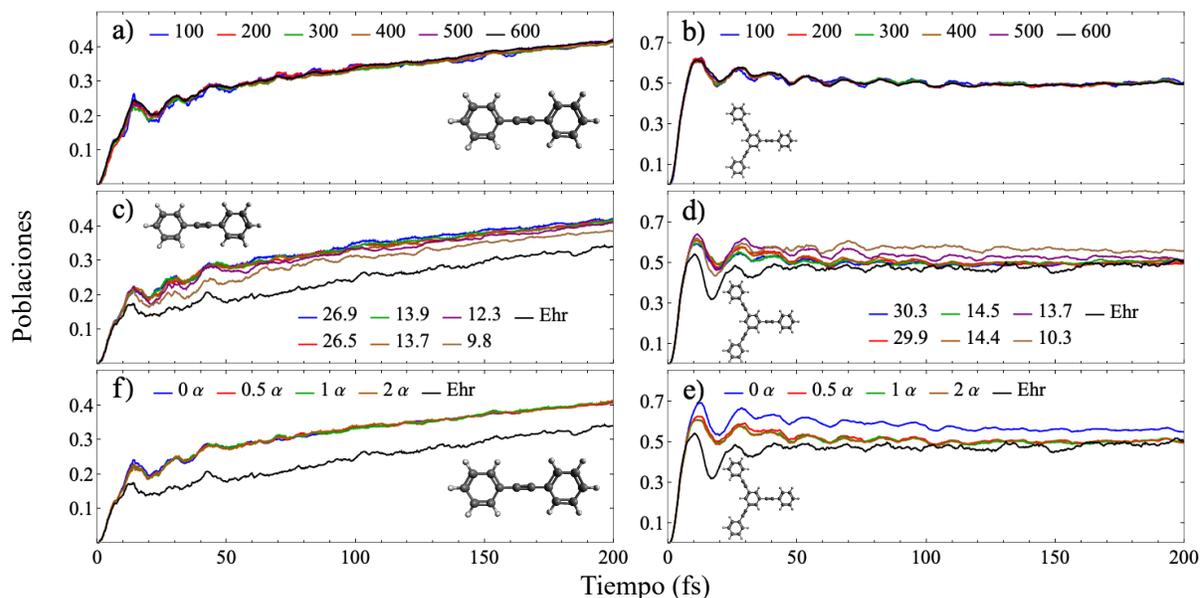


Figura 4.7: Evolución en el tiempo de la población del estado excitado  $S_1$  para 2PPE y 222PPE usando EHR y AIMC y variando diferentes parámetros. a) y b) muestran la convergencia de AIMC en función del número de configuraciones iniciales para 2PPE y 222PPE. c) y d) muestran la convergencia de AIMC con respecto al número de eventos de clones por configuración inicial para 2PPE y 222PPE. e) y f) muestran la robustez de los resultados de AIMC con respecto al ancho de las Gaussianas  $\alpha$  correspondientes a los CS. Los valores correspondientes a  $\alpha$  para cada tipo de átomo se han extraído de [86]. En la tabla 4.1 podemos ver la lista completa del conjunto de parámetros empleados en estas simulaciones. Los valores oscurecidos en la tabla coinciden con cada una de las leyendas.

por el ensemble.

Es importante señalar que, a pesar de que nuestro análisis se encuentra limitado por el tiempo de simulación, el tamaño de los sistemas y el número de los estados considerados, nos brinda una idea de la mejora que representa AIMC respecto de EHR y el aumento correspondiente del costo de cómputo que implica. Para el sistema 2PPE, las simulaciones AIMC logran un aumento de aproximadamente el 10% en la población final de  $S_1$  respecto a los valores obtenidos en las simulaciones EHR. Esto corresponde a un valor intermedio entre los valores previamente obtenidos en simulaciones EHR y SH. Las simulaciones AIMC resultaron en un aumento relativo menor en la población final de  $S_1$  para el sistema 222PPE respecto a las simulaciones EHR. Sin embargo, las simulaciones AIMC presentan un mayor amortiguamiento para las oscilaciones en la población de  $S_1$  durante los primeros 50 fs, lo cual significa una corrección a la sobrestimación de la coherencia en las simulaciones EHR. Estas mejoras se alcanzan ampliando el número de simulaciones EHR aproximadamente 13 veces, lo que se traduce un aumento de un orden de magnitud del tiempo total de cómputo. En la práctica, todas estas simulaciones

Sistema	Inciso	Condiciones iniciales	$\delta_2$ *	Límite de clones	Ancho de los CS	Total de clones (por condición inicial)
2PPE	a)	300	15°	16	$\alpha$	2942 <b>(9.8)</b>
2PPE	a)	300	10°	16	$\alpha$	3694 <b>(12.3)</b>
2PPE	a)	300	5°	16	$\alpha$	4110 <b>(13.7)</b>
2PPE	a)	300	1°	16	$\alpha$	4162 <b>(13.9)</b>
2PPE	a)	300	5°	32	$\alpha$	7963 <b>(26.5)</b>
2PPE	a)	300	1°	32	$\alpha$	8070 <b>(26.9)</b>
222PPE	b)	300	15°	16	$\alpha$	3077 <b>(10.3)</b>
222PPE	b)	300	10°	16	$\alpha$	4098 <b>(13.7)</b>
222PPE	b)	300	5°	16	$\alpha$	4312 <b>(14.4)</b>
222PPE	b)	300	1°	16	$\alpha$	4346 <b>(14.5)</b>
222PPE	b)	300	5°	32	$\alpha$	8954 <b>(29.9)</b>
222PPE	b)	300	1°	32	$\alpha$	9087 <b>(30.3)</b>
2PPE	c)	300	5°	16	<b>0</b> $\alpha$	4110 (13.7)
2PPE	c)	300	5°	16	<b>0,5</b> $\alpha$	4110 (13.7)
2PPE	c)	300	5°	16	$\alpha$	4110 (13.7)
2PPE	c)	300	5°	16	<b>2</b> $\alpha$	4110 (13.7)
222PPE	d)	300	5°	16	<b>0</b> $\alpha$	4312 (14.4)
222PPE	d)	300	5°	16	<b>0,5</b> $\alpha$	4312 (14.4)
222PPE	d)	300	5°	16	$\alpha$	4312 (14.4)
222PPE	d)	300	5°	16	<b>2</b> $\alpha$	4312 (14.4)
2PPE	d)	<b>100</b>	5°	16	$\alpha$	980 (9.8)
2PPE	d)	<b>200</b>	5°	16	$\alpha$	2550 (12.8)
2PPE	d)	<b>300</b>	5°	16	$\alpha$	4110 (13.7)
2PPE	d)	<b>400</b>	5°	16	$\alpha$	5676 (14.2)
2PPE	d)	<b>500</b>	5°	16	$\alpha$	7269 (14.5)
2PPE	d)	<b>600</b>	5°	16	$\alpha$	8822 (14.7)
222PPE	d)	<b>100</b>	5°	16	$\alpha$	1072 (10.7)
222PPE	d)	<b>200</b>	5°	16	$\alpha$	2750 (13.8)
222PPE	d)	<b>300</b>	5°	16	$\alpha$	4312 (14.4)
222PPE	d)	<b>400</b>	5°	16	$\alpha$	6065 (15.2)
222PPE	d)	<b>500</b>	5°	16	$\alpha$	7728 (15.5)
222PPE	d)	<b>600</b>	5°	16	$\alpha$	9376 (15.6)

Tabla 4.1: Lista completa de parámetros empleados en las simulaciones de la figura 4.7. Las leyendas de la figura 4.7 coinciden con los valores oscurecidos en la tabla. \* Aquí  $\delta_2$  representará el umbral correspondiente al segundo criterio de clones dado por la ecuación (2.109).

se realizan en paralelo y el tiempo que demoran es el mismo que el de las dinámicas EHR, suponiendo que se dispone del número de procesadores necesario para que todas corran simultáneamente.

## 4.7. Discusión respecto a las cualidades de los distintos métodos

Una vez analizados y comparados cada uno de los métodos, podemos destacar sus debilidades y fortalezas. En un extremo tenemos el método SH que es el que menor tiempo de cómputo requiere porque sólo es necesario calcular en cada paso de tiempo uno solo de los gradientes. Además, los vectores de acoplamiento no adiabáticos sólo necesitan calcularse durante los saltos y únicamente entre los estados involucrados en el salto. El cálculo de estas dos magnitudes es uno de los *cuernos de botella* de cualquier algoritmo de dinámica molecular no adiabática y cuando estamos tratando con sistemas en los que tenemos que considerar decenas de estados excitados, SH se convierte en la única solución viable. Además, las simulaciones EHR requieren pasos de integración menores que las SH debido a los cambios abruptos que puede experimentar la contribución no adiabática a la fuerza (2.62). Esto hace que a pesar de que las dinámicas SH necesitan más trayectorias que las EHR para conseguir resultados cualitativamente válidos, sigan siendo menos costosas computacionalmente.

Las dinámicas SH son capaces de describir múltiples caminos de relajación e identificar y analizar efectos minoritarios que no son detectados en las dinámicas EHR, como pueden ser la acumulación transitoria del exceso de energía en un estado electrónico particular, pero que solo se observe para configuraciones minoritarias en el espacio conformacional de la molécula. Otra gran ventaja que tienen las dinámicas SH es que, por su naturaleza, permiten la descripción de eventos que dependen fuertemente del movimiento nuclear específico de un estado electrónico particular que presente diferencias significativas respecto al movimiento sobre otros estados excitados.

Si bien las simulaciones SH permiten obtener resultados cualitativamente correctos para los tiempos de relajación electrónica, dependen de una expresión *ad-hoc* para el cálculo de la probabilidad de salto (2.71) y también necesitan la incorporación de métodos *ad-hoc* de decoherencia artificial que solucionen sus problemas de inconsistencia interna entre las poblaciones clásicas y cuánticas. Esto hace que SH no permita una generalización directa para poder incorporar una descripción cuántica de los sistemas, por lo que no puede describir fenómenos como los de coherencia, energía de punto cero o efecto túnel, que pueden estar presentes durante la relajación electrónica y vibracional.

Por su parte, el método EHR brinda un tronco común sobre el que podemos introducir las aproximaciones que dan lugar a las dinámicas SH, como vimos en la sección 2.5, o las generalizaciones que dan lugar a MCE y AIMC, como vimos en las secciones 2.6 y 2.7. Las dinámicas EHR son computacionalmente más costosas que las SH. La desventaja fundamental del método EHR es que no puede describir la ocurrencia simultánea de varios caminos de relajación vibracional, que sí pueden ser descritos por las trayectorias

SH cuando se promedia por un ensemble lo suficientemente grande. Además, dado que todos los coeficientes propagados mediante la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2.15) evolucionan en el mismo campo medio, las dinámicas EHR tienden a sobrestimar los efectos de coherencia electrónica. Este problema se ve acrecentado en particular cuando existe más de un camino de relajación.

Las dinámicas EHR resultan más adecuadas cuando existen varios estados excitados suficientemente homogéneos y con cierto grado de acoplamiento durante la relajación no radiativa. Sin embargo, a diferencia de las dinámicas SH, las simulaciones EHR no son adecuadas para identificar efectos minoritarios como caminos de relajación alternativos menos probables que lleven a productos finales secundarios. Además, el tratamiento del subsistema nuclear sobre una superficie de energía potencial promedio se vuelve inválido en regiones del espacio de configuraciones donde los diferentes estados excitados dejen de estar acoplados. También es conocido que las dinámicas EHR sufren de un calentamiento continuo del subsistema electrónico, lo que puede provocar que a tiempos largos no se recupere la distribución en equilibrio para las poblaciones electrónicas, lo que se conoce como la pérdida del equilibrio o balance detallado [117].

Las dinámicas SH y EHR poseen ventajas y desventajas prácticamente opuestas. En este contexto, AIMC surge como una alternativa en la que se permiten bifurcaciones de la función de onda cuando el sistema se encuentre ante la disyuntiva de más de un camino de relajación electrónica y vibracional. Las bifurcaciones de la función de onda cumplen el doble propósito de restablecer el sentido físico del campo medio de EHR para cada una de las nuevas configuraciones y de contrarrestar de forma natural el efecto de la sobrestimación de la coherencia electrónica inherente a EHR. Además, las bifurcaciones permiten una mejor exploración del espacio de configuraciones, permitiendo también de forma natural la descripción de más de un camino de relajación y que el sistema relaje más rápido respecto a las dinámicas EHR. Por último, el número de bifurcaciones que se producen se puede manipular controlando los criterios para la generación de clones. La desventaja fundamental de AIMC es el crecimiento rápido del costo de cómputo, que se duplica con cada bifurcación.

A modo de resumen, podemos establecer las siguientes líneas generales para la simulación de dinámicas moleculares no adiabáticas en estados excitados respecto a los métodos discutidos en este trabajo. SH es el menos costoso computacionalmente y consigue de forma precisa la descripción de los tiempos de relajación electrónica y vibracional, resultando ideal para estudiar aquellos sistemas más grandes o en los que sea necesario considerar un gran número de estados excitados. Además, es capaz de describir varios caminos de relajación simultáneos. EHR también es capaz de describir cualitativamente los tiempos de relajación electrónica y vibracional pero no puede describir correctamente varios caminos de relajación simultáneos. Las dinámicas EHR resultan particularmente útiles cuando existe un solo camino de relajación electrónica y vibracional y por lo tanto los gradientes de todas las superficies involucradas son muy parecidos. Por último, AIMC es una generalización de EHR que permite bifurcaciones de la función de onda en el espacio de configuraciones restaurando el significado físico del campo medio siempre que falle y permitiendo la descripción precisa de varios caminos de rela-

jación que pueden tener lugar al mismo tiempo, lo que además compensa la coherencia sobrestimada inherente a las dinámicas EHR. La combinación de estos factores se materializa en que AIMC comparte las ventajas de los métodos EHR y SH a expensas de un mayor costo computacional. Esto además conduce a que los resultados de AIMC se encuentren entre los obtenidos para EHR y SH.



## Capítulo 5

# Fotoexcitación y relajación de la energía electrónica en un *nanobelt* de carbono

En este capítulo nos proponemos estudiar la relajación no radiativa luego de la fotoexcitación en un *nanobelt* de carbono totalmente fusionado con anillos compartiendo sus bordes [118]. Como veremos, en este proceso intervienen los 30 primeros estados excitados, por lo que las simulaciones de dinámicas EHR implicarían el cálculo de los 30 gradientes correspondientes y los vectores de acoplamiento no adiabático entre los 580 posibles pares de estados excitados. Además, como veremos, la escala de tiempo del proceso es de varios picosegundos. Debido a estas características, el método SH se presenta como el más adecuado para este estudio.

### 5.1. Introducción

Los *nanorings* y *nanobelts* de carbono son moléculas cilíndricas que se sintetizan con el objetivo fundamental de que sean la base para el crecimiento posterior de nanotubos de carbono con quiralidad, diámetro y estructura específicos [119–125]. Sin embargo, esta no es la única utilidad que presentan estas moléculas. De hecho, estas estructuras desempeñan un rol fundamental en la química supramolecular formando complejos con una variedad de huéspedes que encajan en su cavidad [126–130]. Además, las arquitecturas inusuales de los *nanorings* y *nanobelts* de carbono les proveen de propiedades físico-químicas y electrónicas interesantes que pueden ser explotadas con fines tecnológicos [131].

Los *nanorings* de carbono están formados por arenos unidos por enlaces simples y sus propiedades fotofísicas han sido más exploradas [25, 26, 132–150] en comparación con las de los *nanobelts* de carbono [151–153], que también están formados por arenos pero fusionados de forma que comparten algunos de sus extremos. Esta disposición provoca que sean más rígidos y reactivos, lo que dificulta mucho su síntesis en comparación con los *cycloparaphenylenes* (CPP) y *nanorings* de carbono relacionados. A pesar de esto,

nuevas estrategias de síntesis [121, 125, 154–157] han permitido la elusiva fabricación [155] de algunos de estos compuestos con diferentes estructuras químicas.

La simetría circular de los *nanorings*, al igual que para los CPP, provoca que todos sus estados electrónicos se encuentren deslocalizados a lo largo de toda la molécula [25]. Debido a esta simetría, el estado excitado  $S_1$  se encuentra ópticamente prohibido. A pesar de esto, los CPP largos son emisores eficientes debido a que los estados excitados se vuelven localizados durante la relajación electrónica fotoinducida. Este fenómeno se conoce como autoconfinamiento y en este caso se le atribuye a rotaciones dinámicas de los ángulos dihedros entre las unidades *phenyl* después de la fotoexcitación [26]. En contraste, la rigidez de los *nanobelts* evita que sufran deformaciones que los alejen mucho de la estructura de perfecta simetría y las funciones de onda correspondientes a los estados excitados se mantiene deslocalizadas en todo momento. Por lo tanto, resulta interesante estudiar el impacto que tienen la rigidez de los *nanobelts* de carbono y la deslocalización de sus estados excitados en la relajación no radiativa que tiene lugar después de una fotoexcitación.

En este capítulo presentamos los resultados de la simulación mediante SH de la relajación electrónica y vibracional de un *nanobelt* de carbono que fue sintetizado de forma exitosa en 2017 [157] y cuya estructura química podemos ver esquematizada en la figura 5.1 (a).

## 5.2. Espectro de absorción

De forma análoga a los casos presentados en el capítulo 4, hemos comenzado nuestras simulaciones con una dinámica molecular en el estado fundamental de un nanosegundo y empleando la ecuación de Langevin (B.1) equilibrada a 300 K y con una constante viscosa de  $20 \text{ ps}^{-1}$ . De aquí, después de la estabilización de la energía a 300 K, hemos seleccionado 1000 estructuras para el cálculo del espectro de absorción que podemos ver en las figuras 5.1 b), c) y d), y que reproduce los aspectos principales del espectro experimental [157] dados entre paréntesis: dos picos mayores en 275 (284) nm y 325 (313) nm, un pico menor a energías más bajas en 360 aproximadamente (412) y una banda más ancha y menos intensa en la región de 500 a 550 nm que se le atribuye al estado  $S_1$  ópticamente prohibido por su simetría. Esto es común también a los CPP y *nanorings* porque  $S_1$  está deslocalizado en toda la molécula. Sin embargo, mientras que en los CPP el pico de absorción principal se le atribuye a los estados degenerados  $S_2$  y  $S_3$  [25, 26], en el caso de los *nanobelts*, los 12 primeros estados excitados contribuyen poco al espectro de absorción. Aquí, los dos picos principales corresponden, el primero a los estados  $S_{12}$  y  $S_{13}$ , y el segundo a los estados  $S_{21-30}$ .

La polarización de los diferentes estados excitados se puede explorar trasladando y rotando cada una de las estructuras a partir de las cuales se calcula el espectro, de forma que se superpongan sus centros de masa y ejes principales de inercia. Así, todas las estructuras quedan superpuestas en un sistema de referencias común en el que los dos primeros ejes principales de inercia están dispuestos a lo largo de los ejes  $x$  e  $y$

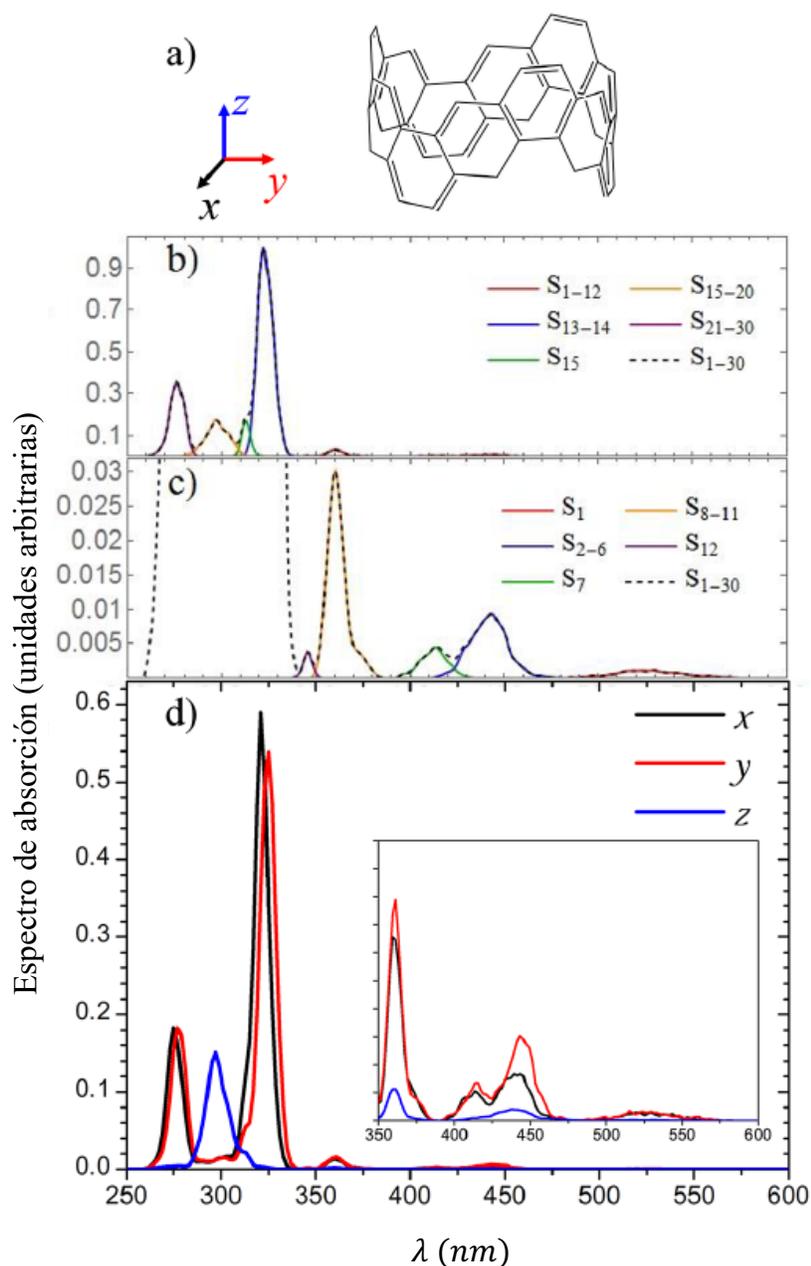


Figura 5.1: a) Estructura química del *nanobelt* de carbono, también se muestran los ejes de inercia  $x$ ,  $y$  y  $z$ . b) Espectro de absorción calculado a 300 K a partir de los 30 primeros estados excitados. c) Espectro de absorción en la región de bajas frecuencias mostrando las contribuciones pequeñas de los estados en esta región. d) Intensidades de las absorbancias relativas en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  mostradas en el inciso a).

mostrados en la figura 5.1 (a). Asimismo, el tercer eje de inercia, que se encuentra a lo largo del eje de simetría del *nanobelt*, queda dispuesto a lo largo del eje  $z$ . En este nuevo sistema de referencia podemos calcular el momento de transición dipolar en cada una de estas direcciones. La figura 5.1 (d) muestra las contribuciones al espectro de absorción de los diferentes estados excitados a lo largo de cada una de las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Podemos observar que la mayoría de los momentos de transición dipolar se encuentran dispuestos en las direcciones de los ejes  $x$  e  $y$ , o sea, dispuestos en la dirección ortogonal al eje de simetría del *nanobelt*. En contraste, los estados  $S_{16-19}$  localizados entre los dos picos principales a 275 y 325 nm están polarizados a lo largo del eje  $z$ . Por lo tanto, de aquí podemos predecir una rápida caída de la anisotropía de fluorescencia después de una excitación sobre los 275 nm.

### 5.3. Relajación electrónica

Para la estudiar la relajación electrónica y vibracional seleccionamos como punto de partida 500 de las estructuras empleadas para el cálculo del espectro de absorción con sus momentos correspondientes. Para representar la excitación inicial mediante un láser empleamos ventana de Frank-Condon dada por la ecuación:

$$g_I = \exp \left[ -T^2 (E_{laser} - \Omega_I)^2 \right], \quad (5.1)$$

donde  $\Omega_I$  y  $E_{laser}$  representan respectivamente las energías correspondientes al estado  $I$  y al láser con forma Gaussiana:

$$f(t) = \exp \left( -\frac{t^2}{2T^2} \right), \quad (5.2)$$

centrado en 275 nm, que coincide con el primero de los picos del espectro de absorción mostrado en la figura 5.1 (b). También se consideró un valor  $T^2$  de 42.5 fs correspondiente a un ancho a la mitad de la altura máxima de la Gaussiana de 100 fs. Finalmente, el estado inicial para las dinámicas SH se seleccionó con una distribución aleatoria ponderada por los valores  $g_I$  y las contribuciones correspondientes al espectro de absorción.

En la figura 5.2 podemos ver la evolución en el tiempo de los estados excitados dispuestos en bandas de forma que comparten valores de energía y comportamientos similares durante la relajación no radiativa. Primeramente, en la figura 5.2 (a) podemos ver la banda compuesta por los estados  $S_{21-30}$ , que son aquellos que comienzan poblados debido a la interacción inicial con el láser. Estos son los estados que contribuyen al pico sobre los 275 nm en el espectro de absorción mostrado en las figuras 5.1 b) y d). El sistema experimenta una transición rápida de los estados en esta banda a los estados en la banda de  $S_{13-18}$  en los primeros 100 fs aproximadamente. A pesar de que los estados  $S_{19}$  y  $S_{20}$  no comienzan inicialmente poblados por la interacción con el láser, fueron incluidos en la primera banda debido a que sus tiempos de vida son similares a los de los demás estados en esta banda. La alta densidad de estados en el rango de 260 a 290

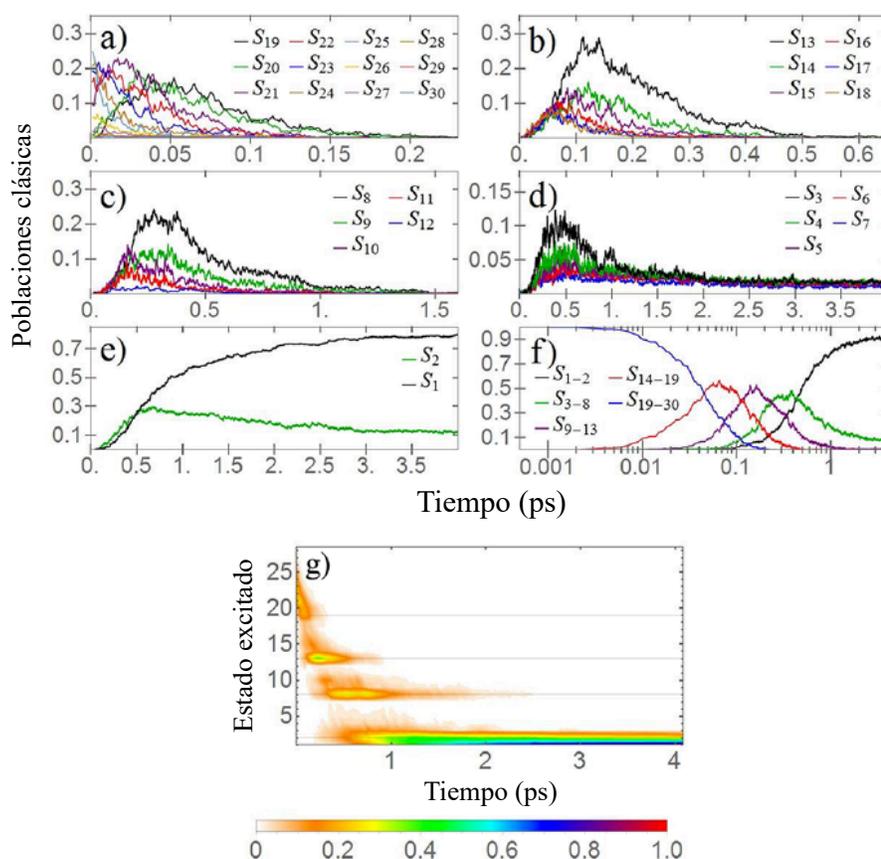


Figura 5.2: a) - e) Evolución en el tiempo de las poblaciones electrónicas para diferentes bandas de estados. f) Evolución en el tiempo para la población total de cada una de estas bandas empleando una escala de tiempo temporal logarítmica. g) Evolución en el tiempo de la densidad de probabilidad para el estado que guía al subsistema nuclear durante las dinámicas SH. Las líneas horizontales grises denotan los estados de vida larga que forman cuellos de botella durante la relajación no radiativa.

nm contribuye a una alta eficiencia en la transferencia de población en esta región del espectro.

