



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Procesos electrónicos no adiabáticos mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo

Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires
en el área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Autor:

Lic. Francisco Fernando Ramírez

Director:

Dr. Damian Scherlis

Consejero de estudios:

Dr. Matías Jobbágy

Lugar de trabajo:

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires

Ciudad Autónoma de Buenos Aires,

Fecha de Defensa:

Resumen

Procesos electrónicos no adiabáticos mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo

El modelado computacional de la dinámica de estados electrónicos excitados o fuera del equilibrio es una disciplina aún incipiente y de relevancia creciente en el área de la química teórica. La adecuada representación de estos estados resulta vital en una gran variedad de contextos, no solo dentro del ámbito de la espectroscopía, sino también en procesos de transferencia y transporte electrónico, y por supuesto en fenómenos fotoquímicos. El abordaje de cada uno de estos ejemplos involucra diversos desafíos que en general suponen un compromiso entre un tratamiento suficientemente exacto y realista, y un costo computacional que no resulte prohibitivo. El objetivo de la presente tesis doctoral es la implementación de metodologías basadas en la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) destinadas a simulaciones de dinámica electrónica en entornos químicos complejos, su aplicación a fenómenos fotoquímicos y de transporte electrónico, y la comparación entre distintos formalismos para describir sistemas cuánticos abiertos. La gran mayoría de estas implementaciones fueron hechas sobre un programa de código abierto, mantenido y desarrollado en nuestro grupo, optimizado para realizar cálculos de estructura electrónica usando DFT y capaz de realizar simulaciones mixtas cuántico-clásicas QM/MM (proyecto LIO).

En primer lugar se trabajó en implementaciones generales sobre la metodología de TDDFT y su aplicación directa al estudio de la transferencia electrónica. El primero de estos agregados fue la posibilidad de realizar la integración temporal de la ecuación de Liouville-von Neumann mediante el propagador de Magnus. Este representó una alternativa más eficiente que el propagador de Verlet previamente utilizado por el programa, permitiendo alcanzar tiempos más largos de simulación y abarcar sistemas de mayor tamaño. El segundo involucró la capacidad de generar estados electrónicos de carga desplazada usando potenciales de sesgo localizados sobre átomos, siendo estos más versátiles que un campo eléctrico homogéneo utilizado con el mismo fin. La aplicación se realizó principalmente sobre cadenas alifáticas insaturadas, pudiendo reproducir adecuadamente la dependencia de la conductancia con el largo del polímero, pero también se presentan algunos ensayos preliminares sobre modelos de cadenas peptídicas y el sitio redox de la citocromo c oxidasa de la especie *Thermus thermophilus*.

Luego se abordó el estudio del transporte electrónico en tiempo real desde otra perspectiva: la de los sistemas cuánticos abiertos. La llamada ecuación abierta de Liouville

von-Neumann (o *Driven Liouville-von Neumann*, DLvN) es una formulación heurística, introducida originalmente de manera ad-hoc, que permite simular una diferencia de potencial entre dos regiones de la molécula y modelar la corriente en un marco gran canónico. Por otro lado, el formalismo de “contactos múltiples” propuesto por Todorov y colaboradores (designado en inglés *multiple-probes* o *hairly-probes*) es un desarrollo riguroso basado en funciones de Green que permite establecer una diferencia de potenciales químicos en dos regiones del sistema abierto. En este tramo de la tesis se reformulan las ecuaciones de movimiento de *hairly probes* para mostrar que, bajo ciertas condiciones, las mismas coinciden con el esquema DLvN, el cual resulta mucho más eficiente en el contexto de Hamiltonianos ab-initio, pues no requiere del cálculo de las funciones de Green. De este modo se brinda una fundamentación formal al modelo DLvN, identificando al mismo tiempo el origen de los términos que lo componen. Más aún, esto permite adquirir una comprensión más profunda de las limitaciones y los regímenes adecuados para su aplicación.

En ninguna de las simulaciones presentadas hasta aquí se consideraron los grados de libertad nucleares. Eso cambia en esta última parte, en la que se introduce este factor mediante la implementación de un esquema de dinámica molecular de Ehrenfest como una funcionalidad completamente novedosa dentro del código de trabajo del grupo. En el marco de esta metodología se lleva a cabo la propagación clásica del movimiento nuclear en el campo medio producido por la densidad electrónica, que evoluciona por su parte de manera no adiabática. Se exponen los fundamentos teóricos, los detalles metodológicos y las verificaciones realizadas para validar el programa. Además, se muestra una aplicación de este tratamiento al estudio de la fotodisociación de una molécula de diazirina tanto en vacío como en solución, utilizando una descripción híbrida QM/MM. Este es, hasta dónde sabemos, el primer reporte de dinámica molecular no adiabática desde primeros principios que emplea este tipo de descripción híbrida.

Abstract

Non adiabatic electron processes via time dependent density functional theory

Computational modelling of the dynamics of electronic excited states and out of equilibrium states is an emerging discipline of increasing relevance in the area of theoretical chemistry. An adequate representation of these states is vital in a great variety of contexts, not only within the scope of spectroscopy, but also in processes of electronic transport and transference, as well as in photochemical phenomena. The approach required for each of these cases involves an array of challenges that will generally imply that a compromise will have to be met between a sufficiently precise and realistic treatment, and a non prohibitive computational cost. The objective of the present doctoral thesis is the implementation of methodologies based on time dependent density functional theory (TDDFT) to perform electron dynamic simulations in complex chemical environments, its application to photochemical phenomena and electronic transport, and the comparison between different formalisms for the description of open quantum systems. Most of these implementations were incorporated into an open source program, maintained and developed by our group, optimized for electronic structure calculations using DFT, and capable of performing hybrid QM/MM simulations (LIO project).

Firstly, we worked in general implementations regarding the TDDFT methodology and its direct application to the study of electron transfer. The first of these additions was the possibility of performing the time integration of the Liouville-von Neumann equation through the Magnus' propagator. This represented a more efficient alternative to the Verlet propagator, previously used by the program, allowing to reach longer simulation times and encompass bigger systems. The second involved the capacity to generate charge displaced electronic states using atom centered bias potentials, which are more versatile than an homogeneous electric field used for the same purpose. The application was performed mainly in the study of aliphatic unsaturated chains, obtaining good results for the dependence of the conductance on the chain length, but also presenting some preliminary results in polypeptidic chains and the redox site of the cytochrome *c* oxidase in the *Thermus thermophilus* species.

Following this, the study of electronic transport in real time is approached from a different angle: the treatment of open quantum systems. The so called driven Liouville-

von Neumann (DLvN) equation is an heuristic formulation, introduced originally ad-hoc, which allows to simulate a potential difference between two regions of a molecule and model the current in a grand canonical context. On the other hand, the “multi-probe” formalism introduced by Todorov and co-workers (also known as “hairy probes”) is a rigorous approach based on Green’s functions which allows to establish a chemical potential difference between two regions of an open system. In this section of the thesis, the equation of motion arising from this last methodology is re-formulated to resemble, and under the right conditions even coincide, with the DLvN scheme, which in turn is much more efficient in the context of an ab-initio Hamiltonian since it does not require the calculation of Green’s functions. In this way, a formal foundation for the DLvN model is provided, and the origin of the driving terms is hence identified. Moreover, this allows to acquire a deeper understanding of the limitations and proper conditions for its application.

In none of the simulations performed so far have the nuclear degrees of freedom been considered. That changes in this last part, in which we introduce this factor through the implementation of an Ehrenfest molecular dynamics scheme as a completely novel feature added to the code of our group. In the framework of this methodology, the classical propagation of the nuclear movement is carried out under the effect of the mean field arising from the electronic density, which in turn evolves in a non-adiabatic manner. The theoretical foundations, methodological details and tests performed to validate the program are presented here. Furthermore, we show an application to the study of the photodissociation of the diazirine molecule both in vacuum and in solution by means of a hybrid QM/MM description. This is, as far as we know, the first case of non adiabatic molecular dynamics from first principles with these kind of hybrid description.

Índice general

Resumen	III
Abstract	V
Índice general	VII
Índice de cuadros	IX
Índice de figuras	IX
Introducción	1
1 Marco Teórico	5
1.1. Dinámica Nuclear	13
1.2. Estructura Electrónica	20
1.3. Dinámica Electrónica	33
1.4. Aspectos Computacionales	37
2 TD-DFT en Tiempo Real	41
2.1. Aspectos Metodológicos	44
2.2. Preparación de Estados fuera de Equilibrio	53
2.3. Oscilación de Carga y Conductancia Molecular	58
2.4. Oscilación de Carga y Espectro Electrónico	61
2.5. Resultados Preliminares en Sistemas Complejos	65
2.6. Conclusiones y Comentarios Finales	69
3 Transporte Electrónico en Sistemas Abiertos	73
3.1. Reformulación de la Ecuación de Movimiento de la Teoría de Contactos Múltiples	77
3.2. Consideraciones Metodológicas	82
3.3. Pruebas y Resultados Preliminares	85

3.4. Efecto del Parámetro Γ	90
3.5. Generación de la Densidad de Referencia	95
3.6. Comparación entre los dos Métodos de DLvN	99
3.7. Conclusiones y Comentarios Finales	104
4 Dinámica de Ehrenfest mediante TDDFT	109
4.1. Formulación Matemática	111
4.2. Implementación Computacional	118
4.3. Pruebas preliminares	120
4.4. Fotodisociación de Diazirina	127
4.5. Estado Inicial y Estabilidad	134
4.6. Conclusiones y Comentarios Finales	137
Conclusiones Generales y Perspectivas	139
Agradecimientos	145
Bibliografía	147
Bibliografía	147

Índice de cuadros

4.1. Pruebas de Base y Funcional	129
4.2. Energía Cinética, Potencial y Total Iniciales para la Diazirina.	133

Índice de figuras

2.1. Esquema de Predictor/Corrector para Magnus	50
2.2. Esquema de Aplicación de los Potenciales Centrados en Átomos	54
2.3. Desplazamiento de Carga por Fragmento	55
2.4. Carga de Mulliken vs Tiempo: Distintos Tipos de Potencial	57
2.5. Carga de Mulliken vs Tiempo: Distintos Valores de Sesgo	58
2.6. Carga de Mulliken vs Tiempo: Distintos Largos de Cadena	59
2.7. Carga de Mulliken vs Tiempo: Ajuste de la Frecuencia de Oscilación	61
2.8. Conductancia: Determinación y Dependencia con la Longitud de Cadena	62
2.9. Forma de los Orbitales Moleculares Involucrados en la Transferencia	63
2.10. Comparación de la Forma de los Orbitales Moleculares	64
2.11. Frecuencias de Oscilación de Carga y Espectro Electrónico	65
2.12. Esquema de los Sistemas Peptídicos Considerados	66
2.13. Carga de Mulliken vs Tiempo: Sistemas Peptídicos	67
2.14. Esquema del Modelo para el Centro CuA de la Oxidasa	69
2.15. Carga de Mulliken vs Tiempo: Complejo CuA (fragmentado)	70
2.16. Carga de Mulliken vs Tiempo: Complejo CuA (agrupado)	71
3.1. Ilustración de los Sistemas Modelo.	85
3.2. Corriente vs Tiempo: Estabilidad de la Corriente	86

3.3. Corriente vs Sesgo: Paneo Preliminar.	87
3.4. Autovalores de la Densidad para HP-full, HP-part y DLvN-e1.	89
3.5. Corriente vs Sesgo: Dependencia con Γ	91
3.6. Corriente vs Γ : Sesgo Ejemplo de 1.5 eV.	92
3.7. Mapa de Color para los Elementos de $\hat{\Omega}$	93
3.8. Mapa de Color para los Elementos de $\hat{\rho}^0$	93
3.9. Diferencias entre la Matriz $\hat{\rho}^0$ de HP y DLvN.	94
3.10. Ilustración para las Posibles Formas del Campo Polarizante.	96
3.11. Diferencias entre la Matriz $\hat{\rho}^0$ de Distintos Campos	97
3.12. Corriente vs Sesgo: Diferencias por la Forma del Campo	98
3.13. Corriente vs Sesgo: Comparación Inicial entre Métodos DLvN.	100
3.14. Autovalores de la Densidad para DLvN-z1.	101
3.15. Autovalores de la Densidad: Comparación y Rampa.	103
3.16. Corriente vs Sesgo: Métodos DLvN con Electrodo Cortos.	104
4.1. Energía en Función del Tiempo: Paso Temporal	121
4.2. Espectros Obtenidos con Dinámica de Ehrenfest	122
4.3. Diagrama de Superficies de Energía Potencial del Eteno	124
4.4. Comparación de Resultados para la Prueba de Torsión del Eteno.	125
4.5. Distancia de Enlace en Función del Tiempo tras la Irradiación de NO^+	127
4.6. Esquema de Energía Potencial para la Disociación de Diazirina.	130
4.7. Distancia C-N en Función del Tiempo.	131
4.8. Secuencia de la Fotodisociación para la Diazirina.	132
4.9. Matrices Densidad a lo Largo de la Fotodisociación de Diazirina.	134
4.10. Matrices Densidad Iniciales.	135
4.11. Oscilaciones de la Energía en la Dinámica de Ehrenfest.	136

Introducción

El término “procesos electrónicos no adiabáticos” engloba de forma genérica a un sinnúmero de fenómenos físicos que comparten la característica común de involucrar la excitación de la densidad electrónica de los sistemas participantes. Esto abarca desde la captación de luz solar en los centros activos de los fotosistemas de las plantas hasta procesos de conducción y emisión en diodos, y desde los eventos de transferencia electrónica en las cadenas respiratorias de todos los seres vivos hasta las reacciones de alta atmósfera que mantienen el equilibrio de gases que protege a dichos seres de las radiaciones cósmicas más dañinas. Pese a esto, el abordaje computacional de primeros principios de los estados electrónicos fuera del equilibrio es terreno poco explorado, en especial al compararlo con la enorme cantidad de estudios existentes de procesos que ocurren en el estado fundamental. La explicación de esto es inmediata: la versatilidad que requiere el tratamiento de una densidad electrónica que puede variar más libremente en el tiempo conlleva una complejidad y costo computacional difíciles de asumir.

El problema es el electrón. A diferencia del comportamiento y las propiedades de sistemas formados por moléculas de composición fija en el estado fundamental, que admiten modelos más simples incluyendo campos de fuerzas característicos para cada especie, la adecuada representación de cualquier cambio que involucre una reconfiguración en los electrones del sistema requerirán considerar la naturaleza cuántica de los mismos. En el otro extremo, si bien el abordaje abstracto de algunas otras disciplinas que tratan con fenómenos cuánticos suelen estar apuntado al estudio de propiedades que pueden ser analizadas en aislamiento o en entornos simplificados, el enfoque químico tiene demandas de otra complejidad, más asociadas a la necesidad de representar los procesos que ocurren en sistemas más realistas en las que todos los electrones interactúan entre sí. Más allá de poder restringirnos a las capas de valencia (aproximación que puede concretarse mediante la aplicación de pseudopotenciales), no existen formas de reducir la complejidad de estos sistemas que no impliquen un sacrificio significativo en la transferibilidad del modelo.

Pero los límites de aplicabilidad de los modelos químicos no son únicamente teóricos, ni están exentos de las restricciones que imponen los aspectos prácticos: al contrario, están altamente vinculados al avance de la capacidad de cómputo. Si bien hay casos de propiedades que admiten un tratamiento de “lápiz y papel”, en el que el desarrollo a partir de las bases de cuántica permite llegar a conclusiones valiosas y relaciones directas con resultados experimentales (la teoría del complejo activado en cinética, la teoría de Marcus en transferencia electrónica, el análisis de las probabilidades de transición en fotoquímica y espectroscopía, entre otros), es innegable que el área de aplicación más amplia y directa para la química teórica es la simulación computacional. No sorprende, en este sentido, que a medida que fueron mejorando los componentes disponibles y el diseño de algoritmos, también se haya ido ampliando el horizonte de los modelos utilizables y los sistemas representables.

Hoy en día, con los modelos que realicen la cantidad justa de aproximaciones, el *hardware* correcto junto con los algoritmos que puedan aprovecharlo de forma eficiente, y el criterio químico para seleccionar el sistema justo, el desarrollo de los métodos de dinámica no adiabática puede empezar a ser encarado con la expectativa de poder aplicarlo en sistemas realistas y de relevancia. En este sentido, los últimos años han sido testigos del desarrollado de toda una diversidad de metodologías cuánticas, basadas tanto en Hamiltonianos semiempíricos como ab-initio, para abordar la dinámica de estos procesos en sistemas químicos. La variedad de fenómenos abarcados es igual de amplia, e incluye: transferencia de energía en polímeros, respuesta óptica, reacciones químicas y fotoquímicas, conductancia molecular, o la inyección de carga fotoinducida en semiconductores, por nombrar algunos ejemplos.¹⁻⁶

El objetivo de la presente tesis es el desarrollo e implementación de métodos de primeros principios para el modelado de fenómenos de transporte, fotoquímicos y otros casos de dinámica cuántica no adiabática en sistemas moleculares, y su aplicación a esta clase de fenómenos. Para ello comenzaremos presentando, en el primer capítulo a continuación, una introducción a los conceptos teóricos y metodológicos que resultan transversales a todo el trabajo realizado a lo largo del doctorado. Dejaremos para las primeras secciones de cada uno de los capítulos posteriores de resultados el desarrollo particular más detallado de aquellos elementos que sean más propios del tema específico. Aquí comenzaremos con la notación e ideas básicas de mecánica cuántica que hacen de estructura basal para toda la construcción teórica posterior. Veremos con detenimiento el procedimiento por el cual es lícito separar los grados de libertad nucleares

de los electrónicos, tratar los primeros de forma clásica, y describir los segundos a partir del modelo de partículas no interactuantes. Daremos un paneo general sobre las consideraciones que hay que tener al introducir la dependencia temporal de la función de onda, y terminaremos mencionando algunos aspectos relacionados al tratamiento computacional más o menos comunes a cualquier tipo de método.

El segundo capítulo de la tesis, y el primero de resultados, agrupa un par de implementaciones hechas durante el primer tiempo del doctorado, representando los primeros pasos dados en la temática de dinámica electrónica. Ambas fueron en mayor o menor medida realizadas en colaboración con Uriel Morzan, e inicialmente utilizadas como piezas clave en aplicaciones relevantes para el contexto de su tesis doctoral.^{7,8} Las aplicaciones de estas herramientas presentadas aquí, en cambio, fueron hechas un tiempo después de la implementación de las mismas: la razón principal para ello fue que el tratamiento adecuado de los sistemas de interés requirió de otros desarrollos sobre el código que fueron, a su vez, parte del trabajo de tesis de otros miembros del grupo. Más específicamente, no fue hasta tener paralelizadas las rutinas de cálculo de sistemas de capa abierta (a cargo de William Agudelo) que se pudo tratar especies radicalarias, o tener disponible la opción de usar pseudopotenciales (trabajo realizado por Nicolás Foglia) que se pudo considerar hacer dinámica electrónica en presencia de metales de transición. De alguna forma, el trabajo presentado en este capítulo es un testamento a la naturaleza colaborativa de la ciencia y a la importancia de los efectos sinérgicos que surgen de dicho esfuerzo agregado.

En el tercer capítulo de la tesis presentaremos los resultados de un trabajo realizado, mayoritariamente, durante una pasantía de investigación en el grupo del Atomistic Simulation Centre de la Queen's University Belfast, bajo la supervisión de Tchavdar Todorov y Daniel Dundas. Implicó la continuación de una línea de investigación que había sido empezada hacía poco en nuestro grupo por la iniciativa de Uriel,⁸ pero en la que Tchavdar y Daniel tenían extensa experiencia previa.⁹⁻¹³ Por lo tanto, los resultados aquí presentados dan cuenta de un enfoque metódico y sistemático, con un objetivo claro y una propuesta de trabajo que pudo ejecutarse de forma bastante directa. Esta consistió, primero, en la derivación formal de las ecuaciones de movimiento amortiguadas utilizadas en nuestro programa con modelos *ab-initio*, que hasta el momento eran de origen más bien heurístico, partiendo de la base dada por la teoría más general desarrollada por Tchavdar para el tratamiento de sistemas abiertos con modelos de *tight-binding*. Esto permitió no solo conectar y contrastar estas dos metodologías a ni-

vel teórico y de performance, sino también ponerla en pie de igualdad con otras formas existentes de la ecuación que ya contaban con fundamentaciones teóricas propias. Los resultados obtenidos para este capítulo se encuentran publicados ¹ en el *Journal of Physical Chemistry C*; ver referencia 14.

Para el último capítulo de la tesis queda la implementación de un esquema de dinámica de Ehrenfest para la propagación conjunta de núcleos y electrones con el modelo de DFT. Esto significó tener que tomar las riendas de una nueva línea de investigación dentro del grupo, requiriendo no solo del diseño desde cero de algoritmos específicos para la nueva funcionalidad, sino también el replanteo y adaptación de las rutinas comunes a las otras metodologías. En consecuencia la imagen aquí presentada tendrá un marcado contraste con lo visto a lo largo del capítulo anterior, con las características más exploratorias y menos estructuradas propias del proceso de adentramiento en una nueva temática. Esto se verá reflejado tanto en las pruebas planteadas para verificar el correcto funcionamiento del método, que debían ir siendo constantemente adaptadas a las limitaciones y características que se iban descubriendo, así como en los resultados obtenidos en su aplicación, de naturaleza mucho más tentativa y cualitativa. Nada de lo cual los vuelve carentes de validez o relevancia: en particular, la aplicación que hicimos de la dinámica de Ehrenfest al estudio QM/MM de la fotodisociación de diazirina en solución se encuentra publicada en la revista *Theoretical Chemistry Accounts* (ver referencia 15).

Cerraremos la tesis con una sección dónde juntaremos los resultados específicos de cada parte y mencionaremos algunas perspectivas a futuro para las líneas de investigación presentadas.

¹ Se advierte que la notación usada en la publicación difiere levemente de la utilizada en este documento, lo que puede llevar a algunas confusiones al comparar expresiones o frases sin considerarlas en sus respectivos contextos.

Capítulo 1

Marco Teórico

Para modelar el comportamiento de los sistemas microscópicos que nos interesa estudiar al nivel de detalle de los núcleos y sus electrones, será necesario recurrir a la descripción que ofrece la Mecánica Cuántica. La misma se puede plantear a partir de una serie de principios o postulados que establecen cuales serán las correspondencias entre el comportamiento físico de la materia y su representación en objetos matemáticos.¹⁶ La forma exacta para enunciar estos principios puede variar para las distintas fuentes, dependiendo del nivel de complejidad con el que se está dispuesto a abordar el problema: una construcción completamente rigurosa requiere de conocimientos físicos y matemáticos que exceden los alcances de esta tesis. Por ejemplo, nosotros trataremos el espín de las partículas como una propiedad cuántica intrínseca introducida como un principio, cuando en realidad el espín puede surgir de forma natural si se incluyen consideraciones relativistas.

En lo que sigue presentaremos un desarrollo de la teoría cuántica con un nivel de rigurosidad suficiente para poder darle a los modelos presentados posteriormente un fundamento sólido. Comenzaremos con el primer principio que establece cuales serán los objetos matemáticos con los que representaremos nuestros objetos físicos.

Postulado 1. *Para un sistema físico dado, el conjunto de sus posibles estados forma un espacio de Hilbert sobre el cuerpo de los números complejos. Si el sistema está compuesto de subsistemas, el espacio del sistema total puede plantearse como el producto tensorial de los espacios asociados a cada subsistema.*

Los espacios de Hilbert comparten muchas de las mismas características que suelen estudiarse para los espacios vectoriales en los cursos de álgebra lineal básicos. Un comentario interesante para hacer aquí, relacionado de nuevo con el nivel de rigurosidad, es que si bien en muchos libros de texto se suele asociar los elementos del espacio vectorial directamente a los posibles estados físicos del sistema, esto no es lo más adecuado formalmente. Esta asociación trae aparejada una serie de complicaciones que suelen manifestarse como contradicciones a nivel conceptual: por ejemplo, no es trivial tratar de compatibilizar la necesidad de que los estados físicos estén normalizados con la condición de clausura del espacio vectorial. Una construcción más rigurosa y natural asocia los posibles estados físicos del sistema a los “rayos” del espacio (los subespacios de dimensión 1),¹⁷ lo que implica que todos los tratamientos que conocemos son en realidad operaciones sobre subespacios y no sobre vectores. Afortunadamente, para la mayoría de los casos esta distinción no afecta los resultados obtenidos ya que los subespacios se suelen poder manipular a partir de sus vectores generadores, por lo que para tratar de ser lo más consistente posible con las demás fuentes, mantendremos el tratamiento tradicional.

Introducimos ahora la notación vectorial que usaremos a lo largo de la tesis para representar los vectores y su producto interno. Esta se conoce como notación de Dirac, o también, notación tipo braket (en la que los vectores son denominados “kets” y el producto interno es un “braket”):

$$\vec{v} = |v\rangle \qquad \langle \vec{v}, \vec{w} \rangle = \langle w|v \rangle .$$

Otros objetos matemáticos presentes en estos espacios que serán de nuestro interés son los campos escalares y los operadores lineales. Los primeros son funciones que toman un vector del espacio y lo convierten en un elemento del cuerpo de los complejos: el conjunto de estas funciones forma otro espacio vectorial conocido como el espacio dual. Nosotros estaremos interesados en un subconjunto particular de estos campos escalares: los que están definidos a partir del producto interno contra un vector específico, que procederemos a denominar como “bras”. Por otro lado, los operadores son funciones que

toman un elemento del espacio y lo transforman en otro distinto; además diremos que son lineales cuando tienen la propiedad distributiva respecto de la suma de vectores y del producto por escalares.

$$\begin{aligned} f_w(\vec{v}) = \langle \vec{v}, \vec{w} \rangle &\implies f_w = \langle w | , \\ \hat{O}(\vec{v}) = \vec{w} &\implies \hat{O}|v\rangle = |w\rangle , \\ \hat{O}[a|v\rangle + b|w\rangle] &= a\hat{O}|v\rangle + b\hat{O}|w\rangle . \end{aligned} \tag{1.1}$$

Diremos que un vector está normalizado si el producto interno consigo mismo da la unidad del cuerpo, y diremos que dos vectores son ortogonales si el producto interno entre ellos es cero. Un conjunto de vectores ortonormales (ON) será entonces un conjunto de vectores normales que son ortogonales todos entre sí. Finalmente, diremos que un conjunto de vectores $\{|v_i\rangle\}$ es una base ortonormal del espacio si cualquier vector del mismo puede escribirse como combinación lineal de elementos del conjunto. Además, puede verse fácilmente la forma de los coeficientes de dicha expansión y corroborar que para cualquier vector del espacio $|w\rangle$ vale que:

$$|w\rangle = \sum_i \langle v_i | w \rangle |v_i\rangle . \tag{1.2}$$

Es preciso aclarar que las bases de los espacios de Hilbert que estamos considerando no tienen por qué ser finitas: más aún, no tienen si quiera por qué ser numerables. Es decir que la expresión anterior hace abuso de notación, ya que no solo puede ser que la sumatoria sea infinita, puede ser que la base sea continua y haya que usar una integral. Esto se debe a que en los espacios de Hilbert de dimensión infinita, la definición de base es conceptualmente distinta de la que se maneja en dimensión finita: tal es así, que existen distintas posibles definiciones (bases de Hilbert, bases de Hamel, bases de Schauder) con propiedades diferentes. Nosotros haremos uso en lo que sigue de propiedades de las bases que siguen valiendo en estos espacios, pero se advierte que esto puede no ser cierto para cualquier propiedad vista para bases finitas.

La expresión 1.2 motiva la definición de un tipo de operador muy simple llamado proyector. A veces nos referiremos coloquialmente con términos como “proyectar sobre un vector” o “obtener la proyección sobre un vector” para hablar de hacer el producto escalar contra dicho vector. Pero, más estrictamente, definiremos el operador proyección sobre un dado subespacio S a partir de una base ON del mismo $\{|s_i\rangle\}$ como:

$$\hat{P}_S = \sum_i |s_i\rangle \langle s_i| . \tag{1.3}$$

Es inmediato ver que la definición 1.3 y la propiedad 1.2 juntas nos dicen que el operador proyección sobre todo el espacio vectorial es el operador identidad (es decir, el operador que deja inalterado a cualquier vector sobre el que opera).

Estamos en condiciones de plantear ahora que puede establecerse una relación bi-unívoca entre nuestro espacio abstracto de vectores y un espacio un poco más familiar, del tipo \mathbb{C}^n (pero de $n = \infty$) a partir de las proyecciones sobre una base ON. En efecto, podemos determinar cualquier vector a partir de su set de coordenadas en la base (expresión 1.4). De como queda formulado el producto escalar (expresión 1.5) podemos identificar kets y bras con arreglos en columna y fila (conjugado) respectivamente. Y de proyectar la aplicación de los operadores sobre vectores de la base (expresión 1.6) podemos identificarlos con matrices y, más generalmente, con las transformaciones lineales en el espacio.

$$w_i = \langle v_i | w \rangle , \quad (1.4)$$

$$\langle x | y \rangle = \langle x | \left(\sum_i |v_i\rangle \langle v_i| \right) |y\rangle = \sum_i \langle x | v_i \rangle \langle v_i | y \rangle = \sum_i x_i^* y_i , \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} [Ow]_j &= \langle v_j | Ow \rangle = \langle v_j | \hat{O} |w\rangle = \langle v_j | \hat{O} \left(\sum_i |v_i\rangle \langle v_i| \right) |w\rangle \\ &= \sum_i \langle v_j | \hat{O} |v_i\rangle \langle v_i | w \rangle = \sum_i [O]_{j,i} w_i . \end{aligned} \quad (1.6)$$

Estamos listos ahora para enunciar el segundo postulado sobre la interpretación física del producto interno y de los operadores, pero antes que eso, la segunda oración del primer postulado merece un breve comentario. Nuevamente, para evitar un exceso en la presentación matemática, no se entrará en el detalle riguroso de cómo plantear esto en términos del espacio vectorial, pero sí es necesario señalar que esta propiedad es lo que nos permitirá más adelante hacer a nivel matemático y generalizar lo que conceptualmente se conoce como la aproximación orbital: pensar el estado total del sistema asignándole a cada partícula un estado cuántico individual.

Postulado 2. *Cualquier propiedad física que pueda ser medida sobre el sistema está asociada a un operador lineal hermítico. La relación entre ambos está dada por las siguientes propiedades:*

1. *Los autovalores del operador son los únicos posibles valores que se pueden obtener al medir la propiedad en cuestión.*
2. *La probabilidad de medir un dado autovalor en un estado es igual al valor medio del operador proyección sobre el subespacio de ese autovalor en ese estado.*
3. *Tras realizar una medición sobre un sistema, el estado del sistema pasa a ser el que corresponde a la proyección del estado anterior sobre el subespacio del autovalor medido.*

El segundo postulado introduce un par de definiciones nuevas que debemos analizar. Primero que nada, diremos que un operador es hermítico si el resultado de aplicarlo a un vector y proyectarlo sobre otro es el conjugado de realizar la operación en el sentido inverso. En otras palabras:

$$\langle w | \hat{O} | v \rangle = \left(\langle v | \hat{O} | w \rangle \right)^* . \quad (1.7)$$

Por otro lado, si el resultado de aplicar un operador a un vector es proporcional a ese mismo vector, diremos que es un autovector del operador y llamaremos autovalor a dicha constante de proporcionalidad. A partir de esta definición y de la ecuación 1.7, se puede demostrar que de todo operador lineal hermítico se puede obtener un conjunto de autovectores (también llamados autoestados) ortonormales que sea base del espacio. Además, podemos ver fácilmente que sus autovalores deben ser números reales:

$$o_k = \langle v_k | o_k | v_k \rangle = \langle v_k | \hat{O} | v_k \rangle = \left(\langle v_k | \hat{O} | v_k \rangle \right)^* = \left(\langle v_k | o_k | v_k \rangle \right)^* = (o_k)^* . \quad (1.8)$$

El valor medio de un operador en un dado estado se define como aplicar el operador al estado y proyectarlo sobre ese mismo estado. Si bien a priori esta definición no parece muy asociada al concepto estadístico de “valor medio”, el desarrollo sobre la base ON de autoestados del operador da una fórmula un poco más familiar:

$$\langle v | \hat{O} | v \rangle = \sum_i \langle v | \hat{O} | o_k \rangle \langle o_k | v \rangle = \sum_i \langle v | o_k \rangle o_k \langle o_k | v \rangle = \sum_i o_k |\langle o_k | v \rangle|^2 . \quad (1.9)$$

Considerando lo que dice el segundo postulado a la luz de la expresión 1.9 lo que efectivamente se está diciendo es que se puede asociar el coeficiente del vector en la base ON de autovectores (el producto escalar entre ambos) con la probabilidad de medir el autovalor correspondiente. El enunciarlo en términos de proyectores y subespacios es solo una forma de considerar la posible “degeneración” del sistema (es decir, que haya más de un autovector para el mismo autovalor).

Los tres operadores básicos relacionados con magnitudes físicas observables van a ser la posición, el momento lineal y el espín. No veremos como trabajar formalmente con éste último ya que a primer orden no afecta las interacciones entre partículas y no contribuye de forma apreciable a la energía total. Antes de analizar el comportamiento de los otros dos, debemos primero definir el conmutador entre dos operadores como el operador resultante de restar el producto entre ambos realizado en distinto orden:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}.$$

Recordemos que esto no es necesariamente cero ya que el producto entre matrices no es conmutativo. En los casos en los que sí sea 0 para dos dados operadores, diremos que estos conmutan entre sí, y puede verse que entonces es posible encontrar una base de autovectores comunes a ambos. El siguiente postulado indica la relación que existe entre los operadores de posición y momento lineal a partir de sus relaciones de conmutación, estableciendo las bases para la transformación del espacio de vectores al espacio de funciones, y enunciando de forma indirecta el principio de incertidumbre de Heisenberg.

Postulado 3. *Los operadores que corresponden a la posición y el momento lineal de las partículas del sistema (\hat{X}_i y \hat{P}_i respectivamente, donde i no solo barre las partículas sino también sus 3 coordenadas) cumplen las siguientes relaciones de conmutatividad:*

$$[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = 0, \quad [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0, \quad [\hat{X}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{i,j}. \quad (1.10)$$

Este postulado afirma que los operadores de posición para las partículas que componen el sistema conmutan todos entre sí, lo que permite encontrar una base común de autovectores. Podemos expresar esta propiedad de la siguiente forma, en donde \hat{X}_i es

el operador para la posición de la partícula i -ésima y x_i es el autovalor que corresponde al elemento específico de la base considerado para esa coordenada:

$$\hat{X}_i |x_1, \dots, x_n\rangle = x_i |x_1, \dots, x_n\rangle .$$

Esta base de autovalores es de extremada importancia, ya que permite hacer una segunda conexión, ahora entre el espacio abstracto de los estados con un espacio más familiar para los químicos, que es el de las funciones de onda. En efecto, para un estado cuántico arbitrario denominado Ψ (para una partícula en 3 dimensiones, por ejemplo), uno puede definir la función de onda del estado a partir de la base de autoestados común a todas las coordenadas como:

$$\Psi(x, y, z) = \langle x, y, z | \Psi \rangle ,$$

donde la función $\Psi(x, y, z)$ barre cada uno de los elementos de la base, indexados de acuerdo a sus autovalores. Una ventaja de esto es que, a partir de lo visto para el postulado anterior, la interpretación física es inmediata: el módulo al cuadrado de la función de onda es la densidad de probabilidad asociada a que la partícula se encuentre en la posición evaluada. Se puede ver también como trasladar el producto interno desde el espacio de los vectores al de las funciones de forma isomorfa utilizando la expresión de la identidad en el proyector de esta base:

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \langle \Phi | \left(\int |x\rangle \langle x| dx \right) | \Psi \rangle = \int \langle \Phi | x \rangle \langle x | \Psi \rangle dx = \int \Phi^*(x) \Psi(x) dx .$$

La acción del operador posición actuando sobre las funciones de onda es trivial ya que el vínculo ket - función de onda está dado justamente por los autovectores de dicho operador. La acción del operador momento es un poco más indirecta y se deriva de la tercer fórmula de la ecuación 1.10.

$$\hat{X} [\Psi(x, y, z)] = \langle x, y, z | \hat{X} | \Psi \rangle = x \langle x, y, z | \Psi \rangle = x \Psi(x, y, z) , \quad (1.11)$$

$$\hat{P}_x [\Psi(x, y, z)] = \langle x, y, z | \hat{P}_x | \Psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}(x, y, z) . \quad (1.12)$$

Postulado 4. *La evolución temporal del estado cuántico del sistema está determinada por la ecuación de Schrödinger:*

$$i\hbar \frac{d|\Psi\rangle}{dt} = \hat{H}|\Psi\rangle. \quad (1.13)$$

El último postulado establece las reglas para la evolución temporal de los estados cuánticos a través de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (TDSE por sus siglas en inglés). La misma actúa a partir del operador Hamiltoniano, asociado a la energía total del sistema: la relación del mismo con los operadores de posición y momento lineal es la misma que se deriva a partir de la mecánica clásica. Para un sistema compuesto por núcleos y electrones, va a convenir expresar este operador en términos separados para los distintos tipos de contribución a la energía:

$$\hat{H}(t) = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ext}(t), \quad (1.14)$$

donde hemos agrupado las energías cinéticas de los núcleos y los electrones (\hat{T}_n y \hat{T}_e), las energías potenciales repulsivas núcleo-núcleo y electrón-electrón (\hat{V}_{nn} y \hat{V}_{ee}), las interacciones atractivas entre núcleos y electrones (\hat{V}_{ne}) y las posibles interacciones de las partículas con un campo externo que puede depender explícitamente del tiempo (\hat{V}_{ext}). Es importante notar que la única dependencia temporal explícita del Hamiltoniano se encuentra en el término del campo externo; además, la forma de este término no es general y dependerá del caso. El resto de los operadores puede ser definido de la misma forma para todos los sistemas químicos:

$$\begin{aligned} \hat{T}_n &= \frac{1}{2} \sum_A \frac{\hat{\mathbf{P}}_A^2}{M_A}, & \hat{V}_{nn} &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{|\hat{\mathbf{R}}_A - \hat{\mathbf{R}}_B|}, \\ \hat{T}_e &= \frac{1}{2m_e} \sum_i \hat{\mathbf{p}}_i^2, & \hat{V}_{ee} &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}, \\ \hat{V}_{ne} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{|\hat{\mathbf{R}}_A - \hat{\mathbf{r}}_i|}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

En las ecuaciones anteriores hemos usado A y B como índices de magnitudes y operadores nucleares (en mayúscula, $\hat{\mathbf{R}}$ y $\hat{\mathbf{P}}$) y los índices i y j para las magnitudes y operadores electrónicos ($\hat{\mathbf{r}}$ y $\hat{\mathbf{p}}$). Además, usaremos notación en negrita para marcar

que se trata de vectores, y cuando no incluyamos el subíndice de la coordenada nos estaremos refiriendo al conjunto de todas ellas.

$$F(\mathbf{R}_A) = F(X_A, Y_A, Z_A), \quad F(\mathbf{R}) = F(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots).$$

Por otro lado convendrá a veces distinguir el tratamiento de los operadores compuestos como funciones de variables arbitrarias ($F(\mathbf{R}_A)$), mientras que otras veces se los considerará como operadores cuando esten evaluados en operadores ($\hat{F} = F(\hat{\mathbf{R}}_A)$).

1.1. Dinámica Nuclear

Una de las primeras cosas que conviene hacer para modelar la función de onda es separar los grados de libertad nucleares de los electrónicos. Para ello suele introducirse la aproximación de Born-Oppenheimer de forma intuitiva, haciendo la suposición de que los electrones se adaptan de forma instantánea al movimiento nuclear. Esto está justificado en la diferencia de más de 3 órdenes de magnitud entre la masa de los electrones ($9,11 \times 10^{-31}$ kg) y de los núcleos ($1,67 \times 10^{-27}$ kg para el átomo de hidrógeno, el caso más ligero), que impone a su vez una diferencia en las velocidades y frecuencias características con las que se mueve cada tipo partícula. En esta sección veremos cómo se opera con esta aproximación a nivel de las funciones de onda, y qué otras suposiciones hay que hacer para poder tratar a los núcleos de forma clásica. Vamos a comenzar considerando el operador resultante de truncar la ecuación 1.14, descartando los dos primeros términos que solo dependen de las posiciones y momentos nucleares, definiendo así una suerte de “Hamiltoniano electrónico”. Podemos resolver este Hamiltoniano reduciendonos al subespacio de los grados de libertad electrónicos, obteniendo una serie de autovalores y autovectores para cada conjunto de coordenadas nucleares fijas.

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ext}(t), \quad (1.16)$$

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}) |\Phi_j(\mathbf{R})\rangle = E_j(\mathbf{R}) |\Phi_j(\mathbf{R})\rangle. \quad (1.17)$$

Estos autovectores no son bases del espacio de núcleos y electrones, sino solo del subespacio de los electrones: sin embargo, dada cualquier función de onda del espacio total a cualquier tiempo, cada evaluación en un dado conjunto de posiciones nucleares es una función de onda del subespacio electrónico (a menos de un factor de normalización). Por lo tanto, puede expandirse en la base (del subespacio electrónico) que le corresponde a esas coordenadas nucleares. Obviamente, dicha expansión dependerá tanto de las

posiciones en las que se haya evaluado como del instante que se haya elegido. La expresión final a la que se llega se denomina “expansión en la base adiabática”, y es una forma de reescribir las funciones de onda en términos de los autoestados electrónicos a núcleos fijos que tiene validez general (no hay aproximaciones de por medio).

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_j \Theta_j(\mathbf{R}, t) \Phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (1.18)$$

Se insiste en que, pese al nombre que tiene la expresión 1.18, las funciones Φ_j no son una base del sistema entero: de hecho, al estar normalizadas en el espacio de fases electrónico, ni siquiera son integrables en el espacio de fases total.

Para entender qué aproximación se puede hacer sobre dicha expresión para separar los grados de libertad nucleares y electrónicos, vamos a ver qué pasa con la evolución temporal de cada uno de los términos de la expansión. Para ello introducimos la fórmula 1.18 en la ecuación de Schrödinger y luego proyectamos “parcialmente” en el k -ésimo autoestado del Hamiltoniano electrónico (Φ_k): es decir, multiplicamos por la función conjugada e integramos en las variables electrónicas (en las que las funciones Φ_n son ortonormales para todo \mathbf{R}):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\Psi}{dt} &= \hat{H} [\Psi] \\ i\hbar \sum_j \Phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{d\Theta_j(\mathbf{R}, t)}{dt} &= \sum_j \left(\hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{H}_e \right) [\Theta_j(\mathbf{R}, t) \Phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r})] \\ i\hbar \frac{d\Theta_k(\mathbf{R}, t)}{dt} &= \sum_j \int \Phi_k^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{T}_n \Phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Theta_j(\mathbf{R}, t) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_i \int \Phi_k^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left(\hat{V}_{nn} + \hat{H}_e \right) \Phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Theta_j(\mathbf{R}, t) d\mathbf{r}. \quad (1.19) \end{aligned}$$

El segundo término se puede integrar de forma parcial sobre las coordenadas electrónicas para obtener el autovalor correspondiente, como se vió en la ecuación 1.17, y el producto interno entre funciones ortonormales. Este autovalor depende de la coordenada nuclear, con lo cuál es en realidad una función ($E_j(\mathbf{R})$) que en éste caso está evaluada en los operadores de la posición ($\hat{E}_j = E_j(\hat{\mathbf{R}})$).

$$\int \Phi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left(\hat{V}_{nn} + \hat{H}_e \right) \Phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_j(\hat{\mathbf{R}}) \delta_{k,j}. \quad (1.20)$$

El primer término que quedó de la ecuación 1.19 implica derivar el producto de funciones entre Θ y Φ , ya que ambas dependen de las variables \mathbf{R} .

$$\begin{aligned}\hat{T}_n [\Phi_j \Theta_j] &= \sum_A \frac{-\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_A^2} [\Phi_j \Theta_j] \\ &= \sum_A \frac{-\hbar^2}{2M_A} \left[\frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial \mathbf{R}_A^2} \Theta_j + \Phi_j \frac{\partial^2 \Theta_j}{\partial \mathbf{R}_A^2} + 2 \frac{\partial \Phi_j}{\partial \mathbf{R}_A} \frac{\partial \Theta_j}{\partial \mathbf{R}_A} \right].\end{aligned}\quad (1.21)$$

Se puede ver fácilmente que el segundo término de la ecuación 1.21 es ortonormal a la función k -ésima, quedando de forma similar a los otros términos de la ecuación 1.19. Reemplazando estos últimos dos resultados, podemos llegar a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d\Theta_k(\mathbf{R}, t)}{dt} &= \sum_n \sum_A \frac{-\hbar^2}{2M_A} \left(\int \Phi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial \mathbf{R}_A^2}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \Theta_j(\mathbf{R}, t) \\ &+ \sum_n \sum_A \frac{-\hbar^2}{2M_A} \left(\int \Phi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \frac{\partial^2 \Theta_j}{\partial \mathbf{R}_A^2}(\mathbf{R}, t) \\ &+ \sum_n \sum_A \frac{-\hbar^2}{M_A} \left(\int \Phi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial \Phi_j}{\partial \mathbf{R}_A}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \frac{\partial \Theta_j}{\partial \mathbf{R}_A}(\mathbf{R}, t) \\ &+ \sum_j E_j^P(\hat{\mathbf{R}}) \delta_{k,j} \Theta_j(\mathbf{R}, t)\end{aligned}\quad (1.22)$$

Ahora aplicamos las observaciones anteriores (resolver el delta de Dirac explícito en el último término y el implícito en la segunda integral) y reordenamos los términos, reemplazando las integrales por notación de estados electrónicos.

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d\Theta_k(\mathbf{R}, t)}{dt} &= \sum_A \frac{-\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2 \Theta_k}{\partial \mathbf{R}_A^2}(\mathbf{R}, t) + E_k^P(\hat{\mathbf{R}}) \Theta_k(\mathbf{R}, t) \\ &- \sum_j \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \langle \Phi_k | \hat{\nabla}_A^2 | \Phi_j \rangle \Theta_j(\mathbf{R}, t) d\mathbf{r} \\ &- \sum_n \sum_A \frac{\hbar^2}{M_A} \langle \Phi_k | \hat{\nabla}_A | \Phi_n \rangle \frac{\partial \Theta_n}{\partial \mathbf{R}_A}(\mathbf{R}, t) d\mathbf{r}.\end{aligned}\quad (1.23)$$

La última expresión alcanzada en la ecuación 1.23 permite interpretar que es lo que ocurre con un sistema en un estado inicial electrónico “puro” (es decir, con $\Theta_n \equiv 0$ para todo n salvo por uno de ellos). Considerando la variación temporal de cualquiera de las funciones de onda nucleares que es inicialmente nula, vemos que los dos primeros términos de la derecha se anulan pero los dos últimos no. En efecto, los términos no diagonales $\langle \Phi_k | \hat{\nabla}_A^2 | \Phi_n \rangle$ y $\langle \Phi_k | \hat{\nabla}_A | \Phi_n \rangle$ tienen el efecto de acoplar los distintos niveles electrónicos a través del movimiento de los núcleos, representando la transferencia de

energía entre grados de libertad nucleares y electrónicos que ocurre por la naturaleza cuántica de ambos tipos de partícula.

Hay dos aproximaciones posibles y similares que se pueden hacer sobre la fórmula 1.23. La primera es la llamada “aproximación adiabática”, y consiste en despreciar el último de los términos del lado derecho y todos los elementos no diagonales en el segundo. Esta aproximación es suficiente para habilitarnos a escribir la función de onda total del sistema a partir de un único término de la expansión adiabática (asumiendo que el estado de partida fuera puro).

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \Theta_n(\mathbf{R}, t)\Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (1.24)$$

La condición necesaria para que dicha aproximación sea válida sale de hacer la comparación con las diferencias energéticas entre niveles electrónicos:^{18,19}

$$\left| \sum_A \frac{\hbar^2}{M_A} \langle \Phi_k | \hat{\nabla}_A | \Phi_n \rangle \langle \Theta_k | \hat{\nabla}_A | \Theta_n \rangle \right| \ll |E_k^P(\mathbf{R}) - E_n^P(\mathbf{R})|. \quad (1.25)$$

Vale la pena notar que esta aproximación todavía conserva términos diagonales en el potencial efectivo de los núcleos, que corrigen la energía de los niveles electrónicos debido a la dependencia de la función de onda con las coordenadas nucleares,

$$i\hbar \frac{d\Theta_k(\mathbf{R}, t)}{dt} = \sum_A \frac{-\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2 \Theta_k}{\partial \mathbf{R}_A^2}(\mathbf{R}, t) + \tilde{E}_k^P(\hat{\mathbf{R}})\Theta_k(\mathbf{R}, t) \quad (1.26)$$

$$\tilde{E}_k^P(\hat{\mathbf{R}}) = E_k^P(\hat{\mathbf{R}}) - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \langle \Phi_k | \nabla_A^2(\hat{\mathbf{R}}) | \Phi_k \rangle. \quad (1.27)$$

Puede demostrarse por análisis dimensional que el peso del término correctivo debe ser proporcional al cociente entre la masa del electrón y la de los núcleos, por lo que suele ser despreciable en la mayoría de los casos.²⁰ Este desprecio es el que lleva a la aproximación de Born-Oppenheimer²¹ propiamente dicha, aunque en la práctica se suelen utilizar los dos términos (aproximación adiabática y de Born-Oppenheimer) de forma indistinta para hacer referencia a ésta última.

Teorema de Ehrenfest

El Teorema de Ehrenfest es la primera pieza fundamental para poder separar las variables nucleares de las electrónicas. Establece cómo es la dependencia temporal de la posición media y el momento medio para cualquier partícula del sistema.

$$m \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \langle \hat{p}_x \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle = - \left\langle \frac{\partial \hat{V}}{\partial x} \right\rangle. \quad (1.28)$$

En particular, nos va a interesar aplicarla sobre los grados de libertad nucleares y considerar el resultado final de juntar ambas fórmulas para llegar a una expresión reminiscente de las ecuaciones de movimiento de Newton:

$$M_A \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{\mathbf{R}}_A \rangle = \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{P}}_A \rangle = - \left\langle \frac{\partial \hat{V}}{\partial \mathbf{R}_A} \right\rangle. \quad (1.29)$$

El teorema de Ehrenfest se puede derivar de una propiedad más general que cumple la variación temporal del valor medio de cualquier operador. Es importante notar que si bien esta propiedad parecería estar asociada a la representación de Heisenberg de la Mecánica Cuántica, es en realidad válida dentro de la representación de Schrödinger:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{d\hat{A}}{dt} \right\rangle. \quad (1.30)$$

Este resultado sale directamente de aplicar la regla de la cadena para el producto que define el valor medio de A , y reemplazar las derivadas temporales del estado en cuestión utilizando la ecuación de Schrödinger (1.13) y su versión conjugada:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \frac{d}{dt} \left(\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \right) = \langle \Psi | \hat{A} \frac{d|\Psi\rangle}{dt} + \frac{d\langle \Psi |}{dt} \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{d\hat{A}}{dt} | \Psi \rangle \\ &= \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \langle \Psi | \hat{A} \hat{H} | \Psi \rangle - \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \langle \Psi | \hat{H} \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{d\hat{A}}{dt} | \Psi \rangle \\ &= \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \langle \Psi | \left(\hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A} \right) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{d\hat{A}}{dt} | \Psi \rangle. \end{aligned}$$

Ahora usaremos la propiedad 1.30 para demostrar el teorema de Ehrenfest: es decir, para llegar a las ecuaciones 1.28. Para ello, comenzaremos evaluando en la expresión anterior para $\hat{A} = \hat{R}_A$ y usaremos que dicho operador no depende del tiempo (en el contexto del tratamiento cuántico la derivada temporal del operador posición es nula, no está relacionada con el operador momento conjugado) y que conmuta con todos los demás operadores que componen al Hamiltoniano, salvo por el momento conjugado correspondiente (ver ecuación 1.10).