A continuación, los estados excitados en la banda  $S_{13-18}$ , asociados con el pico sobre los 325 nm del espectro de absorción mostrado en las figuras 5.1 (b) y (d), experimentan transiciones hacia la próxima banda compuesta por los estados excitados  $S_{8-12}$ . Es interesante notar que de los estados excitados en la banda  $S_{13-18}$  el que mayor población alcanza es el  $S_{13}$  sobre los 100 fs. Esto se debe a que hay una gran diferencia de energía entre los estados excitados  $S_{12}$  y  $S_{13}$ , como podemos ver en la figura 5.1 (b). Subsecuente,  $S_{13}$  permanece poblado hasta los primeros 400 fs aproximadamente.

La evolución en el tiempo de las poblaciones de los estados excitados en la tercera banda  $S_{8-12}$  la podemos ver en la figura 5.2 (c). Esta banda comprende a los estados

excitados que contribuyen al *hombro* sobre los 360 nm aproximadamente del espectro de absorción mostrado en la la figura 5.2 (b). Aquí, el estado  $S_8$  adquiere la mayor población y se mantiene poblado durante 1 ps aproximadamente, lo que nuevamente se debe a que hay una diferencia de energía grande con el estado inmediatamente inferior  $S_7$ , como muestra la figura 5.1 (c).

La cuarta banda está compuesta por los estados excitados  $S_{3-7}$  y podemos ver la evolución en el tiempo de las poblaciones de sus estados excitados en la figura 5.2 (d). Esta banda transfiere su población hacia el estado  $S_2$  en una escala de tiempo de 1 ps aproximadamente, que a su vez transfiere su población hacia  $S_1$  durante los próximos picosegundos.

La figura 5.2 (f) muestra la evolución en el tiempo de la suma de las poblaciones contenidas en cada una de las bandas descritas empleando una escala de tiempo logarítmica. Lo cuál nos da una idea global del proceso de relajación que se hace cada vez más lento a medida que el sistema va atravesando cada una de las bandas descritas. La similitud entre las curvas que describen a la suma de las poblaciones de cada una de las bandas nos da la idea de que la velocidad del proceso de relajación presenta un decaimiento exponencial a medida que el sistema va atravesando cada uno de los estados excitados.

De forma alternativa, la figura 5.2 (g) muestra la evolución en el tiempo de densidad de probabilidad de que el subsistema nuclear sea guiado por cada uno de los estados excitados durante la dinámica SH. Se nota claramente como la población se acumula en cada uno de los estado excitados de menor energía de cada una de las bandas antes de saltar a la próxima banda. Estos estados son  $S_2$ ,  $S_8$ ,  $S_{12}$  y  $S_{19}$  y todos ellos tienen en común un salto energético considerable con el estado inmediatamente inferior, que es lo que provoca que las poblaciones electrónicas se mantengan atrapadas por períodos de tiempo relativamente más largos que para los demás estados. Por último, resulta interesante notar que los saltos energéticos relativamente grandes entre estados consecutivos coinciden con los cambios en la polarización de los estados excitados mostrada en la figura 5.1 (d).

## 5.4. Espectro de emisión

La coincidencia del espectro de absorción mostrado en la figura 5.1 con la medición experimental reportada en [157] nos confirma que el Hamiltoniano semiempírico AM1 empleado en nuestras simulaciones es capaz de describir correctamente el cálculo de la estructura electrónica realizado al vuelo durante nuestras simulaciones. Para alcanzar una validación más completa de nuestros resultados, también calculamos el espectro de emisión a partir de las energías correspondientes a  $S_1$  para las estructuras finales a los 4 ps. En la figura 5.3 podemos ver el espectro de emisión calculado, que se caracteriza por una banda ancha que se extiende al infrarrojo cercano con un máximo sobre los 610 nm. Este resultado también está en excelente concordancia con el máximo de la banda ancha medida experimentalmente sobre los 630 nm aproximadamente [157], lo cual valida que efectivamente el proceso de relajación no radiativa tiene lugar durante 4 ps.

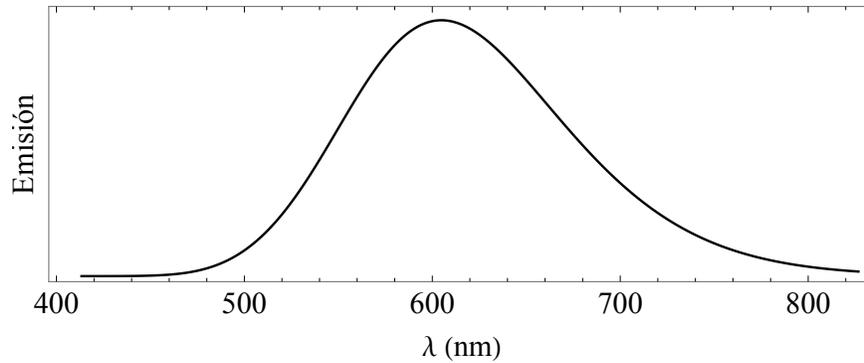


Figura 5.3: Espectro de emisión calculado a partir de las energías correspondientes a  $S_1$  para las estructuras finales a 4 ps.

## 5.5. Análisis de la redistribución espacial de $\rho(t)$

La relajación no radiativa del *nanobelt* de carbono estudiado es significativamente más lenta que las escalas de tiempo correspondientes a los CPP, que usualmente son de unos pocos cientos de femtosegundos [26]. Como ya discutimos, esto se debe en parte a que la rigidez del *nanobelt* de carbono impide el autoconfinamiento de los estados excitados, que permanecen deslocalizados en todo momento. Para profundizar en este aspecto, analicemos el número de participación  $PN(T)$  de la fracción de  $\rho(t)$  sobre diferentes fragmentos  $X$  de la molécula, que se define como [158, 159]:

$$PN(t) = \left( \sum_X^{N_f} (\rho_X(t))^2 \right)^{-1}, \quad (5.3)$$

donde  $N_f$  es el número de fragmentos considerados y  $\delta_X(t)$  está dado por:

$$\rho_X(t) = \sum_{n \in X} (\rho(t))_{nn}^2, \quad (5.4)$$

que es la suma de los cuadrados de los términos diagonales correspondientes a los orbitales atómicos  $n$  que se encuentran en el fragmento  $X$  de la molécula, de la matriz densidad de transición correspondiente al estado excitado que guía al subsistema nuclear en el instante de tiempo  $t$ . Esto es,  $\rho_X(t)$  es la fracción de  $\rho(t)$  sobre el fragmento  $X$  en el instante de tiempo  $t$ . Los términos matriciales de  $\rho(t)$  están dados según la ecuación (3.143) para el caso en que la transición ocurre del estado fundamental al estado excitado en cuestión, y la suma de los términos diagonales por todos los orbitales de la molécula ha sido normalizada a 1.

En general, el número de participación  $PN(t)$  se encuentra acotado entre 1 y el número de fragmentos  $N_f$  considerados, y resulta muy útil para estudiar la distribución de una magnitud normalizada sobre el total de fragmentos. En el caso de que toda la distribución se encuentre localizada sobre uno solo de los fragmentos en particular, entonces

$PN(t)$  toma su valor mínimo posible 1. En el otro extremo cuando toda la distribución se encuentra distribuida con iguales fracciones en cada uno de los fragmentos, entonces  $PN(t)$  toma su valor máximo posible  $N_f$ . Estas características lo hacen ideal para estudiar cuantitativamente la distribución de  $\rho(t)$  sobre diferentes fragmentos de la molécula. Durante nuestro análisis, emplearemos el número de participación definido para diferentes particiones de la molécula, que puntualizaremos en cada caso.

En la figura 5.4 (a) podemos ver la evolución en el tiempo del número de participación de  $\rho(t)$  distribuida sobre seis fragmentos equivalentes encerrados entre los paréntesis en el esquema extendido de la molécula. Como podemos ver, el número de participación mantiene durante los 4 ps un valor cercano al número total de fragmentos escogido, que es seis. Esto nos indica que  $\rho(t)$  está distribuida uniformemente sobre todos los fragmentos escogidos de esta forma, lo que nos confirma la ausencia del fenómeno de autoconfinamiento durante la relajación no radiativa.

Para continuar nuestro análisis, hemos dividido nuevamente la molécula de acuerdo a la simetría de cada uno de los átomos de carbono  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$ , como muestra el esquema extendido de la figura 5.4 (b). Aquí, también podemos ver la evolución en el tiempo de la fracción de  $\rho(t)$  sobre cada uno de estos tipos de átomos. Podemos notar como la fotoexcitación inicial se localiza principalmente sobre los átomos de tipo  $a$ , que durante los primeros 100 fs tiene una transferencia hacia los átomos de tipo  $d$  y  $b$ . Finalmente, hacia los 4 ps, la excitación termina localizada sobre los átomos de tipo  $c$ .

La redistribución de la fracción de  $\rho(t)$  sobre cada uno de los tipos de átomos puede relacionarse con el pasaje del paquete ondas electrónico por la densa variedad de estados excitados involucrados durante el proceso de transferencia que termina sobre  $S_1$ . Esto lo podemos ver en las figuras 5.5 (a), (b), (c) y (d), que muestran la densidad de probabilidad de la fracción de  $\rho(t)$  sobre cada uno de los conjuntos de tipos de átomos para cada uno de los estados excitados. Este gráfico se ha generado tomando los valores correspondientes a los términos diagonales de  $\rho(t)$  cuando el sistema pasa por cada estado electrónico en cuestión. La información conjunta de todos los instantes de tiempo y trayectorias nos brinda un panorama general sobre la topología de los estados excitados involucrados y sus cambios de localización espacial durante la relajación no radiativa.

La primera banda  $S_{20-25}$  centrada en el pico de 275 nm del espectro de absorción mostrado en la figura 5.1 (b) se encuentra localizada principalmente sobre los átomos de tipo  $a$ , como muestra la figura 5.5 (a). Esto es lo que provoca la excitación inicial se localice sobre este tipo de átomos como vimos en la figura 5.4 (b). El pasaje a través del estado excitado  $S_{19}$  representa un cambio importante en la localización de la excitación porque la figura 5.5 (d) nos muestra que  $S_{19}$  está principalmente localizado en los átomos de tipo  $d$ . En esta región del espectro,  $S_{19}$  es el único estado localizado en los átomos de tipo  $d$ , porque los estados  $S_{15-18}$  se vuelven a encontrar localizados principalmente sobre los átomos de tipo  $a$ . Estos cambios abruptos de la localización de la excitación reducen el solapamiento entre las funciones de onda correspondientes a  $S_{19}$  y sus estados excitados vecinos, lo que a su vez provoca la reducción de los acoplamientos correspondientes y por lo tanto la excitación se queda atrapada en  $S_{19}$  por un período de tiempo relativamente largo. La acumulación de  $\rho(t)$  intermedia que observamos en la figura 5.4 (b) sobre los

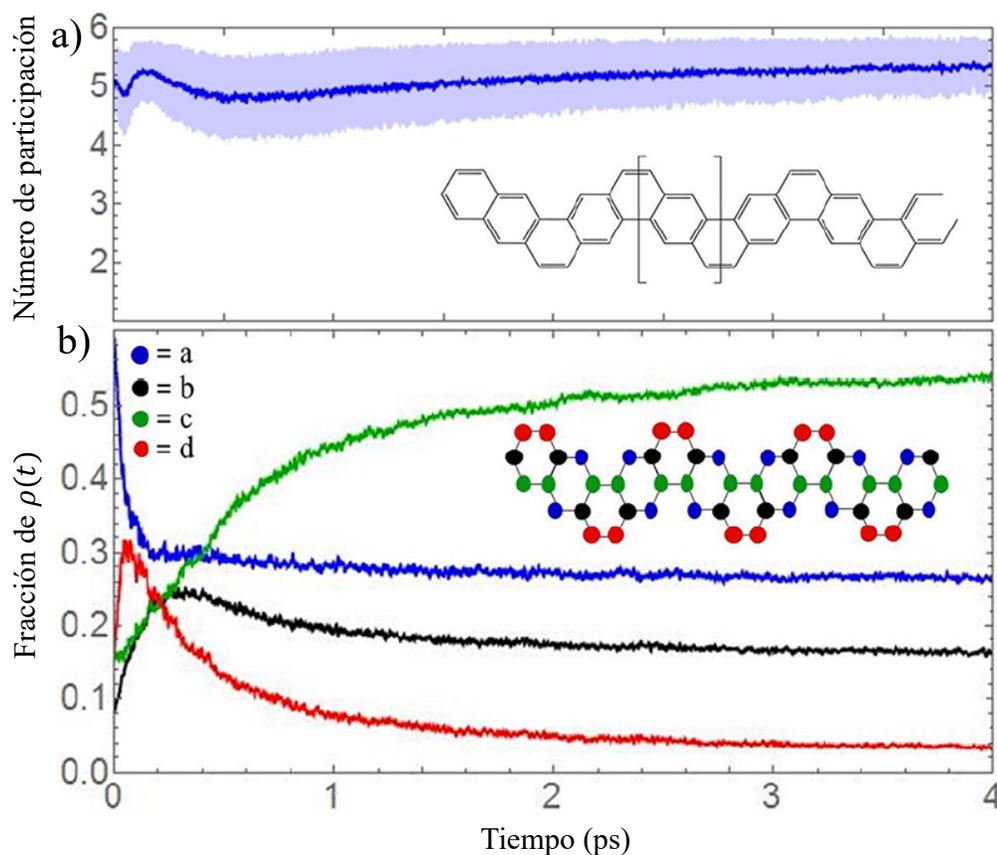


Figura 5.4: a) Evolución en el tiempo del número de participación calculado mediante la ecuación (5.3). También se muestra un esquema extendido de la molécula y entre corchetes uno de los seis fragmentos equivalentes empleados en el cálculo del número de participación. La curva azul oscuro muestra el valor promediado por el ensemble y el área azul pálido muestra la desviación estándar correspondiente. b) Evolución en el tiempo de  $\rho(t)$  sobre diferentes tipos de átomos equivalentes definidos en el esquema extendido de la molécula.

átomos de tipo  $d$  se puede relacionar con el aumento de  $\rho(t)$  cuando el paquete de ondas electrónico atraviesa el estado  $S_{19}$ , que además es el que más contribuye a la absorción polarizada a lo largo del eje  $z$ , según nos muestra la figura 5.1 (d). Esto último es congruente con la distribución espacial de los átomos de tipo  $d$  porque son los más alejados del centro de la molécula.

El pasaje del sistema por los estados  $S_{13}$  y  $S_{14}$ , asociados con el pico sobre los 325 nm en el espectro de absorción de la figura 5.1 (b), representa una deslocalización de la excitación sobre todos los tipos de átomos. El pasaje a través del estado de vida larga  $S_8$  también representa una redistribución intramolecular porque la excitación se vuelve a localizar sobre los átomos de tipo  $d$ , como muestra la figura 5.5 (d). Nuevamente las

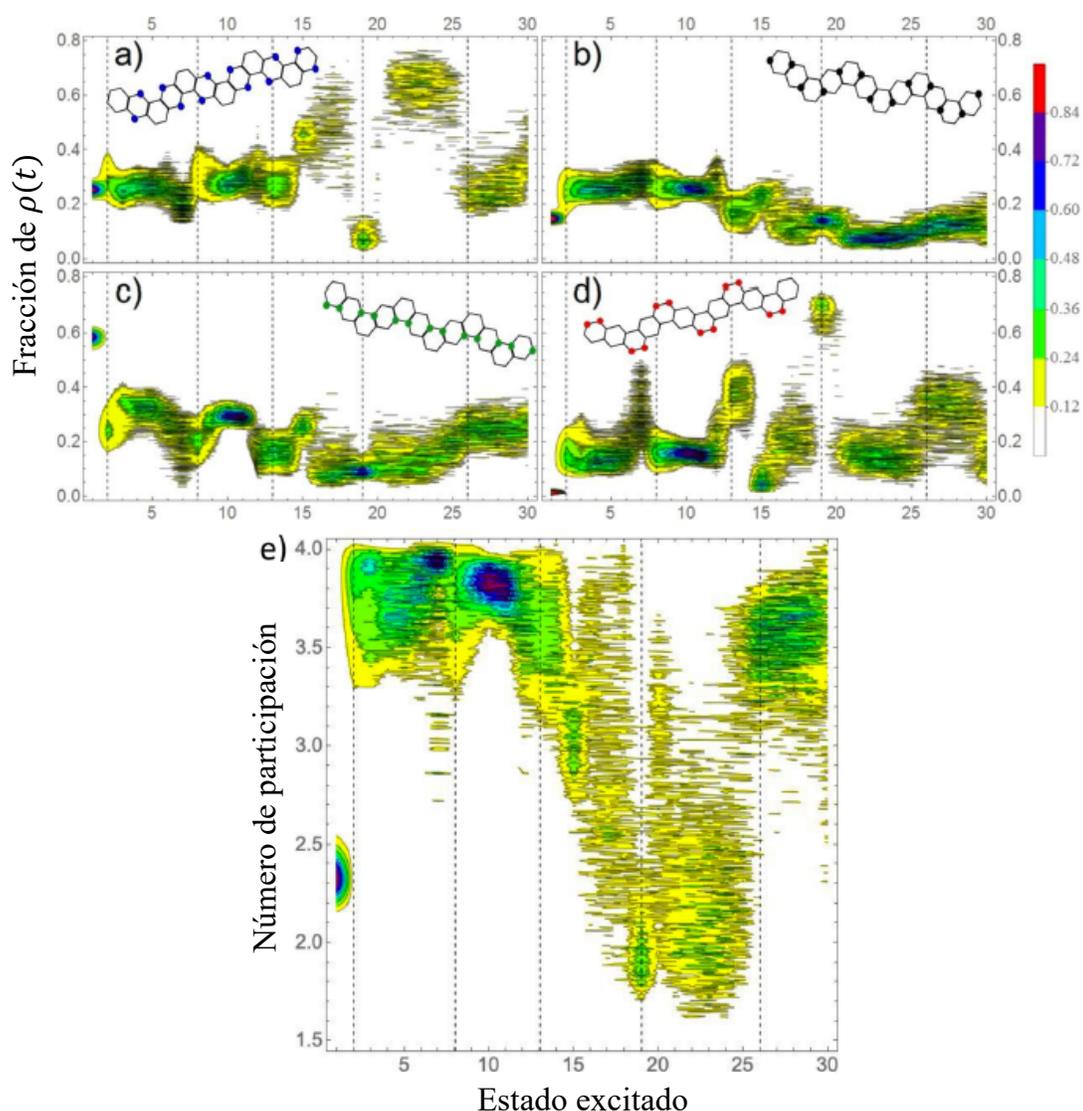


Figura 5.5: a) - d) Densidad de probabilidad para la fracción de  $\rho(t)$  contenida sobre cada uno de los tipos de átomos en función de los estados excitados. Los valores han sido calculados cuando el estado correspondiente es el que guía al subsistema nuclear durante las dinámicas SH. En cada inciso se puede ver un esquema extendido de la molécula con el tipo de átomo correspondiente señalado. e) Densidad de probabilidad para el número de participación calculado mediante la ecuación (5.3) y considerando como fragmentos al conjunto de cada uno de los tipos de átomos. En todos los incisos podemos ver con líneas discontinuas verticales los estados que tienen tiempos de vida relativamente más largos.

diferencias significativas entre la localización de la excitación sobre  $S_8$  y sus estados excitados vecinos reduce sus acoplamientos provocando un cuello de botella cuando el

paquete de ondas electrónico atraviesa a  $S_8$ . Finalmente, mientras la banda  $S_{2-7}$  corresponde a estados deslocalizados en todos los tipos de átomos, la relajación a  $S_1$  requiere otro cambio abrupto en la localización de la excitación, esta vez hacia los átomos de tipo  $c$ , como muestra la figura 5.5 (c).

Los cambios abruptos en la localización espacial de la excitación que están tan relacionados con los estados que tienen tiempos de vida largos y que presentan cuellos de botella durante la relajación no radiativa se pueden analizar mediante el número de participación calculado de acuerdo a la ecuación (5.3), tomando a los fragmentos como los conjuntos de cada tipo de átomo. Dado que el número de fragmentos escogidos ahora es 4, el número de participación oscilará entre 1 y 4, tomando el valor 1 cuando toda la excitación esté localizada sobre un solo tipo de átomos y el valor 4 cuando la excitación se deslocalice sobre todos los tipos de átomos. La densidad de probabilidad del número de participación definido de esta forma la podemos ver en la figura 5.5 (e). Aquí se muestra como los cambios abruptos de la localización-deslocalización sobre los diferentes tipos de átomos coinciden con aquellos estados con tiempos de vida largos. Además, los estados excitados considerados con mayores energías que se corresponden con los picos de absorción sobre 275 y 325 nm están más localizados sobre tipos de átomos específicos en comparación con los estados excitados de menores energías. A modo de excepción, la transición de  $S_2$  a  $S_1$  implica una localización repentina de la excitación sobre los átomos de tipo  $c$ , como muestra la figura 5.5 (c).

## 5.6. Flujo mínimo acumulado

Para concluir nuestro análisis, resulta conveniente introducir el flujo mínimo estadístico (SMF) según sus siglas del inglés *statistical minimal flux*. Este método fue desarrollado originalmente para estudiar la transferencia de energía vibracional entre fragmentos moleculares [160], luego fue extendido para estudiar la transferencia de  $\rho(t)$  entre fragmentos moleculares [161] y resulta extremadamente útil para identificar la existencia de diferentes caminos de relajación, así como para comparar la eficiencia de la transferencia entre cada uno de ellos. Toda la información relacionada con la transferencia de  $\rho(t)$  entre las diferentes unidades cromóforas se almacena en la matriz antisimétrica  $f_{XY}(t)$ :

$$f_{XY}(t) = -f_{YX}(t). \quad (5.5)$$

En cada paso de tiempo  $\Delta t$ , cada unidad cromófora se clasifica de acuerdo a si la fracción  $\langle \rho_X(t) \rangle$  de  $\rho(t)$  sobre ella aumenta o disminuye, donde  $\rho_X(t)$  se calcula de acuerdo a la ecuación (5.4) y los corchetes angulares indican promedios sobre el ensemble. Si  $\langle \rho_X(t) \rangle$  disminuye, entonces diremos que la unidad correspondiente se comporta en este instante como donadora (D). Si por el contrario,  $\langle \rho_X(t) \rangle$  aumenta, entonces diremos que en este instante la unidad correspondiente se comporta como aceptadora (A). Suponiendo que en cada instante solo puede haber transferencia de los fragmentos donadores a

los aceptadores, obtenemos:

$$f_{XY}(t) = \begin{cases} \frac{|\Delta\delta_X(t)|\Delta\delta_Y(t)}{\Delta\delta_{total}(t)}, & X \in D \quad \text{y} \quad Y \in A \\ 0, & X, Y \in D \quad \text{o} \quad X, Y \in A \end{cases} \quad (5.6)$$

donde  $\Delta\delta_X(t)$  es la variación de  $\rho(t)$  sobre el fragmento  $X$  durante el intervalo  $\Delta t$ :

$$\Delta\delta_X(t) = \langle \rho_X(t + \Delta t) \rangle - \langle \rho_X(t) \rangle, \quad (5.7)$$

y  $\Delta\delta_{total}(t)$  es la transferencia total definida como:

$$\Delta\delta_{total}(t) = \sum_{X \in D} |\Delta\delta_X(t)| = \sum_{Y \in A} \Delta\delta_Y(t). \quad (5.8)$$

Finalmente, se define el flujo acumulado  $F_{XY}(t)$  de  $\rho(t)$  del fragmento  $X$  al  $Y$  como:

$$F_{XY}(t) = \int_0^t f_{XY}(t') dt'. \quad (5.9)$$

En la figura 5.6 muestra la evolución en el tiempo de  $\rho(t)$  acumulada  $\delta_X(t) - \delta_X(0)$  sobre cada tipo de átomo y los flujos mínimos acumulados de  $\rho(t)$  entre cada par de tipos de átomos. La figura 5.6 (a) nos indica que la excitación inicial localizada sobre los átomos de tipo  $a$  se transfiere rápidamente a los demás tipos de átomos. Mientras que los átomos de tipo  $d$  son los aceptadores principales iniciales, el flujo en la dirección  $a \rightarrow c$  se incrementa a tiempos mayores. Adicionalmente, también hay un flujo menor hacia los átomos de tipo  $b$ . Posteriormente, la figura 5.6 (b) nos muestra que hay una transferencia de la excitación sobre los átomos de tipo  $d$  hacia los átomos de tipo  $c$  y también pero en menor medida hacia los de tipo  $b$ . Estos flujos menores hacia los átomos de tipo  $b$  son redirigidos hacia los de tipo  $c$  de acuerdo a la figura 5.6 (c). De esta forma, podemos concluir que la localización progresiva de la excitación sobre los átomos de tipo  $c$  ocurre mediante distintos caminos de relajación desde los demás tipos de átomos. Las contribuciones mayores están dadas por los caminos  $a \rightarrow d \rightarrow c$  y  $a \rightarrow c$ , mientras que también hay contribuciones menores de  $a \rightarrow d \rightarrow b \rightarrow c$  y  $a \rightarrow b \rightarrow c$ .

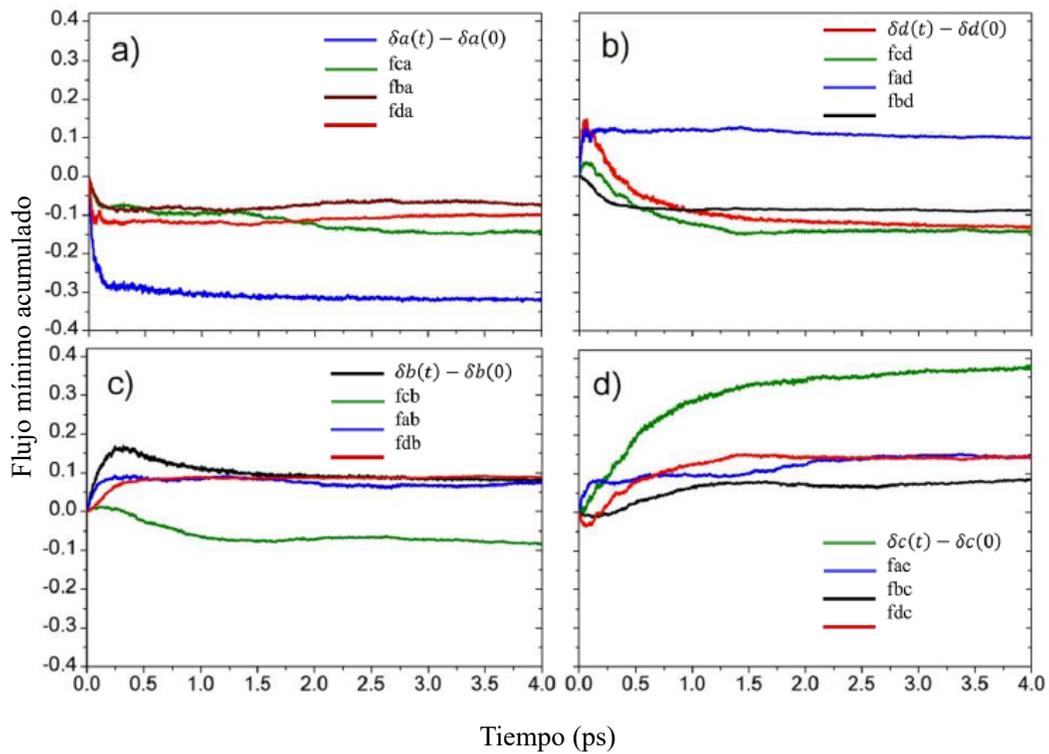


Figura 5.6: Flujo mínimo acumulado de  $\rho(t)$  para los diferentes tipos de átomos calculado mediante la ecuación (5.9). Los diferentes tipos de átomos están definidos en la figura 5.5.



# Capítulo 6

## Transferencia unidireccional de la energía electrónica y vibracional en dendrímeros

### 6.1. Introducción

En este capítulo presentamos los resultados de la aplicación de los métodos EHR y AIMC, desarrollados en el marco de la metodología NEXMD, a la simulación de la transferencia unidireccional de energía electrónica y vibracional durante la relajación no radiativa entre fragmentos lineales de dos, tres y cuatro anillos de Poli Fenileno Etileno (PPE) unidos mediante sustitución meta [69]. En la figura 6.1 podemos ver una de las moléculas estudiadas. Este sistema es un fragmento de un dendrímero mucho mayor conocido como *nanostar* [11, 113]. En particular, el fragmento que nos hemos propuesto estudiar en esta sección cumple al mismo tiempo con las funciones de absorción y transporte eficiente de la excitación [3,9, 13]. La alta eficiencia de la transferencia de energía intramolecular en estos sistemas los ha convertido en sujetos de múltiples estudios teóricos y experimentales [3, 9–13, 114, 162]. La molécula *nanostar* exhibe una estructura regular, con varios grupos periféricos, unidades ramificadas repetidas y un núcleo de Peryleno. Los grupos periféricos están formados por fragmentos lineales de dos anillos de PPE, mientras que las estructuras ramificadas repetidas están formadas por fragmentos lineales de PPE cuyas longitudes van aumentando desde la periferia hasta el núcleo. Los segmentos lineales de PPE están unidos por sustitución meta en los nodos de las ramificaciones. Estas ramificaciones meta localizan a los excitones sobre cada fragmento lineal de PPE. Así, los fragmentos lineales de PPE se comportan como unidades cromóforas débilmente acopladas, permitiendo que el espectro total de absorción del sistema se pueda interpretar como la suma de sus contribuciones independientes. Las diferentes longitudes de los fragmentos lineales de PPE crean un gradiente intramolecular para la energía desde la periferia hasta el núcleo. Cuando las unidades de dos anillos en la periferia son excitadas inicialmente, ocurre una transferencia de energía no radiativa hacia el núcleo con una eficiencia cercana al 100 % [114]. En este contexto las simulaciones resultan de particular

interés porque nos permiten elucidar los mecanismos atomísticos que posibilitan esta transferencia unidireccional de energía tan eficiente.

## 6.2. Simulación de un dendrímero compuesto por unidades de dos y tres anillos

Veamos ahora las simulaciones mediante los métodos de EHR y AIMC para un dendrímero formado por dos fragmentos lineales de dos y tres anillos. En la figura 6.1 podemos ver el esquema correspondiente a esta molécula, que nosotros llamaremos 23PPE.

### 6.2.1. Espectro de absorción

Las simulaciones de este sistema comenzaron por el cálculo de la estructura de mínima energía para el estado fundamental. Esta estructura fue el punto de partida para una subsecuente simulación de 1 ns de dinámica utilizando la ecuación de Langevin (B.1) equilibrada a una temperatura de 300 K y con una constante viscosa de  $20 \text{ ps}^{-1}$ . Una vez alcanzado el equilibrio, se recolectaron 1000 estructuras equiespaciadas cada 0.5 ps, con las que calculamos el espectro de absorción mostrado en la figura 6.1.

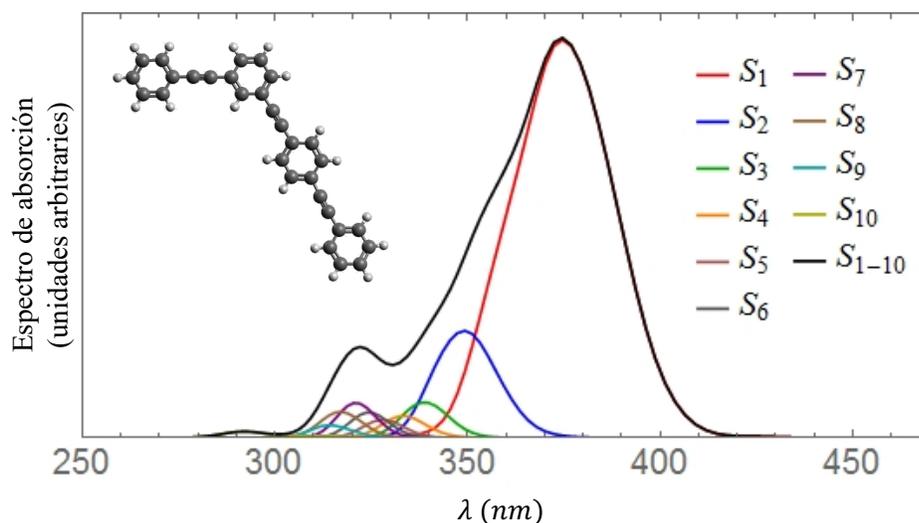


Figura 6.1: Espectro de absorción para 23PPE. En la parte superior izquierda se muestra un esquema de la molécula.

El espectro de absorción de la figura 6.1 muestra que el estado excitado que más absorbe es  $S_1$ , sobre los 375 nm aproximadamente, seguido por  $S_2$  que tiene un máximo sobre los 348 nm. Los demás estados excitados muestran contribuciones menores en el espectro de absorción. La densidad de transición electrónica de  $S_2$  se encuentra localizada espacialmente sobre el fragmento de 2 anillos mientras que la correspondiente a

$S_1$  se encuentra sobre el fragmento de 3 anillos [68]. Por lo tanto aquí resulta interesante estudiar cómo es la transferencia de energía electrónica y vibracional unidireccional 2-anillos  $\rightarrow$  3-anillos, que consiste precisamente en la relajación electrónica  $S_2 \rightarrow S_1$ .

### 6.2.2. Dinámicas EHR y AIMC para 23PPE

Las 1000 coordenadas empleadas para el cálculo del espectro de absorción se redujeron nuevamente a 100 para usarlas, junto con los momentos nucleares correspondientes, como condiciones iniciales para las dinámicas moleculares en estados excitados. Por su parte, las condiciones iniciales para el subsistema electrónico se eligieron de forma análoga a las de la sección 5.3, empleando una ventana de Frank-Condon con una excitación láser con un ancho temporal a la altura media de 100 fs y centrado en 348 nm, que coincide con el máximo del espectro de absorción correspondiente a  $S_2$ . Durante estas dinámicas se consideraron los primeros 6 estados excitados para comprobar también el efecto de la transferencia de población hacia estados de mayor energía durante las dinámicas EHR y AIMC.

Por razones históricas, la forma para el tercer criterio de clones que empleamos en estas simulaciones fue:

$$\frac{\left| \sum_{I,J} \left( a_I^{(n)} \right)^* a_J^{(n)} \mathbf{d}_{IJ} \left( V_I^{(n)} - V_J^{(n)} \right) \right|}{\left| \sum_I \left( a_I^{(n)} \right)^* a_I^{(n)} \nabla_{\mathbf{R}_n} V_I^{(n)} \right|} \leq \delta_3, \quad (6.1)$$

que también cumple con el objetivo de cuantificar cuán débil es el acoplamiento entre los estados excitados comparando las dos contribuciones de la fuerza (2.62). Esta expresión posee la ventaja de ser adimensional y por lo tanto no depende del tamaño del sistema, pero fue sustituida posteriormente por la expresión (2.110) que resulta ser más estable numéricamente. En los resultados presentados en esta sección, tomamos el valor  $\delta_3 = 0,05$ , que implica que para aceptar la creación de un clon, tiene que cumplirse que el módulo de la componente no adiabática de la fuerza (2.62) represente menos del 5% del módulo de la componente de la fuerza relacionada con los gradientes de los estados electrónicos.

En la figura 6.2 podemos ver la evolución en el tiempo de las poblaciones electrónicas calculadas mediante las dinámicas EHR y AIMC. Ambas simulaciones muestran un comportamiento cualitativo similar, indicando que el campo medio de Ehrenfest en este caso describe correctamente la dinámica en estados excitados. Como ya mencionamos, esto se debe en parte a que la transferencia de energía en este sistema, ocurre de forma unidireccional. La corrección introducida por AIMC es pequeña y se reduce a un ligero aumento de la población final que alcanza  $S_1$  y a un menor amortiguamiento de las oscilaciones entre las poblaciones de  $S_1$  y  $S_2$ . Como veremos en las próximas secciones, este menor amortiguamiento de las oscilaciones constituye una excepción. En los demás casos en los que la amplitud de las oscilaciones en las poblaciones es mayor, AIMC introduce una decoherencia extra que provoca un amortiguamiento más rápido.

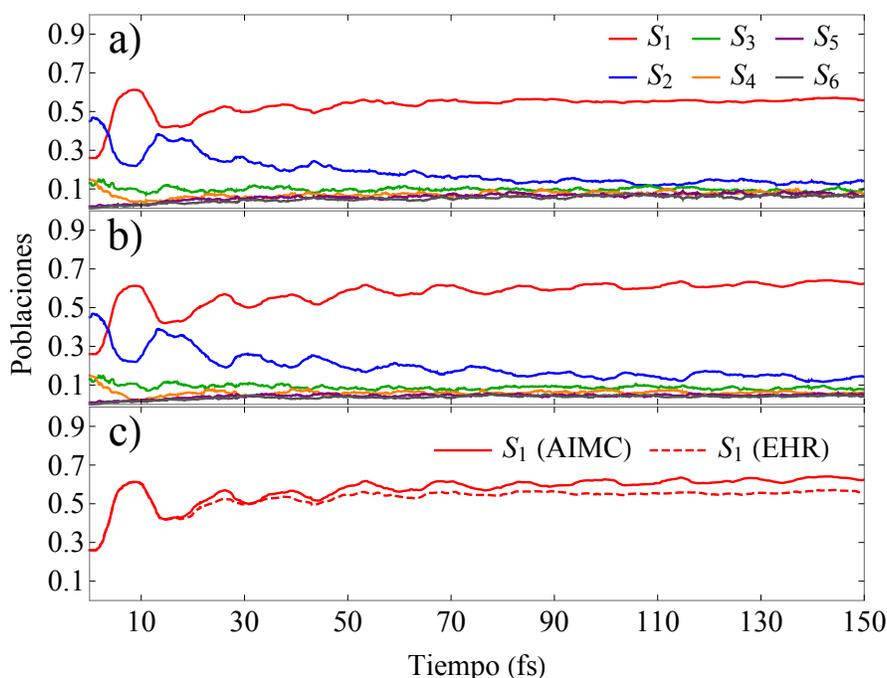


Figura 6.2: Evolución en el tiempo de las poblaciones electrónicas para a) las dinámicas EHR y b) AIMC. c) muestra la evolución en el tiempo de la población de  $S_1$  calculada mediante AIMC y EHR.

### 6.2.3. Análisis de la redistribución espacial de $\rho(t)$

Resulta interesante ver cómo la distribución de las poblaciones electrónicas influye en la localización espacial de  $\rho(t)$ . En la figura 6.3 podemos ver la evolución en el tiempo de la fracción de  $\rho(t)$  localizada sobre los fragmentos de 2 y 3 anillos. La excitación inicial se encuentra igualmente distribuida en ambos cromóforos, pero hacia el final de la simulación se puede ver una localización espacial efectiva sobre el fragmento de 3 anillos. El comportamiento oscilatorio de la fracción de  $\rho(t)$  sobre cada uno de los fragmentos concuerda con el de las poblaciones de  $S_1$  y  $S_2$  porque en este sistema el estado  $S_1$  se encuentra localizado sobre el fragmento de 2 anillos mientras que el estado  $S_2$  se encuentra sobre el fragmento de 3 anillos. Por lo tanto, aquí también se puede notar como las simulaciones AIMC acentúan ligeramente los comportamientos oscilatorios.

Resulta interesante notar la gran similitud entre ambos métodos hasta los 20 fs aproximadamente, lo que se debe a que los clones comienzan a ocurrir después de este tiempo y mientras no ocurren clones las dinámicas EHR y AIMC son exactamente iguales.

### 6.2.4. Análisis de la relajación vibracional

En este sistema, los triples enlaces entre los anillos de cada uno de los fragmentos juegan un rol protagónico en la redistribución de energía vibracional que tiene lugar al

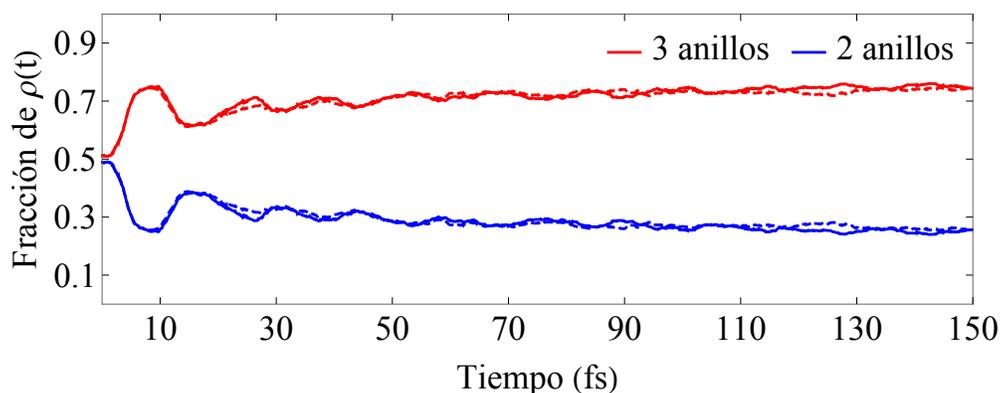


Figura 6.3: Evolución en el tiempo de las fracciones de  $\rho(t)$  sobre los fragmentos de dos y tres anillos. Las líneas continuas y discontinuas muestran los resultados correspondientes a AIMC y EHR respectivamente.

mismo tiempo que la relajación electrónica [68, 72]. En la figura 6.4 podemos ver la evolución en el tiempo de la longitud de los triple enlaces. Para las dinámicas EHR estos valores se calculan como promedios sobre el ensemble, mientras que para las dinámicas AIMC se calculan mediante la ecuación (2.140). Los dos métodos son capaces de reproducir la excitación vibracional inicial sobre el fragmento de 2 anillos y su subsecuente transferencia hacia los triple enlaces del fragmento de 3 anillos. Las bifurcaciones de la función de onda en el espacio de configuraciones nuclear introducen una decoherencia vibracional adicional respecto a la simulación de las trayectorias desacopladas de EHR. Esto puede apreciarse más claramente después de los primeros 80 fs para el triple enlace localizado en el fragmento de dos anillos.

### 6.3. Análisis comparativo de la dinámica fotoinducida para distintos ordenamientos estructurales de unidades cromóforas

El próximo paso de nuestro estudio es agregar un fragmento de 4 anillos a la molécula anterior 23PPE [70]. Aquí resulta interesante ver el impacto del ordenamiento espacial de los tres fragmentos de diferentes cantidades de anillos en la eficiencia de la transferencia de energía electrónica y vibracional durante la relajación no radiativa. Como veremos, estas eficiencias se ven afectadas por la activación de diferentes caminos de relajación para cada uno de los posibles ordenamientos. En este contexto, el método SMF introducido en la sección 5.6 resulta la herramienta ideal para realizar nuestro análisis.

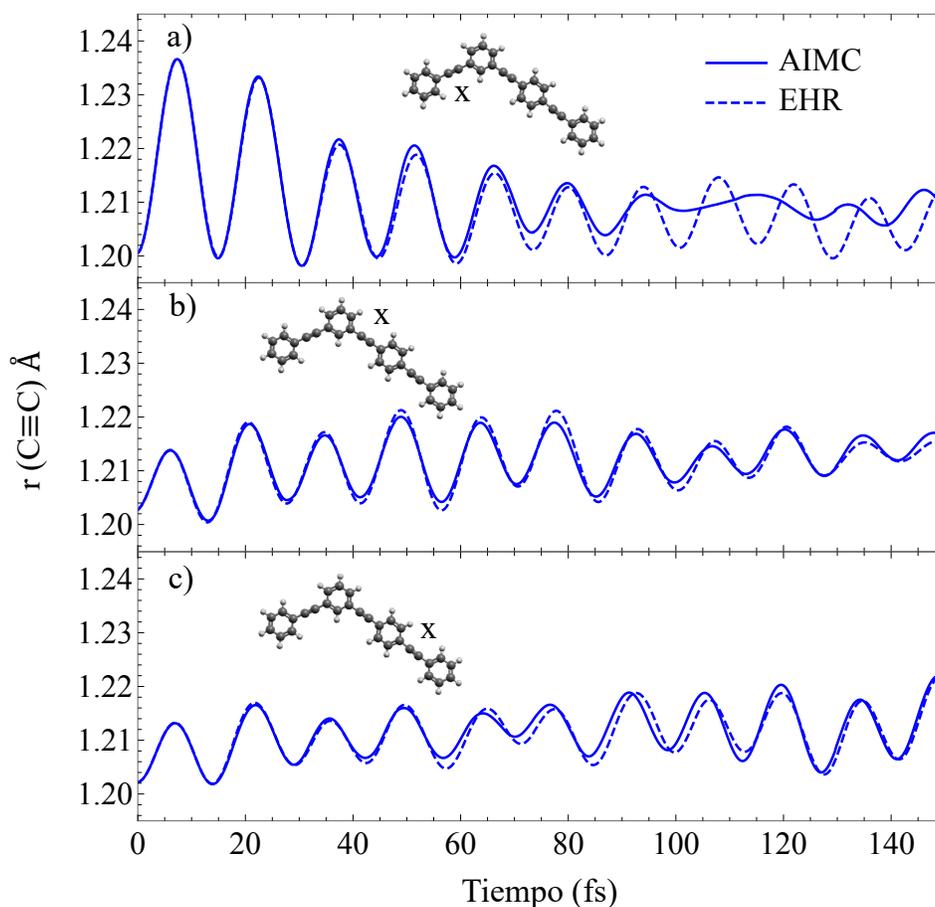


Figura 6.4: Evolución en el tiempo de las longitudes de los triple enlaces. Las curvas sólidas muestran los valores de expectación calculados mediante (2.140) para AIMC, mientras que las líneas discontinuas muestran los valores correspondientes a EHR. La “x” en cada uno de los esquemas de la molécula marca el triple enlace correspondiente.

### 6.3.1. Espectro de absorción

La inserción del tercer fragmento da lugar a tres posibles ordenamientos que nosotros llamaremos 234PPE, 243PPE y 324PPE de acuerdo al orden consecutivo en el que se disponen los fragmentos correspondientes. De forma análoga al caso anterior, el primer paso consiste en generar un ensemble que nos sirva como punto de partida para nuestras simulaciones. En este caso, dado que las rotaciones de los ángulos dihedros entre los diferentes anillos son movimientos colectivos que pueden tener tiempos característicos muy largos, empleamos el campo de fuerzas GAFF, por sus siglas del inglés *generalized amber force field* [163–165] para la simulación del estado fundamental con la que generamos el ensemble inicial. Es importante notar que las dinámicas en estados excitados emplean el Hamiltoniano semiempírico AM1, que tiene una superficie de energía potencial ligeramente diferente para el estado fundamental en comparación con la corres-

pondiente a GAFF. Por lo tanto, las estructuras recolectadas durante la dinámica con el campo de fuerzas GAFF deben ser subsecuentemente relajadas mediante una dinámica corta en el estado fundamental empleando el Hamiltoniano semiempírico AM1 antes de la fotoexcitación. Al igual que en los casos anteriores, para esta segunda simulación en el estado fundamental empleamos la ecuación de Langevin (B.1) equilibrada a 300 K y con una constante de viscosidad de  $20 \text{ ps}^{-1}$ . Empleando este esquema, obtuvimos un total de 1000 estructuras iniciales para cada uno de los ordenamientos moleculares. A partir de estas estructuras calculamos los espectros de absorción mostrados en la figura 6.5.

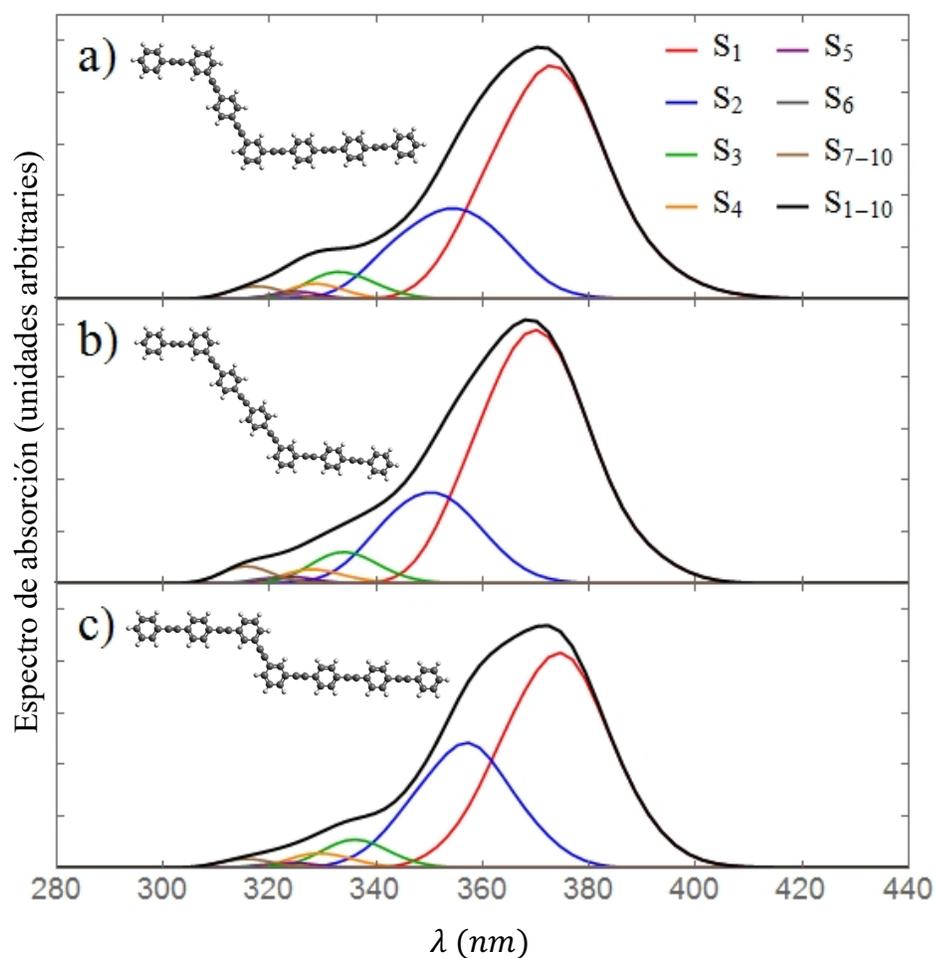


Figura 6.5: Espectro de absorción para a) 234PPE, b) 243PPE y c) 324PPE. En la izquierda se pueden ver los esquemas de las moléculas correspondientes.

De forma similar al sistema 23PPE, cuando agregamos un fragmento con sustitución meta, éste queda débilmente acoplado a los demás, por lo que se comporta como

un fragmento independiente. Este comportamiento se refleja en la similitud de los tres espectros de absorción calculados. Podemos notar que el estado excitado que más absorbe en todos los casos es  $S_1$ , que tiene su máximo de absorción sobre los 380 nm. El segundo estado excitado que más absorbe es  $S_2$  con picos cercanos a los 355 nm, seguido por las contribuciones menores de los demás estados excitados.

### 6.3.2. Localización de $\rho(t)$ de cada estado electrónico excitado

Antes de comenzar con las dinámicas en estados excitados, resulta conveniente analizar la localización espacial de  $\rho(t)$  para cada uno de los estados excitados que consideraremos. En la figura 6.6 podemos ver esto para los primeros 4 estados excitados sobre las tres moléculas. Es importante notar que las  $\rho(t)$  correspondientes a los estados  $S_1$  y  $S_2$  siempre están localizadas sobre los fragmentos de 4 y 3 anillos respectivamente. Por su parte, las correspondientes a  $S_3$  y  $S_4$  están localizadas sobre los fragmentos de 4 y 2 anillos respectivamente para 234PPE, mientras que se deslocalizan para 243PPE y 324PPE, donde estos fragmentos se encuentran adyacentes.

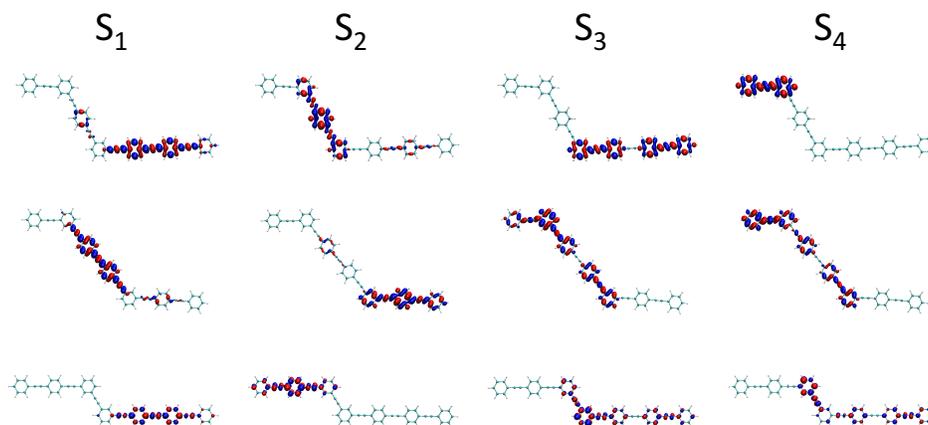


Figura 6.6: Localización espacial de los primeros estados excitados en las moléculas 234PPE, 243PPE y 324PPE para el mínimo del estado fundamental.