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{R}_A \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{R}_A, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{d\hat{R}_A}{dt} \right\rangle = \frac{1}{2i\hbar M_A} \langle [\hat{R}_A, \hat{P}_A^2] \rangle \\ &= \frac{-i}{2\hbar M_A} \left(\langle \Psi | \hat{R}_A \hat{P}_A^2 | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{P}_A^2 \hat{R}_A | \Psi \rangle \right). \end{aligned}$$

Luego, vamos a utilizar la definición de cómo opera el momento lineal sobre las funciones de onda (ecuación 1.12), considerando que está siendo aplicado dos veces y

que hay que aplicar la regla del producto al aplicarlo sobre el ket dado por $\hat{R}_A |\Psi\rangle$. De esta manera podemos ver cómo dos de los términos resultantes se cancelan, y finalmente podemos llegar al resultado deseado revirtiendo la acción del momento lineal:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{R}_A \rangle &= \frac{i\hbar}{2M_A} \left(\langle \Psi | \hat{R}_A \frac{\partial^2}{\partial R_A^2} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \frac{\partial^2}{\partial R_A^2} \hat{R}_A | \Psi \rangle \right) \\ &= \frac{i\hbar}{2M_A} \left(\langle \Psi | \hat{R}_A \frac{\partial^2}{\partial R_A^2} | \Psi \rangle - 2 \langle \Psi | \frac{\partial}{\partial R_A} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{R}_A \frac{\partial^2}{\partial R_A^2} | \Psi \rangle \right) \\ &= \frac{-i\hbar}{M_A} \langle \Psi | \frac{\partial}{\partial R_A} | \Psi \rangle = \frac{1}{M_A} \langle \Psi | \hat{P}_A | \Psi \rangle = \frac{1}{M_A} \langle \hat{P}_A \rangle . \end{aligned}$$

El segundo caso se hace de forma análoga. Aquí se usará que el operador \hat{P}_A conmuta con todos los momentos lineales, incluyéndose a sí mismo, pero no con la posición correspondiente. Así, podemos considerar una separación del Hamiltoniano de la ecuación 1.14 en $\hat{H} = \hat{T}_{mn} + \hat{V}$ para realizar lo siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{P}_A \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{P}_A, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{d\hat{P}_A}{dt} \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{P}_A, \hat{V}] \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [\hat{P}_A \hat{V} - \hat{V} \hat{P}_A] | \Psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{P}_A \hat{V} | \Psi \rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{V} \hat{P}_A | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial R_A} (\hat{V} | \Psi \rangle) \rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{V} (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial R_A} | \Psi \rangle . \end{aligned}$$

Nuevamente, al considerar la regla de derivación del producto, dos de los términos resultantes se cancelan y podemos llegar a la segunda relación del Teorema de Ehrenfest:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{P}_A \rangle &= - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{V}}{\partial R_A} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{V} \frac{\partial}{\partial R_A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} \frac{\partial}{\partial R_A} | \Psi \rangle \\ &= - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{V}}{\partial R_A} | \Psi \rangle = - \left\langle \frac{\partial \hat{V}}{\partial R_A} \right\rangle . \end{aligned}$$

Límite Clásico

Ya habíamos mencionado que la fórmula 1.29 tiene una forma similar a la de las ecuaciones de Newton: resulta muy tentador entonces pensar que el teorema de Ehrenfest afirma que el promedio de las coordenadas sigue una trayectoria clásica. Es muy importante remarcar que este no es el caso y que la diferencia está en que no

es lo mismo considerar el promedio de energía potencial que la energía potencial en las coordenadas promedio. En efecto, vamos a reescribir la ecuación 1.29 para que la diferencia quede más explícita:

$$M_A \frac{d^2 \langle \hat{R}_A \rangle}{dt^2} = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial R_A}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) \right\rangle .$$

En principio el teorema de Ehrenfest vale para todo el sistema cuántico; es decir, con el promedio evaluado para toda la función de onda y para todas las coordenadas nucleares y electrónicas. Si fuera así y la ecuación anterior alcanzara para justificar el tratamiento clásico de los núcleos, también debería justificar el tratamiento clásico de los electrones y esto no puede ser así. Lo primero que hay que usar es la cuasi-separación de variables que nos garantiza la aproximación de Born-Oppenheimer. En efecto, la expresión 1.26 nos dice que si pudiéramos obtener la forma de la función $E^P(\mathbf{R})$, es decir la curva de energía potencial del estado electrónico, podríamos plantear un Hamiltoniano y una ecuación de Schrödinger exclusivamente para una función de onda nuclear $\Theta(\mathbf{R}, t)$ (hemos descartado los subíndices del potencial y la función de onda nuclear ya que solo debemos considerar uno solo: el del estado puro de partida). Luego, podríamos aplicar el teorema a ese subsistema y obtener la siguiente expresión:

$$M_A \frac{d^2 \bar{R}_A}{dt^2} = M_A \frac{d^2}{dt^2} \left(\langle \Theta | \hat{R}_A | \Theta \rangle \right) = - \langle \Theta | \frac{\partial E^P}{\partial R_A}(\hat{\mathbf{R}}) | \Theta \rangle .$$

Esto es solo en virtud de la separación de variables y sigue sin justificar el tratamiento clásico. Sin embargo, sí nos permite desarrollar la función de energía potencial como una expansión de Taylor alrededor de la posición promedio de los núcleos. Para simplificar la notación vamos a hacer dos cosas. La primera es notar el promedio de la posición sobre los estados nucleares como \bar{R}_A . Lo segundo es suponer que hay un solo núcleo en el sistema; el mismo planteo vale para el caso de muchos núcleos, pero hay que empezar a considerar las derivadas primeras y segundas para todos ellos (incluyendo las cruzadas).

$$\begin{aligned} \frac{\partial E^P}{\partial \mathbf{R}_A}(\hat{\mathbf{R}}_A) &= \frac{\partial E^P}{\partial \mathbf{R}_A}(\bar{\mathbf{R}}_A) + \frac{\partial^2 E^P}{\partial \mathbf{R}_A^2}(\bar{\mathbf{R}}_A) \left(\hat{\mathbf{R}}_A - \bar{\mathbf{R}}_A \right) \\ &\quad + \frac{\partial^3 E^P}{\partial \mathbf{R}_A^3}(\bar{\mathbf{R}}_A) \left(\hat{\mathbf{R}}_A - \bar{\mathbf{R}}_A \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (1.31)$$

Ahora sí, tomando el valor medio de la expresión 1.31 sobre la función de onda nuclear, del lado izquierdo tenemos el promedio sobre el potencial que va en el teorema de Ehrenfest. En el lado derecho, el promedio se distribuye término a término, y todas

las derivadas están evaluadas en la posición promedio y por lo tanto no operan sobre el estado nuclear: son simplemente un número transparente ante el promedio que puede sacarse como factor afuera. Al hacer eso en el primer término queda el valor medio de la identidad, mientras que en el segundo término queda la diferencia entre la posición promedio consigo misma y se anula. Es entonces el tercer término el que marca el error que se comete al hacer la aproximación clásica:

$$\left\langle \frac{\partial E^P}{\partial \mathbf{R}_A} (\hat{\mathbf{R}}_A) \right\rangle - \frac{\partial E^P}{\partial \mathbf{R}_A} (\langle \hat{\mathbf{R}}_A \rangle) \approx \frac{\partial^3 E^P}{\partial \mathbf{R}_A^3} (\langle \hat{\mathbf{R}}_A \rangle) \left\langle (\hat{\mathbf{R}}_A - \langle \hat{\mathbf{R}}_A \rangle)^2 \right\rangle \quad (1.32)$$

Más aún, podemos ver que el peso de dicho error está dado por la dispersión de la posición nuclear respecto de su posición media. Es el hecho de que esta dispersión sea chica para las coordenadas nucleares, y no otra cosa, lo que finalmente nos habilita a tratarlas de forma clásica.

1.2. Estructura Electrónica

Habiendo separado los grados de libertad nucleares para tratarlos de forma clásica, procederemos ahora a abordar las formas de representar y tratar la función de onda electrónica. Haremos esto en el contexto de la búsqueda del estado fundamental, en dónde los modelos emergen de forma más natural, pero veremos que los mismos principios nos serán de utilidad cuando tratemos la dinámica electrónica. Dicha tarea va a estar guiada por el teorema variacional, que afirma que el valor medio de la energía en cualquier estado en el que pueda estar el sistema va a ser mayor o igual a la energía de su estado fundamental:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0. \quad (1.33)$$

Este principio es fácil de verificar a partir del desarrollo de $|\Phi\rangle$ en la base de autoestados del Hamiltoniano dada por $|\Phi_n^0\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | (\hat{H} - E_0) | \Phi \rangle &= \left(\sum_n c_n^* \langle \Phi_n^0 | \right) (\hat{H} - E_0) \left(\sum_k c_k | \Phi_k^0 \rangle \right) \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \left(\langle \Phi_n^0 | \hat{H} | \Phi_m^0 \rangle - E_0 \delta_{nm} \right) = \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) \geq 0. \end{aligned}$$

En otras palabras, la función de onda del estado fundamental minimiza el valor medio del Hamiltoniano. La receta para buscar estados fundamentales, entonces, es proponer una forma parametrizable adecuada para la función de onda del sistema y encontrar los parámetros que minimizan el valor medio de la energía en ella.

Método de Hartree-Fock

Inspirados en la aproximación orbital, nos interesará poder describir el estado cuántico del conjunto de electrones a partir de los estados de una partícula que asociaremos a los orbitales moleculares del sistema, ψ_i . En particular, nos interesará pedir que estos orbitales tengan la propiedad de ser ortonormales entre sí, como ocurriría en el caso de la solución al sistema no-interactuante de un Hamiltoniano con variables separables. La aproximación más básica que respeta los principios físicos necesarios, tales como la indistinguibilidad de partículas y la antisimetría en la función de onda de fermiones, es construida a partir de un determinante de Slater:

$$\Phi^S(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix}. \quad (1.34)$$

Para el tratamiento electrónico va a resultar necesario volver a incorporar las consideraciones de espín en nuestro modelo. Por eso hemos definido un nuevo conjunto de variables para la función de onda, denotado \mathbf{x}_i , que abarca tanto las variables espaciales \mathbf{r}_i del i -ésimo electrón, como una variable de integración para su espín s_i .

El determinante de Slater es una representación exacta para los estados puros de un sistema de electrones no-interactuantes, pero también tiene la versatilidad de poder usarse como aproximación para los sistemas interactuantes, teniendo presente que nunca podrá representar a la solución verdadera. En particular, el método que utiliza el determinante de Slater como constructor de la función de onda a utilizar para minimizar la energía se llama método de Hartree-Fock. Los parámetros a ajustar para realizar dicha optimización serán las formas funcionales de los orbitales moleculares, siempre manteniendo la ortonormalidad entre los mismos.

Las operaciones sobre determinantes son difíciles de describir verbalmente y complicadas de notar matemáticamente, pero suelen derivar en resultados sencillos una vez hechas. Para ello convendrá primero reescribir los términos del Hamiltoniano electrónico de una forma más conveniente, asociando los operadores que solo actúan sobre las coordenadas y momentos de una partícula y separando los que actúan simultáneamente sobre dos. En la siguiente ecuación hemos distinguido las sumas que barren los electrones (N_e) y las que barren los núcleos (N_A). Posteriormente no hará falta seguir

haciendo esta distinción y consideraremos $N = N_e$.

$$\begin{aligned}
\hat{H}_e &= \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_A} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \hat{\mathbf{r}}_i|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \\
&= \sum_{i=1}^{N_e} \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_{A=1}^{N_A} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \hat{\mathbf{r}}_i|} \right] - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \\
&= \sum_{i=1}^{N_e} h_1(\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{r}}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} v_2(\hat{\mathbf{r}}_i, \hat{\mathbf{r}}_j). \tag{1.35}
\end{aligned}$$

Al evaluar el valor medio sobre el determinante podemos notar dos cosas. Primero, como los electrones son indistinguibles, cada tipo de operador tendrá el mismo valor medio sin importar sobre qué grados de libertad en particular esté operando. Segundo, hay varios de los términos cruzados que se anulan al estar integrando en una variable “alojada” al mismo tiempo en dos orbitales ortonormales distintos. Para el operador de un electrón esto anula todos los términos cruzados ya que cada permutación involucra al menos a dos electrones, pero para el operador de dos electrones hay que ver qué términos cruzados sobreviven. El resultado final tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi^S | \hat{H} | \Phi^S \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \Phi^S | h_1(\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{r}}_i) | \Phi^S \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \Phi^S | v_2(\hat{\mathbf{r}}_i, \hat{\mathbf{r}}_j) | \Phi^S \rangle \\
&= N \langle \Phi^S | h_1(\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1) | \Phi^S \rangle + N(N-1) \langle \Phi^S | v_2(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) | \Phi^S \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N [\hat{h}_1]_{i,i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N [\hat{J}]_{i,j} - [\hat{K}]_{i,j} \tag{1.36}
\end{aligned}$$

donde, para abreviar, hemos introducido notación para las integrales de un electrón, de Coulomb y de intercambio, que se definen respectivamente a continuación:

$$[\hat{h}_1]_{i,i} = \langle \psi_i | \hat{h}_1 | \psi_i \rangle = \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) h_1(\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1) [\psi_i(\mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_1, \tag{1.37}$$

$$[\hat{J}]_{i,j} = \langle \psi_i \psi_j | \hat{v}_2 | \psi_i \psi_j \rangle = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) v_2(\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{r}}_2) [\psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \tag{1.38}$$

$$[\hat{K}]_{i,j} = \langle \psi_i \psi_j | \hat{v}_2 | \psi_j \psi_i \rangle = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) v_2(\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{r}}_2) [\psi_j(\mathbf{x}_1) \psi_i(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \tag{1.39}$$

La aplicación del teorema variacional debe hacerse a través de métodos de análisis funcional para optimizaciones restringidas. Estos nos permiten pasar de una fórmula que involucra a todos los orbitales moleculares, a un sistema de ecuaciones acopladas:

cada ecuación opera ahora sobre un único orbital, y en su conjunto establecen las condiciones que deben cumplir dichos orbitales para minimizar la energía. En particular, dicha condición puede resumirse diciendo que los orbitales moleculares deben ser los autoestados del siguiente operador de un electrón:

$$\hat{F}[\psi_i(\mathbf{x}_1)] = \hat{h}[\psi_i(\mathbf{x}_1)] + \sum_{j \neq i}^N \hat{J}_j[\psi_i(\mathbf{x}_1)] - \hat{K}_j[\psi_i(\mathbf{x}_1)] = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{x}_1), \quad (1.40)$$

donde hemos definido el denominado operador de Fock a partir de los operadores de un electrón (\hat{h}), de Coulomb (\hat{J}_j) y de intercambio (\hat{K}_j). El primero actúa de forma idéntica a los operadores de un electrón que aparecen en el Hamiltoniano total del sistema (1.35), pero ahora sobre las funciones de onda monoeléctricas. Los otros dos en cambio deben ser definidos, pero están asociados a las integrales del mismo nombre que fueron definidas en las ecuaciones 1.38 y 1.39: de hecho, esas integrales se obtienen tomando el valor medio de los operadores sobre los respectivos orbitales moleculares.

$$\hat{J}_j[\psi_i(\mathbf{x}_1)] = \left(\int \psi_j^*(\mathbf{x}_2) v_2(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right) \psi_i(\mathbf{x}_1), \quad (1.41)$$

$$\hat{K}_j[\psi_i(\mathbf{x}_1)] = \left(\int \psi_j^*(\mathbf{x}_2) v_2(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \psi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right) \psi_j(\mathbf{x}_1). \quad (1.42)$$

En las ecuaciones anteriores puede verse que la forma en la que el operador de Fock transforma los orbitales moleculares es compleja. Se puede pensar el sistema como uno de ecuaciones lineales, con los coeficientes dados por las integrales de las ecuaciones 1.41 y 1.42, si no fuera que dichas integrales dependen a su vez de los orbitales que se desea obtener. Esta concepción, sin embargo, sugiere un tipo de relación de auto-consistencia que podría usarse para, a partir de una propuesta inicial, ir mejorándose mediante sucesivos cálculos de los coeficientes y despeje de nuevas funciones. Todo esto es muy difícil de ver mientras sigamos tratando los orbitales moleculares como funciones abstractas: es hora de expandirlos en una base concreta.

Ecuaciones de Roothan

Existen distintas formas de parametrizar los orbitales moleculares: desde la operación numérica sobre una grilla de puntos, hasta resoluciones más analíticas habilitadas por la expansión de las funciones de onda en una base de funciones convenientes. Las ecuaciones de Roothan surgen de utilizar este segundo tipo de aproximación a partir de bases localizadas con formas gaussianas o exponenciales (también llamadas de Slater), usualmente centradas en los átomos. Esta propuesta se desprende de forma orgánica de la concepción química de construir orbitales moleculares a partir de combinaciones

lineales de orbitales atómicos (OM-CLOA), aquí asociados de forma natural con las funciones de base localizadas. Vale aclarar también que este no es el único tipo de base posible, siendo otra de las más utilizadas el desarrollo en ondas planas, especialmente útil para el modelado de sistemas extendidos.

Es preciso ahora tomar una decisión respecto de cómo tratar las variables generalizadas \mathbf{x}_i , o más específicamente, la variable de espín. Para Hamiltonianos que no dependen del espín del sistema (que es el caso hasta ahora visto) es completamente válido separar en cada orbital molecular la parte espacial de la parte de espín. La primera podrá ser expandida en la base de funciones atómicas como se describió arriba y los coeficientes de la base serán las incógnitas que tendremos que determinar. La parte de espín, sin embargo, deberá estar dada, y para cada orbital solo podrá tener una de dos funcionalidades posibles debido a la naturaleza fermiónica de los electrones. Estas funcionalidades del espín están completamente determinadas por estar normalizadas y ser ortogonales entre ellas (respecto de la integración de la variable de espín).

$$\psi_i(\mathbf{x}_1) = \begin{cases} \varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) \\ \varphi_i(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) \end{cases} .$$

Este tratamiento general, llamado de “capa abierta” permite a cada uno de los N orbitales moleculares tener su propio conjunto de coeficientes en la base de orbitales atómicos. Se puede desarrollar sin problemas para llegar a las llamadas ecuaciones de Pople-Nesbet, pero tiene una notación bastante engorrosa. Se puede hacer una suposición extra que permite hacer un desarrollo completamente equivalente pero con una notación bastante más clara. Esta suposición, factible solo en casos de número par de electrones, lleva a un tratamiento que denominaremos de “capa cerrada” y que consiste en suponer que los orbitales moleculares están organizados en pares con la misma parte espacial pero distinta parte de espín. Consecuentemente, se puede reducir el número efectivo de coeficientes en la base atómica que hace falta determinar de N a $N/2$.

Para poder escribir las ecuaciones de Fock (fórmula 1.40) en función solo de las partes espaciales, hay que proyectar sobre cualquiera de las dos funciones posibles de espín (da lo mismo porque cada orbital espacial se repite entre los moleculares dos veces, una con cada una).

$$F(\hat{\mathbf{r}}_1) [\varphi_i(\mathbf{r}_1)] = \int \alpha_i(s_1) F(\hat{\mathbf{x}}_1) [\varphi_i(\mathbf{r}_1)\alpha_i(s_1)] ds_1 .$$

La aplicación sobre el operador de un electrón y el de Coulomb es inmediata porque ninguno depende del espín y ambos operan solo como un factor multiplicativo, dejando

esencialmente inalterada a la función. El de intercambio, sin embargo, cambia el orbital en el que está alojado el electrón por otro, y entonces la mitad de los posibles intercambios se anularan por tener distinta función de espín. El resultado final de aplicar estas consideraciones tanto para la ecuación de Fock como para la expresión de la energía en la ecuación 1.36 da como resultado:

$$\hat{F}[\varphi_i(\mathbf{r}_1)] = \hat{h}[\varphi_i(\mathbf{r}_1)] + \sum_{j \neq i}^{N/2} 2 \hat{J}_j[\varphi_i(\mathbf{r}_1)] - \hat{K}_j[\varphi_i(\mathbf{r}_1)], \quad (1.43)$$

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} [\hat{h}]_{i,i} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j \neq i}^{N/2} 2 [\hat{J}]_{i,j} - [\hat{K}]_{i,j}. \quad (1.44)$$

Finalmente estamos en condiciones de plantear la expansión de los orbitales moleculares espaciales en la base de orbitales atómicos. Podemos luego evaluar el operador de Fock en esta fórmula y utilizar la propiedad de linealidad de los operadores para llegar a una nueva expresión en las funciones de base.

$$\begin{aligned} \varphi_i(\mathbf{r}_1) &= \sum_{a=1}^M C_{a,i} \phi_a(\mathbf{r}_1), & \hat{F}[\varphi_i(\mathbf{r}_1)] &= \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_1), \\ \hat{F} \left[\sum_{a=1}^M C_{a,i} \phi_a(\mathbf{r}_1) \right] &= \epsilon_i \sum_{a=1}^M C_{a,i} \phi_a(\mathbf{r}_1), \\ \sum_{a=1}^M \hat{F}[\phi_a(\mathbf{r}_1)] C_{a,i} &= \sum_{a=1}^M \phi_a(\mathbf{r}_1) C_{a,i} \epsilon_i. \end{aligned} \quad (1.45)$$

El último paso consiste en proyectar la ecuación 1.45 sobre los elementos de la base atómica. Al hacer esto se debe tener en cuenta que las funciones de base propuestas no son necesariamente una base ortonormal, por lo que el producto entre dos funciones distintas no tiene por qué anularse.

$$\sum_{a=1}^M \left(\int \phi_b^*(\mathbf{r}_1) \hat{F}[\phi_a(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 \right) C_{a,i} = \sum_{a=1}^M \left(\int \phi_b^*(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right) C_{a,i} \epsilon_i.$$

La integral del lado izquierdo de la última expresión permite definir una matriz de Fock, mientras que la del lado derecho se puede asociar a una matriz de solapamiento entre los orbitales atómicos. Planteando también los coeficientes como matrices, y entendiendo el peso ϵ_i como una matriz diagonal, permite plantear toda la ecuación

anterior como un producto entre matrices:

$$\sum_{a=1}^M [\mathbf{F}]_{b,a} C_{a,i} = \sum_{a=1}^M [\mathbf{S}]_{b,a} C_{a,i} \epsilon_i,$$

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \epsilon. \quad (1.46)$$

La expresión anterior es la denominada ecuación de Roothan y puede ser convertida en una simple ecuación de autovalores/autovectores si se realiza una transformación adecuada. Esta transformación, que se interpreta como una ortonormalización de la base atómica, consiste en encontrar una matriz \mathbf{X} que transforme a la matriz de solapamiento en la identidad cuando se la multiplica a ambos lados. Es decir:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{Id}, \quad \mathbf{S} = \mathbf{X}^{-\dagger} \mathbf{X}^{-1},$$

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{X}^{-\dagger} \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C} \epsilon,$$

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X} \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C} = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C} \epsilon,$$

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \epsilon. \quad (1.47)$$

La ecuación 1.47 se conoce como fórmula transformada de Roothan. La simplicidad de esta expresión es un poco engañosa, y tiene una complejidad escondida dentro de la construcción de la matriz de Fock, cuyos elementos dependen de los mismos coeficientes que se desea despejar. Para ver mejor esto, conviene tomar la ecuación 1.45 y evaluar por separado los componentes del operador de Fock dados en las ecuaciones 1.40, 1.41 y 1.42. El operador de un electrón integra sobre las funciones de base de forma independiente a los coeficientes, pero esto no es cierto en los otros dos casos: para ver cómo operan sobre los orbitales atómicos hay que primero desarrollar en la base molecular y después volver a la atómica. El resultado final es el siguiente:

$$\hat{J}_i [\phi_k(\mathbf{r}_1)] = \sum_{a=1}^M \sum_{b=1}^M C_{a,i}^* C_{b,i} \left(\int \phi_a^*(\mathbf{r}_2) v_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_b(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right) \phi_k(\mathbf{r}_1), \quad (1.48)$$

$$\hat{K}_i [\phi_k(\mathbf{r}_1)] = \sum_{a=1}^M \sum_{b=1}^M C_{a,i}^* C_{b,i} \left(\int \phi_a^*(\mathbf{r}_2) v_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right) \phi_b(\mathbf{r}_1). \quad (1.49)$$

Finalmente para obtener los elementos de matriz de la ecuación 1.46 hay que proyectar sobre los elementos de la base atómica. Para ello usaremos una notación similar

a la introducida en las ecuaciones 1.37, 1.38 y 1.39.

$$\int \phi_s(\mathbf{r}_1) \hat{J}_i[\phi_k(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 = \sum_{a=1}^M \sum_{b=1}^M C_{a,i}^* C_{b,i} \langle \phi_s \phi_a | v_2(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) | \phi_k \phi_b \rangle, \quad (1.50)$$

$$\int \phi_s(\mathbf{r}_1) \hat{K}_i[\phi_k(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 = \sum_{a=1}^M \sum_{b=1}^M C_{a,i}^* C_{b,i} \langle \phi_s \phi_a | v_2(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) | \phi_b \phi_k \rangle. \quad (1.51)$$

Este último sistema de ecuaciones deja ver claramente la dependencia de los elementos de la matriz de Fock en los coeficientes de la expansión de orbitales moleculares en las funciones base. La forma de resolver el sistema dado por la ecuación 1.47 es recursiva: se debe empezar con un conjunto inicial de coeficientes con los que se puede calcular la matriz de Fock que se usará para despejar, a su vez, un nuevo conjunto de coeficientes. El procedimiento autoconsistente se repite hasta que se alcance la convergencia: es decir, que la diferencia entre los coeficientes que se usan para construir la matriz de Fock y los que se despejan con esa matriz sea menor a un valor de corte. Llegado a ese punto, se ha conseguido los orbitales moleculares que dan el determinante de Slater más similar a la función de onda real del sistema electrónico.

La Teoría del Funcional de la Densidad

La mayor limitación del método de Hartree-Fock se encuentra en la suposición de que el determinante de Slater es una buena forma de representar la relación entre orbitales moleculares y función de onda electrónica total. Existen diversas propuestas para intentar sobrepasar esta limitación. Quizás la más inmediata es la de interacción de configuraciones (CI) en donde ahora la función de onda total es una combinación lineal de determinantes de Slater, cada uno formado por distintas selecciones de los orbitales moleculares que devuelve el proceso autoconsistente de Hartree-Fock. El precio a pagar por incrementar la versatilidad de la descripción de esta forma es un aumento considerable del costo computacional.

Una alternativa de gran popularidad general y particular interés para nosotros serán los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (o *density functional theory*, DFT). Esta se empezó a gestar a finales de 1920, cuando Llewellyn Thomas y Enrico Fermi propusieron, de forma independiente, que se podía calcular la energía de un sistema de electrones exclusivamente en términos de su densidad electrónica.^{22,23} Haciendo uso de lo que más adelante sería conocido como la aproximación local para la densidad (LDA por sus siglas en inglés), mostraron cómo calcular las contribuciones cinéticas y de intercambio a partir de los resultados para el gas homogéneo de electrones.

Estos desarrollos fueron posteriormente complementados por otras contribuciones de Paul Dirac y John Slater,^{16,24} y se conocen como la teoría de Thomas-Fermi-Dirac.

Este planteo intuitivo fue formalmente fundamentado años más tarde por Pierre Hohenberg y Walter Kohn,²⁵ quienes plantearon los dos teoremas que establecerían las bases del desarrollo subsiguiente del método de DFT:

1. Dos potenciales externos (dados por una configuración nuclear fija y un campo externo) que producen la misma densidad electrónica del estado fundamental difieren solamente en una constante. Dicho de otra forma, queda determinada la forma del potencial externo una vez dada la densidad electrónica.
2. Cualquier otra densidad electrónica positiva, continua y que integra al número total de electrones, da un valor de energía mayor a la que se obtendría con la densidad de su estado fundamental. Esto no es otra cosa que la extensión del teorema variacional para el tratamiento a partir de densidades.

Los Teoremas de Hohenberg-Kohn no dan, sin embargo, una prescripción clara de cómo proceder para abordar el problema de la búsqueda del estado electrónico fundamental a partir del nuevo esquema con densidades. En este sentido, es relevante considerar a continuación la propuesta general presentada por Walter Kohn y Lu Jeu Sham en 1965:²⁶ el planteo consiste en buscar una densidad de electrones no interactuantes que sea idéntica a la densidad real del sistema. La ventaja es que esta densidad de referencia no-interactuante corresponde exactamente a un estado descrito por un determinante de Slater; más aún, podemos construir la densidad a partir de los orbitales moleculares que componen dicho determinante y calcular la energía cinética de dicho sistema de electrones sin problema.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.52)$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \psi_i}{d\mathbf{r}^2}(\mathbf{r}). \quad (1.53)$$

El problema está en que para que dicho sistema de una densidad que sea igual a la del sistema interactuante, deberá estar sometido a un campo efectivo distinto del campo externo, en el que se tenga en cuenta las contribuciones por las interacciones y las correcciones a la fórmula de la energía cinética. Es decir, tenemos la posibilidad de encontrar la densidad exacta de nuestro sistema: el problema es determinar el potencial que hace que una densidad no interactuante tome esa forma. En otras palabras,

las funciones de onda usadas para construir la densidad deben cumplir la siguiente condición:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\hat{\partial}^2}{d\mathbf{r}^2} + \hat{v}_{eff}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.54)$$

Los orbitales de la densidad de referencia no-interactuante se conocen como “orbitales de Kohn-Sham”, y en principio nada asegura que se los pueda correlacionar con propiedades físicas del sistema real (más allá de que en su conjunto reproducen la misma densidad). Lo mismo se puede decir de los autovalores ϵ_i . El potencial efectivo puede obtenerse de forma variacional, de forma análoga como se procede en el desarrollo de Hartree-Fock pero derivando la energía total del sistema en función de la densidad electrónica. El resultado tiene la forma general dada por:

$$v_{eff}[\rho](\hat{\mathbf{r}}_1) = \sum_{A=1}^{N_A} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \hat{\mathbf{r}}_1|} - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \int \frac{\rho(\hat{\mathbf{r}}_2)}{|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2|} d\hat{\mathbf{r}}_2 + v_{XC}[\rho](\hat{\mathbf{r}}_1) \quad (1.55)$$

donde el primer término corresponde a la interacción con el campo externo, el segundo es la repulsión interelectrónica, y el tercero es el llamado potencial de intercambio y correlación. Este último reúne los términos correctivos de correlación cinético (por usar la fórmula de energía cinética no-interactuante), los de correlación no cinéticos (por usar una fórmula con la densidad para calcular la interacción Coulómbica entre partículas puntuales) y por el comportamiento no clásico de los electrones (los efectos de intercambio vistos en el método de Hartree-Fock). Estas ecuaciones también pueden expandirse en un conjunto de funciones de base y llegar esencialmente a las mismas ecuaciones que en la sección anterior, con el mismo procedimiento autoconsistente de resolución, pero ahora para una matriz de Kohn-Sham en lugar de la matriz de Fock.

Hoy en día existe una variedad enorme de propuestas de posibles potenciales de intercambio y correlación disponibles: desde métodos que realizan la llama aproximación “local” (como LDA),^{25,26} aproximaciones de mayor orden que involucran derivadas de la densidad (GGA),²⁷ o incluso métodos híbridos que mezclan el “intercambio exacto” calculado como en Hartree-Fock con términos de correlación de DFT.²⁸ Con miles de artículos publicados cada año, tanto de aplicaciones en nuevos sistemas como de un desarrollo de potenciales o de nuevas metodologías, la teoría del funcional de la densidad es sin lugar a dudas uno de los métodos más usados para la realización de cálculos de estructura electrónica en sistemas del orden de unas decenas de átomos.²⁹

Tight-Binding

Una opción para poder extender el tratamiento cuántico a sistemas de mayor tamaño consiste en relajar las demandas aritméticas realizando aproximaciones sobre las integrales que hay que calcular en métodos *ab initio* como los descritos anteriormente. Uno de estos desarrollos es el llamado modelo de *tight-binding* (TB): originalmente propuesto como una forma aproximada de construcción del Hamiltoniano por Slater y Koster,³⁰ hoy en día se lo concibe como una aproximación rigurosa al modelo de DFT.^{31–33} Presenta la ventaja de retener una descripción correcta de la naturaleza cuántica del enlace químico pese a ser ordenes de magnitud más barato que los modelos *ab initio*, pero por otro lado también resulta mucho menos transferible por la especificidad de las aproximaciones involucradas.

El planteo se encuentra fuertemente ligado e inspirado en el concepto de CLOA, siendo el desarrollo en una base mínima de orbitales localizados un principio esencial en su formulación. Más allá de eso, las instancias específicas varían tanto como sus aplicaciones y se los puede catalogar según el conjunto en particular de orbitales usados de base, el tipo de elementos de matriz que se conservan, y el método usado para su parametrización. Formas comunes de obtener estos parámetros incluyen el cálculo a partir de primeros principios, o ajustes empíricos o semi-empíricos a partir de la estructura de banda, fuerza de enlace químico o energía total del sistema. Aproximaciones comunes de estos modelos involucran despreciar las integrales de solapamiento cruzadas y asignar distintos valores a los elementos diagonales del Hamiltoniano (energías de sitio, u *onsite-energies*, $\epsilon_{i,i}$) y a los elementos no diagonales (integrales de acoplamiento o *hopping-terms*, $\gamma_{i,j}$).

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{i,j}, \quad \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle = \epsilon_{i,i}, \quad \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_j \rangle = \gamma_{i,j}. \quad (1.56)$$

De particular importancia van a resultar las aplicaciones de los modelos de *tight-binding* para el estudio de transporte electrónico.³⁴ Este modelo ha probado ser altamente adecuado para el estudio de este tipo de propiedades, habiendo producido buenos resultados en aplicaciones tales como el estudio y simulación de microscopía de efecto tunel con y sin absorbatos,^{35–37} la predicción de la conductividad y las características de las curvas corriente vs potencial en cables moleculares,^{38–41} el estudio del rol de la decoherencia en el transporte cuántico de polímeros conductores,⁴² y el modelado de transporte en estructuras de nanotubos de carbono.^{43–46} De hecho, en el capítulo 3 de esta tesis usaremos modelos de TB en este mismo contexto para estudiar una metodología originalmente desarrollada para DFT.

Métodos Híbridos QM/MM

Otra forma posible de lidiar con sistemas grandes es dividirlos en dos partes y modelar una con un nivel de precisión mayor que la otra. Este esquema es particularmente adecuado para estudiar procesos físico-químicos que ocurren en una región acotada del espacio, pero para los cuales es relevante considerar la influencia “estructural” que aporta el entorno. Originalmente planteado para tratar el sitio activo de los complejos proteicos enzimáticos,⁴⁷ hoy en día esta metodología se usa en gran diversidad de contextos, y es tan relevante que les valió a Warshel y Levitt el premio Nobel de química en el año 2013. Este tipo de tratamiento permite extender considerablemente el tamaño de los sistemas que se pueden tratar, y si bien el tiempo de muestreo suele seguir restringido por el paso del sub-sistema cuántico, existen algunos desarrollos más sofisticados que permiten sobrepasar también ese límite.⁴⁸

La base del planteo es que al separar el tratamiento de dos partes del sistema, se puede considerar que la energía total será la suma de las energías de cada parte más un término extra con el que se debe describir la energía de interacción entre partículas de una de las partes con las partículas de la otra.

$$E_{tot} = E_{QM} + E_{MM} + E_{QM/MM}. \quad (1.57)$$

La forma de escribir las energías que corresponden a la parte cuántica (E_{QM}) son las mismas que se describieron en las secciones anteriores (Hartree-Fock, DFT, *tight-binding*). Las energías de la parte clásica (E_{MM}) suelen calcularse usando campos de fuerza parametrizados en función de distancias y ángulos de equilibrio entre átomos cercanos. Suelen también incluir términos de carácter electrostático para cargas y momentos dipolares, y términos de interacción de tipo Van der Waals con átomos más lejanos.

Finalmente, la parte QM/MM puede ser tratada de distintas formas. Una de las mejores aproximaciones consiste en el denominado “embebimiento electrostático”, en el cual la energía tendrá un término de interacción Coulómbica (o dos, uno con los núcleos y otro con los electrones del sistema cuántico) y otro término de interacciones de tipo Van der Waals. Es importante notar que si bien el término Coulómbico con los núcleos y el término de Van der Waals pueden ser tratados de forma independiente (al menos bajo un tratamiento clásico de los núcleos), el término de interacción Coulómbica con la densidad debe entrar en el Hamiltoniano electrónico y ser considerado tanto para cálculos autoconsistentes de estado fundamental o como adición en la ecuación de

movimiento de la dinámica electrónica.

$$\begin{aligned}
 E_{QM/MM} = & \sum_i^{MM} \sum_j^{QM} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_i^{MM} \int \frac{q_i \rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_i^{MM} \sum_j^{QM} 4\epsilon_{i,j} \left[\left(\frac{\sigma_{i,j}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{i,j}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right)^6 \right]. \quad (1.58)
 \end{aligned}$$

En la ecuación anterior, la carga de los núcleos cuánticos (q_j) esta fija, la densidad electrónica (ρ) es la que corresponde a la descripción del modelo QM, y las cargas efectivas (q_i) corresponden al modelo que describe la zona clásica. El tercer término de interacciones de Van der Waals toma en la mayoría de los casos una forma de potencial de Lennard-Jones, para el cuál el $\epsilon_{i,j}$ representa la profundidad del pozo de potencial y $\sigma_{i,j}$ la distancia internuclear a la que la interacción se anula. Todas las constantes de parametrización en las energías E_{MM} y $E_{QM/MM}$ se suelen obtener, o bien a partir de calculos *ab-initio*, o bien a partir de ajustes que permitan reproducir satisfactoriamente valores experimentales de propiedades medibles.

Otro detalle a considerar es qué ocurre en el caso de que haya átomos de la región clásica unidos covalentemente a átomos de la región cuántica. Dividir el sistema de esa forma sin otros cuidados produce problemas en ambos modelos debido a que las interacciones de interfaz dadas por la ecuación 1.58 no pueden representar bien el enlace químico. Así, la zona clásica necesita del átomo cuántico para definir un parámetro de enlace y la zona cuántica necesita del núcleo clásico y sus electrones para que participen de la formación de orbitales moleculares deslocalizados.

Para solucionar este problema se utilizan los llamados *link atoms*,^{49,50} que se agregan en el medio del enlace cortado y están presentes en los dos sub-sistemas simultáneamente. La presencia del *link atom* en la parte cuántica mantiene al sistema electrónico “saturado”, mientras que su acción a nivel de campo de fuerzas con la parte clásica la mantiene unida a la parte cuántica. Normalmente se los sitúa a una distancia de proporcionalidad fija respecto de la distancia entre los átomos separados, evitando agregar grados de libertad al sistema ni que haya que considerar ecuaciones de movimiento para los mismos.

1.3. Dinámica Electrónica

Hasta ahora hemos visto cómo tratar los modelos de estructura electrónica propuestos con herramientas que nos permiten determinar el estado fundamental del sistema. El estudio de procesos fuera del equilibrio requiere, sin embargo, poder considerar la posibilidad de que la densidad electrónica se encuentre en estados excitados o, incluso, en estados mezcla. Esto no modificará nuestra concepción del sistema de electrones como una densidad de referencia no-interactuante, pero debemos ver cómo se aplica la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo a la forma particular del determinante de Slater y si se puede encontrar una expresión para cada orbital molecular.

Para hacer esto lo primero es obtener el valor medio en la expresión de la TDSE (ecuación 1.13), aplicando el bra del sistema electrónico y re-expresando como integrales sobre el espacio de fases cuántico. A continuación deberemos considerar como actúa la derivada temporal sobre un determinante de Slater: en efecto, como cada uno de los $N!$ términos es un producto de Hartree, habrá que usar la regla del producto y obtener N términos con la derivada aplicada sobre cada una de los orbitales moleculares. Al proyectar e integrar se anulan los términos cruzados de Hartree ya que la integral solo actúa sobre un orbital molecular por vez y términos diferentes tendrán permutadas las variables en al menos dos orbitales (quedando al menos una integral ortonormal). Para llegar a la expresión final hay que notar que de los $N \times N!$ términos restantes se repiten igual cantidad de veces la integral de la derivada de una función orbital pero con distintas variables de integración asociadas.

$$i\hbar \langle \Psi | \frac{d|\Psi\rangle}{dt} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle ,$$

$$i\hbar \int \Psi^*(d\mathbf{r}, t) \frac{d\Psi}{dt}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{H} [\Psi(\mathbf{r}, t)] d\mathbf{r} ,$$

$$i\hbar \sum_j^N \int \psi_j^*(\mathbf{r}_1, t) \frac{d\psi_j}{dt}(\mathbf{r}_1, t) d\mathbf{r}_1 = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{H} [\Psi(\mathbf{r}, t)] d\mathbf{r} .$$

El último paso, al igual que en el desarrollo para el estado fundamental, es aplicar la derivada funcional para uno de los orbitales en particular. Al hacerlo se puede notar que la derivada temporal está actuando esencialmente de forma equivalente a las integrales de un electrón que habían aparecido al estudiar el método de Hartree-Fock (ecuación 1.37) y el resultado será esencialmente el mismo: el operador (en este caso derivada temporal) aplicado sobre la función de onda orbital,

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt}(\mathbf{r}_1, t) = \hat{F} [\psi(\mathbf{r}_1, t)] , \quad (1.59)$$

con lo que podemos concluir que la evolución temporal de los orbitales moleculares tiene su propia versión de la ecuación de Schrödinger, pero a partir del operador de Fock en lugar del Hamiltoniano.

El mismo tipo de desarrollo matemático puede hacerse sobre las energías de DFT para llegar a una ecuación equivalente para los orbitales y el operador de Kohn-Sham. Sin embargo, dicho procedimiento no es legítimo si solo se cuenta con los teoremas de Hohenberg y Kohn, ya que estos solo afirman que hay una relación unívoca entre el potencial y la densidad del estado fundamental.

La base teórica para poder hacer este tratamiento fue presentada por Runge y Gross en 1984,⁵¹ en forma de teoremas análogos a los de DFT pero para potenciales dependientes del tiempo (TD-DFT). En principio esto alcanza para retomar la propuesta de Kohn y Sham de representar al sistema con una densidad de referencia no interactuante, pero en este caso resulta que el funcional de intercambio y correlación depende de los estados iniciales (tanto del sistema interactuante como el no-interactuante) y de la densidad electrónica para todos los tiempos del intervalo considerado. Esto convierte a la aplicación directa de DFT en prohibitivamente cara para sistemas dependientes del tiempo.^{52,53}

Afortunadamente, si el potencial cambia lo suficientemente lento, se puede hacer una aproximación local en el dominio temporal (análoga a la aproximación local en el dominio espacial dada por los potenciales de LDA y GGA) para independizarse de las densidades a tiempos pasados. Bajo esta suposición, el potencial de intercambio y correlación solo depende de la densidad electrónica a tiempo actual y se puede calcular usando los mismos modelos que en el caso de la determinación del estado fundamental.

Ecuación de Liouville-von Neumann

La ecuación 1.59 puede seguir desarrollándose en función de la base atómica y obtener una expresión que permite seguir la evolución temporal del sistema a partir de la evolución de los coeficientes de los orbitales moleculares en dicha base. Ahora nosotros mostraremos otro tratamiento alternativo, para el cual primero debemos definir el operador de la densidad reducido a partir de los orbitales moleculares expresados como elementos de un espacio vectorial de una partícula.

$$\hat{\rho} = \sum_k^N |\psi_k\rangle \langle \psi_k| . \quad (1.60)$$

Además podemos relacionar dicho operador con la densidad electrónica del sistema tomando el valor medio con los autoestados del operador posición para el espacio

reducido de una partícula e involucra a los orbitales moleculares y orbitales atómicos:

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}_1) &= \langle \mathbf{r}_1 | \hat{\rho} | \mathbf{r}_1 \rangle = \sum_k^N \langle \mathbf{r}_1 | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mathbf{r}_1 \rangle = \sum_k^N \psi_k^*(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_1) \\
&= \sum_k^N \sum_a^M \sum_b^M C_{a,k}^* \phi_a^*(\mathbf{r}_1) C_{b,k} \phi_b(\mathbf{r}_1) \\
&= \sum_a^M \sum_b^M \left(\sum_k^N C_{a,k}^* C_{b,k} \right) \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_1) \\
\rho(\mathbf{r}_1) &= \sum_a^M \sum_b^M [\mathbf{P}]_{a,b} \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_1). \tag{1.61}
\end{aligned}$$

Podemos intentar, entonces, estudiar la evolución temporal del sistema electrónico directamente a partir de plantear la evolución temporal del operador densidad reducida. Operando a partir de esto y recordando la definición para el conmutador introducida en las secciones anteriores (ver ecuación 1.10) podemos arriar a lo que se conoce como ecuación de Liouville-von Neumann (LvN):

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{\rho}}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\sum_k^N |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \right) = \sum_k^N \frac{d|\psi_k(t)\rangle}{dt} \langle \psi_k(t)| + \sum_k^N |\psi_k(t)\rangle \frac{d\langle \psi_k(t)|}{dt} \\
&= -\frac{i}{\hbar} \sum_k^N \hat{F} |\psi_k\rangle \langle \psi_k| + \frac{i}{\hbar} \sum_k^N |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \hat{F} \\
&= -\frac{i}{\hbar} \hat{F} \left(\sum_k^N |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \right) + \frac{i}{\hbar} \left(\sum_k^N |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \right) \hat{F} \\
\frac{d\hat{\rho}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{F}, \hat{\rho}]. \tag{1.62}
\end{aligned}$$

La ecuación de Liouville-von Neumann puede derivarse también de forma análoga a partir de DFT,^{54,55} quedando expresada en función de los orbitales y el operador de Kohn-Sham. Adicionalmente, también hay una versión de esta ecuación para el operador densidad, que se puede definir a partir del estado total del sistema electrónico de forma análoga a como lo hicimos para el operador densidad reducida. Vale aclarar que dichos operadores residen en espacios distintos (uno de muchas partículas y otro de una), por lo que la ecuación equivalente para el operador densidad involucra al Hamiltoniano en lugar del operador de Fock / Kohn-Sham.

$$\hat{P} = |\Psi\rangle \langle \Psi|, \quad \frac{d\hat{P}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_e, \hat{P}]. \tag{1.63}$$

Sistemas Fuera del Equilibrio

Interesará, por último, considerar algunas particularidades de la teoría desarrollada hasta aquí para el tratamiento de las perturbaciones que puede sufrir el sistema. En toda esta sección hemos desarrollado un tratamiento general para la dinámica electrónica de un estado planteado en términos de orbitales moleculares genéricos que no tienen por qué ser los que corresponden a autofunciones del operador de Fock. En efecto, es importante notar que en caso de que lo fueran, la densidad electrónica no variaría en el tiempo. Esto puede no ser muy claro en la ecuación de Schrödinger ya que los orbitales sí evolucionan temporalmente (aunque solo cambien su fase), pero se desprende de forma inmediata de la ecuación de Liouville-von Neumann:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{F}, \hat{\rho}] = -\frac{i}{\hbar} \left(\sum_k^N \hat{F} |\psi_k\rangle \langle \psi_k| - |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \hat{F} \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left(\sum_k^N \epsilon_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| - |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \epsilon_k \right) = 0. \end{aligned}$$

En otras palabras, el operador densidad reducida para un sistema formado a partir de autofunciones del operador de Fock conmuta con este operador. Lo mismo ocurre para orbitales y operador de Kohn-Sham, y también para el operador densidad y el Hamiltoniano del sistema. La conclusión es siempre la misma: la densidad electrónica del sistema no depende del tiempo. El sistema está en equilibrio.

Para poder observar un “movimiento electrónico real” (es decir, modificación en la densidad electrónica) es necesario perturbar al sistema de alguna forma. Una opción posible es tomar un estado de partida que no corresponda a ningún autoestado del sistema (producto de alguna perturbación previa al tiempo de la dinámica): este estado se puede construir de forma más o menos rigurosa, procurando tratar de representar alguna situación físicamente posible. Por ejemplo, veremos en el segundo capítulo una aplicación de este estilo para estimar un estado inicial polarizado, con un desplazamiento de carga que simula la situación previa a un proceso de transferencia electrónica.

Otra situación que nos interesará representar con más rigurosidad será la de una juntura molecular interpuesta entre dos electrodos entre los que se establece una diferencia de potencial. Dicho sistema deberá estar “abierto”, en el sentido de que se debe habilitar el intercambio de electrones con un medio externo “implícito” (no representado), pero sin llegar a estar en equilibrio con el mismo (de hecho, cada electrodo tiene su propio potencial químico distinto). Por lo tanto, el tratamiento no se puede hacer desde

un punto de partida termodinámico, y es necesario considerarlo desde la construcción cuántica del sistema. Esto se suele encarar a partir del formalismo de las funciones de Green de no equilibrio (o NEGF por sus siglas en inglés).⁵⁶ El tercer capítulo de la tesis involucra desarrollos basados en esta teoría.

Finalmente está la posibilidad de trabajar en un sistema cerrado, partiendo de un estado inicial fundamental, pero produciendo una perturbación durante la dinámica electrónica que busque simular la incidencia de luz. Aplicando un tratamiento como onda clásica, y bajo la aproximación dipolar (válida para longitudes de onda mucho mayores a las distancias atomísticas),^{57,58} es posible incorporar de forma simple el efecto del haz incidente como un campo eléctrico directamente en el Hamiltoniano. Esto corresponde a reemplazar el término $\hat{V}_{ext}(t)$ de la ecuación 1.14 por el siguiente producto entre vectores:

$$\hat{V}_{ext}(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mathbf{E}(t) \cdot \left(\sum_{i=1} q_e \hat{\mathbf{r}}_i \sum_{A=1} q_A \hat{\mathbf{R}}_A \right).$$

1.4. Aspectos Computacionales

Más allá de cualquier tipo de desarrollo a nivel teórico, es innegable que un impulsor clave del avance de la fisico-química computacional es el incremento constante en la capacidad de cómputo de los sistemas informáticos. Este incremento se encuentra principalmente delineado por la llamada Ley de Moore,⁵⁹ que predice un crecimiento exponencial del poder de procesamiento de las computadoras causado por el aumento en el número de transistores que puede incorporarse en sus chips. Recién en los últimos años esta ley empírica ha comenzado a encontrar límites debido a que la alta demanda energética en unidades de procesamiento tan concentradas dificulta una adecuada disipación térmica y ventilación de los componentes.

Por otro lado, también ha habido hitos particulares de gran importancia que han permitido extender la capacidad efectiva de cálculo más allá de la Ley de Moore. De particular importancia resulta la invención de los esquemas de paralelización de instrucciones, de los que actualmente existen dos categorías distintivas. La primera permite asignar distintos tipos de instrucciones sobre distintos conjuntos de datos (MIMD) y suele usarse para distribuir tareas entre los distintos núcleos (o CPUs) de un sistema o los distintos nodos de un cluster a través de protocolos tales como el de MPI.⁶⁰ La segunda categoría permite asignar el mismo tipo de instrucción sobre distintos conjuntos de datos (SIMD), y aunque suena más restrictiva tiene la ventaja de poder implementarse en arquitecturas que están especialmente diseñadas para este tipo de trabajo y

pueden realizar una cantidad de operaciones simultáneas que se encuentra ordenes de magnitud por encima que la de los CPU. Inicialmente utilizado en CPU con protocolos tipo OpenMP, hoy en día este segundo tipo de esquemas son ampliamente empleados para realizar cálculos en placas de video (GPU), gracias al creciente interés que hay en el desarrollo de éstas motorizado, irónicamente, de forma casi exclusiva por la demanda gráfica en el área de los videojuegos.