Teniendo en cuenta que nuestro objetivo aquí es estudiar la eficiencia de la transferencia de energía, concretamente del fragmento de 2 anillos al de 4, nuestras simulaciones NEXMD comienzan mediante la excitación vertical al estado  $S_4$ , que es el que mayor fracción de  $\rho(t)$  tiene sobre el fragmento de dos anillos, como muestra la figura 6.6.

### 6.3.3. Fotoexcitación y relajación electrónica sobre distintas combinaciones de unidades cromóforas

Para el sistema estudiado en la sección anterior, la inclusión de estados excitados con energías mayores no contribuye significativamente al proceso de relajación. Por este motivo, solo consideramos los primeros cuatro estados excitados en las dinámicas EHR y AIMC de los sistemas 234PPE, 243PPE y 324PPE. De acuerdo a los espectros de absorción mostrados en la figura 6.5, estos cuatro estados excitados son suficientes para describir el proceso de transferencia unidireccional de energía 2-anillos  $\rightarrow$  4-anillos. En la figura 6.7 podemos ver la evolución en el tiempo de las poblaciones de estos primeros 4 estados excitados calculadas con el método AIMC de acuerdo a la ecuación (2.132). Durante los primeros 5 fs hay una transferencia de población de  $S_4$  a los estados inferiores.  $S_3$  y  $S_2$  actúan como estados intermedios en los que inicialmente aumenta la población a expensas de la de  $S_4$  y luego disminuye a dando lugar al aumento de la de  $S_1$ . Para 234PPE, entre los 7 fs y 15 fs ocurre que los estados  $S_3$  y  $S_4$  tienen un aumento de población de 0.20 a 0.32 aproximadamente a expensas de una disminución de las poblaciones de  $S_1$  y  $S_2$ . Posteriormente, al igual que en 243PPE y 324PPE, las poblaciones de  $S_3$  y  $S_4$  disminuyen mientras que la de  $S_1$  aumenta. Las oscilaciones coherentes de  $S_3$  y  $S_4$  solo se observan en 234PPE indicando que este ordenamiento de las unidades cromóforas favorece la coherencia electrónica en comparación con los otros dos ordenamientos. Las distribuciones finales de las poblaciones de los estados excitados son muy similares para los tres sistemas, lo que es otra manifestación de su comportamiento como unidades cromóforas independientes.

### 6.3.4. Análisis de la redistribución espacial de $\rho(t)$

Para continuar con nuestro análisis, estudiemos la evolución en el tiempo de la fracción de  $\rho(t)$  sobre cada uno de los fragmentos lineales de dos, tres y cuatro anillos, como muestra la figura 6.8. La fracción de  $\rho(t)$  fue calculada de acuerdo a la ecuación (2.136). Se nota una diferencia marcada en la distribución inicial para cada sistema. Dado que aquí estamos considerando que nuestros sistemas comienzan completamente localizados sobre  $S_4$ , estas distribuciones iniciales de  $\rho(t)$  le corresponden a la distribución de  $\rho(t)$  sobre  $S_4$  para nuestro ensemble equilibrado a 300 K, por lo que si comparamos con la localización espacial de acuerdo a la figura 6.6, calculada para la configuración de mínima energía del estado fundamental, podemos notar que las fluctuaciones térmicas amplían la deslocalización de los estados excitados sobre cada una de las unidades cromóforas. Resulta interesante notar que la distribución final es muy similar para todos los sistemas, lo que a su vez se debe a que hacia los 300 fs la población electrónica se encuentra mayormente localizada en  $S_1$ , que a su vez se encuentra localizado sobre el fragmento de 4 anillos para los tres sistemas. Esto es un indicio de que la localización de  $S_1$  sobre el fragmento de cuatro anillos no se ve afectada por las fluctuaciones térmicas, a diferencia de la localización de  $S_4$  sobre el fragmento de dos anillos.

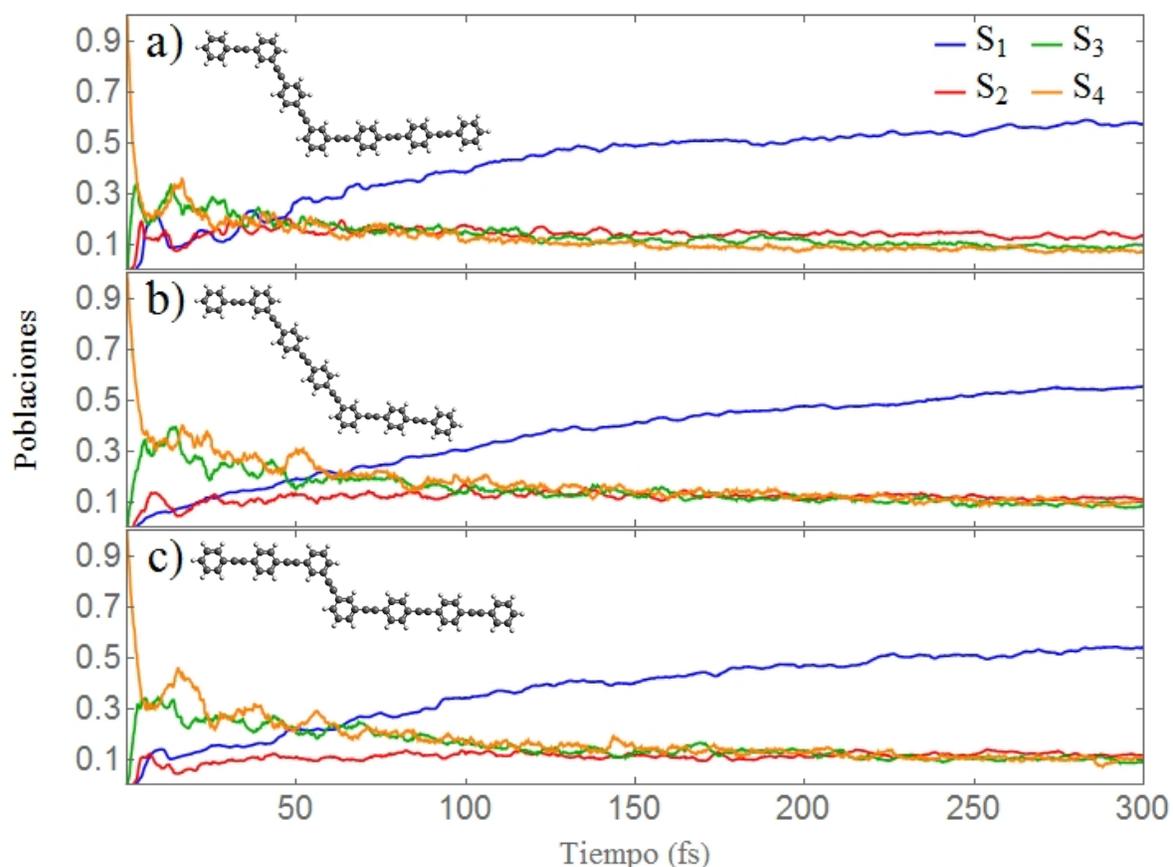


Figura 6.7: Evolución en el tiempo de las poblaciones de los primeros 4 estados excitados simulados mediante AIMC para a) 234PPE, b) 243PPE y c) 324PPE.

### 6.3.5. Identificación de caminos de transferencia intramolecular de energía para las distintas combinaciones de unidades cromóforas

Finalmente, en la figura 6.9 podemos ver el flujo acumulado  $F_{XY}(t)$  de  $\rho(t)$  calculado de acuerdo a la ecuación (5.9) para los tres sistemas. En el caso de 234PPE, una transferencia eficiente 4-anillos  $\rightarrow$  2-anillos domina el proceso de relajación. Durante los primeros 100 fs, la transferencia 3-anillos  $\rightarrow$  4-anillos es negativa, indicando la transferencia realmente tiene lugar en el sentido opuesto. Durante este tiempo, también hay una transferencia efectiva 2-anillos  $\rightarrow$  3-anillos. Después de los primeros 100 fs, se alcanza una transferencia neta 3-anillos  $\rightarrow$  4-anillos, mientras que la transferencia 2-anillos  $\rightarrow$  3-anillos se interrumpe. Esto nos revela la existencia de un mecanismo de transferencia secuencial 2-anillos  $\rightarrow$  3-anillos  $\rightarrow$  4-anillos, lo que concuerda con estudios previos

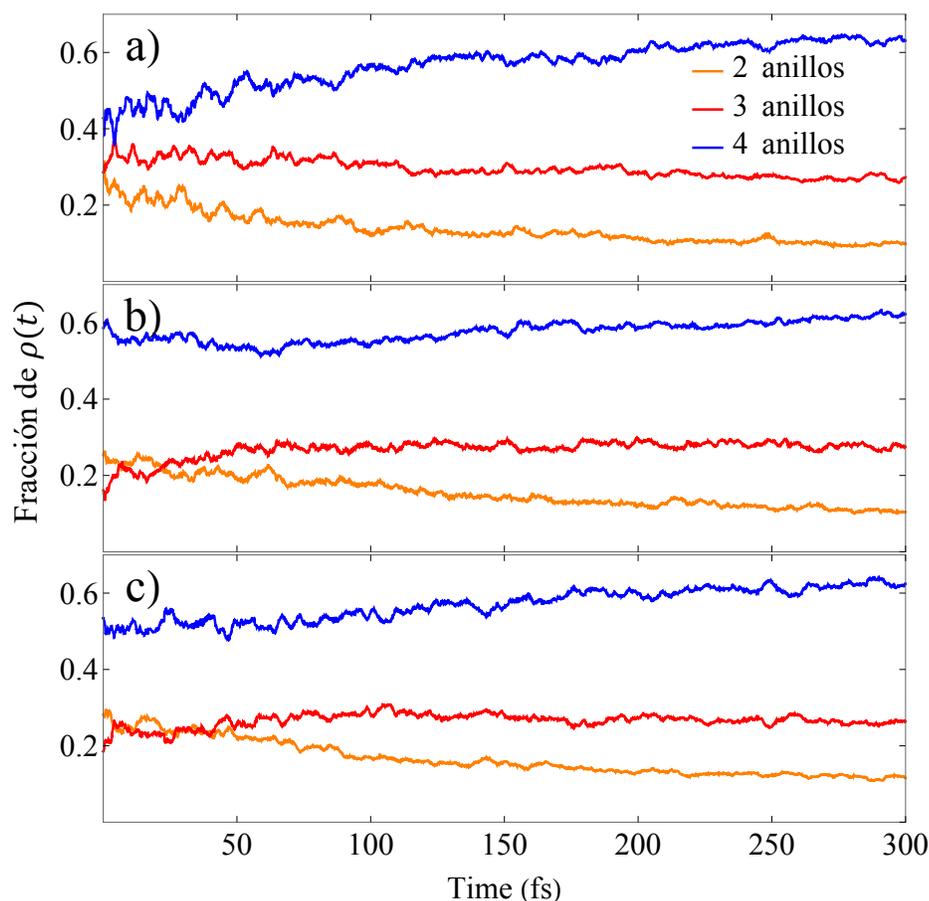


Figura 6.8: Evolución en el tiempo de las fracciones de  $\rho(t)$  simulados mediante AIMC para a) 234PPE, b) 243PPE y c) 324PPE.

empleando SH en fragmentos de dendrímeros similares [114].

Las transferencias de  $\rho(t)$  entre las unidades de los arreglos 243PPE y 324PPE son diferentes a las de 234PPE. En ambos casos podemos ver transferencias efectivas 2-anillos  $\rightarrow$  3-anillos y 2-anillos  $\rightarrow$  4-anillos. En trabajos anteriores [166, 167] se ha demostrado que el vector de acoplamiento no adiabático se encuentra mayormente localizado sobre los anillos comunes a las unidades de dos y tres anillos, y por lo tanto participan activamente en la transferencia de energía entre estas unidades cromóforas. Esto significa que, mientras la transferencia en 234PPE ocurre a través del espacio, la transferencia en 243PPE y 324PPE ocurre a través de los enlaces. En los tres sistemas también podemos apreciar una transferencia inicial 4-anillos  $\rightarrow$  3-anillos que después se invierte.

A modo de resumen, podemos decir que la mayor transferencia es 2-anillos  $\rightarrow$  4-anillos para 234PPE, indicando que de las tres variantes consideradas, ésta última es la

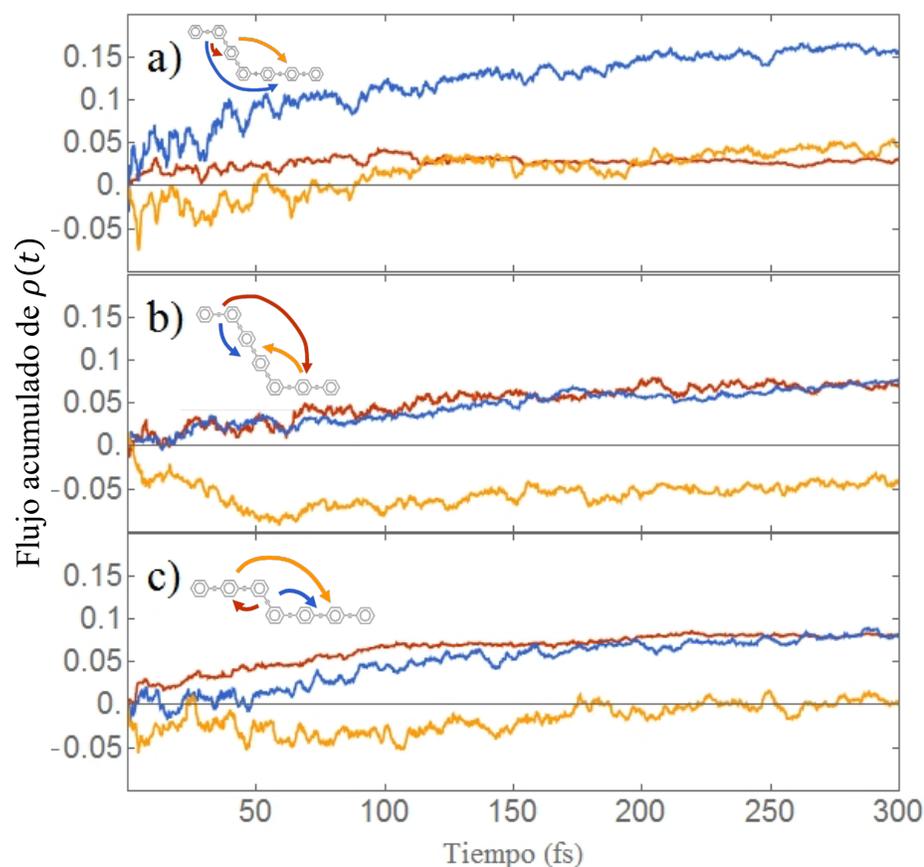


Figura 6.9: Flujo de  $\rho(t)$  acumulado para a) 234PPE, b) 243PPE y c) 324PPE. Los esquemas a la izquierda muestran las direcciones de las transferencias entre los fragmentos con los colores correspondientes.

más eficiente. La eficiencia de las otras dos configuraciones se ve fuertemente afectada por el hecho de que los estados  $S_3$  y  $S_4$  se mezclan cuando los fragmentos de 2 y 4 anillos se encuentran adyacentes, como muestra la figura 6.6. Este resultado nos indica que el gradiente geométrico favorece la transferencia unidireccional de energía y puede ser explotado en el diseño de dendrímeros de mayor tamaño.

### 6.3.6. Comparación entre AIMC y EHR

Para completar nuestro análisis resulta instructivo comparar los resultados entre AIMC y EHR para la relajación vibracional de los tres sistemas. En la figura 6.10 podemos ver la población de estado  $S_1$  calculada mediante la ecuación (2.132) para las simulaciones AIMC en líneas sólidas y el promedio correspondiente a las simulaciones EHR en líneas discontinuas. Ambas simulaciones parten del mismo conjunto de condiciones iniciales y la diferencia entre ambas es que para las simulaciones EHR no se realizan clones y todas las trayectorias se consideran desacopladas. En los tres casos podemos observar

aproximadamente un 13% de relajación mayor para AIMC. De forma análoga al caso presentado en la sección 6.1, las bifurcaciones de la función de onda prenetes en AIMC permiten una exploración más flexible y exhaustiva del espacio de configuraciones y por lo tanto encuentran caminos de relajación más rápidos. A diferencia del caso anterior en el que la transferencia de energía de un cromóforo a otro ocurre por un solo camino de relajación, estos sistemas presentan más de y por lo tanto la diferencia entre ambos métodos es más notable.

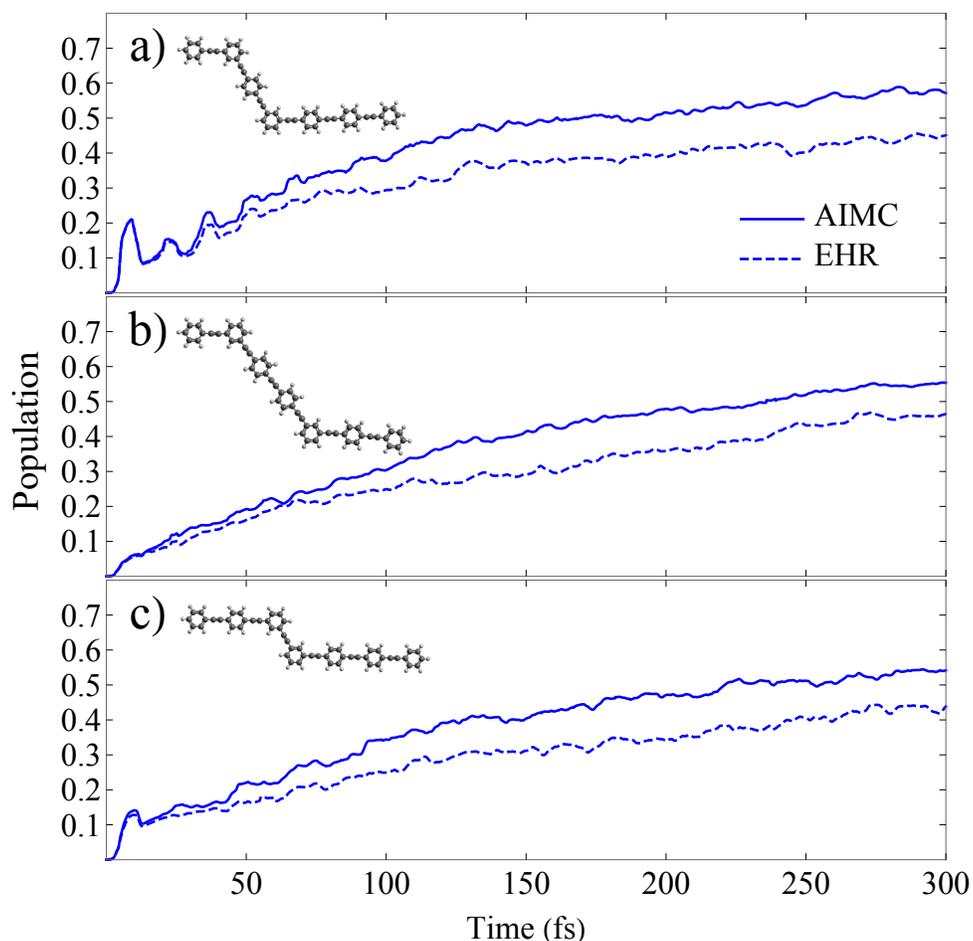


Figura 6.10: Evolución en el tiempo de las poblaciones de  $S_1$  para a) 234PPE, b) 243PPE y c) 324PPE calculadas mediante AIMC (líneas sólidas) y EHR (líneas discontinuas). Un esquema de la molécula correspondiente puede verse en la esquina superior izquierda de cada panel.

Simulaciones anteriores [7, 166] de dinámicas SH sobre 234PPE han mostrado una relajación incluso más rápida de  $S_1$ . Mientras que en las dinámicas EHR, los núcleos se mueven en una superficie de energía potencial promedio que contiene contribucio-

nes de todos los estados involucrados, en las dinámicas SH los núcleos se mueven en una única superficie. El método AIMC resulta estar entre estos dos extremos porque los núcleos evolucionan, al igual que en las simulaciones EHR, en una superficie potencial promedio, pero que es rectificadora siempre que deje de ser una representación fidedigna de las superficies individuales involucradas recuperando sus contribuciones correctas a la dinámica. Como resultado, las velocidades de relajación de AIMC se encuentran entre las de EHR y SH, que se consideran que subestiman y sobrestiman respectivamente estos valores. Esto resulta un argumento a favor de la precisión del método AIMC, más allá de que se pueda converger al valor exacto ampliando suficiente la base como se ha mostrado anteriormente en simulaciones sobre sistemas modelo [56, 57].

# Capítulo 7

## Batidos cuánticos vibrónicos entre estados electrónicos excitados de un heterodímero

### 7.1. Introducción

En este capítulo veremos el estudio de la dinámica en estados excitados del heterodímero AB, que fue diseñado y sintetizado precisamente para medir experimentalmente el fenómeno conocido como batidos cuánticos, que es una traducción del inglés *quantum beatings* [61]. Éste, es un efecto coherente que se mide como oscilaciones en los picos no diagonales de experimentos de espectroscopia 2D cuando se varía el tiempo de espera entre los dos pulsos y tiene lugar cuando hay una oscilación coherente de las poblaciones de dos estados electrónicos [88]. El método AIMC no solo es capaz de reproducir exitosamente este comportamiento, sino que además nos brinda una descripción atomística del mismo, y por lo tanto nos permite acceder a los mecanismos involucrados. En la naturaleza, este tipo de procesos se ha encontrado en dispositivos recolectores de luz de organismos vivos [168], algunos de los cuales son capaces de realizar el proceso de fotosíntesis a una profundidad de 80 metros en el océano [169]. Hoy en día resulta un tema polémico si la eficiencia en la absorción y transferencia de energía se ve potenciada o no por la presencia de este efecto.

Durante el estudio de la dinámica no adiabática en estados excitados de este sistema empleamos primeramente SH, EHR y AIMC usando los mismos criterios y umbrales de trabajos anteriores [71]. Estas simulaciones fueron suficientes para lograr una descripción atomística de los batidos cuánticos. Posteriormente y con el objetivo de refinar el cálculo para poder calcular señales espectroscópicas de la forma más fidedigna posible, ampliamos el muestreo de AIMC mediante la modificación de los umbrales de los criterios de clones.

## 7.2. Simulación de la dinámica fotoinducida

### 7.2.1. Espectro de absorción

Las condiciones iniciales de este sistema fueron preparadas, de forma análoga a los casos anteriores, mediante una dinámica en el estado fundamental y usando la ecuación de Langevin (B.1) con un coeficiente de fricción de  $20 \text{ ps}^{-1}$  y equilibrada a  $300 \text{ K}$  [71]. En la figura 7.1 podemos ver el espectro de absorción correspondiente al heterodímero AB y un esquema de la molécula.

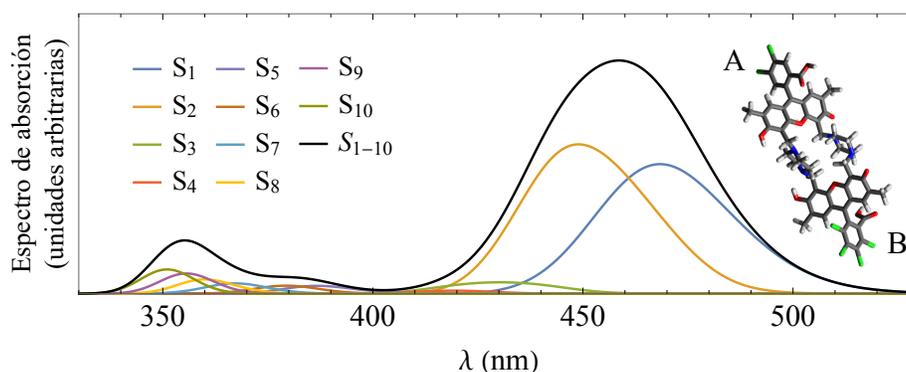


Figura 7.1: Espectro de absorción del heterodímero AB. En la derecha podemos ver un esquema de la molécula.

Como podemos notar existe una marcada diferencia entre las contribuciones de los estados  $S_1$  y  $S_2$  al espectro de absorción y las contribuciones mucho menores de los demás estados. A pesar de esto, para las dinámicas excitadas inicialmente consideramos los primeros seis estados excitados y comprobamos, como veremos más adelante, que solo los dos primeros intervienen en el proceso de relajación no radiativa.

### 7.2.2. Localización espacial de $\rho(t)$ sobre $S_1$ y $S_2$

Antes de realizar el estudio de la relajación no radiativa, resulta interesante analizar la localización espacial de  $\rho(t)$  para  $S_1$  y  $S_2$ . Como veremos más adelante, durante la dinámica en estados excitados, el sistema atraviesa repetidamente regiones de fuerte acoplamiento entre estos dos estados. En la figura 7.2 podemos ver la localización espacial de  $\rho(t)$  para configuraciones típicas de fuerte y débil acoplamiento. Se puede ver como en la región de bajo acoplamiento cada uno de los estados se encuentra localizado en uno de los monómeros, mientras que la región de fuerte acoplamiento los estados se mezclan.

Aquí es importante notar la diferencia entre las intersecciones cónicas y los cruces triviales no evitables. Como ya vimos en la sección 2.1, durante un cruce trivial no evitable, los estados excitados se cruzan e intercambian sus identidades sin interactuar entre

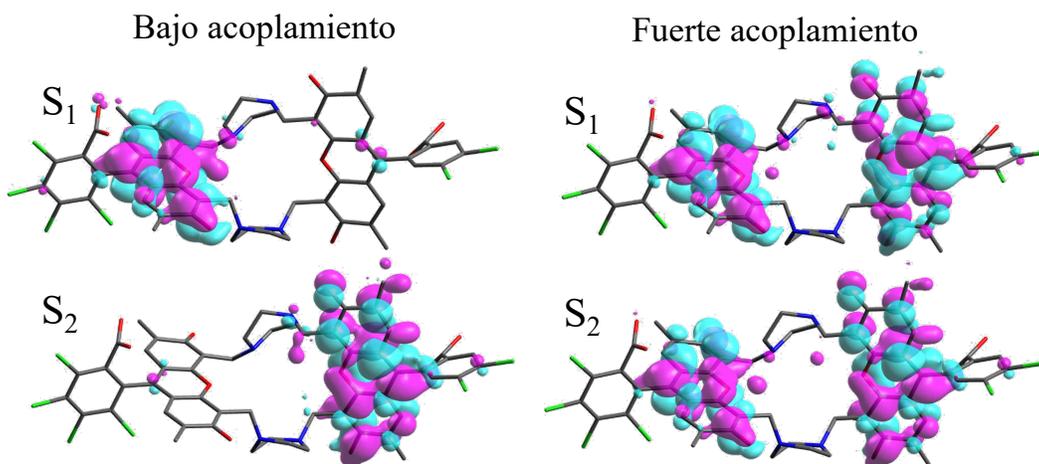


Figura 7.2: Localización espacial de la  $\rho(t)$  de los estados  $S_1$  y  $S_2$  para los regímenes de bajo (izquierda) y fuerte (derecha) acoplamiento. En todos los esquemas de la molécula se han retirado los átomos de H para facilitar la visualización.

sí. Durante nuestras dinámicas este cambio de identidad se verifica calculando los solapamientos entre las funciones de onda calculadas en un paso de tiempo y el siguiente. En caso de detectar un cruce trivial no evitable, se realizan los ajustes correspondientes en los coeficientes del desarrollo de la función de onda electrónica en la base adiabática dados por la ecuación (2.3), de tal forma que las poblaciones sigan en *camino diabático* durante el cruce [87]. Por otro lado, las intersecciones cónicas son regiones del espacio de configuraciones donde las energías de dos estados excitados comienzan a acercarse provocando que interactúen entre sí y que, en vez de intercambiar sus identidades, las mezclen como muestra la figura 7.2. Como veremos en las próximas secciones, este fenómeno ocurre periódicamente en el heterodímero estudiado.

### 7.2.3. Relajación no radiativa

De forma análoga al sistema estudiado en la sección 6.1, las condiciones iniciales para el subsistema electrónico se eligieron de acuerdo a una ventana de Frank-Condon con una excitación láser con un ancho temporal a la altura media de 100 fs y centrado en 450 nm, que coincide con el máximo de absorción del estado  $S_2$ . A pesar de que para las dinámicas EHR y AIMC elegimos fases iniciales nulas para las amplitudes electrónicas, dinámicas de prueba considerando fases iniciales aleatorias nos condujeron a resultados estadísticamente equivalentes. Por su parte, para las dinámicas SH elegimos poblaciones iniciales aleatorias ponderadas por el solapamiento entre el espectro de absorción y

el láser considerado para la excitación inicial. Se consideraron un total de 100 configuraciones iniciales. Bajo estas condiciones los resultados de las simulaciones EHR y AIMC fueron muy similares, en parte porque la similitud de las superficies  $S_1$  y  $S_2$ . Por lo tanto y dado que las dinámicas EHR nos brindan una descripción más sencilla de los procesos involucrados, nos limitaremos a ellas para la descripción atómica de los batidos cuánticos.

En la figura 7.3 podemos ver la evolución en el tiempo de las poblaciones correspondientes a las simulaciones EHR calculadas como promedios sobre el ensemble. Aquí solo hemos graficado las poblaciones correspondientes a los estados  $S_1$  y  $S_2$  porque las poblaciones de los demás estados son muy pequeñas en comparación, alcanzando una suma total de menos del 10%. Podemos notar que inicialmente la mayor parte de la población comienza localizada sobre el estado  $S_2$  y justo al inicio ocurre una transferencia de población hacia el estado  $S_1$ . Esto se debe a que durante las dinámicas en el estado fundamental sistema se encuentra merodeando una región del espacio de configuraciones nuclear en la que el acoplamiento entre los estados  $S_1$  y  $S_2$  es alto. Después de esta excitación inicial podemos notar oscilaciones en las poblaciones de estos dos estados que comparten el período y el tiempo de decaimiento de los batidos cuánticos medidos experimentalmente [61].

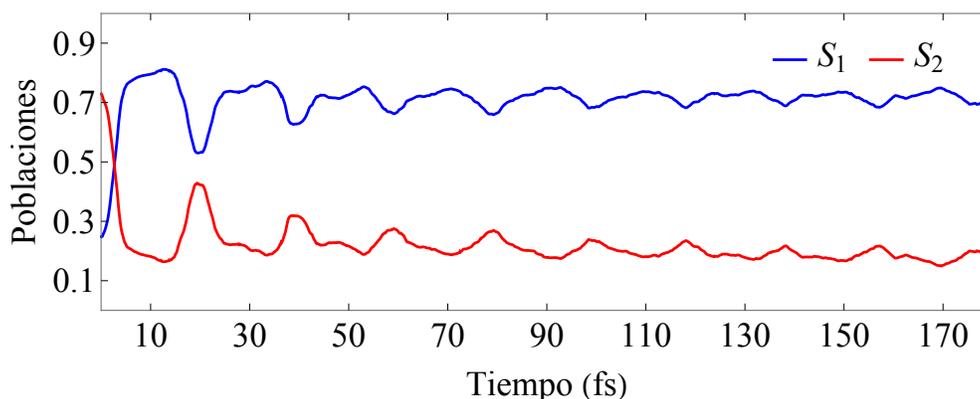


Figura 7.3: Evolución en el tiempo de las poblaciones correspondientes a los estados  $S_1$  y  $S_2$  calculadas como promedios sobre las dinámicas EHR.

Aquí es importante notar que para que estas oscilaciones se vean en los promedios por el ensemble se debe cumplir que ambos subsistemas oscilen de forma sincronizada. O sea, por un lado es necesario que todo el paquete ondas nuclear llegue a la región de fuerte acoplamiento entre los estados excitados  $S_1$  y  $S_2$  de forma sincronizada, lo que se correspondería con una coherencia vibracional. Por otro lado también es necesario que cuando el subsistema nuclear llegue a la región de fuerte acoplamiento, la diferencia de fases entre ambos estados excitados esté sincronizada de forma que se favorezca la transferencia de población en la misma dirección para todo el paquete de ondas electrónico, lo que le correspondería a una coherencia electrónica. Dado que ambos subsistemas

deben permanecer sincronizados simultáneamente, este tipo de fenómenos se conoce como coherencia *vibrónica*.

#### 7.2.4. Cálculo del tiempo de decoherencia electrónica

Para continuar con nuestro análisis resulta conveniente introducir el tiempo de decoherencia electrónica  $\tau_{12}$ . Veamos brevemente cómo se calcula. Primero comencemos definiendo la función de autocorrelación  $C_{IJ}(t)$  en el contexto de la respuesta lineal [88]:

$$C_{IJ}(t) = \langle \delta E_{IJ}(t) \delta E_{IJ}(0) \rangle, \quad (7.1)$$

donde  $\delta E_{IJ}(t)$  es la diferencia de energía entre los estados  $I$  y  $J$  y los corchetes angulares indican promedio sobre el ensemble. El desfase puro  $D_{IJ}(t)$  se define mediante una aproximación acumulativa de segundo orden [88]:

$$D_{IJ}(t) = \exp \left( -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' C_{IJ}(t'') \right). \quad (7.2)$$

El tiempo de decoherencia  $\tau_{IJ}$  entre los estados  $I$  y  $J$  se obtiene ajustando el desfase puro  $D_{IJ}(t)$  a una función Gaussiana:

$$D_{IJ}(t) \approx \exp \left( -\left( \frac{t}{\tau_{IJ}} \right)^2 \right), \quad (7.3)$$

y nos brinda información sobre el tiempo que permanecen coherentes las trayectorias, esto es antes de que las diferencias entre las rotaciones de la fase debidas a la ecuación (2.31) provoquen que la diferencia de fase entre los estados  $I$  y  $J$  en todo el ensemble se disperse lo suficientemente como para que no exista una dirección preferencial para la transferencia de población.

En la figura 7.4 podemos ver el desfase puro calculado para varios instantes de acuerdo a la ecuación (7.2) y el ajuste correspondiente de acuerdo a la ecuación (7.3). El ajuste tiene un valor de *RSquared* de 0.998 y un valor  $\tau_{12} = 6,4$  fs para el tiempo de desfase. Por otro lado el valor de desfase reportado experimentalmente es de 90 fs [61], al igual que el tiempo durante el cual se pueden apreciar las oscilaciones coherentes de las poblaciones de los estados  $S_1$  y  $S_2$  en la figura 7.3.

Esta marcada diferencia se atribuye a dos factores que no se tienen en cuenta en el cálculo del desfase puro y que también influyen en la diferencia de fases entre los dos estados. El primero de estos factores es el efecto de los gradientes de los estados electrónicos que influyen indirectamente sobre la propagación de las amplitudes electrónicas  $a_I^{(n)}(t)$  a través de su efecto sobre los núcleos atómicos. El segundo de los factores es el acoplamiento entre los dos estados excitados que también influye indirectamente a través del movimiento nuclear, pero que además también influye directamente como nos indica la ecuación (2.15). Es importante notar que en simulaciones de dinámica molecular realizadas anteriormente [170] estos dos factores no se tuvieron en cuenta.

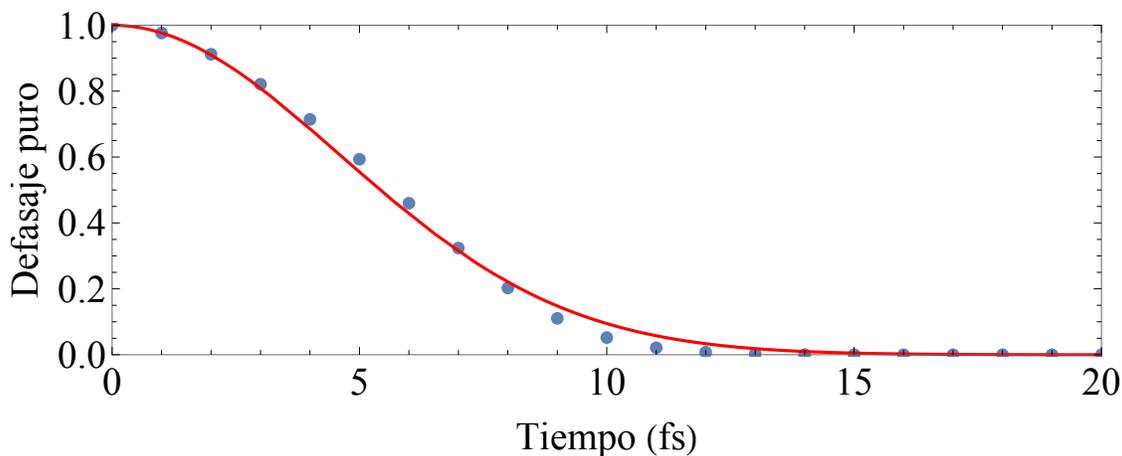


Figura 7.4: Evolución en el tiempo para el desfase puro. Los puntos azules muestran en cálculo para instantes de tiempo discretos de acuerdo a la ecuación (7.2) y la curva roja le corresponde al ajuste de acuerdo a la ecuación (7.3).

El hecho de que la coherencia vibrónica sobreviva más allá del tiempo de decoherencia electrónica significa que necesariamente tiene que haber un mecanismo que restituya la coherencia electrónica de forma que el sistema elija una dirección preferencial para la transferencia de población una vez que llega a la región de fuerte acoplamiento. Así que para continuar nuestro análisis es necesario indagar en las causas y consecuencias de la coherencia vibracional.

### 7.2.5. Variaciones de la diferencia de energía entre estados electrónicos y acoplamientos

Analizamos ahora los términos de acoplamiento no adiabático  $\text{NACT}_{12}$  entre los estados  $S_1$  y  $S_2$  calculados de acuerdo a la ecuación (2.14) y que son inversamente proporcionales a la diferencia de energía entre ambos estados como nos muestra la ecuación (2.59). Las evoluciones en el tiempo de ambas magnitudes se pueden ver en la figura 7.5.

Como ya habíamos indicado a partir del análisis de las poblaciones en la figura 7.2, las dinámicas en estados excitados empiezan en configuraciones para las que el acoplamiento entre los estados  $S_1$  y  $S_2$  es alto, lo que coincide con bajos valores de la diferencia de energía entre estos estados. Además, podemos ver oscilaciones en ambas magnitudes que comparten la frecuencia de las oscilaciones presentes en las poblaciones mostradas en la figura 7.3. Esto es, el movimiento nuclear provoca oscilaciones periódicas en la diferencia de energía entre los estados  $S_1$  y  $S_2$ , que cuando disminuye provoca que el acoplamiento entre estos estados aumente. Este aumento del acoplamiento, de acuerdo a la ecuación (2.24), provoca que aumente la transferencia de población, que se ve favorecida en la dirección  $S_1 \rightarrow S_2$  simplemente porque  $S_1$  está más poblado cuando el sistema regresa a la región de fuerte acoplamiento sobre los 20 fs aproximadamente.

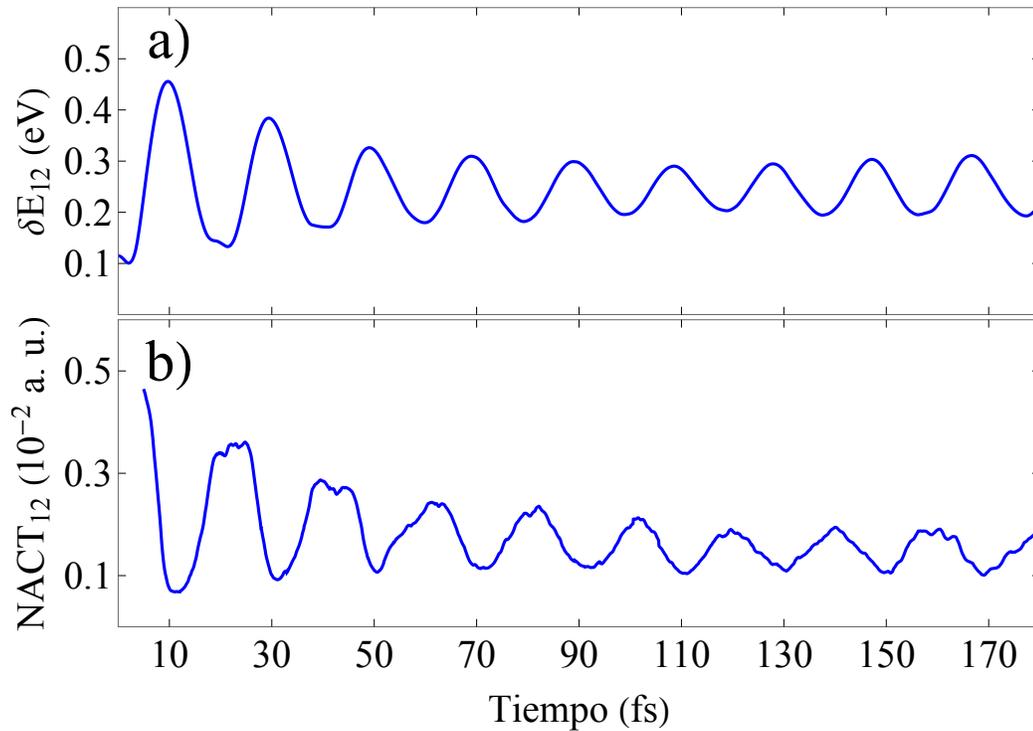


Figura 7.5: Evolución en el tiempo de a) la diferencia de energía entre los estados  $S_1$  y  $S_2$  y de b) el término de acoplamiento no adiabático entre los estados  $S_1$  y  $S_2$  dado por la ecuación (2.14).

Desde un punto de vista meramente matemático, esto lo podemos comprobar analizando la ecuación (2.25), que nos indica que a medida que la población de alguno de los estados tiende a cero, la derivada respecto al tiempo de la fase correspondiente tiende a infinito. Esto provoca que cuando alguno de los estados electrónicos comienza a vaciarse, al mismo tiempo la fase correspondiente varíe cada vez más rápido, hasta el punto en el que la diferencia de fases tiene una rotación de  $\pi$  y por lo tanto la dirección de la transferencia se invierte. En este sistema, esto ocurre lo suficientemente rápido como para que se vea una dirección efectiva preferencial en el ensemble para la transferencia de población  $S_1 \rightarrow S_2$  cuando el sistema alcanza la región de fuerte acoplamiento. En otras palabras, el subsistema electrónico llega a la región de fuerte acoplamiento desincronizado. Esto lo podemos comprobar porque el tiempo de decoherencia de 6 fs es menor que el tiempo de 20 fs que transcurre entre que el sistema abandona la región de fuerte acoplamiento y retorna. Cuando el subsistema electrónico llega a la región de fuerte acoplamiento, las fases rotan lo suficientemente rápido como para que se recupere la coherencia electrónica y como resultado podemos ver en el ensemble una dirección preferencial en la transferencia de población entre los estados excitados. Este mecanismo, mediante el cual la coherencia vibracional induce una coherencia electrónica, también explica por qué considerar fases aleatorias iniciales para los coeficientes del desarrollo de la función de onda electrónica en la base adiabática de acuerdo a la ecuación (2.3),

nos da resultados estadísticamente equivalentes a considerar fases iniciales iguales a cero.

### 7.2.6. Coherencia vibracional

Finalmente, para poder entender la marcada periodicidad del proceso, hemos calculado los modos normales electrónicos sobre  $S_1$  y los hemos proyectado sobre la dirección típica del vector de acoplamiento no adiabático  $d_{12}$ . Como podemos ver en la figura 7.6, hay un conjunto de modos normales que solapa fuertemente con  $d_{12}$ . Estos modos normales tienen períodos de oscilación entre 18 y 22 fs, que es precisamente el período de las oscilaciones presentes en la diferencia de energía, en el término de acoplamiento no adiabático y en las poblaciones de los estados  $S_1$  y  $S_2$ . Por lo tanto, el movimiento en la dirección de  $d_{12}$  es aproximadamente armónico y las demás oscilaciones presentes en este sistema se notarán en el ensemble mientras que este movimiento sea coherente.

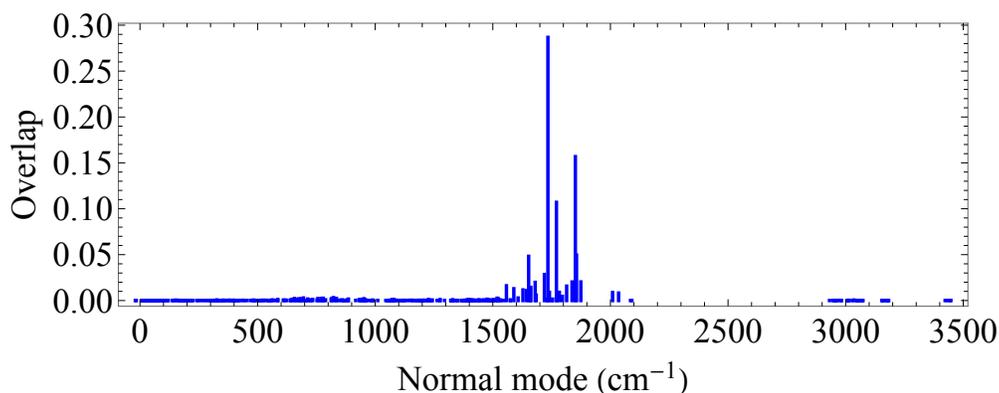


Figura 7.6: Solapamiento entre el vector de acoplamiento no adiabático  $d_{12}$  para una configuración típica en la que el acoplamiento es alto, y los modos normales electrónicos calculados para  $S_1$  en la configuración que minimiza su energía.

Como el acoplamiento es alto en la región del espacio de configuraciones en la que el sistema se encuentra merodeando durante la dinámica en el estado fundamental, justo al inicio de las dinámicas en estados excitados, el subsistema nuclear siente la componente no adiabática de la fuerza dada por la ecuación (2.62) y comienza el movimiento en esta dirección. La componente no adiabática de la fuerza aleja al sistema de la región de fuerte acoplamiento, pero como se trata de un movimiento armónico, a los 20 fs aproximadamente el sistema retorna a la región de fuerte acoplamiento y vuelve a ser empujado en esta dirección. Como esto ocurre de manera sincronizada para todo el ensemble, cada vez que el sistema pasa por la región de fuerte acoplamiento ocurre una transferencia de población entre los estados electrónicos  $S_1$  y  $S_2$  que se ve favorecida en la dirección de  $S_1$  a  $S_2$  y por lo tanto es coherente. Esta transferencia coherente es lo que se mide como batidos cuánticos en los experimentos de espectroscopia 2D [61].

### 7.2.7. ¿Por qué SH falla en describir los batidos cuánticos?

Para concluir nuestro análisis de la descripción atomística de este fenómeno, resulta interesante comparar los resultados de las dinámicas EHR y SH. En la figura 7.7 podemos ver las poblaciones clásicas correspondientes a las dinámicas SH. Estas simulaciones reproducen correctamente la transferencia inicial que ocurre durante los primeros femtosegundos, pero no describen correctamente los batidos cuánticos que son capaces de describir las dinámicas EHR.

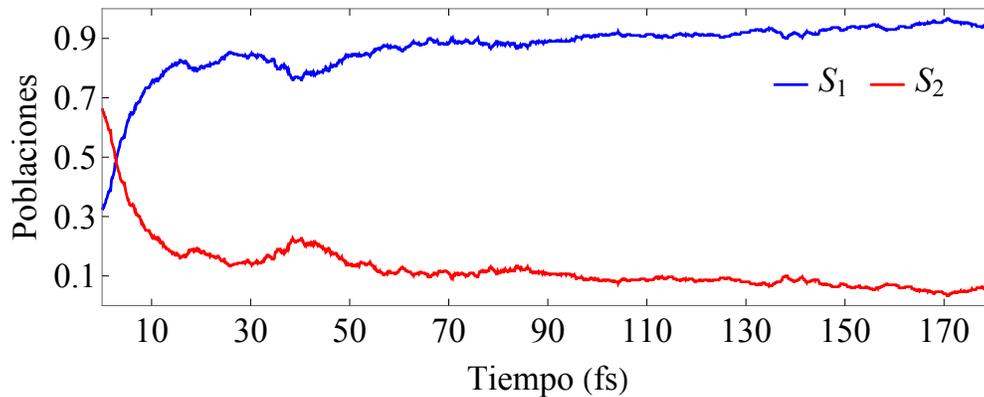


Figura 7.7: Evolución en el tiempo de las poblaciones clásicas correspondientes a los estados  $S_1$  y  $S_2$  para las dinámicas SH.

Para entender por qué las dinámicas SH fallan en la descripción de los batidos cuánticos podemos analizar la proporción en el tiempo de los saltos efectivos y frustrados, que se muestra en la figura 7.8. Estas probabilidades se calcularon de acuerdo a la fracción del total de trayectorias en las que ocurrieron cada tipo de salto. Como podemos ver, durante los primeros femtosegundos hay una alta probabilidad de que ocurran saltos frustrados, que son aquellos saltos de  $S_1$  a  $S_2$  que se rechazan porque el subsistema nuclear no tiene suficiente energía cinética como para compensar el cambio energético debido al cambio del estado electrónico. La probabilidad vuelve a ser alta sobre los 20 fs, lo que nos muestra por qué las dinámicas SH ni siquiera son capaces de reproducir el primer batido cuántico. Al igual que en las dinámicas EHR, la transferencia inicial de población de  $S_2$  a  $S_1$  viene acompañada con un incremento de la energía cinética en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático, que en el caso de SH se incorpora de una vez cuando ocurre el salto. Esto provoca que el subsistema nuclear se mueva en la dirección de aquellos modos normales electrónicos que se solapan fuertemente con el vector de acoplamiento no adiabático. Cuando el sistema regresa a la región de fuerte acoplamiento sobre los 20 fs, el subsistema electrónico no es capaz de saltar de  $S_1$  a  $S_2$  de acuerdo con el incremento en este intervalo de tiempo de la probabilidad de saltos frustrados, y por lo tanto el primer batido cuántico se pierde. Esto sigue ocurriendo periódicamente cada vez que el sistema se acerca a la región de fuerte acoplamiento, de forma que ninguno de los batidos cuánticos se pueden ver en la evolución temporal de

las poblaciones clásicas de SH.

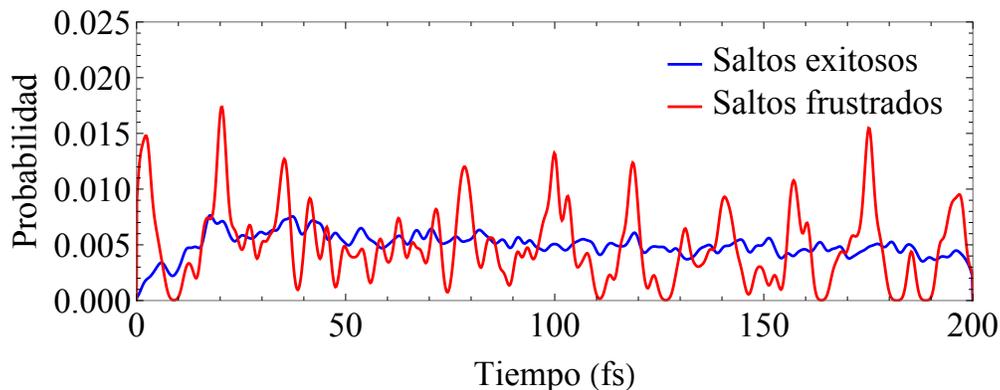


Figura 7.8: Probabilidad de los saltos exitosos y frustrados en función del tiempo calculados como la fracción del total de trayectorias donde ocurren para las dinámicas SH.

Finalmente, es importante aclarar que a pesar de que las dinámicas SH no pueden reproducir un efecto coherente como el de los batidos cuánticos porque la interacción entre los subsistemas nuclear y electrónico no está descrita correctamente, éstas siguen siendo extremadamente útiles porque son capaces de describir correctamente los tiempos de relajación, como también vimos en el capítulo 5.

### 7.3. Señales espectroscópicas

Para la simulación de dinámicas en estados excitados que usamos como punto de partida para el cálculo de la señal TRUECARS relajamos el umbral del segundo criterio dado por la ecuación (2.109) a  $\delta_2 = \frac{\pi}{36}$ , con el objetivo de obtener una mayor producción de clones y por lo tanto una descripción más precisa del proceso. Es importante aclarar que el tamaño de la base, que en nuestro caso aumenta con el número de clones producidos, incrementa la precisión de las simulaciones a expensas del aumento del costo de cómputo. Para compensar este aumento, consideramos solamente los dos primeros estados, lo cual está justificado porque en las simulaciones de la sección 7.2, a pesar de considerar explícitamente los 6 primeros estados excitados, solo los 2 primeros participan activamente, mientras que la suma total de las poblaciones de los demás no supera el 10%. Las condiciones iniciales se generaron de la misma manera, con la salvedad de que se aumentó el número de condiciones iniciales a 500 con el objetivo de incrementar la validez estadística de los resultados. Finalmente, consideramos que el subsistema electrónico comienza completamente localizado en el estado  $S_2$  con el objetivo de acentuar el efecto de los batidos cuánticos y su huella sobre la señal TRUECARS.

### 7.3.1. Análisis de la señal TRUECARS para trayectorias independientes

Desde el punto de vista experimental, solo es observable el ensemble de las trayectorias. Sin embargo, resulta útil analizar las contribuciones independientes de las distintas trayectorias. En la figura 7.9 (a) - (f) podemos ver todas las magnitudes relevantes para la trayectoria 1. Al igual que las demás, en esta trayectoria toda la población electrónica comienza sobre el estado excitado  $S_2$ . En concordancia con la sección 7.2.3, la figura 7.9 (b) muestra una transferencia inicial ultrarápida hacia el estado  $S_1$ . Luego, como muestra la figura 7.9 (c), hay un período de libre evolución del sistema sobre  $S_1$  sin valores significativos de la coherencia  $\langle \hat{P}_{12} \rangle$  que se extiende hasta los primeros 200 fs. Sobre los 200 fs el sistema se acerca una intersección cónica marcada por un fuerte acoplamiento, lo que provoca la creación de una coherencia vibrónica, indicada por el aumento repentino de  $\langle \hat{P}_{12} \rangle$  que podemos ver en la figura 7.9 (c). Esto también se manifiesta en la señal TRUECARS calculada mediante la ecuación (2.145) y mostrada en la figura 7.9 (a). Esta señal exhibe las oscilaciones características entre valores positivos y negativos correspondientes a regiones de corrimiento Raman positivo ( $w_R > 0$ ) y negativo ( $w_R < 0$ ) [89, 96]. Cuando la señal es negativa para  $w_R > 0$  y positiva para  $w_R < 0$ , la energía fluye de la molécula hacia el pulso y estamos en presencia de un proceso de tipo Stokes. La situación opuesta se corresponde con un proceso de tipo anti-Stokes en el que la energía fluye del pulso hacia la molécula. Después de que la señal TRUECARS aparece sobre los 200 fs no vuelve a decaer, lo que está en concordancia con la magnitud de la coherencia que sobrevive el pasaje a través de la intersección cónica. Otra región de fuerte acoplamiento se alcanza entre los 350 y 400 fs, lo que nuevamente provoca transferencia de población entre los estados electrónicos. A pesar de lo cual, la coherencia sobrevive. La ausencia de clones en esta trayectoria es otro indicador de la evolución coherente de ambos estados.