A diferencia de lo que ocurre con la Ley de Moore, en la que el rendimiento de los programas mejora de forma automática con la mejora de calidad de los componentes de hardware, los nuevos protocolos suelen requerir adaptaciones en los algoritmos de cálculo que se utilizan. Esto se debe a los cambios entre la performance relativa entre los algoritmos cuando la distribución de información genera costos de comunicación (en casos MIMD) o cuando el aumento en el número de procesadores implica una pérdida de performance en cuanto a la complejidad de las instrucciones que pueden realizar (para SIMD). Más aún, la complejidad de las ecuaciones de la teoría cuántica hace de la precisión en la descripción física algo muy costoso, incluso relativo a los recursos disponibles hoy en día. En definitiva, la eficiencia del código y la adecuación a las arquitecturas y protocolos de última generación debe ser una de las consideraciones principales del científico computacional moderno a la hora de implementar sus modelos.

Software Desarrollado

Las implementaciones descritas a lo largo de esta tesis fueron desarrolladas sobre dos códigos distintos. Las que corresponden a los resultados del capítulo 3 fueron hechas en DINAMO, un código del grupo del Atomistic Simulation Centre en la Queen's University of Belfast. Actualmente mantenido por Daniel Dundas, el código realiza dinámica molecular modelando el comportamiento electrónico con métodos de *tight-binding*. Además, cuenta con una versión paralelizada en MPI (protocolo para distribuir cálculos en varios nodos de computo), llamada p-DINAMO.

Todos los demás resultados corresponden a algoritmos diseñados para el proyecto LIO:^{7,61-63} una librería de código abierto que realiza cálculos de estructura electrónica *ab-initio*, y puede funcionar en forma conjunta con otros motores de dinámica molecular u optimización de geometría para realizar simulaciones de tipo QM/MM. Actualmente presenta interfaces para los programas AMBER,⁶⁴ GROMACS,⁶⁵ y Hybrid,^{66,67} siendo este último también un código libre mantenido por el grupo. El programa recibe la contribución de especialistas tanto en el área de computación como de físico-química, y tiene dentro de sus prioridades optimizar la eficiencia de sus funcionalidades, de forma de poder abarcar sistemas de gran tamaño.^{7,62,63}

La descripción del sistema electrónico cuántico se realiza utilizando la teoría del funcional de la densidad, expandiendo los orbitales de Kohn-Sham en una base de contracciones gaussianas. Las mismas consisten en combinaciones lineales fijas de funciones normales centradas en un punto del espacio (generalmente, el punto corresponde a la posición de un átomo) multiplicadas por polinomios de las variables espaciales. Estos polinomios simulan las formas de los orbitales atómicos con momento angular no nulo.

$$\phi_a(x, y, z) = \sum_k^{N_a} C_{a,k}^0 (x - x_a)^{l_a^x} (z - z_a)^{l_a^y} (z - z_a)^{l_a^z} e^{-\alpha_a [(x-x_a)^2 + (y-y_a)^2 + (z-z_a)^2]}.$$

Para resolver las integrales de intercambio y correlación, el código utiliza grillas de puntos organizados en forma de capas concéntricas alrededor de los núcleos, dando una descripción más precisa alrededor de las zonas más cercanas a los centros dónde varían más las funciones de onda.⁶⁸ A partir de esta discretización del espacio, las cuentas se pueden realizar de forma numérica aproximando la integral por una sumatoria y dándole un peso a cada punto que depende de cómo es en particular la irregularidad de la grilla en esa zona.

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}_1) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 \approx \sum_k w_k \rho(\mathbf{r}_k) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}_k), \nabla\rho(\mathbf{r}_k)].$$

La integración numérica descrita se encuentra implementada de forma eficiente en el código, organizada en un esquema mixto CPU/GPU en dónde distintos grupos de puntos son calculados por uno u otro componente según lo que se adecue mejor a las características del conjunto. Esta implementación ha demostrado tener un escalamiento lineal con el número de electrones del sistema, y dar como resultado una aceleración global que llega a ser de hasta 30× comparado con la implementación exclusivamente en CPU.^{69,70}

Por otro lado, las integrales de Coulomb se resuelven de forma analítica pero reduciendo el orden de cálculo mediante un desarrollo de la densidad electrónica en una base auxiliar.⁷¹ Adicionalmente, también estas han sido implementadas en GPU, conjuntamente con el cálculo de las integrales electrostáticas contra las cargas externas para simulaciones QM/MM.⁷² Junto con la utilización de la desigualdad de Schwarz para eliminar contribuciones despreciables en estas integrales, se llegó a conseguir una aceleración de hasta 3× en cálculos QM/MM con AMBER, un tanto más modesta que la anterior, pero para nada despreciable.

Capítulo 2

TD-DFT en Tiempo Real

Trataremos primero con sistemas cuyos átomos pueden considerarse quietos en el espacio, ya sea por estar a bajas temperaturas o por tratarse del estudio de fenómenos que ocurren en escalas de tiempo mucho más cortas que las del movimiento molecular. En este régimen todo el esfuerzo se enfoca en el tratamiento de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para la función de onda electrónica:

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \hat{H}(t)[\Psi]. \quad (2.1)$$

La ecuación 2.1 no tiene solución analítica para sistemas de más de un electrón debido a la complejidad de las interacciones entre ellos, y es necesario realizar una serie de aproximaciones para poder abordar su tratamiento, algunas de las cuales ya fueron vistas en las secciones 1.2 y 1.3. En su momento no se entró en el detalle de como se procede una vez enunciadas las ecuaciones de TDDFT: ahora interesará considerar los dos métodos principales para operar sobre ellas.

La primera teoría a considerar es la de respuesta lineal (o *linear response*, LR-TDDFT por sus siglas en inglés):^{52,53,73-76} la filosofía aquí será que, si bien no se puede obtener una solución analítica para la función $\Psi(t)$, si se opera sobre ella adecuadamente, sí se puede llegar a fórmulas analíticas para el cálculo de ciertas propiedades de interés sin necesidad de conocer la función de onda. En particular, a partir de escribir el potencial dependiente del tiempo como la suma de un potencial del estado fundamental y una perturbación, se puede desarrollar la densidad a orden uno:

$$v(\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t), \quad (2.2)$$

$$\rho[v](\mathbf{r}, t) = \rho[v_0](\mathbf{r}, t) + \int \int \left[\frac{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\delta v(\mathbf{r}', t')} \right]_{v_0} v_1(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt'. \quad (2.3)$$

La derivada funcional definida en la ecuación anterior es conocida como la susceptibilidad o función de respuesta densidad-densidad: la misma puede interpretarse como una función que relaciona los efectos en una zona $d\mathbf{r}$ y tiempo t , con las perturbaciones en el sistema que se hacen en otras zonas $d\mathbf{r}'$ y a otro tiempo t' . Al tener 4 índices, es un objeto complejo y costoso de tratar computacionalmente, pero se la puede llegar a relacionar con propiedades tales como las transiciones electrónicas, y por lo tanto, con el espectro UV-visible de una molécula o con las densidades de sus estados excitados.⁷⁴ El método de respuesta lineal es una de las herramientas más utilizada para la simulación de espectros electrónicos y el estudio del estado excitado, e incluso aquí y en capítulos posteriores haremos uso del mismo para analizar parte de los resultados presentados.

La metodología que más nos concierne, sin embargo, es la de dinámica en tiempo real (o *real time*, RT-TDDFT por sus siglas en inglés):^{7,52,53,77} en contraste con respuesta lineal, la propuesta ahora es integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento de la función de onda electrónica y obtener las propiedades a partir de la “trayectoria” observada para ese estado. En la práctica, esto se realiza mediante la discretización del dominio temporal y la propagación secuencial del objeto con el que se representa a los electrones (orbitales moleculares, densidad electrónica, etc.). La longitud de este intervalo y el costo de realizar los cálculos asociados son lo que termina limitando los tiempos totales de simulación accesible, y es natural pensar que suele haber un compromiso entre ambos factores que conviene optimizar. Es inmediato entonces, que un aspecto de gran importancia para este abordaje de TDDFT será el estudio de las distintas posibles formas de integrar la ecuación 2.1 en un dado intervalo temporal, con especial atención a los detalles del compromiso entre precisión y costo que pueden alcanzarse. En efecto, el análisis y desarrollo de distintos algoritmos computacionales de propagación electrónica ha sido un campo altamente explorado en los últimos años,^{78–81} en los cuales se ha producido un enriquecimiento considerable de la química computacional gracias a los aportes desde el área del cálculo numérico.

Comparado con el método de respuesta lineal, las dinámicas de tiempo real se caracterizan por presentar una mayor versatilidad en cuanto a sus aplicaciones. En principio, también es posible utilizar éste método para el cálculo de espectros electrónicos a partir de realizar perturbaciones en el sistema con un campo eléctrico $\vec{E}(t)$:^{8,77}

$$V_{ext}(t) = - \sum_k^{x,y,z} E_k(t) \cdot \mu_k(t), \quad (2.4)$$

donde las componentes del momento dipolar $\mu_k(t)$ pueden aproximarse con su expan-

sión en Taylor a primer orden, introduciendo el tensor de polarizabilidad $\alpha(t)$:

$$\mu_k(t) = \mu_k(t_0) + \sum_j^{x,y,z} \int \alpha_{j,k}(t - t_1) \cdot E_j(t_1) dt_1. \quad (2.5)$$

La expresión anterior permite definir el momento dipolar inducido y expresarlo en el dominio de frecuencias debido a su forma integral, fácil de transformar con Fourier:

$$\mu_k^{ind}(t) = \mu_k(t) - \mu_k(t_0) = \sum_j^{x,y,z} \int \alpha_{j,k}(t - t_1) \cdot E_j(t_1) dt_1, \quad (2.6)$$

$$\mu_k^{ind}(\omega) = \sum_j^{x,y,z} \alpha_{j,k}(\omega) \cdot E_j(\omega). \quad (2.7)$$

Por otro lado, el tensor de polarizabilidad puede ser relacionado con la absorción del sistema a cada frecuencia a partir de:^{82,83}

$$S(\Omega) = \frac{1}{3} \text{Tr} \left[\frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} [\alpha(\omega)] \right]. \quad (2.8)$$

Esta última ecuación, sumada al desarrollo anterior para la polarizabilidad, indica que se puede calcular el espectro de absorción del sistema a partir de simular la respuesta del momento dipolar a perturbaciones ocasionadas por campos eléctricos orientados en cada una de las tres direcciones, y de la posterior transformada de Fourier de las oscilaciones obtenidas. Aplicaciones de este estilo han sido exitosas en la descripción QM/MM del fenómeno de corrimiento solvatocrómico⁷ y del estudio de las señales características de intermediarios de reacción,⁸⁴ así como la obtención de espectros usando modelos de *tight-binding* en moléculas de tamaños normalmente prohibitivos para metodologías de primeros principios.⁸⁵

Aparte de la espectroscopía, que es el dominio por excelencia del método de respuesta lineal, fenómenos más atractivos para estudiar usando descripciones en tiempo real suelen involucrar procesos físico químicos como la reactividad química⁶³ o las propiedades eléctricas de moléculas y nanopartículas.^{8,86} Para ese fin, los sistemas modelo simples resultan de particular utilidad como pruebas piloto de nuevas metodologías y esquemas de aplicación.⁸⁷ En este primer capítulo de resultados presentaremos una serie de incorporaciones realizadas sobre la metodología de TDDFT implementada originalmente por Uriel Morzan en el código del grupo LIO. Tras describir los aspectos metodológicos, se mostrará una aplicación simple de los mismos al estudio de la transferencia de carga entre los extremos de moléculas alifáticas insaturadas.⁸⁷ Finalmente, se discutirán las posibilidades de extender el tratamiento a sistemas más complejos, involucrando cadenas peptídicas y metales de transición, y se exhibirán algunos resultados preliminares de estos casos.

2.1. Aspectos Metodológicos

El problema con el que habrá que lidiar ahora es la integración de la ecuación de movimiento electrónica de Liouville von Neumann (LvN), que se recuerda tiene la siguiente forma para el operador densidad reducida del sistema (ver sección 1.3):

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{F}, \hat{\rho}], \quad (2.9)$$

donde \hat{F} puede ser indistintamente el operador de Fock o el de Kohn-Sham dependiendo del método que se esté utilizando (ya sea TDHF o, como en este caso, TDDFT). La ecuación 2.9 se puede reformular expandiendo los orbitales moleculares en una base de orbitales atómicos ortonormalizados (notados con subíndice “ON”) para que quede en términos de las matrices con las que se opera concretamente en los cálculos computacionales:

$$\frac{dP_{ON}}{dt}(t) = -\frac{i}{\hbar} [F_{ON}(t), P_{ON}(t)]. \quad (2.10)$$

La forma más sencilla que se puede plantear para integrar la ecuación anterior sobre un intervalo de tiempo Δt es suponer que los operadores integrados no varían significativamente dentro de dicho intervalo y se pueden suponer constantes. Esto se conoce como el método de integración de Euler y queda expresado de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} P_{ON}(t_0 + \Delta t) &= P_{ON}(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} [F_{ON}(t_0), P_{ON}(t_0)] dt \\ &= P_{ON}(t_0) - \frac{i}{\hbar} [F_{ON}(t_0), P_{ON}(t_0)] \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt \\ &= P_{ON}(t_0) - \frac{i}{\hbar} [F_{ON}(t_0), P_{ON}(t_0)] \Delta t. \end{aligned} \quad (2.11)$$

El siguiente paso natural para mejorar el método anterior sería, en lugar de tomar como valor constante representativo para todo el intervalo el de las matrices a tiempo t_0 , utilizar el valor de las matrices en el instante medio del paso ($t_0 + \Delta t/2$). El problema con este planteo es que a priori no se tiene ese valor a tiempo medio, y conseguirlo por el mismo método requiere el valor de las matrices a tiempo $t_0 + \Delta t/4$, y así recursivamente. Sin embargo, si se replantea un poco la definición del paso, y asumiendo que de alguna forma ya se hizo al menos dos pasos de dinámica, se puede considerar el tiempo actual como el tiempo intermedio entre el paso anterior y el previo y plantear la integración en esos términos:

$$\begin{aligned} P_{ON}(t_0 + \Delta t) &= P_{ON}(t_0 - \Delta t) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0 - \Delta t}^{t_0 + \Delta t} [F_{ON}(t_0), P_{ON}(t_0)] dt \\ &= P_{ON}(t_0 - \Delta t) - \frac{i}{\hbar} [F_{ON}(t_0), P_{ON}(t_0)] (2\Delta t). \end{aligned} \quad (2.12)$$

La fórmula anterior se conoce como la expresión tipo *leapfrog* (salto de rana, por tomar el paso anterior para dar el siguiente “salteando” el actual) del método de Verlet. Existen otras expresiones para el método de Verlet, como la de *velocity Verlet*, en la que se trabaja con velocidades y estados en tiempos alternados, más adecuada para los casos de ecuaciones de movimiento clásicas en donde el estado actual (posiciones) se relaciona de forma más directa con la fuerza (a través del potencial) y no con la velocidad (como es el caso de la ecuación de LvN que conecta directamente velocidad de la densidad con su estado actual).

Esta fórmula parece no ser en principio mucho más sofisticada que la integración de Euler, pero esta apreciación es engañosa. Para ver por qué, conviene pensar en el método de Euler como una expansión de Taylor de orden 1 a tiempo t_0 para la matriz densidad: dicho truncamiento tiene un error que es de orden 2 en el paso temporal.

$$P_{ON}(t_0 + \Delta t) = P_{ON}(t_0) + \frac{dP_{ON}}{dt}(t_0)(\Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (2.13)$$

A partir de esto, resulta inmediato pensar en plantear el mismo tipo de expansión a orden 2 para obtener una mejor aproximación del valor de la matriz densidad, y usarla para evaluar dicha matriz a un tiempo posterior $t_0 + \Delta t$ y anterior $t_0 - \Delta t$:

$$\begin{aligned} P_{ON}(t_0 + \Delta t) &= P_{ON}(t_0) + \frac{dP_{ON}}{dt}(t_0)(\Delta t) + \frac{1}{2} \frac{d^2 P_{ON}}{dt^2}(t_0)(\Delta t)^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ P_{ON}(t_0 - \Delta t) &= P_{ON}(t_0) + \frac{dP_{ON}}{dt}(t_0)(-\Delta t) + \frac{1}{2} \frac{d^2 P_{ON}}{dt^2}(t_0)(-\Delta t)^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Es inmediato notar que las dos fórmulas anteriores tienen los mismos términos de orden 0 y orden 2, con el de orden 1 difiriendo solo en un signo. Al restar estas dos ecuaciones se llega a la expresión presentada para el método de *leapfrog*, manteniendo un error de orden 3 en el paso temporal, un orden mayor que lo obtenido para Euler.

$$P_{ON}(t_0 + \Delta t) - P_{ON}(t_0 - \Delta t) = \frac{dP_{ON}}{dt}(t_0)(\Delta t) - \frac{dP_{ON}}{dt}(t_0)(-\Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Los métodos que utilizan un desarrollo de Taylor para evaluar en el tiempo actual las sucesivas derivadas de la función a propagar se conocen, no muy sorpresivamente, como métodos de Taylor. Así, el método de Euler y las ecuaciones 2.14 son métodos de Taylor de orden 1 y 2 respectivamente. Este no es exactamente el caso de *leapfrog*: los métodos en los que se usan valores de posiciones y velocidades provenientes de distintos pasos anteriores se conocen como métodos multipaso. Pueden ser pensados de forma

más general como emergentes de resolver la siguiente integral:

$$\begin{aligned} P_{ON}(t_0 + \Delta t) - P_{ON}(t_0 - n\Delta t) &= \int_{t_0 - n\Delta t}^{t_0 + \Delta t} \frac{dP_{ON}}{dt}(t) dt \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0 - n\Delta t}^{t_0 + \Delta t} [F_{ON}(t), P_{ON}(t)] dt, \end{aligned}$$

reemplazando el conmutador por un polinomio de grado menor o igual a n que interpola al conmutador en algunos de los puntos intermedios (*leapfrog*, por ejemplo, es el polinomio de grado 0 que interpola en $t = t_0$, para $n = 1$).

Obviamente esta descripción no agota el universo posible para los tratamientos de la fórmula 2.10 de Liouville von Neumann, existiendo sub-categorías dentro de los ya mencionados (como métodos multipaso recursivos, si la interpolación incluye al punto $t_0 + \Delta t$) u otros tipos de tratamiento matemático completamente distintos (como los de Runge-Kutta en los que se “agrupan” sucesivos pasos de Euler y se pesan adecuadamente de forma de garantizar un mejor orden en el paso total resultante). El método de Magnus es uno de estos últimos, diseñado específicamente para la forma de la evolución temporal electrónica.

Propagador de Magnus

Para entender el propagador de Magnus, conviene primero reformular la ecuación de Schrödinger definiendo la acción del operador evolución temporal. En efecto, se puede remover la dependencia temporal de un estado cuántico planteando:

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle$$

y reemplazar esta expresión en la ecuación de Schrödinger con un Hamiltoniano que puede también depender del tiempo, para obtener una ecuación diferencial dada por:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} &= \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle \\ i\hbar \frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} |\Psi(t_0)\rangle &= \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle \\ i\hbar \frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} &= \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \end{aligned} \tag{2.15}$$

que actúa como definición efectiva del operador \hat{U} .

La fórmula 2.15 puede integrarse (usando además la propiedad de que $\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1}$, la identidad) para dar una definición alternativa que presenta características recursivas:

$$\begin{aligned}\hat{U}(t, t_0) - \hat{U}(t_0, t_0) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau_1) \hat{U}(\tau_1, t_0) d\tau_1 \\ \hat{U}(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau_1) \hat{U}(\tau_1, t_0) d\tau_1.\end{aligned}\quad (2.16)$$

En efecto, aprovechar esta recursión para reemplazar al operador que está dentro de la integral con esta misma definición lleva a:

$$\hat{U}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau_1) \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{\tau_1} \hat{H}(\tau_2) \hat{U}(\tau_2, t_0) d\tau_2 \right] d\tau_1 \quad (2.17)$$

$$= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau_1) d\tau_1 + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{\tau_1} \hat{H}(\tau_1) \hat{H}(\tau_2) \hat{U}(\tau_2, t_0) d\tau_2 d\tau_1. \quad (2.18)$$

Sucesivas repeticiones de este procedimiento en infinitos pasos permiten, finalmente, obtener una definición no recursiva del operador evolució temporal a partir de la siguiente serie:

$$\hat{U}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{\tau_1} \dots \int_{t_0}^{\tau_{n-1}} \hat{H}(\tau_1) \dots \hat{H}(\tau_n) d\tau_1 \dots d\tau_n. \quad (2.19)$$

Se puede notar que en el caso de un Hamiltoniano no dependiente del tiempo, el mismo sale como factor común de todos los términos a una potencia correspondiente, y queda una integral “triangular” sobre el espacio temporal (descripción por analogía al caso de dos integrales donde equivale al área del triángulo) que da un factor $(1/n!)$. Todo esto reduce la expresión 2.19 a la forma de la serie de Dyson (versión para funciones complejas de las series de Taylor) para la exponencial de \hat{H} . Por analogía, a la funcionalidad que describen las ecuaciones 2.15, 2.16 y 2.19 se la denomina “exponencial ordenada”, porque se tiene que resolver las integrales de la expresión explícita 2.19 en un orden temporal específico, ya que sus límites de integración dependen de las variables de integración “anteriores”.

En 1956 Wilhelm Magnus encontró una fórmula para re-expresar la exponencial ordenada como una exponencial simple, trasladando la complejidad a cada uno de los exponentes resultantes:⁸⁸

$$T e^{-i \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau} = e^{\sum_{n=1}^{\infty} \Omega_n}, \quad (2.20)$$

donde:

$$\begin{aligned}\Omega_1 &= -i \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau_1) d\tau_1 \\ \Omega_2 &= (-i)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{\tau_1} [\hat{H}(\tau_1), \hat{H}(\tau_2)] d\tau_2 d\tau_1 \\ \Omega_3 &= (-i)^3 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{\tau_1} \int_{t_0}^{\tau_2} [\hat{H}(\tau_1), [\hat{H}(\tau_2), \hat{H}(\tau_3)]] d\tau_3 d\tau_2 d\tau_1 \\ &\quad + (-i)^3 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{\tau_1} \int_{t_0}^{\tau_2} [[\hat{H}(\tau_1), \hat{H}(\tau_2)], \hat{H}(\tau_3)] d\tau_3 d\tau_2 d\tau_1 \\ \Omega_4 &= \dots\end{aligned}$$

Las integrales en las definiciones de los Ω_n se pueden aproximar adecuadamente usando cuadraturas de Gauss-Legendre⁸⁹, y en aplicaciones anteriores del método se ha observado que el primer orden de Magnus suele dar un buen compromiso entre tamaño de paso máximo y costo computacional.^{86,90} Las fórmulas resultantes de estas consideraciones, expresadas ahora en términos de un paso de dinámica Δt , son:

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) \simeq e^{\Omega_1} \quad \Omega_1 \simeq -i\hat{H}(t + \Delta t/2)\Delta t.$$

Hasta aquí se ha considerado el operador evolución del sistema cuántico total, pero exactamente el mismo desarrollo vale para operadores monoeléctrico, reemplazando el Hamiltoniano por el operador de Kohn-Sham (o el de Fock, dependiendo el modelo). Ya casi se tiene una fórmula aplicable, quedando por resolver cómo evaluar la exponencial y cómo estimar adecuadamente el valor de la matriz propagadora a un tiempo futuro $t + \frac{\Delta t}{2}$.