La localización espacial de  $\rho(t)$  mostrada en la figura 7.2 revela la conexión de la señal TRUECARS con las propiedades de transferencia de energía del heterodímero. Como vimos en la figura 7.2, en regiones de bajo acoplamiento,  $\rho(t)$  para cada uno de los estados electrónicos se localiza en diferentes monómeros, mientras que en regiones de fuerte acoplamiento las densidades electrónicas se localizan sobre ambos monómeros solapándose una con otra. Esto a su vez provoca la aparición de la coherencia y el aumento de la señal TRUECARS.

La diferencia de energía transiente entre los dos estados electrónicos que participan en la coherencia se puede calcular directamente a partir de la señal TRUECARS. La figura 7.9 (e) muestra el espectrograma de Wigner calculado de acuerdo a la ecuación 2.148. Aquí empleamos una traza temporal de la señal para  $w_R = 0,4$  eV. A partir de los 250 fs aproximadamente, que es cuando aparece la coherencia electrónica, podemos ver un aumento visible sobre  $w_c = 0,35$  eV, lo que está en concordancia con la figura 7.9 (d) que muestra la diferencia de energía calculada directamente durante la dinámica molecular, y que oscila alrededor de los 0.35 eV aproximadamente.

Para identificar el movimiento nuclear que modula la magnitud de la coherencia, y

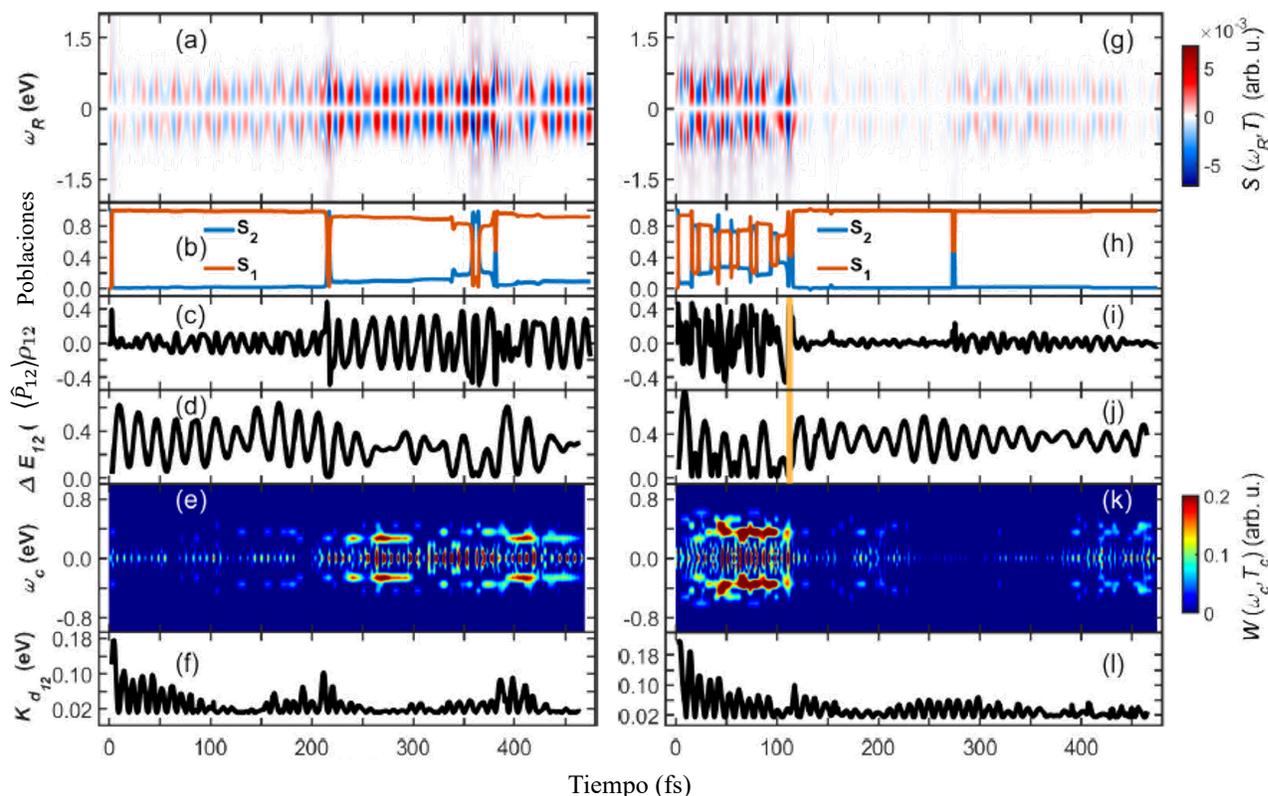


Figura 7.9: Coherencia para las trayectorias 1 en el panel izquierdo y 2 en el panel derecho. a) Señal TRUECARS calculada de acuerdo a la ecuación (2.145). b) Poblaciones electrónicas de los estados electrónicos  $S_1$  y  $S_2$  calculadas de acuerdo a la ecuación (2.132). c) Coherencias electrónicas calculadas de acuerdo a la ecuación (2.147). d) Diferencia de energía entre los estados electrónicos  $S_1$  y  $S_2$ . e) Espectrograma de Wigner calculado de acuerdo a la ecuación (2.148). f) Proyección de la energía cinética en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático. g) - l) muestran los mismos resultados que los incisos a) - f) pero para la trayectoria 2 en vez de la 1.

por lo tanto la señal TRUECARS, la figura 7.9 (f) muestra la evolución en el tiempo de la energía cinética en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático. Como ya vimos en la figura 7.6, la proyección del vector de acoplamiento no adiabático sobre los modos normales electrónicos calculados sobre el estado excitado  $S_1$  nos muestra que las contribuciones principales al acoplamiento vibrónico tienen períodos clásicos de oscilación de 20 fs aproximadamente. Así, tanto la coherencia  $\langle \hat{P}_{12} \rangle$  calculada mediante la ecuación (2.147), como la energía cinética a lo largo del vector de acoplamiento no adiabático, experimentan oscilaciones que comparten el mismo período de 20 fs aproximadamente. Además, la amplitud del movimiento en esta dirección aumenta con la amplitud de las oscilaciones de la coherencia  $\langle \hat{P}_{12} \rangle$ , como nos muestra una comparación directa de las figuras 7.9 (c) y (f). Esto a su vez se puede notar en la señal TRUECARS mostrada en

la 7.9 (a), lo que significa que la señal TRUECARS permite monitorear la coherencia electrónica que se construye durante la evolución del sistema molecular al atravesar regiones del espacio de configuraciones cercanas a una intersección cónica donde existe un fuerte acoplamiento entre los estados electrónicos  $S_1$  y  $S_2$ .

El caso inverso al de la trayectoria 1 lo podemos ver para la trayectoria 2 mostrada en las figuras 7.9 (g) - (l). En contraste con el caso anterior en el que la coherencia emerge únicamente después de que el sistema se acerca a una intersección cónica, en la trayectoria 2 la molécula comienza en una región de fuerte acoplamiento y coherencia. La señal TRUECARS en este caso es más intensa al inicio mientras ocurre un intercambio de población constante acompañado de una alta energía vibracional en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático. Este comportamiento se mantiene durante los primeros 100 fs. A los 110 fs aproximadamente ocurre un evento de clonado, como muestra la línea vertical amarilla en la figuras 7.9 (i) y (j). Inmediatamente después del evento de clonado, la señal TRUECARS desaparece, el subsistema nuclear deja de estar excitado en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático y se detiene la transferencia oscilatoria de población. Este es un ejemplo en el que la coherencia se interrumpe por un evento de clonado, después del cual tenemos dos nuevas configuraciones, una evolucionando sobre  $S_1$  y la otra sobre  $S_2$ .

### 7.3.2. Análisis de la señal TRUECARS para el ensemble

Los ejemplos de trayectorias individuales mostrados en la sección anterior solo constituyen una pequeña muestra del total de contribuciones altamente heterogéneas que contribuyen al ensemble, que es lo que posee relevancia porque es a lo que podemos tener acceso experimentalmente.

En la figura 7.10 (a) podemos ver la señal TRUECARS para el ensemble calculada usando las coherencias electrónicas mostradas en la figura 7.10 (c) y empleando la ecuación (2.147). Se puede notar como la señal persiste durante los 500 fs de la simulación. En la figura 7.10 (b) podemos ver las poblaciones electrónicas correspondientes calculadas mediante la ecuación (2.132). Como ya vimos en la sección 7.2, durante los primeros femtosegundos hay una transferencia rápida de población en la dirección  $S_2 \rightarrow S_1$ . En la figura 7.10 (f), podemos ver la energía cinética en la dirección del valor de expectación del vector de acoplamiento no adiabático, que presenta oscilaciones consistentes con los batidos cuánticos y que validan la descripción atomística de la sección 7.2. Por su parte, el espectrograma de Wigner calculado de acuerdo a la ecuación 2.148 y mostrado en la figura 7.10 (e) nos muestra picos que coinciden con los valores de la diferencia de energía entre  $S_1$  y  $S_2$ . Es importante notar que esta información se puede obtener a partir de mediciones de la señal TRUECARS con láseres de rayos X del estado del arte actual que proveen las capacidades espectrales y temporales necesarias [89, 171–175], lo que resalta la utilidad de esta señal porque nos brinda la posibilidad de medir la diferencia de energía entre los estados excitados, además de una forma directa de detectar los múltiples pasajes del sistema a través de una intersección cónica.

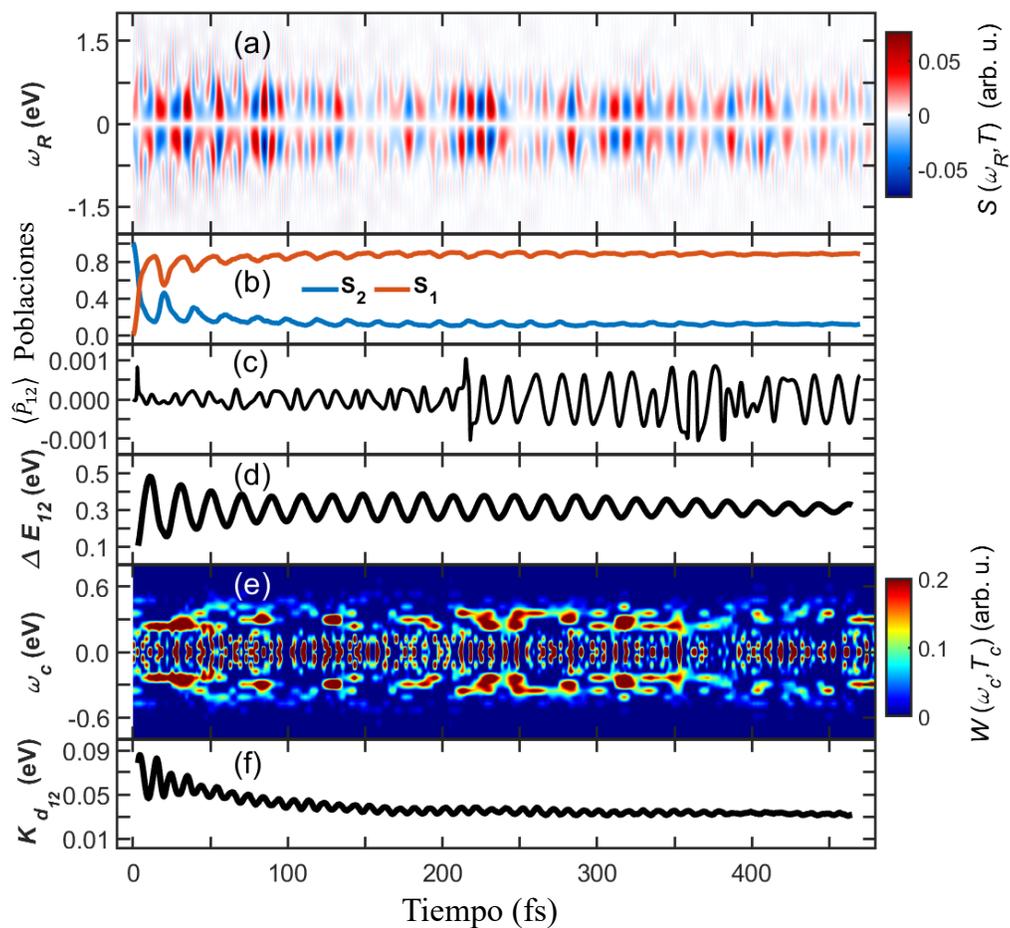


Figura 7.10: a) Señal TRUECARs. b) Poblaciones electrónicas de los estados  $S_1$  y  $S_2$ . c) Coherencias electrónicas. d) Diferencia de energía e) Espectrograma de Wigner. f) Proyección de la energía cinética en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático. Los resultados presentados aquí corresponden a promedios por el ensemble.

# Capítulo 8

## Conclusiones

En la presente tesis, desarrollamos e implementamos el método AIMC para dinámicas moleculares MCE en el marco de la metodología NEXMD. Esto nos permite la simulación de procesos de fotoexcitación y subsiguiente relajación electrónica y vibracional en sistemas moleculares conjugados de cientos de átomos involucrando varios estados electrónicos acoplados. Este tipo de procesos cumplen un rol protagónico en el funcionamiento de una amplia variedad de dispositivos, como pueden ser sensores, interruptores ópticos o celdas fotovoltaicas por mencionar unos pocos. Dado que las simulaciones nos dan acceso a una descripción atomística de los mecanismos involucrados, resultan la fuente ideal para complementar los esfuerzos experimentales encaminados al diseño y desarrollo de nuevos dispositivos más eficientes, versátiles y con nuevas prestaciones.

En las dinámicas Ehrenfest o de campo medio, los núcleos atómicos evolucionan bajo la acción combinada de los estados electrónicos excitados considerados. El método MCE es una generalización de estas dinámicas en el que se consideran varias configuraciones, cada una regida por su propio campo medio. Además, la técnica de muestreo de clones AIMC incorpora la flexibilidad de ampliar el número de configuraciones consideradas permitiendo la descripción de bifurcaciones de la función de onda en el espacio de configuraciones. Estas bifurcaciones se implementan cuando el campo medio deja de ser representativo de los estados excitados considerados. De esta forma, los nuevos campos medios vuelven a ser representativos y además diferentes entre sí, por lo que las nuevas configuraciones evolucionan hacia regiones diferentes del espacio de fases. Este esquema resulta ideal para describir la ocurrencia simultánea de diferentes caminos de relajación electrónica y vibracional.

La metodología desarrollada en esta tesis fue aplicada a distintos sistemas moleculares de interés tecnológico. En primer lugar, los distintos métodos implementados en el marco del código computacional NEXMD fueron comparados utilizando sistemas modelos de unidades de construcción de dendrímeros de PPE de distintos tamaños y complejidades estructurales. Así pudimos comprobar como al ir mejorando progresivamente el muestreo de MCE, las soluciones van convergiendo hasta el punto en el que un aumento del tamaño de la base no representa una modificación significativa de los resultados. Esto en particular resulta muy útil porque nos permite optimizar los recursos de cómputo para futuras simulaciones. La comparación directa con las dinámicas Ehrenfest nos

mostró que, para todos los sistemas, las bifurcaciones de la función de onda le permiten recorrer una región más amplia del espacio de configuraciones y por lo tanto encontrar caminos de relajación más eficientes. Por otro lado, algunos de los sistemas diseñados presentaron oscilaciones coherentes entre estados excitados que se corresponden con el fenómeno de batidos cuánticos, como vimos en la sección 7.2. Uno de los defectos de las dinámicas Ehrenfest es precisamente que sobrestima estas oscilaciones, y pudimos comprobar cómo el método AIMC compensa esta sobrestimación provocando que se amortigüen más rápido.

El segundo sistema que nos propusimos estudiar consistió en un *nanobelt* de carbono. Durante la relajación no radiativa de este sistema intervienen 30 estados excitados, por lo que SH se destaca como el método más conveniente para emplear en este caso. Además, la rigidez estructural de esta molécula impide que se aleje mucho de las configuraciones de perfecta simetría, lo que provoca que la densidad de transición permanezca deslocalizada en todo momento y por lo tanto que no ocurra el fenómeno de autoconfinamiento de las excitaciones reportado anteriormente para los *nanorings*. Todo esto conlleva a que el proceso de relajación no radiativa ocurra en un intervalo de tiempo de unos pocos picosegundos, un orden de magnitud más lentos que para los demás sistemas presentados en esta tesis. Después de la excitación, la conversión interna de energía electrónica atraviesa una variedad de estados excitados que se pueden agrupar en bandas de acuerdo a sus tiempos de vida característicos. Además, estas bandas están separadas por estados con tiempos de vida relativamente más altos que se comportan como cuellos de botella vibracionales durante la relajación electrónica. Los estados excitados con tiempos de vida largos se caracterizan por tener cambios abruptos, respecto al estado excitado inmediatamente inferior, en las distribuciones su densidad de transición sobre diferentes tipos de átomos de carbono del *nanobelt*. Esto provoca que haya una gran diferencia de energía y un bajo acoplamiento entre ambos estados excitados, que es lo que da lugar a que la población electrónica se quede atrapada por períodos relativamente largos.

Las distintas optimizaciones introducidas al código computacional junto con la experiencia ganada en los sistemas anteriores nos permitió encarar el estudio de distintos sistemas moleculares diseñados a partir de combinaciones de bloques de construcción de dendrímeros PPE. En primer lugar, analizamos el sistema molecular consistente en dos unidades cromóforas de PPE de dos y tres anillos conectadas por una *ramificación meta*, que se comporta como dos unidades cromóforas independientes débilmente ligadas y que tienen localizadas sobre ellas diferentes estados excitados. Al excitar a la molécula con la longitud de onda correspondiente al estado localizado sobre el fragmento de dos anillos lineales, pudimos estudiar la transferencia unidireccional 2-anillos  $\rightarrow$  3-anillos del exceso de energía electrónica y vibracional. Una extensión directa de este estudio consiste en incorporar a la molécula anterior un tercer fragmento de cuatro anillos lineales y estudiar el impacto en la transferencia de energía en dependencia del lugar donde se inserta. Aquí aparecen varios caminos de relajación que ocurren al mismo tiempo y compiten entre sí, lo cual resulta ideal para mostrar las potencialidades del método AIMC. Como resultado para este conjunto de sistemas, obtuvimos que la transfe-

rencia de energía se ve favorecida cuando hay presente un ordenamiento espacial de los fragmentos de acuerdo a las energías de los estados excitados localizados sobre ellos, o sea, cuando estamos en presencia de un gradiente geométrico.

Como cuarta y última aplicación elegimos un heterodímero sintetizado específicamente para exhibir experimentalmente el efecto de batidos cuánticos, más conocidos por su nombre en inglés *quantum beatings*. Nuestras simulaciones revelan la existencia de oscilaciones entre las poblaciones de los dos primeros estados electrónicos. Estas oscilaciones electrónicas ocurren de forma coherente y son inducidas por un grupo de modos normales de vibración nuclear que se activan cuando el sistema atraviesa regiones de fuerte acoplamiento electrónico, lo que le provee al proceso una marcada armonicidad. Además de brindarnos una descripción atomística del proceso, estas simulaciones sirven como base para el cálculo de la señal TREUCASRS, que se encuentra dentro de las capacidades actuales de los láseres de electrones libres. Los batidos cuánticos se pueden ver claramente en la señal calculada para ensemble. Además, el espectrograma de Wigner muestra el valor expectación de la diferencia de energía entre los estados excitados y por lo tanto resulta una forma de medir directamente esta magnitud.

En resumen, consideramos que la presente tesis representa un paso significativo en el campo de la simulación de dinámica no adiabática en estados excitados aplicada a sistemas multicromóforos que involucren cientos de átomos y varios estados electrónicos excitados. Comúnmente estos procesos se estudian utilizando la metodología SH. En la presente tesis, demostramos que las metodologías EHR y MCE con AIMC también son capaces de simular estos procesos permitiendo a su vez un tratamiento más riguroso basado en primeros principios. Por otro lado, la metodología incorpora un adecuado tratamiento de la fase de la función de onda, lo que permite encarar el estudio de efectos de coherencia y la simulación de señales espectroscópicas dependientes de esta. Por este motivo, consideramos que la tesis nos abre un panorama futuro que permitirá no solo validar y comparar resultados previamente obtenidos utilizando distintos tipos de aproximaciones, sino encarar la simulación directa de una variedad de señales de espectroscopia no lineal en sistemas reales de interés tecnológico.



# Apéndice A

## Solapamientos nucleares y elementos matriciales relacionados

En este apéndice calculamos los solapamientos nucleares  $\langle \chi_n(\mathbf{R}, t) | \chi_m(\mathbf{R}, t) \rangle$  entre las configuraciones  $n$  y  $m$ , junto con todos los elementos matriciales necesarios para propagar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las amplitudes de dichas configuraciones.

Primeramente veamos una integral paramétrica que resulta imprescindible para el cálculo los solapamientos nucleares. Esta integral se puede encontrar en tablas de integración o se puede calcular analíticamente empleando cualquier programa que tenga implementado el cálculo simbólico de integrales paramétricas impropias. Sin embargo, además del resultado, presentamos una variante para su cálculo, con el único objetivo de satisfacer hasta al más curioso de los lectores.

Sea la integral paramétrica impropia  $F(y)$ :

$$F(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) \cos(xy) dx \quad (\text{A.1})$$

Comencemos demostrando que la que la función  $F(y)$  es solución de la ecuación diferencial ordinaria:

$$F'(y) + \frac{y}{2}F(y) = 0. \quad (\text{A.2})$$

Teniendo en cuenta la convergencia uniforme de  $F(y)$  y de la integral por  $x$  de su derivada respecto a  $y$ , tenemos que los operadores de integración por  $x$  y de derivación respecto a  $y$  conmutan:

$$F'(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\partial}{\partial y} (\exp(-x^2) \cos(xy)) \right] dx = - \int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-x^2) \sin(xy) dx. \quad (\text{A.3})$$

Sustituyendo en la ecuación diferencial ordinaria (A.2):

$$F'(y) + \frac{y}{2}F(y) = - \int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-x^2) \sin(xy) dx + \frac{y}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) \cos(xy) dx. \quad (\text{A.4})$$

Integrando por partes en la segunda integral:

$$\begin{cases} u = \frac{1}{2} \exp(-x^2) \\ du = -x \exp(-x^2) \\ dv = y \cos(xy) \\ v = \sin(xy) \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

obtenemos:

$$F'(y) + \frac{y}{2}F(y) = \frac{1}{2} \exp(-x^2) \sin(xy) \Big|_{x=-\infty}^{x=\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) [x \sin(xy) - x \sin(xy)] = 0, \quad (\text{A.6})$$

de donde la función propuesta satisface la ecuación diferencial ordinaria (A.2), resolviendo podemos notar que:

$$\frac{F'(y)}{F(y)} = -\frac{y}{2}, \quad (\text{A.7})$$

o también:

$$\frac{d}{dy} (\ln(F(y))) = -\frac{d}{dy} \left( \frac{y^2}{4} \right), \quad (\text{A.8})$$

de donde:

$$F(y) = C \exp\left(-\frac{y^2}{4}\right). \quad (\text{A.9})$$

Para calcular la constante  $C$ , basta con evaluar:

$$F(0) = C = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}, \quad (\text{A.10})$$

por lo que finalmente:

$$F(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) \cos(xy) dx = \sqrt{\pi} \exp\left(-\frac{y^2}{4}\right). \quad (\text{A.11})$$

## A.1. Solapamientos nucleares

Los solapamientos nucleares  $\langle \chi_m(\mathbf{R}, \mathbf{t}) | \chi_n(\mathbf{R}, \mathbf{t}) \rangle$  en su forma integral se pueden escribir como:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{N_{gl}}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( -\alpha [(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)^2 + (\mathbf{R} - \mathbf{R}_m)^2] + \frac{i}{\hbar} [\mathbf{P}_n(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) - \mathbf{P}_m(\mathbf{R} - \mathbf{R}_m) + (\gamma_n(t) - \gamma_m(t))] \right) d\mathbf{R}, \quad (\text{A.12})$$

donde la integración se realiza por los  $N_{gl}$  grados de libertad. Esta integral también se puede escribir como una productoria por los  $N_{gl}$  grados de libertad:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \prod_{j=1}^{N_{gl}} \left( \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( -\alpha [(R_j - R_{n,j})^2 + (R_j - R_{m,j})^2] + \frac{i}{\hbar} [P_{n,j}(R_j - R_{n,j}) - P_{m,j}(R_j - R_{m,j})] \right) dR_j \exp(\gamma_n(t) - \gamma_m(t)), \quad (\text{A.13}) \right)$$

donde ahora el índice  $j$  corre por todos los grados de libertad del sistema. Para simplificar la notación, definamos la integral impropia de una variable:

$$I = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( -\alpha [(R - R_n)^2 + (R - R_m)^2] + \frac{i}{\hbar} [P_n(R - R_n) - P_m(R - R_m)] \right) dR. \quad (\text{A.14})$$

Expandiendo los cuadrados dentro de la exponencial, completando cuadrados nuevamente y sacando de la integral todos los términos que no dependen de la variable de integración  $R$ , obtenemos:

$$I = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \exp \left( -\frac{\alpha}{2} (R_n - R_m)^2 + \frac{i}{\hbar} (P_m R_m - P_n R_n) \right) \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( -2\alpha \left[ R - \frac{R_n + R_m}{2} \right]^2 + \frac{i}{\hbar} R (P_n - P_m) \right) dR. \quad (\text{A.15})$$

Realizando ahora el cambio de variables:

$$x = \sqrt{2\alpha} \left( R - \frac{R_n + R_m}{2} \right), \quad (\text{A.16})$$

nos queda:

$$I = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \left( -\frac{\alpha}{2} (R_n - R_m)^2 + \frac{i}{\hbar} \left( P_m R_m - P_n R_n + \frac{R_n + R_m}{2} (P_n - P_m) \right) \right) \times$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-x^2 + \frac{i}{\hbar} \left(\frac{P_n - P_m}{\sqrt{2\alpha}}\right) x\right) dx. \quad (\text{A.17})$$

Escribiendo explícitamente las partes real e imaginaria del argumento de la integral:

$$I = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha}{2} (R_n - R_m)^2 + \frac{i}{\hbar} \left(P_m R_m - P_n R_n + \frac{R_n + R_m}{2} (P_n - P_m)\right)\right) \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) \left[\cos\left(\frac{i}{\hbar} \left(\frac{P_n - P_m}{\sqrt{2\alpha}}\right) x\right) + i \sin\left(\frac{i}{\hbar} \left(\frac{P_n - P_m}{\sqrt{2\alpha}}\right) x\right)\right] dx. \quad (\text{A.18})$$

Si ahora tenemos en cuenta que la parte imaginaria del argumento de la integral se anula porque es una función impar y los límites de integración son simétricos, y además empleamos la expresión (A.11) para la parte real del argumento de la integral, obtenemos:

$$I = \exp\left(-\frac{\alpha}{2} (R_n - R_m)^2 - \frac{(P_n - P_m)^2}{8\alpha\hbar^2} + \frac{i}{\hbar} \left[P_m R_m - P_n R_n + \frac{R_n + R_m}{2} (P_n - P_m)\right]\right). \quad (\text{A.19})$$

Finalmente, sustituyendo esta expresión para cada una de las componentes de la productoria en la expresión (A.13) podemos recuperar nuestra notación vectorial:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \exp\left(-\frac{\alpha}{2} (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 - \frac{(\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m)^2}{8\alpha\hbar^2} + \frac{i}{\hbar} \left[\mathbf{P}_m \mathbf{R}_m - \mathbf{P}_n \mathbf{R}_n + \frac{\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m}{2} (\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m) + \gamma_n(t) - \gamma_m(t)\right]\right). \quad (\text{A.20})$$

## A.2. Elementos matriciales del operador $\mathbf{R}$

Para calcular los términos matriciales del operador  $\mathbf{R}$ :

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \mathbf{R} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{N_{gl}}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{R} \exp\left(-\alpha [(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)^2 + (\mathbf{R} - \mathbf{R}_m)^2] + \frac{i}{\hbar} [\mathbf{P}_n (\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) - \mathbf{P}_m (\mathbf{R} - \mathbf{R}_m) + (\gamma_n - \gamma_m)]\right) d\mathbf{R}, \quad (\text{A.21})$$

comencemos buscando los términos matriciales del operador  $\nabla_{\mathbf{P}_n}$ :

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{P}_n} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \nabla_{\mathbf{P}_n} (\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle) =$$

$$\frac{i}{\hbar} (\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \mathbf{R} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle - \mathbf{R}_n \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle), \quad (\text{A.22})$$

donde hemos tenido en cuenta que el operador de integración conmuta con el operador  $\nabla_{\mathbf{P}_n}$  debido a la convergencia uniforme de la integral (A.21) y de los elementos matriciales del operador  $\nabla_{\mathbf{P}_n}$ . Despejando para los términos matriciales que queremos calcular:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \mathbf{R} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = -i\hbar \nabla_{\mathbf{P}_n} (\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle) + \mathbf{R}_n \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle. \quad (\text{A.23})$$

Con ayuda de la expresión (A.20) podemos notar que:

$$\nabla_{\mathbf{P}_n} (\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle) = \left[ -\frac{\mathbf{P}_m - \mathbf{P}_n}{4\alpha\hbar^2} - \frac{i}{2\hbar} (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) \right] \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle, \quad (\text{A.24})$$

y sustituyendo en (A.23) nos queda finalmente:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \mathbf{R} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \left( \frac{\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m}{2} + i \frac{\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m}{4\alpha\hbar} \right) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle. \quad (\text{A.25})$$

### A.3. Elementos matriciales del operador $\nabla_{\mathbf{R}}^2$

Para calcular los elementos matriciales  $\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle$  debemos calcular varios elementos matriciales intermedios.