Para resolver el primero de estos inconvenientes se usará la propuesta de Lopata y Govind⁹⁰, que consiste en aplicar la fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff (BCH) para el desarrollo de la exponencial en términos de conmutadores:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(t + \Delta t) &= \sum_k |\psi_k(t + \Delta t)\rangle \langle \psi_k(t + \Delta t)| \\ &= \hat{U}(t + \Delta t, t) \left(\sum_k |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \right) \hat{U}^\dagger(t + \Delta t, t) \\ &= e^{\Omega_1} \hat{\rho}(t) e^{-\Omega_1} \\ &= \hat{\rho}(t) + [\Omega_1, \hat{\rho}(t)] + \frac{1}{2!} [\Omega_1, [\Omega_1, \hat{\rho}(t)]] + \frac{1}{3!} [\Omega_1, [\Omega_1, [\Omega_1, \hat{\rho}(t)]]] + \dots\end{aligned}$$

Se prefiere la aplicación de este método en lugar de otros posibles, como la diagonalización de la matriz Ω_1 , debido a que estas expresiones de productos y sumas de matrices son mucho más adaptables a esquemas de paralelización masivos por GPU.⁹¹

Por último, para obtener una estimación de la matriz de Kohn-Sham a un tiempo futuro, se recurrió al esquema propuesto por Van Voorhis y colaboradores⁸⁶ de aplicar un predictor/corrector que usa el mismo tipo de propagador. La idea consiste en realizar los siguientes pasos (ilustrados en la Figura 2.1):

1. **Predictor:** Se utiliza una extrapolación lineal para obtener un valor aproximado del operador de Kohn-Sham a tiempo $t + \Delta t/4$, usando dos valores de matriz “corregidos” (a mitad del paso) de pasos anteriores:

$$\begin{aligned} F(t + \frac{1}{4}\Delta t) &= F(t - \frac{6}{4}\Delta t) + \left(\frac{F(t - \frac{2}{4}\Delta t) - F(t - \frac{6}{4}\Delta t)}{\Delta t} \right) \left(\frac{7}{4}\Delta t \right) \\ &= \left(\frac{7}{4}\Delta t \right) F(t - \frac{1}{2}\Delta t) - \left(\frac{3}{4}\Delta t \right) F(t - \frac{3}{2}\Delta t) \end{aligned}$$

2. **Corrector:** Con la matriz de Kohn-Sham estimada se realiza medio paso con el propagador de Magnus para obtener una densidad aproximada a tiempo medio. Esta densidad se usa para calcular el operador de Kohn-Sham corregido en ese mismo tiempo medio.

$$\hat{\rho}(t + \Delta t/2) = e^{-\frac{i\Delta t}{2}\hat{F}(t+\Delta t/4)} \hat{\rho}(t) e^{\frac{i\Delta t}{2}\hat{F}(t+\Delta t/4)}$$

3. **Propagación:** Con la matriz de Kohn-Sham corregida se realiza el paso entero para obtener la siguiente densidad. La matriz de Kohn-Sham calculada a un tiempo intermedio se guarda para realizar la predicción del siguiente paso.

$$\hat{\rho}(t + \Delta t) = e^{-i\Delta t\hat{F}[\hat{\rho}(t+\Delta t/2)]} \hat{\rho}(t) e^{i\Delta t\hat{F}[\hat{\rho}(t+\Delta t/2)]}$$

Este esquema de propagación de Magnus a orden uno, acoplado al método predictor/corrector, se implementó en el código LIO como parte de este trabajo de tesis. Queda como una variable a elección del usuario la cantidad de conmutadores a usar en la expansión de la fórmula de BCH, pero se encontró que más allá de los 30 términos deja de ser un factor de relevancia en la longitud máxima de paso temporal.⁷

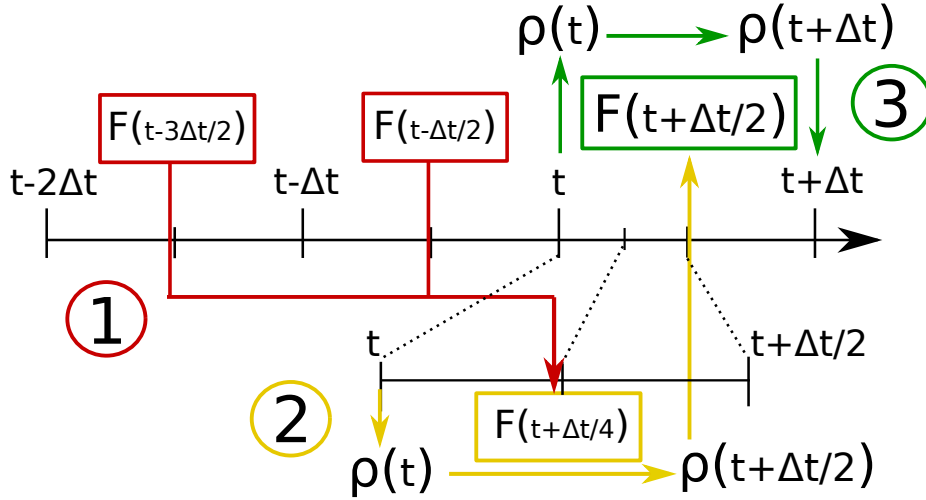


Figura 2.1: Esquema del método de predictor/corrector para el propagador de Magnus. La numeración sigue el procedimiento explicado en el texto.

Cargas y Potenciales Atómicos

En lo que sigue interesa considerar las distintas formas para asignar la “proporción” de la densidad electrónica que le corresponde a cada núcleo: se usará una de ellas como criterio para seguir el movimiento de carga en el tiempo y estimar valores de corriente, mientras que otra permitirá definir la aplicación de un potencial de sesgo de forma localizada sobre los átomos.

La primera a considerar se conoce como cargas o población de Mulliken,⁹² y se define a partir de la matriz de población M :

$$M_{i,j} = P_{i,j} S_{i,j} = \sum_k^{N_e} C_{i,k} C_{j,k}^* \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.21)$$

donde la suma va hasta el número de electrones (N_e) pero en realidad esta barriendo el número de orbitales ocupados. La suma sobre todos los N_b orbitales atómicos ϕ_i en la posición i da la proyección sobre el orbital atómico j de la suma pesada de todos los

orbitales moleculares:

$$\begin{aligned}
 \sum_i M_{i,j} &= \sum_i \sum_k^{N_b} C_{i,k} C_{j,k}^* \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= \sum_k^{N_e} C_{j,k}^* \int \phi_j(\mathbf{r}) \left(\sum_i^{N_b} C_{i,k} \phi_i(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \\
 &= \sum_k^{N_e} C_{j,k}^* \int \phi_j(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 \mu_j &= \int \phi_j(\mathbf{r}) \left(\sum_k^{N_e} C_{j,k}^* \psi_k(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}. \tag{2.22}
 \end{aligned}$$

La fórmula 2.22 permite definir una “población electrónica” μ_j para el j -ésimo orbital atómico. Se puede confirmar que esto representa efectivamente una proporción de la densidad electrónica haciendo la suma sobre todos los orbitales atómicos de la expresión anterior y verificando que se da el total de electrones del sistema:

$$\begin{aligned}
 \sum_j^{N_b} \mu_j &= \sum_j^{N_b} \int \phi_j(\mathbf{r}) \left(\sum_k^{N_e} C_{j,k}^* \psi_k(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \\
 &= \sum_k^{N_e} \int \left(\sum_j^{N_b} C_{j,k}^* \phi_j(\mathbf{r}) \right) \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= \sum_k^{N_e} \int \psi_k^* \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_k^{N_e} 1 = N_e.
 \end{aligned}$$

Finalmente, la población de Mulliken para un dado átomo se va a definir como la carga nuclear del mismo menos la suma de los μ_j que corresponden a orbitales atómicos centrados en ese átomo. El cálculo de cargas de Mulliken presenta algunos problemas que hacen que la carga predicha no siempre correlacione bien con lo esperado a partir de intuiciones químicas (tales como que átomos más electronegativos acumulen mayor densidad electrónica), y existen correcciones hechas sobre el mismo,⁹³ así como también diversas propuestas superadoras.^{94,95} Las mismas suelen ser más complejas y costosas computacionalmente, y no parecían justificarse para una aplicación en donde solo interesa seguir los cambios relativos en la magnitud de la carga atómica sin que importe demasiado su valor absoluto.

El otro modelo de interés, que presenta una sencillez parecida al de Mulliken, está dado por el de cargas o poblaciones de Löwdin.⁹⁶ En este se reemplaza el uso directo de la matriz de solapamiento por las matrices que surgen de hacer una descomposición simétrica de la misma:

$$S = S^{1/2} S^{1/2} \quad [W_k]_{i,j} = [S^{1/2}]_{i,k} [S^{1/2}]_{k,j} \quad \mu_k = \text{Tr} [P W_k] ,$$

que también puede expresarse como:

$$\begin{aligned} \mu_k = \text{Tr} [P W_k] &= \sum_{i,j}^{N_b} P_{i,j} [W_k]_{j,i} \\ &= \sum_{i,j}^{N_b} P_{i,j} [S^{1/2}]_{j,k} [S^{1/2}]_{k,i} \\ &= \sum_{i,j}^{N_b} [S^{1/2}]_{k,i} P_{i,j} [S^{1/2}]_{j,k} \\ &= [S^{1/2} P S^{1/2}]_{k,k} . \end{aligned} \quad (2.23)$$

Finalmente, al igual que con Mulliken, la carga sobre un dado átomo se puede conseguir sumando sobre todos los orbitales atómicos que le corresponden.

La definición de estas matrices de proyección de Löwdin⁹⁷ (W_k) inspiraron al grupo de Van Voorhis en su diseño de un método de DFT restringido⁹⁸ para generar de forma autoconsistente estados de carga desplazada por inserción directa en el operador de Kohn-Sham de términos de sesgo dados por:

$$V^A = v_A \sum_{k \in A} W_k , \quad (2.24)$$

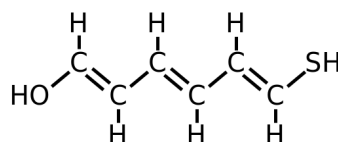
donde A corresponde a un dado átomo y la sumatoria barre sobre todas las funciones de base centradas en este. En el método original los parámetros de potencial son parte del ajuste que se realiza en el ciclo autoconsistente y tiene un tratamiento más complicado. Para nuestra implementación del método simplemente se introduce el término de potencial como una constante en el operador de Kohn-Sham del sistema: en lugar de optimizar los parámetros v_A , interesará calibrarlos para analizar el impacto sobre los estados conseguidos y dinámicas producidas al hacer distintos tipos de aplicaciones de los mismos.

Como se mencionó en el capítulo anterior, para que la densidad electrónica del sistema evolucione efectivamente en el tiempo, se debe o bien partir de un estado fuera de equilibrio o bien perturbar al sistema con un campo externo. En efecto, los estados

puros electrónicos conmutan con el Hamiltoniano y la derivada temporal de la densidad electrónica se anula ($\dot{\rho} = 0$; ver sección 1.3). En este capítulo se explora la posibilidad de emplear el método de potenciales atómicos recién descrito para generar un estado de partida fuera del equilibrio e investigar su evolución, buscando con esto simular la transferencia de carga a lo largo de los enlaces de una molécula.

2.2. Preparación de Estados fuera de Equilibrio

Como primer sistema a abordar se decidió utilizar cadenas insaturadas de poliactileno (una de las especies más sencillas que presentan conjugación), a las que se les añadieron hetero-átomos que pudieran almacenar carga en los extremos. Las primeras simulaciones consistieron en probar distintos esquemas de aplicación de potencial sobre una de estas cadenas conformada por tres unidades de monómero metileno ($-CH=CH-$), tal como puede verse en el Esquema 2.1 presentado a continuación.



Esquema 2.1: Cadena de poliactileno considerada.

La geometría se optimizó utilizando el programa Gaussian09,⁹⁹ aplicando el modelo de DFT con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof^{27,100} y una base de contracciones gaussianas de tipo 6-31G.¹⁰¹ Una vez optimizada, se removió los hidrógenos conectados a los hetero-átomos y se utilizó esa estructura para realizar los cálculos posteriores con el código LIO. En el estado fundamental se encontró que las cargas de Mulliken correspondientes al oxígeno y el azufre son $-0.4 e^-$ y $-0.6 e^-$ respectivamente: la aplicación de los potenciales pretende revertir la polarización para inducir un extremo donador de electrones (oxígeno) y otro aceptor (azufre).

Para aplicar el potencial polarizante se plantearon cuatro posibles esquemas: es decir, cuatro posibles formas de seleccionar los valores para los pesos v_A (ver ecuación 2.24). La descripción siguiente está acompañada de la Figura 2.2 para una mejor visualización.

- **Split:** el potencial se aplica sobre la mitad de los átomos del polímero que contiene al azufre con un valor positivo de $+\Delta V/2$ y sobre la otra mitad con un valor negativo de $-\Delta V/2$.

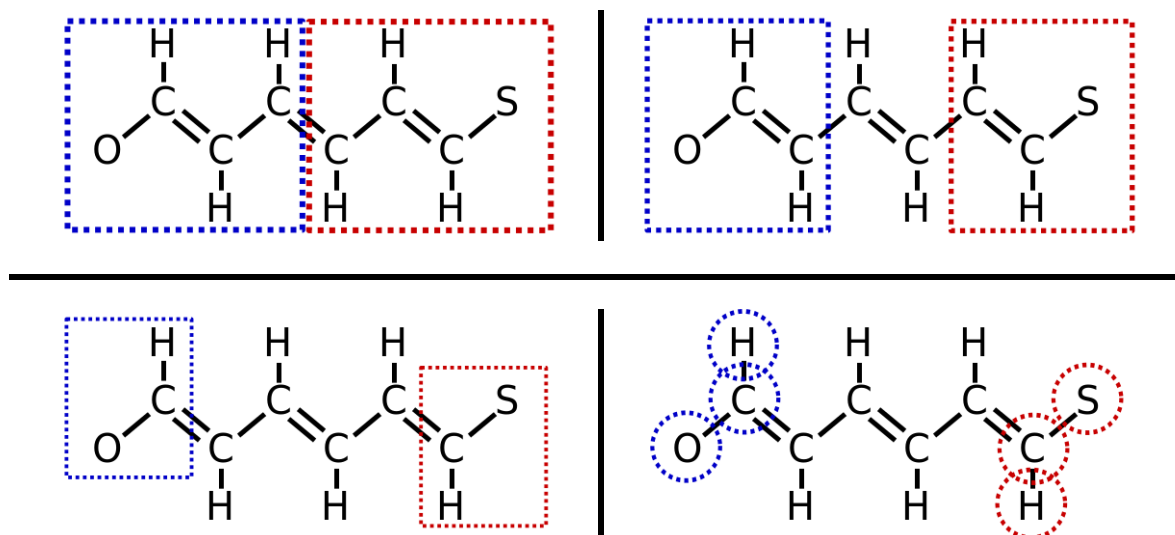


Figura 2.2: Regiones de aplicación de los potenciales centrados en átomos para los esquemas “split”, “bridge”, “extreme”, “ramp” (de izquierda a derecha, y de arriba a abajo respectivamente). En rectángulos se representa aplicaciones de potencial constante y en círculos los centros de distintas Gaussianas que se extienden en todo el espacio.

- **Bridge:** el potencial se aplica sobre los átomos del monómero que está conectado directamente con el azufre con un valor de $+\Delta V/2$ y a los del monómero conectado al oxígeno con un valor de $-\Delta V/2$, quedando un monómero central sin afectar.
- **Extreme:** el potencial se aplica sobre los hetero-átomos, el carbono conectado directamente y el hidrógeno más cercano, quedando dos unidades de monómero en el centro sin afectar. Como en los casos anteriores, a la parte $-CHS$ se le asigna un valor de $+\Delta V/2$, mientras que a la del $-CHO$ uno de $-\Delta V/2$.
- **Ramp:** el potencial se aplica tomando un punto en el espacio para centrarlo y afecta a todos los átomos de acuerdo a la distancia con dicho punto con una intensidad que decae como una normal. Se aplican tres potenciales con una amplitud máxima de $+\Delta V/2$ centrados en cada uno de los átomos del fragmento $-CHS$ y tres con amplitud máxima de $-\Delta V/2$ centrados en los del fragmento $-CHO$. El ancho del decaimiento fue uno de los parámetros a ajustar.

El gráfico de la izquierda en la Figura 2.3 muestra cómo se distribuyen las cargas de Mulliken netas de cada fragmento del polímero para las distintas forma de potencial mencionadas. También se incluye de referencia las cargas que corresponden al estado fundamental inalterado: a partir de la comparación con esta referencia, se puede observar como la polarización parece acentuarse en las zonas dónde se produce un cambio

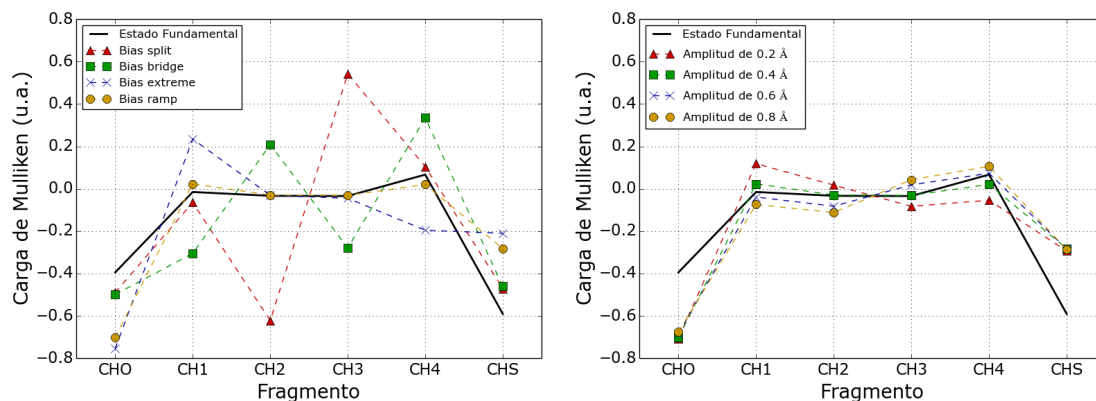


Figura 2.3: Carga de Mulliken en los distintos fragmentos para las distintas formas de aplicar el potencial (a izquierda) y distintos anchos para la forma con decaimiento gaussiano.

abrupto en el potencial aplicado. Así, el esquema *split* produce una separación de cargas entre los dos carbonos en el medio de la molécula, el *bridge* separa cargas en la interfaz entre los monómeros con potencial aplicados y el monómero central, y el *extreme* separa cargas entre los carbonos del monómero conectado al oxígeno y entre los carbonos del monómero conectado al azufre. El cambio suave de potencial generado por el esquema tipo rampa (*ramp*) parece preservar mejor las poblaciones del estado fundamental a lo largo de la cadena y lograr una separación de carga efectiva entre los hetero-átomos, consistente con la intuición química del estado inicial de una transferencia electrónica.

El otro recuadro de la Figura 2.3 contiene los resultados para distintas distancias características de decaimiento posibles para la aplicación de la modulación gaussiana del esquema *ramp*. Aquí la diferencia resulta mucho menor que al comparar distintos esquemas: sin embargo, se pueden llegar a notar ciertas tendencias generales. Por ejemplo, se puede verificar que a menor amplitud (decaimiento más abrupto) los resultados se asemejan más al caso *extreme* ya que hay un salto mayor entre potencial efectivo sobre átomos del fragmento $-CHX$ (dónde se centra la aplicación del potencial) y el siguiente carbono unido. Lo otro que resulta muy llamativo es que pese a haber variación en las cargas de los fragmentos intermedios, la carga sobre los extremos donde se encuentran centrados los potenciales aplicados resulta altamente consistente en el rango de amplitudes de aplicación seleccionado.

Estos distintos estados de carga desplazada se utilizaron como estados iniciales para hacer simulaciones de dinámica electrónica. Para ello, se comienza la dinámica con el potencial aplicado, y se lo va removiendo mediante la aplicación de un peso que

decae en el tiempo con forma gaussiana, centrado a tiempo 0 y con una amplitud de campana chica respecto del tiempo de simulación (el peso se vuelve nulo antes de los 0,05 femtosegundos). Más aún, se realizaron pruebas iniciales para verificar que dicha velocidad de remoción del potencial no afectara la forma de las curvas de carga en función del tiempo. Las dinámicas electrónicas se realizaron con el método de TD-DFT en tiempo real, usando el propagador de Magnus y un paso temporal de 0,0012 femtosegundos (el potencial y la base siguen siendo los mismos que se mencionaron antes).

En los gráficos de la Figura 2.4 se muestra cómo varía la carga de Mulliken neta de cada fragmento en el tiempo para dinámicas electrónicas iniciadas con distintos esquemas de desplazamiento de carga. En todos los casos puede verse que al “soltar” el potencial, la mayor parte de la densidad electrónica desplazada hacia el fragmento $-CHO$ regresa al $-CHS$, pero la carga queda oscilando alrededor de sus valores en el estado fundamental. Dichas oscilaciones se deben al hecho de que el sistema está aislado, por lo que la energía total debe conservarse, sumado a la forma en la que se tratan los grados de libertad nucleares. En efecto, como los núcleos están fijos, la densidad electrónica no puede disipar energía a través de estos y lo único que puede hacer es distribuirla entre sus modos internos. En los gráficos mencionados pueden distinguirse dos tipos de oscilación: las que tienen mayor frecuencia, que se encuentran montadas sobre las de menor frecuencia, están asociadas a los modos electrónicos más energéticos, que se activan frente a la perturbación introducida al polarizar la carga. Por otro lado, identificaremos a las oscilaciones de menor energía como las principales responsables del transporte de carga entre los extremos de la molécula: veremos en las dos secciones siguientes como los resultados obtenidos refuerzan esta asignación.

Volviendo a la comparación entre esquemas, podemos notar que las diferencias iniciales de distribución de carga parecerían no tener un gran impacto en la dinámica electrónica del sistema. Se puede ver que la mayor diferencia está solamente en los primeros $\sim 0,25$ femtosegundos de simulación, en lo “ruidosa” que resultan las oscilaciones de carga en los carbonos, y en algunos detalles menores de la forma final de las curvas del donador y aceptor (por ejemplo, en el esquema *extreme* parece haber mucho entrecruzamiento de las curvas a $\sim 1,00$ femtosegundos, mientras que en el esquema *split* las curvas apenas se tocan). Más allá de eso, la estructura general resultante parecería ser idéntica en los tres casos, conservándose bastante bien las frecuencias de las oscilaciones e incluso la amplitud de las mismas, pese a haberse desencadenado desde una diferencia de cargas neta entre los fragmentos donador y aceptor muy distinta (comparar la diferencia inicial entre $-CHS$ y $-CHO$ en el esquema *extreme* con los otros dos).

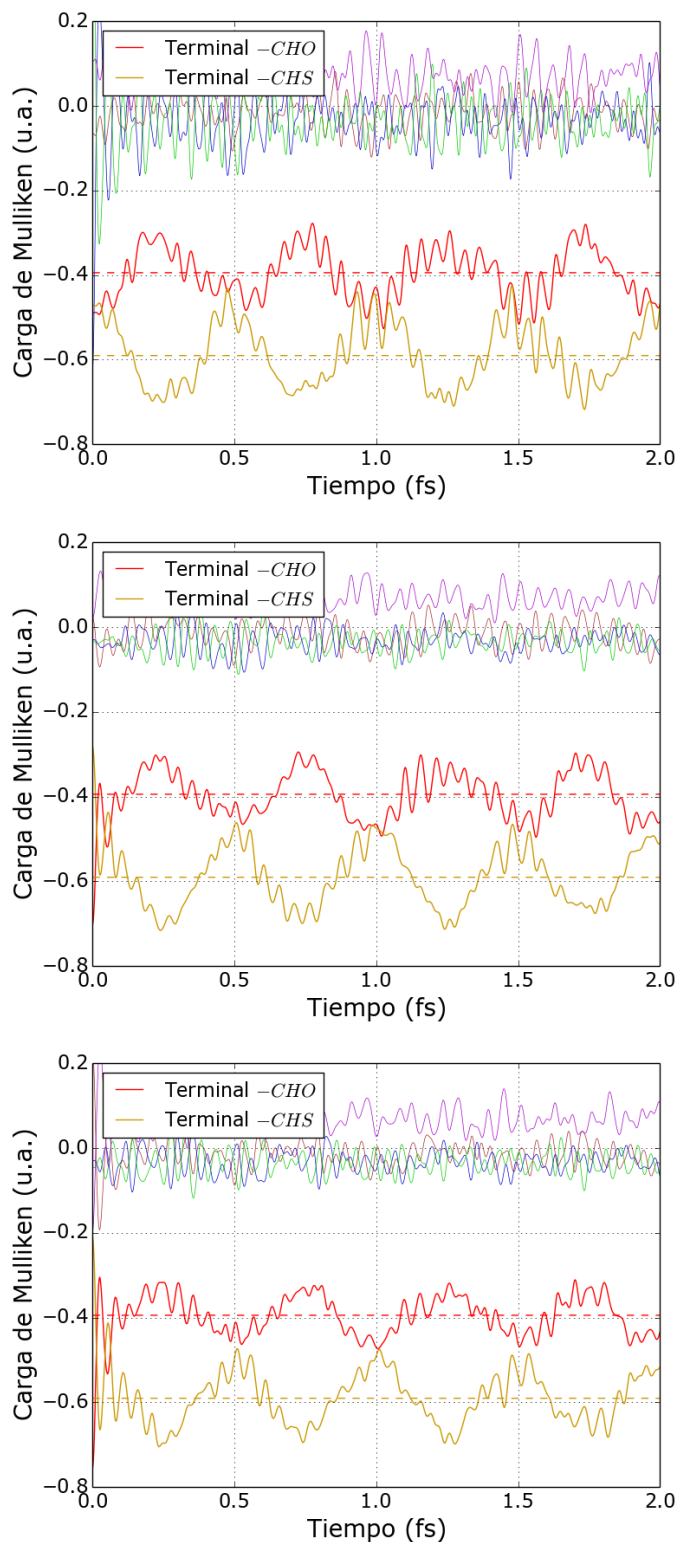


Figura 2.4: Carga de Mulliken a lo largo del tiempo para los distintos fragmentos. Se muestra los casos de desplazamientos iniciales de tipo “extreme”, “ramp” (con amplitud de campana de 0.4 \AA) y “split” (de arriba a abajo). Las curvas que no aparecen en la leyenda corresponden a los 4 fragmentos $-CH-$ intermedios, y en líneas punteadas se muestra el valor de las cargas en el estado fundamental.

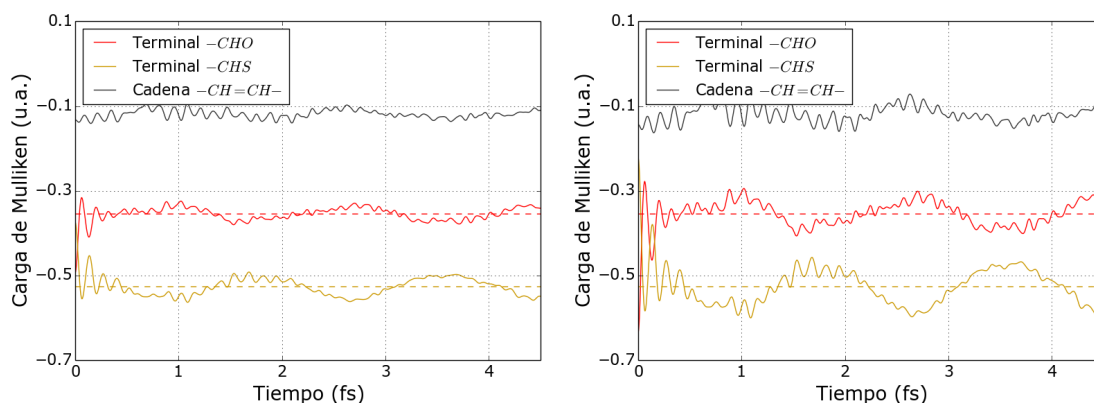


Figura 2.5: Carga de Mulliken a lo largo del tiempo para los distintos fragmentos. Se muestran los casos de potencial inicial de 0.04, y 0.08 Ha de diferencia entre fragmentos terminales (a izquierda y derecha respectivamente). En líneas punteadas se muestra el valor de las cargas en el estado fundamental. En todos los casos se usó una cadena de 6 unidades de monómeros.