Comencemos calculando los elementos matriciales  $\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \frac{i}{\hbar} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle$ . Aplicando el funcional  $\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{P}_n}$  a  $|\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle$ , tenemos que:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{P}_n} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \frac{i}{\hbar} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle, \quad (\text{A.26})$$

Por otro lado, si tenemos en cuenta la convergencia uniforme del término izquierdo de esta expresión y de los solapamientos nucleares  $\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle$ , podemos escribir:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{P}_n} | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \nabla_{\mathbf{P}_n} (\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle). \quad (\text{A.27})$$

Aplicando el operador  $\nabla_{\mathbf{P}_n}$  a la ecuación (A.20), obtenemos que:

$$\nabla_{\mathbf{P}_n} \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \left( -\frac{(\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m)}{4\alpha\hbar^2} - \frac{i}{\hbar} \frac{(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)}{2} \right) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle. \quad (\text{A.28})$$

De (A.26), (A.27) y (A.28), tenemos que:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \frac{i}{\hbar} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = - \left( \frac{(\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m)}{4\alpha\hbar^2} + \right.$$

$$\frac{i}{\hbar} \frac{(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)}{2} \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle. \quad (\text{A.29})$$

El segundo elemento matricial intermedio que necesitamos es:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | (\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)^2 | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle. \quad (\text{A.30})$$

Análogamente, para calcularlo comencemos considerando la acción del funcional  $\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{P}_n}^2$  sobre  $|\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle$ , entonces podemos notar que:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{P}_n}^2 | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = -\frac{1}{\hbar^2} \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | (\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)^2 | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle. \quad (\text{A.31})$$

Nuevamente, teniendo en cuenta la convergencia uniforme del miembro izquierdo y de los solapamientos nucleares, podemos escribir:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{P}_n}^2 | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \nabla_{\mathbf{P}_n}^2 (\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle). \quad (\text{A.32})$$

Y ahora, aplicando el operador  $\nabla_{\mathbf{P}_n}^2$  a la ecuación (A.20), nos queda:

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{P}_n}^2 (\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle) &= \left( -\frac{1}{4\alpha\hbar^2} + \frac{(\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m)^2}{16\alpha^2\hbar^4} - \frac{(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2}{4\hbar^2} + \right. \\ &\quad \left. \frac{i}{\hbar} \frac{(\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m)(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)}{4\alpha\hbar^2} \right) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

Combinando (A.31), (A.32) y (A.33), tenemos que:

$$\begin{aligned} \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | (\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)^2 | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle &= \left( \frac{1}{4\alpha} - \frac{(\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m)^2}{16\alpha^2\hbar^2} + \frac{(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2}{4} - \right. \\ &\quad \left. \frac{i}{\hbar} \frac{(\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m)(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)}{4\alpha} \right) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Por su parte, aplicando el operador  $\nabla_{\mathbf{R}}^2$  sobre  $|\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle$ , obtenemos:

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle = \left( -2\alpha + 4\alpha^2(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)^2 - \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{P}_n^2 - \frac{i}{\hbar} 4\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)\mathbf{P}_n \right) |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle, \quad (\text{A.35})$$

de donde, si aplicamos el funcional  $\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) |$  y empleamos las ecuaciones (A.29) y (A.34), nos queda finalmente:

$$\begin{aligned} \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle &= \left( -\alpha + \alpha^2(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 - \frac{(\mathbf{P}_n + \mathbf{P}_m)^2}{4\hbar^2} + \right. \\ &\quad \left. \frac{i}{\hbar} \alpha(\mathbf{P}_n + \mathbf{P}_m)(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \right) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

### A.4. Elementos matriciales del operador $\nabla_{\mathbf{R}_n}$

Aplicando el operado  $\nabla_{\mathbf{R}_n}$  sobre  $|\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle$ , obtenemos:

$$\nabla_{\mathbf{R}_n} |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle = \left( 2\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) - \frac{i}{\hbar} \mathbf{P}_n \right) |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle. \quad (\text{A.37})$$

Aplicando el funcional  $\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) |$  y teniendo en cuenta la ecuación (A.29), llegamos a que:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{R}_n} |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle = \left( -\alpha(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) - \frac{i}{\hbar} \frac{(\mathbf{P}_n + \mathbf{P}_m)}{2} \right) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle. \quad (\text{A.38})$$

### A.5. Elementos matriciales del operador $\nabla_{\mathbf{P}_n}$

Combinando las ecuaciones (A.27) y (A.28) podemos obtener:

$$\langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \nabla_{\mathbf{P}_n} |\chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle = \left( -\frac{(\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m)}{4\alpha\hbar^2} - \frac{i}{\hbar} \frac{(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)}{2} \right) \langle \chi_m(\mathbf{R}, t) | \chi_n(\mathbf{R}, t)\rangle. \quad (\text{A.39})$$



# Apéndice B

## Ecuación de Langevin

En la mayoría de las simulaciones presentadas en esta tesis, las condiciones iniciales se preparan empleando una ecuación de Langevin [176, 177], con la que se calcula la fuerza que siente el subsistema nuclear incluyendo un término estocástico  $A$  y otro viscoso:

$$m_i \ddot{R}_i(t) = -\nabla V_0(\mathbf{R}(t)) - \gamma m_i \dot{R}_i(t) + A_i(t), \quad (\text{B.1})$$

donde  $m_i$  es la masa correspondiente al grado de libertad nuclear con coordenada  $R_i$ ,  $V_0$  es la superficie de energía potencial correspondiente al estado fundamental sobre el que se encuentra el subsistema nuclear con coordenadas  $\mathbf{R}$ ,  $\gamma$  es un parámetro de viscosidad y la fuerza estocástica  $A_i(t)$  obedece el teorema de disipación-fluctuación que satisface la condición [178, 179]:

$$\langle A_{i\alpha}(t) A_{j\beta}(t') \rangle = 2m_i \gamma k_B T_0 \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'), \quad (\text{B.2})$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T_0$  es la temperatura de equilibrio,  $\delta_{ij}$  y  $\delta_{\alpha\beta}$  son deltas de Kronecker y  $\delta(t - t')$  es la delta de Dirac.

La ecuación de Langevin cumple con la función de simular el movimiento Browniano de una partícula debido a la influencia de un líquido que la rodea [180]. El término estocástico  $A$  de la fuerza (B.1) consiste en un baño térmico y representa las colisiones aleatorias de los átomos de la molécula con las partículas del líquido. El término viscoso es proporcional a  $\dot{R}_i(t)$  y representa la oposición del líquido al movimiento de los átomos de la molécula. Así, la contribución disipativa del término viscoso se contrapone con las colisiones aleatorias del baño térmico, de forma que el sistema comienza a evolucionar hacia la temperatura de equilibrio  $T_0$ , y una vez que la alcanza se mantiene fluctuando alrededor de ella. Estas dinámicas a tiempos cortos carecen de significado físico, pero a tiempos largos los desplazamientos moleculares consiguen reproducir la relación de Einstein para la teoría cinética de los gases [181]. Por este motivo la ecuación de Langevin resulta ideal para generar el ensemble inicial que nos sirve como punto de partida para las dinámicas en estados excitados posteriores.



## Apéndice C

# Autovalores y autovectores para el Hamiltoniano modelo correspondiente a un sistema compuesto por tres unidades cromóforas débilmente acopladas entre sí

En este apéndice resolveremos el problema de autovalores y autovectores correspondiente al Hamiltoniano dado por la ecuación (4.1):

$$H = \begin{pmatrix} E & V & V \\ V & E & V \\ V & V & E \end{pmatrix}, \quad (\text{C.1})$$

y que se corresponde con un sistema formado por tres unidades con energía  $E$  con un acoplamiento  $V$  débil entre ellas. Para calcular los autovalores  $\lambda$  de  $H$  debemos factorizar el polinomio característico que resulta del siguiente determinante:

$$\begin{vmatrix} E - \lambda & V & V \\ V & E - \lambda & V \\ V & V & E - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{C.2})$$

que apelando al desarrollo en menores también se puede escribir como:

$$(E - \lambda) ((E - \lambda)^2 - V^2) - V (V(E - \lambda) - V^2) + V (V^2 - (E - \lambda)V) = 0. \quad (\text{C.3})$$

Si ahora factorizamos el término de la forma  $(E - \lambda) - V$ , nos queda:

$$[(E - \lambda) - V] [(E - \lambda) ((E - \lambda) - V) - 2V^2 ((E - \lambda) - V)] = 0, \quad (\text{C.4})$$

donde si expandimos el contenido del segundo corchete obtenemos:

$$[(E - \lambda) - V] [(E - \lambda)^2 + V(E - \lambda) - 2V^2] = 0, \quad (\text{C.5})$$

o aplicando la fórmula del discriminante dentro del segundo corchete:

$$\begin{aligned} & [(E - \lambda) - V] \left[ (E - \lambda) - \frac{1}{2} \left( -V + \sqrt{V^2 + 4 \times 2V^2} \right) \right] \times \\ & \left[ (E - \lambda) - \frac{1}{2} \left( -V - \sqrt{V^2 + 4 \times 2V^2} \right) \right] = 0, \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

lo que nos lleva a:

$$[(E - \lambda) - V] [(E - \lambda) - V] [(E - \lambda) + 2V] = 0, \quad (\text{C.7})$$

y por lo tanto los autovalores que buscamos son:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = E - V, \quad (\text{C.8})$$

y:

$$\lambda_3 = E + 2V. \quad (\text{C.9})$$

Por su parte, los autovectores  $\mathbf{v}_i$ , con  $i \in [1, 3]$ , responden a la ecuación:

$$(H - I\lambda_i)\mathbf{v}_i = 0, \quad (\text{C.10})$$

de donde podemos obtener para cada uno de los autovalores calculados:

$$\mathbf{v}_1 = (-1, 0, 1), \quad (\text{C.11})$$

$$\mathbf{v}_2 = (-1, 1, 0), \quad (\text{C.12})$$

$$\mathbf{v}_3 = (1, 1, 1). \quad (\text{C.13})$$

# Bibliografía

- [1] Massimo Olivucci. *Computational photochemistry*. Elsevier, 2005.
- [2] R Lécuyer, J Berréhar, C Lapersonne-Meyer, and M Schott. Dual resonance fluorescence of polydiacetylene chains isolated in their crystalline monomer matrix. *Physical review letters*, 80(18):4068, 1998.
- [3] Jean M Fréchet. Functional polymers and dendrimers: reactivity, molecular architecture, and interfacial energy. *Science*, 263(5154):1710–1715, 1994.
- [4] Dong-Lin Jiang and Takuzo Aida. Photoisomerization in dendrimers by harvesting of low-energy photons. *Nature*, 388(6641):454–456, 1997.
- [5] Johan F Galindo, Evrim Atas, Aysun Altan, Daniel G Kuroda, Sebastian Fernandez-Alberti, Sergei Tretiak, Adrian E Roitberg, and Valeria D Kleiman. Dynamics of energy transfer in a conjugated dendrimer driven by ultrafast localization of excitations. *Journal of the American Chemical Society*, 137(36):11637–11644, 2015.
- [6] Dianelys Ondarse-Alvarez, S Kömürlü, AE Roitberg, Gustavo Pierdominici-Sottile, S Tretiak, Sebastián Fernandez-Alberti, and VD Kleiman. Ultrafast electronic energy relaxation in a conjugated dendrimer leading to inter-branch energy redistribution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(36):25080–25089, 2016.
- [7] Jie Liu and Walter Thiel. An efficient implementation of semiempirical quantum-chemical orthogonalization-corrected methods for excited-state dynamics. *The Journal of chemical physics*, 148(15):154103, 2018.
- [8] Jing Huang, Likai Du, Jun Wang, and Zhenggang Lan. Photoinduced excited-state energy-transfer dynamics of a nitrogen-cored symmetric dendrimer: From the perspective of the jahn–teller effect. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(14):7578–7589, 2015.
- [9] Shaul Mukamel. Trees to trap photons. *Nature*, 388(6641):425–427, 1997.
- [10] Raoul Kopelman, Michael Shortreed, Zhong-You Shi, Weihong Tan, Zhifu Xu, Jeffrey S Moore, Arie Bar-Haim, and Joseph Klafter. Spectroscopic evidence for excitonic localization in fractal antenna supermolecules. *Physical review letters*, 78(7):1239, 1997.

- [11] SF Swallen, R Kopelman, JS Moore, and C Devadoss. Dendrimer photoantenna supermolecules: energetic funnels, exciton hopping and correlated excimer formation. *Journal of molecular structure*, 485:585–597, 1999.
- [12] Dipankar Rana and Gautam Gangopadhyay. Steady-state spectral properties of dendrimer supermolecule as a light harvesting system. *Chemical physics letters*, 334(4-6):314–324, 2001.
- [13] Stephen F Swallen, Zhengguo Zhu, Jeffrey S Moore, and Raoul Kopelman. Correlated excimer formation and molecular rotational dynamics in phenylacetylene dendrimers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(16):3988–3995, 2000.
- [14] Tammie Nelson, Sebastian Fernandez-Alberti, Adrian E Roitberg, and Sergei Tretiak. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics: Modeling photophysics in organic conjugated materials. *Accounts of chemical research*, 47(4):1155–1164, 2014.
- [15] GA Worth and MA Robb. Applying direct molecular dynamics to non-adiabatic systems. *Advances in Chemical Physics*, 124(1):355–432, 2002.
- [16] GA Worth, MA Robb, and Benjamin Lasorne. Solving the time-dependent schrödinger equation for nuclear motion in one step: direct dynamics of non-adiabatic systems. *Molecular Physics*, 106(16-18):2077–2091, 2008.
- [17] John C Tully and Richard K Preston. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: the reaction of  $h^+$  with  $d_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, 55(2):562–572, 1971.
- [18] John C Tully. Mixed quantum–classical dynamics. *Faraday Discussions*, 110:407–419, 1998.
- [19] John C Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *The Journal of Chemical Physics*, 93(2):1061–1071, 1990.
- [20] Sharon Hammes-Schiffer and John C Tully. Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions. *The Journal of chemical physics*, 101(6):4657–4667, 1994.
- [21] Paul Ehrenfest. Bemerkung über die angenäherte gültigkeit der klassischen mechanik innerhalb der quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 45(7-8):455–457, 1927.
- [22] Michael D Hack and Donald G Truhlar. Nonadiabatic trajectories at an exhibition. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(34):7917–7926, 2000.
- [23] A Garcia-Vela, RB Gerber, and DG Imre. Mixed quantum wave packet/classical trajectory treatment of the photodissociation process  $arhcl \rightarrow ar + h + cl$ . *The Journal of chemical physics*, 97(10):7242–7250, 1992.

- [24] E Vilallonga and DA Micha. Vibrational energy transfer in atom–polyatomic collisions: The role of intramolecular dynamics in  $\text{Li}^+/\text{CO}_2$  and  $\text{Li}^+/\text{N}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, 78(6):3942–3951, 1983.
- [25] Lyudmyla Adamska, Iffat Nayyar, Hang Chen, Anna K Swan, Nicolas Oldani, Sebastian Fernandez-Alberti, Matthew R Golder, Ramesh Jasti, Stephen K Doorn, and Sergei Tretiak. Self-trapping of excitons, violation of Condon approximation, and efficient fluorescence in conjugated cycloparaphenylenes. *Nano Letters*, 14(11):6539–6546, 2014.
- [26] N Oldani, SK Doorn, Sergei Tretiak, and Sebastián Fernandez-Alberti. Photoinduced dynamics in cycloparaphenylenes: planarization, electron–phonon coupling, localization and intra-ring migration of the electronic excitation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(45):30914–30924, 2017.
- [27] Ljiljana Stojanovic, Saadullah G Aziz, Rifaat H Hilal, Felix Plasser, Thomas A Niehaus, and Mario Barbatti. Nonadiabatic dynamics of cycloparaphenylenes with TD-DFTB surface hopping. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(12):5846–5860, 2017.
- [28] Dianelys Ondarse-Alvarez, N Oldani, S Tretiak, and Sebastián Fernandez-Alberti. Computational study of photoexcited dynamics in bichromophoric cross-shaped oligofluorene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(45):10742–10753, 2014.
- [29] Likai Du and Zhenggang Lan. An on-the-fly surface-hopping program JADE for nonadiabatic molecular dynamics of polyatomic systems: implementation and applications. *Journal of chemical theory and computation*, 11(4):1360–1374, 2015.
- [30] Andrew J Atkins and Leticia Gonzalez. Trajectory surface-hopping dynamics including intersystem crossing in  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . *The journal of physical chemistry letters*, 8(16):3840–3845, 2017.
- [31] William P Bricker, Prathamesh M Shenai, Avishek Ghosh, Zhengtang Liu, Miriam Grace M Enriquez, Petar H Lambrev, Howe-Siang Tan, Cynthia S Lo, Sergei Tretiak, Sebastian Fernandez-Alberti, et al. Non-radiative relaxation of photoexcited chlorophylls: theoretical and experimental study. *Scientific reports*, 5:13625, 2015.
- [32] Fulu Zheng, Sebastian Fernandez-Alberti, Sergei Tretiak, and Yang Zhao. Photoinduced intra- and intermolecular energy transfer in chlorophyll a dimer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(21):5331–5339, 2017.
- [33] Aaron Sisto, Clem Stross, Marc W van der Kamp, Michael O'Connor, Simon McIntosh-Smith, Graham T Johnson, Edward G Hohenstein, Fred R Manby, David R Glowacki, and Todd J Martinez. Atomistic non-adiabatic dynamics of the  $\text{Lh}_2$  complex with a GPU-accelerated ab initio exciton model. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(23):14924–14936, 2017.

- [34] Matthias Ruckebauer, Mario Barbatti, Thomas Müller, and Hans Lischka. Nonadiabatic photodynamics of a retinal model in polar and nonpolar environment. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(13):2790–2799, 2013.
- [35] Martin Richter, Philipp Marquetand, Jesus Gonzalez-Vazquez, Ignacio Sola, and Leticia González. Femtosecond intersystem crossing in the dna nucleobase cytosine. *The journal of physical chemistry letters*, 3(21):3090–3095, 2012.
- [36] Sebastian Mai, Philipp Marquetand, Martin Richter, Jesús González-Vázquez, and Leticia González. Singlet and triplet excited-state dynamics study of the keto and enol tautomers of cytosine. *ChemPhysChem*, 14(13):2920–2931, 2013.
- [37] Carlos E Crespo-Hernández, Lara Martínez-Fernández, Clemens Rauer, Christian Reichardt, Sebastian Mai, Marvin Pollum, Philipp Marquetand, Leticia González, and Inés Corral. Electronic and structural elements that regulate the excited-state dynamics in purine nucleobase derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 137(13):4368–4381, 2015.
- [38] Dana Nachtigallová, Tomás Zelený, Matthias Ruckebauer, Thomas Müller, Mario Barbatti, Pavel Hobza, and Hans Lischka. Does stacking restrain the photodynamics of individual nucleobases? *Journal of the American Chemical Society*, 132(24):8261–8263, 2010.
- [39] Tomáš Zelený, Pavel Hobza, Dana Nachtigallová, Matthias Ruckebauer, and Hans Lischka. Photodynamics of the adenine model 4-aminopyrimidine embedded within double strand of dna. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 76(6):631–643, 2011.
- [40] Tomás Zelený, Matthias Ruckebauer, Adelia JA Aquino, Thomas Müller, Filip Lankas, Tomás Dršata, William L Hase, Dana Nachtigallová, and Hans Lischka. Strikingly different effects of hydrogen bonding on the photodynamics of individual nucleobases in dna: comparison of guanine and cytosine. *Journal of the American Chemical Society*, 134(33):13662–13669, 2012.
- [41] Mario Barbatti, Adélia JA Aquino, Jaroslaw J Szymczak, Dana Nachtigallová, Pavel Hobza, and Hans Lischka. Relaxation mechanisms of uv-photoexcited dna and rna nucleobases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(50):21453–21458, 2010.
- [42] Mario Barbatti, Giovanni Granucci, Maurizio Persico, Matthias Ruckebauer, Mario Vazdar, Mirjana Eckert-Maksić, and Hans Lischka. The on-the-fly surface-hopping program system newton-x: Application to ab initio simulation of the nonadiabatic photodynamics of benchmark systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 190(2-3):228–240, 2007.

- [43] Martin Richter, Philipp Marquetand, Jesús González-Vázquez, Ignacio Sola, and Leticia González. Sharc: ab initio molecular dynamics with surface hopping in the adiabatic representation including arbitrary couplings. *Journal of chemical theory and computation*, 7(5):1253–1258, 2011.
- [44] Alexey V Akimov and Oleg V Prezhdo. Advanced capabilities of the pyxaid program: integration schemes, decoherence effects, multiexcitonic states, and field-matter interaction. *Journal of chemical theory and computation*, 10(2):789–804, 2014.
- [45] Alexey V Akimov and Oleg V Prezhdo. The pyxaid program for non-adiabatic molecular dynamics in condensed matter systems. *Journal of chemical theory and computation*, 9(11):4959–4972, 2013.
- [46] Walter Malone, Benjamin Nebgen, Alexander White, Yu Zhang, Huajing Song, Joshua A Bjorgaard, Andrew E Sifain, Beatriz Rodriguez-Hernandez, Victor M Freixas, Sebastian Fernandez-Alberti, et al. Nexmd software package for nonadiabatic excited state molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2020.
- [47] GW Richings, Iakov Polyak, KE Spinlove, GA Worth, Irene Burghardt, and Benjamin Lasorne. Quantum dynamics simulations using gaussian wavepackets: the vmcg method. *International Reviews in Physical Chemistry*, 34(2):269–308, 2015.
- [48] Graham A Worth and Irene Burghardt. Full quantum mechanical molecular dynamics using gaussian wavepackets. *Chemical physics letters*, 368(3-4):502–508, 2003.
- [49] David Mendive-Tapia, Benjamin Lasorne, Graham A Worth, Michael J Bearpark, and Michael A Robb. Controlling the mechanism of fulvene s<sup>1</sup>/s<sup>0</sup> decay: switching off the stepwise population transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(48):15725–15733, 2010.
- [50] Michal Ben-Nun and Todd J Martínez. Ab initio quantum molecular dynamics. *Advances in chemical physics*, 121:439–512, 2002.
- [51] Michal Ben-Nun, Jason Quenneville, and Todd J Martínez. Ab initio multiple spawning: Photochemistry from first principles quantum molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(22):5161–5175, 2000.
- [52] M Ben-Nun and Todd J Martínez. Nonadiabatic molecular dynamics: Validation of the multiple spawning method for a multidimensional problem. *The Journal of chemical physics*, 108(17):7244–7257, 1998.
- [53] Basile FE Curchod, Aaron Sisto, and Todd J Martínez. Ab initio multiple spawning photochemical dynamics of dmabn using gpus. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(1):265–276, 2017.