2.3. Oscilación de Carga y Conductancia Molecular

Como se adelantó en el análisis anterior, resulta intuitivo pensar que estas oscilaciones de baja frecuencia que parecen estar coordinadas entre los dos extremos de la molécula guarden alguna relación con la conductancia en estos polímeros. Con el fin de probar esta hipótesis, se realizaron algunas pruebas para ver cómo se modifican dichas curvas de oscilación de carga al cambiar la magnitud del sesgo de potencial aplicado y la longitud de la cadena. Algunos resultados para un polímero más largo, de 6 unidades de monómero, se presentan en la Figura 2.5: allí se puede observar cómo los cambios en el valor del sesgo producen amplitudes de oscilación de carga distintas, pero parecen no afectar en nada la frecuencia. Pese a que aquí se muestra la comparación entre solo dos casos distintos, la frecuencia se mantiene inalterada en todas las dinámicas realizadas con la misma cadena sin importar como se aplica el sesgo inicial o su valor.

Por el contrario, como puede verse en la Figura 2.6, la modificación de la composición de la cadena sí que tiene un claro efecto en las frecuencias de oscilación de carga. Las mismas disminuyen con el aumento en el número de monómeros (puede apreciarse en los gráficos cómo hay menos oscilaciones para el mismo intervalo temporal), lo que es consistente con que a mayores longitudes de cadena los tiempos para transferir la carga del donador al aceptor sean menores. También se observan algunos cambios en la amplitud de las oscilaciones, pero estos son más difíciles de comparar de forma directa, ya que al tratarse de moléculas distintas también hay cambios en las cargas de Mulliken para sus estados fundamentales.

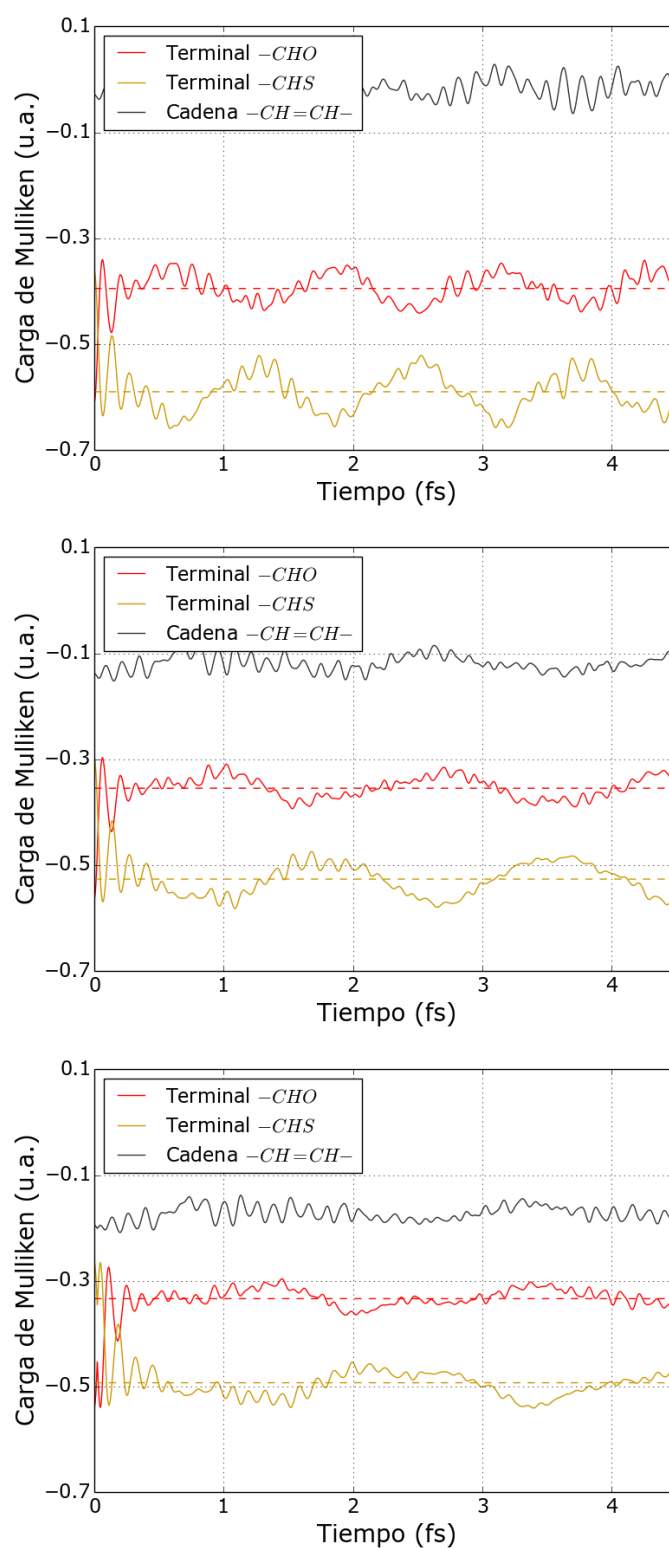


Figura 2.6: Carga de Mulliken a lo largo del tiempo para los distintos fragmentos. Se muestra los casos de cadenas de 3, 6 y 9 unidades de monómeros (de arriba a abajo respectivamente). En líneas punteadas se muestra el valor de las cargas en el estado fundamental. En todos los casos se usó un sesgo inicial de 0.06 Ha.

Para estudiar la dependencia de la conductividad con la distancia de cadena, se exploraron 9 sistemas, barriendo un rango de longitudes de entre 3-12 unidades monoméricas (lo que se traduce en una distancia de entre ~ 6 y 28 \AA entre los carbonos unidos a los hetero-átomos). Cada uno de estos fue preparado de la misma forma que se describió anteriormente: optimizando la geometría protonada y removiendo los hidrógenos unidos al azufre y al oxígeno. A la luz de los resultados anteriores, y sabiendo que todos los métodos producen dinámicas similares, se optó por utilizar el esquema *extreme* para generar el desplazamiento inicial de carga. La ventaja de este por sobre el esquema *ramp* es que permite definir más claramente la diferencia de potencial, ya que en este último el potencial efectivo aplicado sobre los fragmentos $-CHO$ y $-CHS$ no es el mismo para sus tres átomos y resulta difícil de regular para asignarle un valor específico.

En base a los resultados anteriores, se propuso el siguiente procedimiento para estimar la velocidad de la transferencia de carga. En todos los casos se trabajó a partir de las curvas de oscilación de carga de Mulliken en el tiempo correspondientes al fragmento $-CHO$, elegido éste arbitrariamente, ya que se podría haber tomado de forma equivalente al $-CHS$ por comportarse de forma simétrica.¹ Primero se calcula la amplitud de las oscilaciones a partir del desvío estándar de los datos, de forma proporcional: más específicamente, se usa la fórmula $A_0 = 2,5\sigma/\sqrt{2}$, donde σ es el valor de desvío estándar. Por otro lado, se realiza la transformada de Fourier de los mismos datos y se obtiene de allí el pico correspondiente a la frecuencia identificada con la transferencia electrónica. Este valor obtenido se utiliza como punto de partida para un ajuste recursivo por cuadrados mínimos de la curva de datos con una función sinusoidal, verificando a la vez que los parámetros describan bien dichas curvas. La corriente se estima, finalmente, como el producto entre la amplitud y la frecuencia calculadas. La Figura 2.7 muestra el resultado de este procedimiento aplicado a la curva obtenida para una cadena de 6 monómeros con un sesgo de 0.06 Ha: en la misma puede verificarse que la identificación de la frecuencia de transferencia resulta clara y el ajuste sinusoidal coincide con las oscilaciones de carga.

Este procedimiento descrito se aplicó a toda la serie de geometrías para sesgos entre 0,03 y 0,08 Ha, obteniendo buenos ajustes sinusoidales en todos los casos salvo por la cadena de 10 monómeros. La misma presentó para todos los potenciales irregularidades

¹ En realidad las oscilaciones del fragmento $-CHS$ son más pronunciadas que las del fragmento $-CHO$, por lo que a igual frecuencia de oscilación, se predicen corrientes más altas. Como el objetivo final será la variación de la conductancia con el largo de cadena, no es tan problemático que las corrientes estimadas no sean exactas, siempre que los cambios con distintos potenciales mantengan la misma proporcionalidad. Esto último sí se observa al comparar como cambian las amplitudes de ambos fragmentos con el sesgo aplicado.

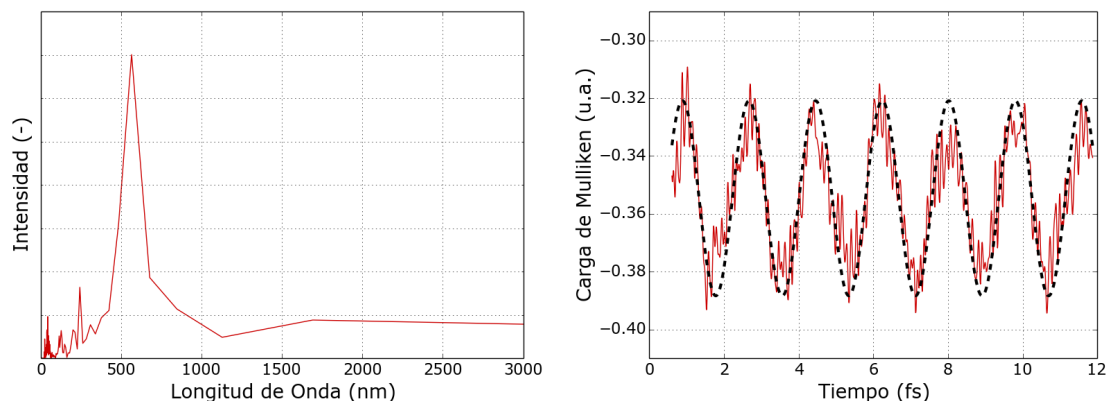


Figura 2.7: A izquierda se muestra la transformada de Fourier de la oscilación de cargas de Mulliken del fragmento $-CHO$ hecha para identificar la frecuencia de transferencia. A derecha se muestra el ajuste sinusoidal de las oscilaciones. Ambos gráficos corresponden a una cadena de 6 unidades de monómero con un sesgo de 0.06 Ha.

en las oscilaciones de la carga de Mulliken que impedían asociarla adecuadamente a un movimiento sinusoidal, por lo que se la terminó descartando. En todos los demás casos se pudo observar una dependencia lineal de la corriente con el sesgo, tal como se ve en el ejemplo de la cadena de 6 carbonos presentado en el gráfico de la izquierda de la Figura 2.8, exhibiendo un comportamiento ohmico en el régimen estudiado. Por otro lado, en el gráfico de la derecha de dicha figura puede verse cómo la variación de esta conductancia con el largo de cadena se ajusta bien a un decaimiento exponencial. Dicho decaimiento tiene una constante característica, asociada a la disminución de probabilidad del efecto tunel, que en este caso resulta $\beta = 0,072\text{\AA}^{-1}$. Este valor es coincidente con cálculos previos realizados en el grupo con otras metodologías⁸ y con estimaciones realizadas por otros grupos⁸⁷

2.4. Oscilación de Carga y Espectro Electrónico

Como se discute al comienzo de este capítulo, el espectro electrónico puede calcularse a partir de seguir las oscilaciones del momento dipolar que se producen al aplicar una perturbación a la nube de densidad electrónica. Por otro lado, uno de los dos parámetros utilizados en el método para estimar la conductividad presentado en la sección anterior es la frecuencia de oscilación de las cargas de Mulliken, a su vez producida por iniciar la dinámica electrónica desde un sistema perturbado. Ante esta coincidencia en las metodologías, se procedió a simular los espectros electrónicos de todas las cadenas para verificar la presencia de la frecuencia asociada a la transferencia de carga y

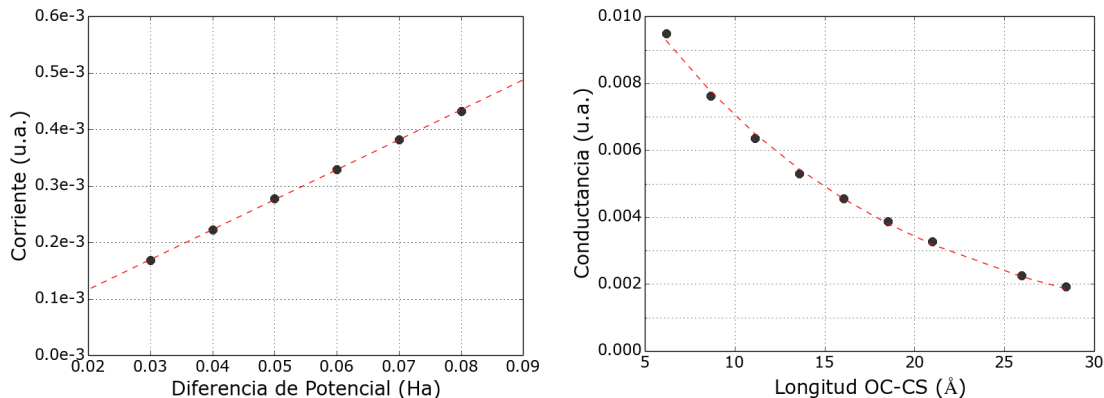


Figura 2.8: A izquierda se presenta un ejemplo de curva de corriente estimada contra potencial aplicado para el caso de una cadena de 6 unidades de monómero, y su ajuste lineal correspondiente. A derecha se muestra la curva de conductancia contra distancia entre donador y aceptor para los sistemas alifáticos estudiados: el ajuste exponencial corresponde a un β de 0.072 \AA^{-1} .

analizar su origen. Dichos espectros se realizaron utilizando el método de Casida de respuesta lineal para TD-DFT, implementado en el programa Gaussian09, con el mismo potencial de intercambio y correlación y conjunto de bases usados en el resto del trabajo. En efecto se encontró que en todos los casos, la frecuencia asociada a la transferencia de carga coincidía con la espectral de mayor intensidad calculada por respuesta lineal, confirmando el vínculo entre estos fenómenos (respuesta óptica y transporte de carga) dado por la dependencia de ambos con las frecuencias de oscilación propias de la densidad electrónica.

Más aún, teniendo a partir del espectro de respuesta lineal la contribución de cada orbital molecular a la transición que corresponde a la frecuencia de transferencia de carga, se pudo graficar los orbitales y analizar su forma. La Figura 2.9 muestra los dos orbitales que más contribuyen a dicha transición para el caso de la cadena de 6 monómeros, en donde estos coinciden con el HOMO y el LUMO de los orbitales con espín α . Se puede ver que en ambos casos se trata de orbitales que están completamente deslocalizados en toda la cadena. La Figura 2.10, por otro lado, muestra la forma de dos orbitales que no contribuyen a la transición, pese a estar ubicados energéticamente entre otros dos que sí contribuyen: se puede observar como, en este caso, los orbitales se encuentran más localizados en los extremos de la cadena.

Un comportamiento análogo pudo observarse al estudiar los orbitales del resto de las cadenas en función de su participación o no en la transición asociada a la frecuencia de oscilación para la transferencia de carga. Todo esto parecería indicar que, al menos en el

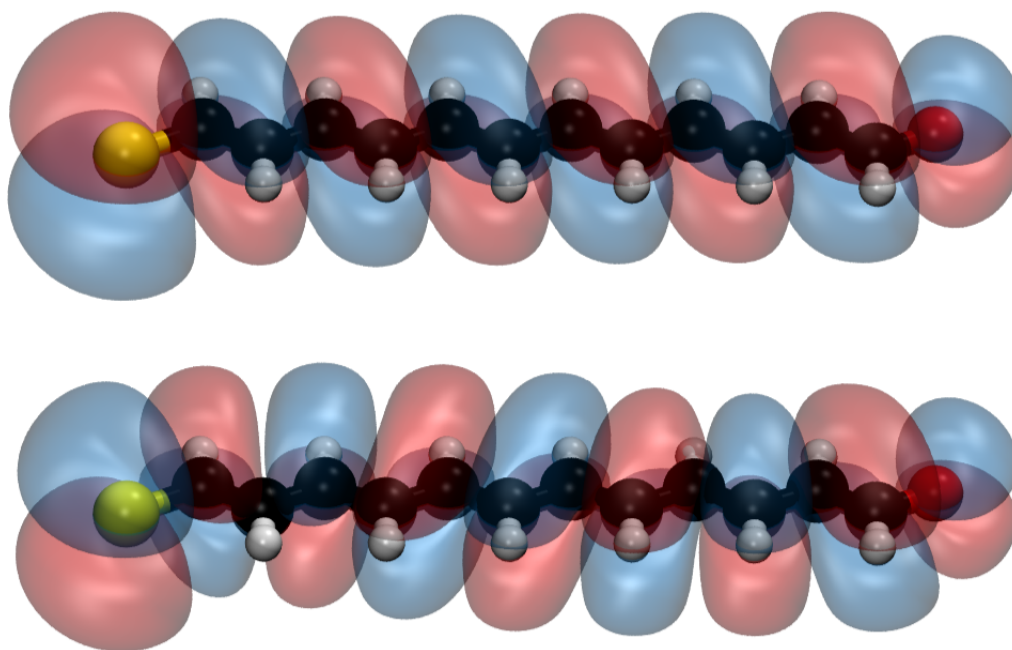


Figura 2.9: Forma de los orbitales moleculares 55a y 56a, que corresponden a la transición de mayor peso asociada a la frecuencia que coincide con la de la oscilación de cargas. Arriba se muestra el orbital de partida y abajo el de llegada. Los resultados corresponden a la cadena de 6 monómeros.

caso de cadenas insaturadas de carbono, este modo de transferencia de carga entre los extremos de la cadena está asociado a transiciones entre orbitales moleculares altamente deslocalizados, que conectan efectivamente ambos extremos. Además, el hecho de que orbitales de energías semejantes pero de distribuciones localizadas no contribuyan a la transición mencionada descartan que el fenómeno se deba exclusivamente a la cercanía energética al nivel de Fermi.

Por otro lado, además de comparar con los resultados obtenidos por respuesta lineal, también interesó comparar con el espectro electrónico que se obtiene con el método de TD-DFT en tiempo real ya presentado en trabajos anteriores.⁷ La comparación para el caso del polímero de 6 unidades de monómero pueden verse en la Figura 2.11. Lo que resulta llamativo de esta otra comparación, además de verse nuevamente verificada la coincidencia de las frecuencias, es que en el espectro de la oscilación de cargas de Mulliken el pico asociado a la transferencia se encuentra bien definido, mientras que el otro que aparece alrededor de los 1200 nm en el espectro electrónico está casi ausente. Esto estaría sugiriendo que diferentes métodos de producir la perturbación (simulando un pulso laser o partiendo de un estado inicial de carga desplazada) y diferentes tipos de

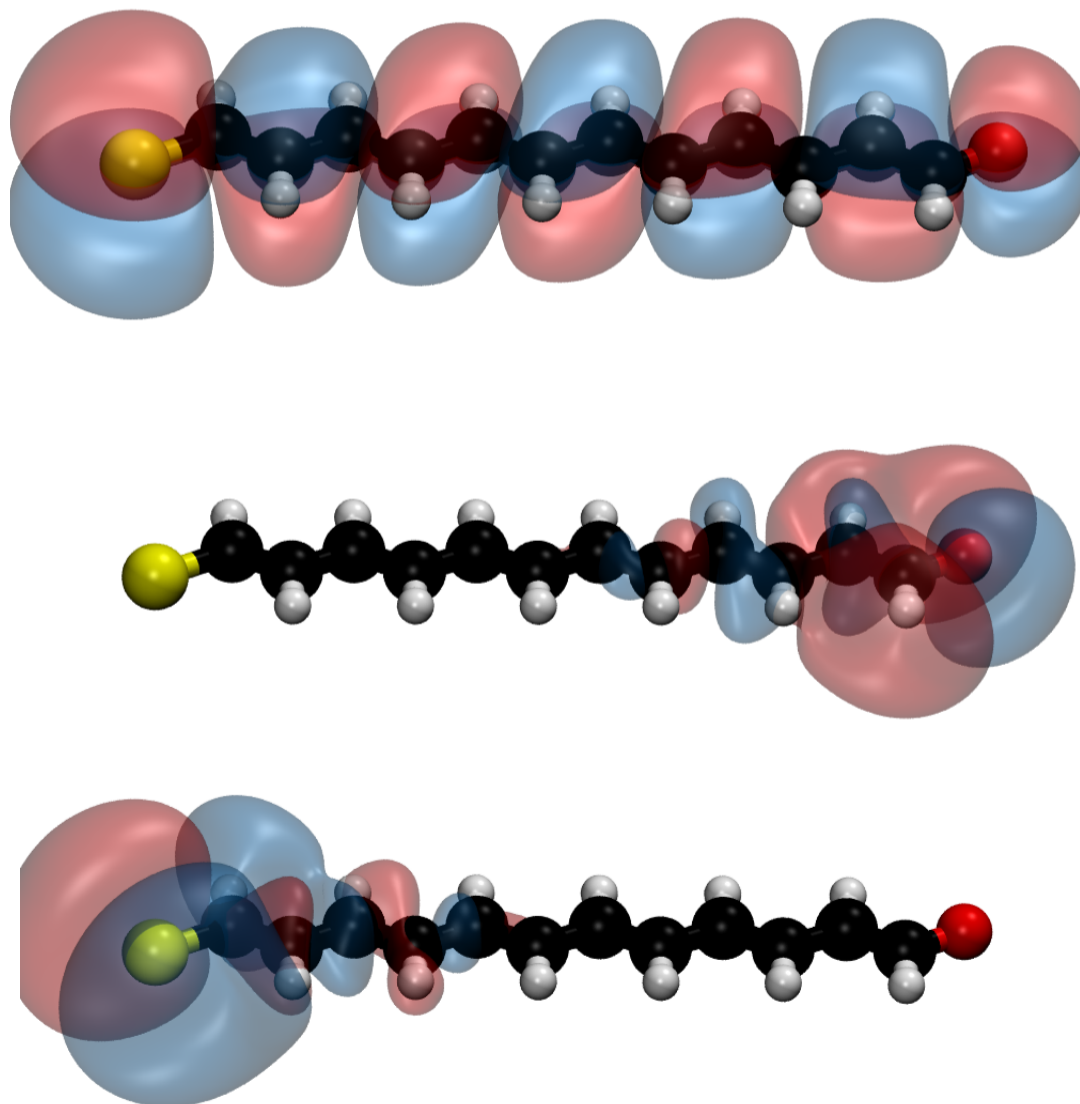


Figura 2.10: Forma de los orbitales moleculares 52a, 53a y 54a (de arriba a abajo respectivamente). Es notable que los últimos dos no contribuyen a la transición asociada a la transferencia de carga, pese a que su energía se encuentra entre la del 52a y 55a (en la Figura 2.9), que sí contribuyen.

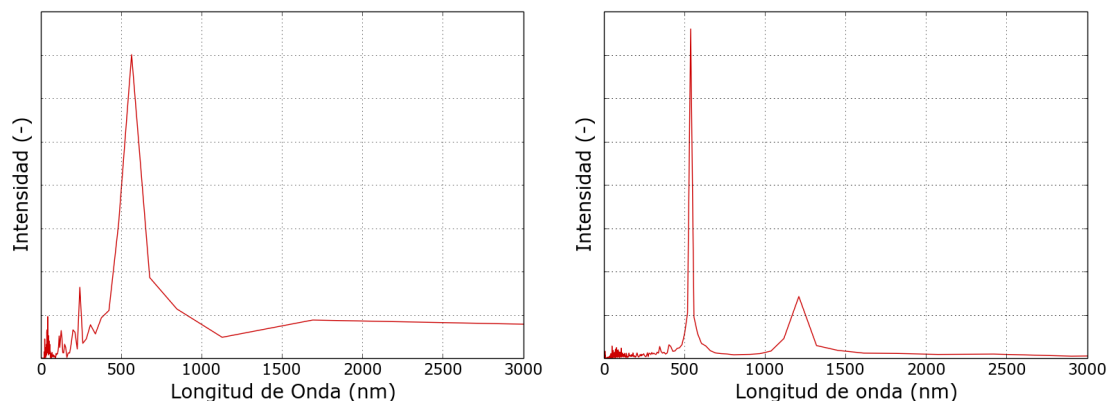


Figura 2.11: A izquierda se muestra nuevamente la transformada de fourier de la oscilación de cargas de Mulliken para el fragmento $-CHO$ (Figura 2.7). A derecha se muestra un espectro electrónico obtenido a partir de la transformada de fourier de la oscilación del momento dipolar en dinámicas de TD con una perturbación. Los resultados corresponden a la cadena de 6 monómeros.

análisis (a partir del momento dipolar o de sumas de cargas de Mulliken) pueden influir en la intensidad relativa con la que se manifiestan los distintos modos de oscilación de la densidad electrónica durante la simulación en tiempo real.

2.5. Resultados Preliminares en Sistemas Complejos

Por último se van a presentar algunos resultados preliminares de los primeros intentos de extender esta metodología al estudio de la transferencia de carga en sistemas más complejos, como cadenas peptídicas y sitios activos enzimáticos, con el objeto de evaluar si esta metodología podría aplicarse a la investigación del transporte electrónico en proteínas. Primero se tratarán ensayos realizados sobre dos tipos de sistemas con un comportamiento muy similar. El primer tipo consiste en pequeños péptidos compuestos por 3 aminoácidos conectados por enlace amida: se prepararon distintas versiones en las que se variaba la identidad del péptido central (alanina, cisteína, glicina, fenilalanina, tirosina y valina), mientras que los dos extremos se mantenían siempre como glicinas. El segundo tipo de sistema consistió también en un esqueleto peptídico, ahora de dimensiones mucho mayores, con una zona fotosensible en un extremo, una zona donora de electrones en el otro extremo, y un aminoácido de identidad variable ubicado en el centro. Este último está basado en sistemas modelo reales, utilizados en el estudio experimental del transporte electrónico en cadenas peptídicas.^{102,103} En la Figura 2.12 se muestra un caso de ejemplo para cada uno de estos dos tipos de sistema.