- [54] Anupam Bera, Jayanta Ghosh, and Atanu Bhattacharya. Ab initio multiple spawning dynamics study of dimethylnitramine and dimethylnitramine-Fe complex to model their ultrafast nonadiabatic chemistry. *The Journal of chemical physics*, 147(4):044308, 2017.
- [55] TJA Wolf, Thomas Scheby Kuhlman, Oliver Schalk, TJ Martinez, Klaus Braagaard Møller, A Stolow, and A-N Unterreiner. Hexamethylcyclopentadiene: time-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio multiple spawning simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(23):11770–11779, 2014.
- [56] Dmitry V Makhov, Christopher Symonds, Sebastian Fernandez-Alberti, and Dmitrii V Shalashilin. Ab initio quantum direct dynamics simulations of ultrafast photochemistry with multiconfigurational Ehrenfest approach. *Chemical Physics*, 493:200–218, 2017.
- [57] C Symonds, JA Kattirtzi, and DV Shalashilin. The effect of sampling techniques used in the multiconfigurational Ehrenfest method. *The Journal of chemical physics*, 148(18):184113, 2018.
- [58] Dmitry V Makhov, William J Glover, Todd J Martinez, and Dmitrii V Shalashilin. Ab initio multiple cloning algorithm for quantum nonadiabatic molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, 141(5):054110, 2014.
- [59] Dmitry V Makhov, Kenichiro Saita, Todd J Martinez, and Dmitrii V Shalashilin. Ab initio multiple cloning simulations of pyrrole photodissociation: Tker spectra and velocity map imaging. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(5):3316–3325, 2015.
- [60] Dmitry V Makhov, Todd J Martinez, and Dmitrii V Shalashilin. Toward fully quantum modelling of ultrafast photodissociation imaging experiments. treating tunnelling in the ab initio multiple cloning approach. *Faraday discussions*, 194:81–94, 2016.
- [61] Dugan Hayes, Graham B Griffin, and Gregory S Engel. Engineering coherence among excited states in synthetic heterodimer systems. *Science*, 340(6139):1431–1434, 2013.
- [62] J. C. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [63] M. Baer. *Beyond Born-Oppenheimer: Electronic Nonadiabatic Coupling Terms and Conical Intersections*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2006.
- [64] M. Springborg. *Methods of Electronic-Structure Calculations. From Molecules to Solids*. John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [65] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.

- [66] D. J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*. University Science Books, 2006.
- [67] Dmitrii V Shalashilin and Mark S Child. The phase space ccs approach to quantum and semiclassical molecular dynamics for high-dimensional systems. *Chemical physics*, 304(1-2):103–120, 2004.
- [68] Sebastian Fernandez-Alberti, Dmitry V Makhov, Sergei Tretiak, and Dmitrii V Shalashilin. Non-adiabatic excited state molecular dynamics of phenylene ethynylene dendrimer using a multiconfigurational ehrenfest approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(15):10028–10040, 2016.
- [69] Victor M Freixas, Sebastian Fernandez-Alberti, Dmitry V Makhov, Sergei Tretiak, and Dmitrii Shalashilin. An ab initio multiple cloning approach for the simulation of photoinduced dynamics in conjugated molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(26):17762–17772, 2018.
- [70] Victor M Freixas, Daneilis Ondarse-Alvarez, Sergei Tretiak, Dmitry V Makhov, Dmitry V Shalashilin, and Sebastian Fernandez-Alberti. Photoinduced non-adiabatic energy transfer pathways in dendrimer building blocks. *The Journal of chemical physics*, 150(12):124301, 2019.
- [71] V M Freixas, Sergei Tretiak, Dmitry V Makhov, Dmitrii V Shalashilin, and Sebastian Fernandez-Alberti. Vibronic quantum beating between electronic excited states in a heterodimer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(19):3992–4001, 2020.
- [72] Sebastian Fernandez-Alberti, Valeria D Kleiman, Sergei Tretiak, and Adrian E Roitberg. Nonadiabatic molecular dynamics simulations of the energy transfer between building blocks in a phenylene ethynylene dendrimer. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(26):7535–7542, 2009.
- [73] Erwin Madelung. Quantum theory in hydrodynamical form. *Z. Phys*, 40, 1927.
- [74] Richard Phillips Feynman. Forces in molecules. *Physical review*, 56(4):340, 1939.
- [75] Oleg V Prezhdo and Peter J Rossky. Mean-field molecular dynamics with surface hopping. *The Journal of chemical physics*, 107(3):825–834, 1997.
- [76] Michael D Hack and Donald G Truhlar. A natural decay of mixing algorithm for non-born–oppenheimer trajectories. *The Journal of Chemical Physics*, 114(21):9305–9314, 2001.
- [77] Chaoyuan Zhu, Ahren W Jasper, and Donald G Truhlar. Non-born–oppenheimer trajectories with self-consistent decay of mixing. *The Journal of chemical physics*, 120(12):5543–5557, 2004.

- [78] Chaoyuan Zhu, Shikha Nangia, Ahren W Jasper, and Donald G Truhlar. Coherent switching with decay of mixing: an improved treatment of electronic coherence for non-born–oppenheimer trajectories. *The Journal of chemical physics*, 121(16):7658–7670, 2004.
- [79] Giovanni Granucci, Maurizio Persico, and Alberto Zocante. Including quantum decoherence in surface hopping. *The Journal of chemical physics*, 133(13):134111, 2010.
- [80] Joseph E Subotnik. Augmented ehrenfest dynamics yields a rate for surface hopping. *The Journal of chemical physics*, 132(13):134112, 2010.
- [81] Neil Shenvi, Joseph E Subotnik, and Weitao Yang. Phase-corrected surface hopping: Correcting the phase evolution of the electronic wavefunction. *The Journal of chemical physics*, 135(2):024101, 2011.
- [82] Heather M Jaeger, Sean Fischer, and Oleg V Prezhdo. Decoherence-induced surface hopping. *The Journal of chemical physics*, 137(22):22A545, 2012.
- [83] Joseph E Subotnik, Amber Jain, Brian Landry, Andrew Petit, Wenjun Ouyang, and Nicole Bellonzi. Understanding the surface hopping view of electronic transitions and decoherence. *Annual review of physical chemistry*, 67:387–417, 2016.
- [84] Tammie R Nelson, Alexander J White, Josiah A Bjorgaard, Andrew E Sifain, Yu Zhang, Benjamin Nebgen, Sebastian Fernandez-Alberti, Dmitry Mozyrsky, Adrian E Roitberg, and Sergei Tretiak. Non-adiabatic excited-state molecular dynamics: Theory and applications for modeling photophysics in extended molecular materials. *Chemical Reviews*, 120(4):2215–2287, 2020.
- [85] Tammie Nelson, Sebastian Fernandez-Alberti, Adrian E Roitberg, and Sergei Tretiak. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics: Treatment of electronic decoherence. *The Journal of chemical physics*, 138(22):224111, 2013.
- [86] Alexis L Thompson, Chutintorn Punwong, and Todd J Martínez. Optimization of width parameters for quantum dynamics with frozen gaussian basis sets. *Chemical Physics*, 370(1-3):70–77, 2010.
- [87] Sebastian Fernandez-Alberti, Adrian E Roitberg, Tammie Nelson, and Sergei Tretiak. Identification of unavoided crossings in nonadiabatic photoexcited dynamics involving multiple electronic states in polyatomic conjugated molecules. *The Journal of chemical physics*, 137(1):014512, 2012.
- [88] Shaul Mukamel. *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, volume 29. Oxford university press New York, 1995.

- [89] Markus Kowalewski, Kochise Bennett, Konstantin E Dorfman, and Shaul Mukamel. Catching conical intersections in the act: Monitoring transient electronic coherences by attosecond stimulated x-ray raman signals. *Physical review letters*, 115(19):193003, 2015.
- [90] Takuya Horio, Takao Fuji, Yoshi-Ichi Suzuki, and Toshinori Suzuki. Probing ultrafast internal conversion through conical intersection via time-energy map of photoelectron angular anisotropy. *Journal of the American Chemical Society*, 131(30):10392–10393, 2009.
- [91] H Tao, TK Allison, TW Wright, AM Stooke, C Khurmi, J Van Tilborg, Y Liu, RW Falcone, A Belkacem, and TJ Martinez. Ultrafast internal conversion in ethylene. i. the excited state lifetime. *The Journal of chemical physics*, 134(24):244306, 2011.
- [92] Serguei Patchkovskii and Michael S Schuurman. Short-time dynamics at a conical intersection in high-harmonic spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(51):12069–12079, 2014.
- [93] Michał A Kochman, Attila Tajti, Carole A Morrison, and RJ Dwayne Miller. Early events in the nonadiabatic relaxation dynamics of 4-(n, n-dimethylamino) benzotriazole. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(3):1118–1128, 2015.
- [94] Wolfram Helml, AR Maier, W Schweinberger, Ivanka Grguraš, P Radcliffe, G Doumy, C Roedig, Justin Gagnon, Marc Messerschmidt, S Schorb, et al. Measuring the temporal structure of few-femtosecond free-electron laser x-ray pulses directly in the time domain. *Nature photonics*, 8(12):950–957, 2014.
- [95] Tenio Popmintchev, Ming-Chang Chen, Paul Arpin, Margaret M Murnane, and Henry C Kapteyn. The attosecond nonlinear optics of bright coherent x-ray generation. *Nature Photonics*, 4(12):822–832, 2010.
- [96] Daniel Keefer, Thomas Schnappinger, Regina de Vivie-Riedle, and Shaul Mukamel. Visualizing conical intersection passages via vibronic coherence maps generated by stimulated ultrafast x-ray raman signals. *arXiv preprint arXiv:2008.06191*, 2020.
- [97] Michael Springborg and Bernard Kirtman. Efficient vector potential method for calculating electronic and nuclear response of infinite periodic systems to finite electric fields. *The Journal of chemical physics*, 126(10):104107, 2007.
- [98] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 2007.
- [99] Michael JS Dewar, Eve G Zebisch, Eamonn F Healy, and James JP Stewart. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13):3902–3909, 1985.

- [100] Per Olov Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Physical Review*, 97(6):1474, 1955.
- [101] Sergei Tretiak and Shaul Mukamel. Density matrix analysis and simulation of electronic excitations in conjugated and aggregated molecules. *Chemical reviews*, 102(9):3171–3212, 2002.
- [102] Tammie Nelson, Sebastian Fernandez-Alberti, Vladimir Chernyak, Adrian E Roitberg, and Sergei Tretiak. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics modeling of photoinduced dynamics in conjugated molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(18):5402–5414, 2011.
- [103] R Eric Stratmann, Gustavo E Scuseria, and Michael J Frisch. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *The Journal of chemical physics*, 109(19):8218–8224, 1998.
- [104] Sten Rettrup. An iterative method for calculating several of the extreme eigenvalues of large real non-symmetric matrices. *Journal of Computational Physics*, 45(1):100–107, 1982.
- [105] Youcef Saad. *Numerical methods for large eigenvalue problems*. Manchester University Press, 1992.
- [106] Beresford N Parlett. *The symmetric eigenvalue problem*. SIAM, 1998.
- [107] Filipp Furche and Reinhart Ahlrichs. Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. *The Journal of chemical physics*, 117(16):7433–7447, 2002.
- [108] S Tretiak and V Chernyak. Resonant nonlinear polarizabilities in the time-dependent density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 119(17):8809–8823, 2003.
- [109] Filipp Furche. On the density matrix based approach to time-dependent density functional response theory. *The Journal of Chemical Physics*, 114(14):5982–5992, 2001.
- [110] MATTEO Tommasini, V Chernyak, and S Mukamel. Electronic density-matrix algorithm for nonadiabatic couplings in molecular dynamics simulations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 85(4-5):225–238, 2001.
- [111] Vladimir Chernyak and Shaul Mukamel. Density-matrix representation of nonadiabatic couplings in time-dependent density functional (tddft) theories. *The Journal of Chemical Physics*, 112(8):3572–3579, 2000.

- [112] Robert Send and Filipp Furche. First-order nonadiabatic couplings from time-dependent hybrid density functional response theory: Consistent formalism, implementation, and performance. *The Journal of chemical physics*, 132(4):044107, 2010.
- [113] Julio L Palma, Evrim Atas, Lindsay Hardison, Todd B Marder, Jonathan C Collings, Andrew Beeby, Joseph S Melinger, Jeffrey L Krause, Valeria D Kleiman, and Adrian E Roitberg. Electronic spectra of the nanostar dendrimer: Theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(48):20702–20712, 2010.
- [114] S Fernandez-Alberti, Adrian E Roitberg, Valeria D Kleiman, T Nelson, and S Tretiak. Shishiodoshi unidirectional energy transfer mechanism in phenylene ethynylene dendrimers. *The Journal of chemical physics*, 137(22):22A526, 2012.
- [115] Oleg V Prezhdo. Mean field approximation for the stochastic schrödinger equation. *The Journal of chemical physics*, 111(18):8366–8377, 1999.
- [116] Alexey V Akimov, Run Long, and Oleg V Prezhdo. Coherence penalty functional: A simple method for adding decoherence in ehrenfest dynamics. *The Journal of chemical physics*, 140(19):194107, 2014.
- [117] Parmeet Nijjar, Joanna Jankowska, and Oleg V Prezhdo. Ehrenfest and classical path dynamics with decoherence and detailed balance. *The Journal of chemical physics*, 150(20):204124, 2019.
- [118] Victor Manuel Freixas, Nicolas Oldani, Ricardo Franklin-Mergarejo, Sergei Tretiak, and Sebastian Fernandez-Alberti. Electronic energy relaxation in a photoexcited fully fused edge sharing carbon nanobelt. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020.
- [119] Ramesh Jasti and Carolyn R Bertozzi. Progress and challenges for the bottom-up synthesis of carbon nanotubes with discrete chirality. *Chemical physics letters*, 494(1-3):1–7, 2010.
- [120] Brian D Steinberg and Lawrence T Scott. New strategies for synthesizing short sections of carbon nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(30):5400–5402, 2009.
- [121] Rolf Gleiter, Birgit Esser, and Stefan C Kornmayer. Cyclacenes: hoop-shaped systems composed of conjugated rings. *Accounts of chemical research*, 42(8):1108–1116, 2009.
- [122] Haruka Omachi, Takuya Nakayama, Eri Takahashi, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami. Initiation of carbon nanotube growth by well-defined carbon nanorings. *Nature chemistry*, 5(7):572–576, 2013.

- [123] Haruka Omachi, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami. Synthesis and racemization process of chiral carbon nanorings: A step toward the chemical synthesis of chiral carbon nanotubes. *Organic letters*, 13(9):2480–2483, 2011.
- [124] Masahiko Iyoda, Jun Yamakawa, and M Jalilur Rahman. Conjugated macrocycles: concepts and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(45):10522–10553, 2011.
- [125] Takeshi Kawase and Hiroyuki Kurata. Ball-, bowl-, and belt-shaped conjugated systems and their complexing abilities: exploration of the concave-convex  $\pi$ - $\pi$  interaction. *Chemical reviews*, 106(12):5250–5273, 2006.
- [126] Takahiro Iwamoto, Yoshiki Watanabe, Tatsuya Sadahiro, Takeharu Haino, and Shigeru Yamago. Size-selective encapsulation of c60 by [10] cycloparaphenylene: formation of the shortest fullerene-peapod. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(36):8342–8344, 2011.
- [127] Jianlong Xia, Jeffrey W Bacon, and Ramesh Jasti. Gram-scale synthesis and crystal structures of [8]- and [10] cpp, and the solid-state structure of c 60@[10] cpp. *Chemical Science*, 3(10):3018–3021, 2012.
- [128] Takahiro Iwamoto, Yoshiki Watanabe, Hikaru Takaya, Takeharu Haino, Nobuhiro Yasuda, and Shigeru Yamago. Size- and orientation-selective encapsulation of c70 by cycloparaphenylenes. *Chemistry—A European Journal*, 19(42):14061–14068, 2013.
- [129] Takahiro Iwamoto, Zdenek Slanina, Naomi Mizorogi, Jingdong Guo, Takeshi Akasaka, Shigeru Nagase, Hikaru Takaya, Nobuhiro Yasuda, Tatsuhisa Kato, and Shigeru Yamago. Partial charge transfer in the shortest possible metallofullerene peapod, la@c82 [11] cycloparaphenylene. *Chemistry—A European Journal*, 20(44):14403–14409, 2014.
- [130] Hiroshi Ueno, Taishi Nishihara, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami. Cycloparaphenylene-based ionic donor–acceptor supramolecule: Isolation and characterization of li+@ c60 [10] cpp. *Angewandte Chemie*, 127(12):3778–3782, 2015.
- [131] Erik J Leonhardt and Ramesh Jasti. Emerging applications of carbon nanohoops. *Nature Reviews Chemistry*, pages 1–15, 2019.
- [132] Simon E Lewis. Cycloparaphenylenes and related nanohoops. *Chemical Society Reviews*, 44(8):2221–2304, 2015.
- [133] Yasutomo Segawa, Shinpei Miyamoto, Haruka Omachi, Sanae Matsuura, Petr Šenel, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, and Kenichiro Itami. Concise synthesis and crystal structure of [12] cycloparaphenylene. *Angewandte Chemie*, 123(14):3302–3306, 2011.

- [134] Yasutomo Segawa, Aiko Fukazawa, Sanae Matsuura, Haruka Omachi, Shigehiro Yamaguchi, Stephan Irle, and Kenichiro Itami. Combined experimental and theoretical studies on the photophysical properties of cycloparaphenylenes. *Organic & biomolecular chemistry*, 10(30):5979–5984, 2012.
- [135] Elizabeth S Hirst and Ramesh Jasti. Bending benzene: syntheses of [n] cycloparaphenylenes. *The Journal of organic chemistry*, 77(23):10473–10478, 2012.
- [136] Penghao Li, Thomas J Sisto, Evan R Darzi, and Ramesh Jasti. The effects of cyclic conjugation and bending on the optoelectronic properties of paraphenylenes. *Organic letters*, 16(1):182–185, 2014.
- [137] Hang Chen, Matthew R Golder, Feng Wang, Ramesh Jasti, and Anna K Swan. Raman spectroscopy of carbon nanohoops. *Carbon*, 67:203–213, 2014.
- [138] Taishi Nishihara, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami, and Yoshihiko Kanemitsu. Excited states in cycloparaphenylenes: Dependence of optical properties on ring length. *The journal of physical chemistry letters*, 3(21):3125–3128, 2012.
- [139] Mamoru Fujitsuka, Dae Won Cho, Takahiro Iwamoto, Shigeru Yamago, and Tetsuro Majima. Size-dependent fluorescence properties of [n] cycloparaphenylenes (n= 8–13), hoop-shaped  $\pi$ -conjugated molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(42):14585–14588, 2012.
- [140] Alexander V Zabula, Alexander S Filatov, Jianlong Xia, Ramesh Jasti, and Marina A Petrukhina. Tightening of the nanobelt upon multielectron reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(19):5033–5036, 2013.
- [141] Takahiro Iwamoto, Yoshiki Watanabe, Youichi Sakamoto, Toshiyasu Suzuki, and Shigeru Yamago. Selective and random syntheses of [n] cycloparaphenylenes (n= 8–13) and size dependence of their electronic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 133(21):8354–8361, 2011.
- [142] Yasutomo Segawa, Haruka Omachi, and Kenichiro Itami. Theoretical studies on the structures and strain energies of cycloparaphenylenes. *Organic letters*, 12(10):2262–2265, 2010.
- [143] Dage Sundholm, Stefan Taubert, and Fabio Pichierri. Calculation of absorption and emission spectra of [n] cycloparaphenylenes: the reason for the large stokes shift. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(11):2751–2757, 2010.
- [144] Bryan M Wong. Optoelectronic properties of carbon nanorings: excitonic effects from time-dependent density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(52):21921–21927, 2009.
- [145] Cristopher Camacho, Thomas A Niehaus, Kenichiro Itami, and Stephan Irle. Origin of the size-dependent fluorescence blueshift in [n] cycloparaphenylenes. *Chemical Science*, 4(1):187–195, 2013.

- [146] Rolf Friederich, Martin Nieger, and Fritz Vögtle. Auf dem weg zu makrocyclischen para-phenylenen. *Chemische Berichte*, 126(7):1723–1732, 1993.
- [147] Paul J Evans, Evan R Darzi, and Ramesh Jasti. Efficient room-temperature synthesis of a highly strained carbon nanohoop fragment of buckminsterfullerene. *Nature chemistry*, 6(5):404–408, 2014.
- [148] Evan R Darzi, Thomas J Sisto, and Ramesh Jasti. Selective syntheses of [7]–[12] cycloparaphenylenes using orthogonal suzuki–miyaura cross-coupling reactions. *The Journal of organic chemistry*, 77(15):6624–6628, 2012.
- [149] Paul J Evans and Ramesh Jasti. Molecular belts. In *Polyarenes I*, pages 249–290. Springer, 2012.
- [150] Thomas J Sisto, Matthew R Golder, Elizabeth S Hirst, and Ramesh Jasti. Selective synthesis of strained [7] cycloparaphenylene: an orange-emitting fluorophore. *Journal of the American Chemical Society*, 133(40):15800–15802, 2011.
- [151] Yasutomo Segawa, Akiko Yagi, Hideto Ito, and Kenichiro Itami. A theoretical study on the strain energy of carbon nanobelts. *Organic letters*, 18(6):1430–1433, 2016.
- [152] Zhongfang Chen, De-en Jiang, Xin Lu, Holger F Bettinger, Sheng Dai, Paul von Rague Schleyer, and Kendall N Houk. Open-shell singlet character of cyclacenes and short zigzag nanotubes. *Organic Letters*, 9(26):5449–5452, 2007.
- [153] Elizabeth S Hirst, Feng Wang, and Ramesh Jasti. Theoretical analysis of [5.7] n cyclacenes: Closed-shell cyclacene isomers. *Organic letters*, 13(23):6220–6223, 2011.
- [154] Kazukuni Tahara and Yoshito Tobe. Molecular loops and belts. *Chemical reviews*, 106(12):5274–5290, 2006.
- [155] David Eisenberg, Roy Shenhar, and Mordecai Rabinovitz. Synthetic approaches to aromatic belts: building up strain in macrocyclic polyarenes. *Chemical Society Reviews*, 39(8):2879–2890, 2010.
- [156] Akiko Yagi, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami. Synthesis and properties of [9] cyclo-1, 4-naphthylene: a  $\pi$ -extended carbon nanoring. *Journal of the American Chemical Society*, 134(6):2962–2965, 2012.
- [157] Guillaume Povie, Yasutomo Segawa, Taishi Nishihara, Yuhei Miyauchi, and Kenichiro Itami. Synthesis of a carbon nanobelt. *Science*, 356(6334):172–175, 2017.
- [158] RJ Bell, P Dean, and DC Hibbins-Butler. Localization of normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(10):2111, 1970.

- [159] SN Taraskin and SR Elliott. Anharmonicity and localization of atomic vibrations in vitreous silica. *Physical Review B*, 59(13):8572, 1999.
- [160] Miguel Angel Soler, Adolfo Bastida, Marwa H Farag, José Zúñiga, and Alberto Requena. A method for analyzing the vibrational energy flow in biomolecules in solution. *The Journal of chemical physics*, 135(20):204106, 2011.
- [161] Laura Alfonso Hernandez, Tammie Nelson, Maxim F Gelin, John M Lupton, Sergei Tretiak, and Sebastian Fernandez-Alberti. Interference of interchromophoric energy-transfer pathways in  $\pi$ -conjugated macrocycles. *The journal of physical chemistry letters*, 7(23):4936–4944, 2016.
- [162] Michael R Shortreed, Stephen F Swallen, Zhong-You Shi, Weihong Tan, Zhifu Xu, Chelladurai Devadoss, Jeffrey S Moore, and Raoul Kopelman. Directed energy transfer funnels in dendrimeric antenna supermolecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(33):6318–6322, 1997.
- [163] David A Case, V Babin, Josh Berryman, RM Betz, Q Cai, DS Cerutti, TE Cheatham Iii, TA Darden, RE Duke, H Gohlke, et al. Amber 14. 2014.
- [164] Romelia Salomon-Ferrer, Andreas W Götz, Duncan Poole, Scott Le Grand, and Ross C Walker. Routine microsecond molecular dynamics simulations with amber on gpus. 2. explicit solvent particle mesh ewald. *Journal of chemical theory and computation*, 9(9):3878–3888, 2013.
- [165] Andreas W Götz, Mark J Williamson, Dong Xu, Duncan Poole, Scott Le Grand, and Ross C Walker. Routine microsecond molecular dynamics simulations with amber on gpus. 1. generalized born. *Journal of chemical theory and computation*, 8(5):1542–1555, 2012.
- [166] Miguel A Soler, Adrian E Roitberg, Tammie Nelson, Sergei Tretiak, and Sebastian Fernandez-Alberti. Analysis of state-specific vibrations coupled to the unidirectional energy transfer in conjugated dendrimers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(40):9802–9810, 2012.
- [167] Miguel A Soler, Tammie Nelson, Adrian E Roitberg, Sergei Tretiak, and Sebastian Fernandez-Alberti. Signature of nonadiabatic coupling in excited-state vibrational modes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(45):10372–10379, 2014.
- [168] Gregory S Engel, Tessa R Calhoun, Elizabeth L Read, Tae-Kyu Ahn, Tomáš Mančal, Yuan-Chung Cheng, Robert E Blankenship, and Graham R Fleming. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems. *Nature*, 446(7137):782–786, 2007.
- [169] Gregory D Scholes, Graham R Fleming, Alexandra Olaya-Castro, and Rienk Van Grondelle. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nature chemistry*, 3(10):763–774, 2011.

- [170] Alexey V Akimov and Oleg V Prezhdo. Persistent electronic coherence despite rapid loss of electron–nuclear correlation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(22):3857–3864, 2013.
- [171] Henry Timmers, Xiaolei Zhu, Zheng Li, Yuki Kobayashi, Mazyar Sabbar, Maximilian Hollstein, Maurizio Reduzzi, Todd J Martínez, Daniel M Neumark, and Stephen R Leone. Disentangling conical intersection and coherent molecular dynamics in methyl bromide with attosecond transient absorption spectroscopy. *Nature communications*, 10(1):1–8, 2019.
- [172] Simon P Neville, Majed Chergui, Albert Stolow, and Michael S Schuurman. Ultrafast x-ray spectroscopy of conical intersections. *Physical review letters*, 120(24):243001, 2018.
- [173] Aaron von Conta, Andres Tehlar, Albert Schletter, Yasuki Arasaki, Kazuo Takatsuka, and Hans Jakob Wörner. Conical-intersection dynamics and ground-state chemistry probed by extreme-ultraviolet time-resolved photoelectron spectroscopy. *Nature communications*, 9(1):1–10, 2018.
- [174] Yuki Kobayashi, Kristina F Chang, Tao Zeng, Daniel M Neumark, and Stephen R Leone. Direct mapping of curve-crossing dynamics in ibr by attosecond transient absorption spectroscopy. *Science*, 365(6448):79–83, 2019.
- [175] Linda Young, Kiyoshi Ueda, Markus Gühr, Philip H Bucksbaum, Marc Simon, Shaul Mukamel, Nina Rohringer, Kevin C Prince, Claudio Masciovecchio, Michael Meyer, et al. Roadmap of ultrafast x-ray atomic and molecular physics. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 51(3):032003, 2018.
- [176] D. S Lemons, A. Gythiel, and Paul Langevin. paper “sur la théorie du mouvement brownien [on the theory of brownian motion]”. *CR Acad. Sci.(Paris)*, 146:530–533, 1908.
- [177] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford UK, 1987.
- [178] M Germana Paterlini and David M Ferguson. Constant temperature simulations using the langevin equation with velocity verlet integration. *Chemical Physics*, 236(1-3):243–252, 1998.
- [179] WF Van Gunsteren and HJC Berendsen. Algorithms for brownian dynamics. *Molecular Physics*, 45(3):637–647, 1982.
- [180] Subrahmanyan Chandrasekhar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Reviews of modern physics*, 15(1):1, 1943.
- [181] Albert Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der physik*, 4, 1905.