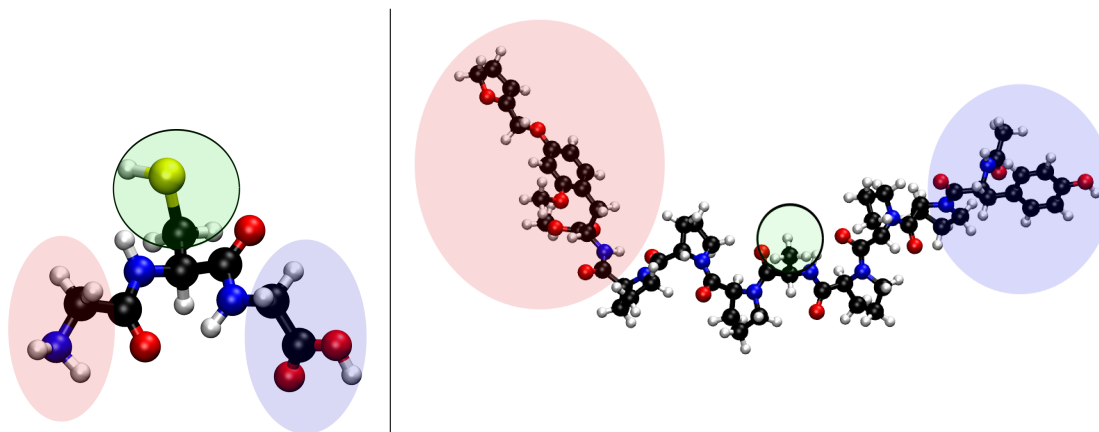


Figura 2.12: Esquema de los sistemas peptídicos considerados: se denomina “trimero” al de la izquierda y “polímero sintético” al de la derecha. Se marca los fragmentos donador (en azul) y aceptor (en rojo). Además, se denomina “residuo” a todo el fragmento marcado en verde que está conectado al carbono entre el amino y carboxi del aminoácido central (pero sin incluir a dicho carbono), y “cadena” a todo el resto de la molécula.

Para ambos tipos se optimizó las geometrías de todas las estructuras de la misma forma que antes, y para todos los cálculos se usó el mismo potencial de intercambio y correlación y bases que para los sistemas insaturados. A diferencia de los anteriores, sin embargo, la aplicación de los potenciales resultó ser más dificultosa, y solo se pudieron lograr desplazamientos de carga marcadamente más chicos debido a la naturaleza más localizada de la densidad electrónica. La Figura 2.13 muestra la evolución temporal de las cargas de Mulliken para un ejemplo de cada uno de los tipos de sistema considerados. Se puede notar que estas presentan una clara diferencia en sus perfiles respecto de los resultados obtenidos en cadenas insaturadas, a saber: no se ven las mismas oscilaciones de baja frecuencia y alta regularidad. Por el contrario, la carga vuelve rápidamente a los valores del estado fundamental y quedan oscilando de forma irregular alrededor de esas zonas.

Otro aspecto a notar es que la transferencia entre los extremos de la molécula parece perturbar de forma mínima la densidad electrónica en las cadenas que los conectan, y casi ni afectar la parte del residuo. Más aún, los cambios en la identidad de los residuos dan curvas de oscilación de carga casi equivalentes para todos los aminoácidos estudiados, contrario a los resultados experimentales obtenidos para los polímeros sintéticos,¹⁰³ para los que se había encontrado que el cambio de aminoácido podía producir una aceleración de la transferencia electrónica. Sin embargo, dado que la explicación propuesta por los autores implica dos saltos electrónicos directos entre los anillos aromáticos de los extremos y el del aminoácido central, es posible que las funciones base

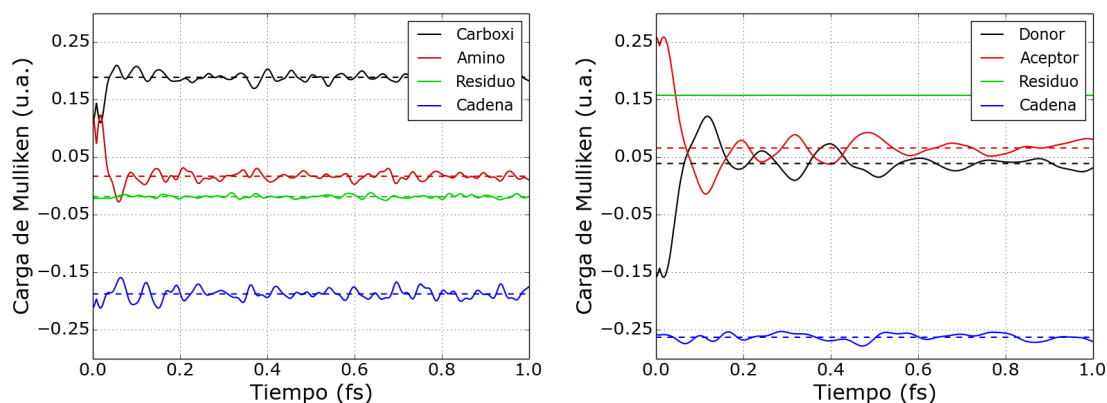


Figura 2.13: Resultados preliminares de cargas de Mulliken en función del tiempo para los dos sistemas peptídicos distintos mostrados en la Figura 2.12: a izquierda el trimero y a derecha el polímero sintético. Los fragmentos donor (línea negra), aceptor (línea roja), residuo y cadena están definidos en dicha figura. En líneas punteadas se muestra el valor de las cargas en el estado fundamental.

utilizadas no alcancen para cubrir la zona intermedia y se requiera algún tipo de base auxiliar fantasma a través de la cual pueda moverse la densidad electrónica.

Finalmente, también se llegaron a realizar algunas simulaciones de prueba para comenzar una línea de estudio del proceso de transferencia electrónica que ocurre a través del centro CuA en la citocromo oxidasa de la especie *Thermus thermophilus*. Este sitio activo es el aceptor electrónico primario de la cadena respiratoria de dicha bacteria, y le permite a la proteína actuar como bomba de protones acoplada a la transferencia electrónica entre diversos cofactores, terminando en la reducción de una molécula de oxígeno.¹⁰⁴ Este proceso es uno de los más importantes en organismos aeróbicos por ser el principal y más eficiente de los métodos disponibles para la obtención de energía por conversión de nutrientes en ATP.

Adicionalmente, este sistema presentaba un gran interés para nosotros por dos motivos específicos. El primero tiene que ver con las posibilidades de realizar una colaboración computacional-experimental con el grupo de Daniel Murgida, dónde ya han realizado exitosos estudios del sistema en cuestión.^{105,106} El segundo es por el desafío computacional que implica estudiar transporte electrónico entre los sitios redox de una proteína, un fenómeno tan complejo ocurriendo en un sistema muy extenso. En efecto, este tratamiento implicaría no solo el uso de todo un arsenal de implementaciones metodológicas nuevas dentro del código (el método en sí de TD-DFT, el propagador de Magnus, el uso del método de pseudopotenciales implementado por Nicolás Foglia)¹⁰⁷ sino también de todas sus características de optimización (incluyendo la reciente adap-

tación para realizar los cálculos sobre sistemas de capa abierta en GPU).

El tratamiento computacional del sistema fue, en efecto, demasiado ambicioso y mucho más complicado de lo anticipado. Inicialmente se intentó recortar la estructura cristalizada de tal forma que quedaran presentes dos de los centros metálicos, así como una parte considerable de los residuos por los que está postulado que transita el electrón,¹⁰⁵ con la idea de poder simular de forma completa uno de los pasos de la transferencia entre sitios activos. Si bien se pudo tomar un modelo de un tamaño adecuado para los recursos disponibles (memoria RAM, tiempo de cálculo), el mismo presentó serios problemas para alcanzar la convergencia en los cálculos autoconsistentes de estructura electrónica. Luego se probó excluyendo los fragmentos hemo, sospechando que la representación simultánea de dos centros metálicos era la principal razón de los problemas, y se buscó cargar los aminoácidos presentes entre los centros para estudiar de forma más restringida la aceptación y donación del electrón entre el centro CuA y su entorno cercano. Si bien este sistema presentó mayor docilidad, solo se pudo lograr desplazamientos de muy poca carga y la transferencia no se observaba adecuadamente. Al final de todo este proceso, se decidió reducir el modelo exclusivamente al centro CuA y los aminoácidos inmediatamente adyacentes al mismo, que se encuentran interactuando de forma directa con los cobres. En la Figura 2.14 se presenta un esquema del modelo final utilizado, junto con la división en fragmentos considerada.

Como ya se adelantó antes, para las simulaciones realizadas con este modelo se tuvo que cambiar el set de funciones base utilizadas por uno con pseudopotenciales, debido a observaciones previas sobre el condicionamiento que los electrones internos de átomos pesados (como el cobre) tienen sobre el paso temporal de TD-DFT.¹⁰⁷ Además, debido a las complicaciones descritas anteriormente, se decidió generar los desplazamientos iniciales de carga con el esquema de aplicación del sesgo de tipo *ramp*, por ser el más “suave” de los vistos. De esta forma, se generaron 4 condiciones iniciales distintas, aplicando el sesgo de potencial sobre el centro CuA y sobre cada uno de los 4 fragmentos unidos al mismo. En la Figura 2.15 se muestran los resultados de las 4 dinámicas electrónicas correspondientes; al igual que en los sistemas peptídicos anteriores, no se detectan oscilaciones de carga de baja frecuencia tan regulares como las que se veía en las cadenas insaturadas. Lo que sí puede verse es que localizar el potencial en un fragmento no solo produce un mayor desplazamiento inicial de carga (en todos los casos el potencial sobre el fragmento CUA genera un pequeño desplazamiento de carga en todos los fragmentos aledaños), sino que también vuelve las oscilaciones de carga posteriores más pronunciadas.

Otro aspecto que quizás no se llegue a apreciar bien de los gráficos de la Figura

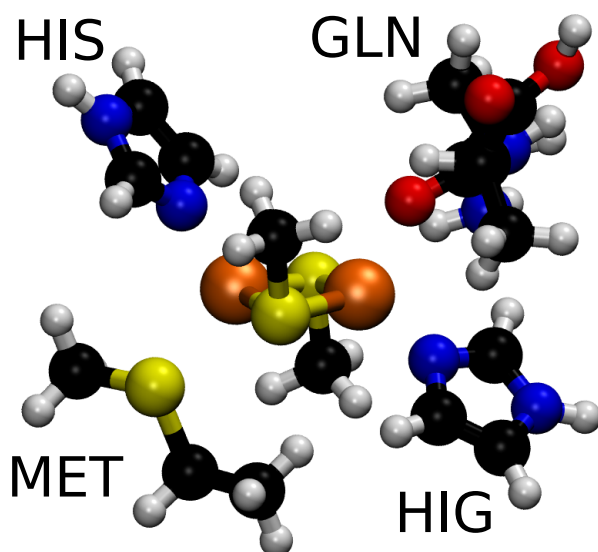


Figura 2.14: Diagrama del modelo utilizado para representar al sistema del centro CuA de la citocromo oxidasa. Se incluye el nombre de referencia para cada fragmento considerado, y usaremos “CUA” para identificar al fragmento central en particular.

2.15 es que la carga de Mulliken vuelve de su estado desplazado a los alrededores de su valor original en todos los casos salvo aquel donde el potencial se aplica entre CUA y GLN. Para una mejor visualización de esto, se presenta en la Figura 2.16 la misma información pero sumando la carga de todos los fragmentos a los que no se les aplicó el potencial, más la del fragmento CUA. Se interpreta este comportamiento como indicativo de algún problema de conectividad entre fragmentos que impide que la carga desplazada se termine de transferir completamente a su lugar original. A priori, sin embargo, no es posible determinar a partir de estos resultados si esto se debe a una mala optimización de la geometría utilizada, o si es una característica propia del sistema químico que inhabilita, en ciertas condiciones, a que la carga pueda pasar por este fragmento. Estudios más profundos que exceden los objetivos de esta tesis serían necesarios para esclarecer esta cuestión.

2.6. Conclusiones y Comentarios Finales

En este capítulo hemos presentado dos implementaciones agregadas sobre la base del método de TD-DFT. La primera de ellas es el propagador de Magnus: un algoritmo para la resolución de las ecuaciones de movimiento electrónicas más sofisticado que el anteriormente utilizado por el programa basado en el método de Verlet. Gracias al

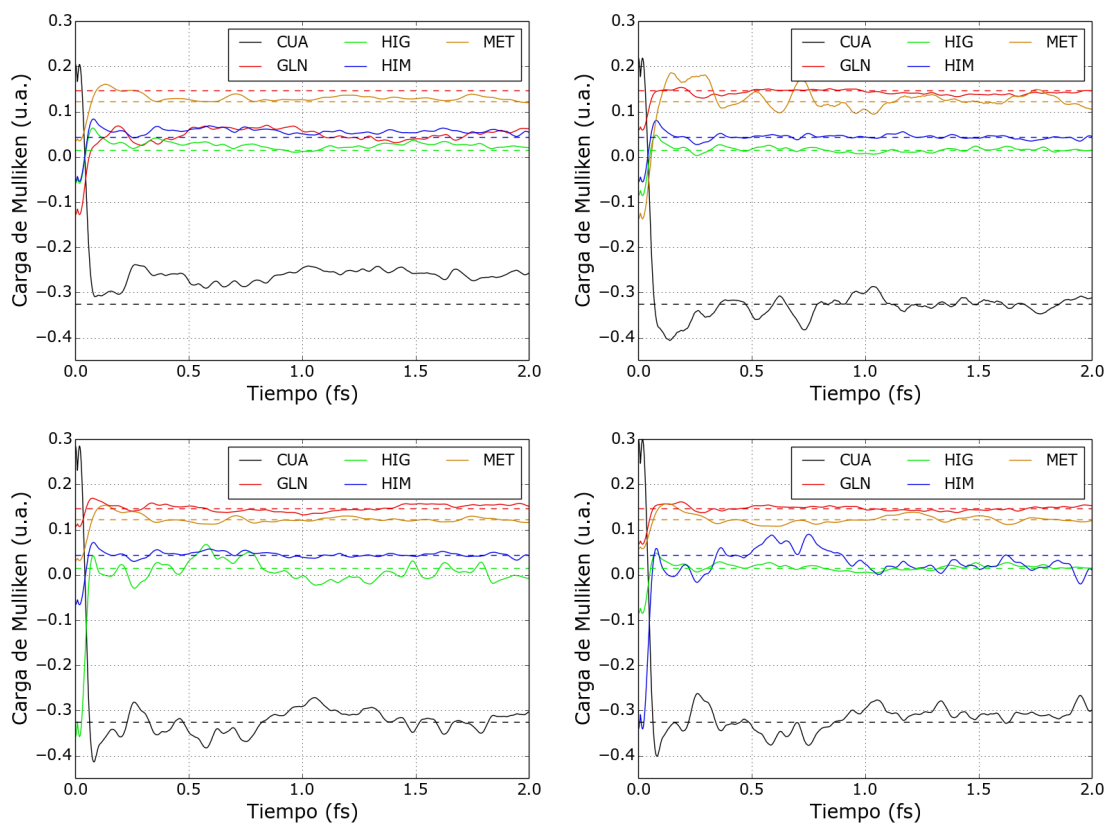


Figura 2.15: Resultados preliminares de cargas de Mulliken en función del tiempo para los distintos fragmentos del centro de cobre de la Figura 2.14. Los distintos gráficos corresponden a estados de partida con separación de carga entre distintos fragmentos y el centro CUA: con el GLN (izq. sup.), con el MET (der. sup.), con el HIG (izq. inf.) y con el HIM (der. inf.). En líneas punteadas se muestra el valor de las cargas en el estado fundamental.

mismo se pudo utilizar pasos temporales más grandes y extender el campo de aplicación a sistemas más extensos.⁷ La segunda es un procedimiento de generación de estados iniciales de carga desplazada, basado en las definiciones de carga de Löwdin, y ya utilizado exitosamente en cálculos autoconsistentes y de dinámica electrónica.^{86,108} Esto proveyó de una alternativa mucho más versátil a la de la aplicación de campos eléctricos homogéneos,^{7,8} permitiendo localizar la carga en regiones específicas del sistema que no dependa de la direccionalidad del mismo. Ambos desarrollos se aplicaron para estudiar la transferencia electrónica en distintos tipos de moléculas.

El estudio sistemático de cadenas insaturadas permitió, por un lado, analizar las características del método de potenciales atómicos y de los desplazamientos de carga que se pueden generar a partir de distintos esquemas de aplicación del campo. En ese sentido se vió como cambios abruptos en el potencial que se localiza sobre cada

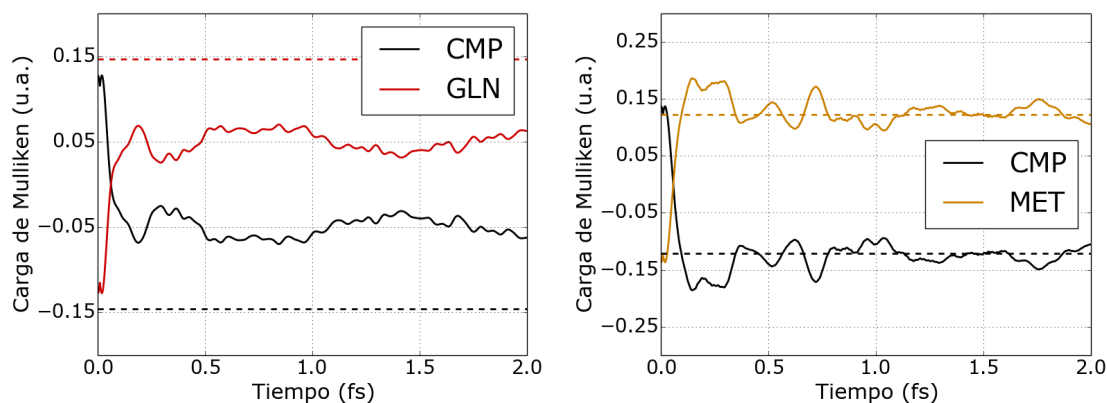


Figura 2.16: Resultados preliminares de cargas de Mulliken en función del tiempo para el centro de cobre de la Figura 2.14, agrupando en cada caso el fragmento en el que se desplaza la carga por un lado y todo el resto del sistema por el otro (notando este último como CMP). El gráfico de la izquierda corresponde a desplazamiento entre el GLN y el CUA, y el de la derecha entre MET y CUA. En líneas punteadas se muestra el valor de las cargas en el estado fundamental.

átomo tienden a generar polarizaciones locales, mientras que una variación continua del potencial permite modificar la carga de secciones específicas sin alterar la del resto de la molécula. Pese a que estas diferencias en las distribuciones de carga estática no parecen menores, no se observa que afecten de forma significativa el comportamiento de las dinámicas electrónicas, al menos para el caso de estos sistemas con buenas propiedades de conducción.

Esto último refleja, de algún modo, que el sistema electrónico responde ante cualquier perturbación exhibiendo sus modos característicos, que son independientes de la forma en la que se saca al sistema del equilibrio. En particular, se ve que la separación de cargas o un pulso laser conllevan eventualmente a la manifestación de las mismas frecuencias. Sí parecería haber una diferencia en cuanto a la magnitud relativa en la que se activa cada una de ellas, lo que podría hacer que cada forma de perturbación resulte más adecuada para el cálculo de algunas propiedades particulares. Así como un pulso en forma de delta resulta ser lo más adecuado para simular un espectro por contener todas las frecuencias de excitación, la separación de cargas parece ser más selectiva de los modos deslocalizados y, por lo tanto, más propicia para el estudio del transporte de carga.

Por otro lado, se propuso una forma de estimar la corriente del sistema a partir de ajustar la amplitud y la frecuencia de las oscilaciones de carga. Esto permitió calcular conductancias a partir de la dependencia de la corriente con los sesgos aplicados, y luego verificar que la variación de las mismas obtenidas con el largo de la cadena siguiera el

comportamiento esperado para el fenómeno de efecto tunel que describe el transporte en estos polímeros.^{8,87}

Por último, se presentó una serie de resultados preliminares de la utilización de estas herramientas en sistemas polipeptídicos. Se comentó acerca de las dificultades particulares que se presentaron al pasar a estos sistemas de menor conductividad, mayor tamaño, y presencia de metales de transición. Si bien no fue posible la aplicación directa de la misma clase de análisis, sí se pudo realizar una caracterización tentativa de algunas propiedades en estas moléculas, tales como la calidad de las conexiones orbitales a partir de la polarización remanente en ciertas regiones incluso tras retirar el potencial. Pruebas pendientes sobre estos sistemas incluyen el uso de bases que permitan la extensión de la densidad electrónica en el espacio, así como un muestreo más variado y cuidadoso de las geometrías empleadas en las dinámicas cuánticas a núcleos fijos.

Capítulo 3

Transporte Electrónico en Sistemas Abiertos

El creciente interés en la conductancia molecular y el transporte electrónico a través de moléculas y de nano-estructuras ha inspirado, en los últimos tiempos, el desarrollo de una multiplicidad de tratamientos teóricos para calcular la corriente que genera la aplicación de una diferencia de potencial en dichos sistemas. Los esquemas propuestos varían en complejidad y costo computacional, yendo desde el método original de Landauer-Büttiker^{109,110} y distintos modelos estáticos diseñados para describir el estado estacionario,^{111–115} hasta metodologías dinámicas en las que se tiene en cuenta la evolución temporal de la densidad de carga.^{10,114–118}

El siguiente capítulo se focalizará en esta última clase de aproximaciones: en particular, se tratará con un subconjunto de estos métodos basados en la denominada “ecuación de Liouville-von Neumann Amortiguada” (*Driven Liouville-von Neumann* en inglés, o también “DLvN”). En este esquema, la dinámica de una sección del sistema designada para actuar de electrodo es modulada por un término adicional a la ecuación de movimiento original de Liouville-von Neumann. El rol de este término es forzar a que la parte de la matriz densidad asociada a dicha sección se mantenga cercana a una matriz densidad de referencia, induciendo así un desbalance de carga entre una “fuente” (*source*) y un “sumidero” (*drain*). Este término extra de amortiguación (a veces también “contribución restauradora”, o *driving term* en inglés) toma, en su formulación original, la siguiente forma de diferencia entre la matriz densidad dependiente del tiempo $\hat{\rho}(t)$ y una “matriz densidad de referencia” $\hat{\rho}_0$:

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}(t)] - \Gamma(\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0) \quad (3.1)$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano electrónico, Γ es un parámetro cinético de restauración,

y la matriz de referencia $\hat{\rho}^0$ se define a partir de los valores que tiene la densidad a tiempo inicial en las regiones del sistema designadas para actuar de electrodos (L y R):

$$\rho_{ij}^0 = \begin{cases} \rho_{ij}(t_0) & \text{si } i, j \in L \cup R \\ \rho_{ij}(t) & \text{si } i, j \notin L \cup R \end{cases} \quad (3.2)$$

El planteo anterior está pensado para un sistema en que la densidad se encuentra inicialmente desplazado del equilibrio en un estado que correspondería a la separación de cargas dada por la aplicación de una diferencia de potencial. Esta aproximación fue introducida por Horsfield y co-autores^{9,119} como una forma intuitiva de incluir la circulación de carga entre dos electrodos a nivel de la matriz densidad, y fue objeto de posteriores refinamientos por parte de Nitzan¹²⁰ y Mazziotti¹²¹. Tomando la definición dada en la ecuación 3.2 e introduciendola en la ecuación de movimiento 3.1, resulta posible visualizar de forma más explícita cómo es la forma del término de amortiguación para cada uno de los bloques del sistema que corresponden a los electrodos (L y R) y a la región central (C):

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}(t)] - \Gamma \begin{bmatrix} \hat{\rho}_{LL} - \hat{\rho}_{LL}^0 & \hat{\rho}_{LC} - \hat{\rho}_{LC}^0 & \hat{\rho}_{LR} - \hat{\rho}_{LR}^0 \\ \hat{\rho}_{CL} - \hat{\rho}_{CL}^0 & 0 & \hat{\rho}_{CR} - \hat{\rho}_{CR}^0 \\ \hat{\rho}_{RL} - \hat{\rho}_{RL}^0 & \hat{\rho}_{RC} - \hat{\rho}_{RC}^0 & \hat{\rho}_{RR} - \hat{\rho}_{RR}^0 \end{bmatrix}, \quad (3.3)$$

dónde los elementos $\hat{\rho}_{XY}$ representan a su vez matrices con elementos $\rho_{i,j}$, en dónde los subíndices i y j barren solamente los elementos de base que estan en la región indicada por X e Y . Esta idea fue luego retomada y re-elaborada por Hod y co-autores^{6,122–125}, quienes propusieron una derivación que permitía obtener otra versión del término de amortiguación a partir de la aplicación de la teoría de potenciales complejos de absorción.¹²⁶ Se puede ver que, si bien también tiene una forma de diferencia entre matrices densidad análoga a la ecuación anterior, los pesos de cada bloque son distintos. En particular, notamos cómo la expresión resultante tiene los bloques no diagonales de la matriz densidad (a veces denominados “coherencias”) amortiguados a 0 en lugar de a la densidad de referencia como ocurría en la ecuación original 3.3.

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}(t)] - \frac{\Gamma}{2} \begin{bmatrix} 2(\hat{\rho}_{LL} - \hat{\rho}_{LL}^0) & \hat{\rho}_{LC} & 2\hat{\rho}_{LR} \\ \hat{\rho}_{CL} & 0 & \hat{\rho}_{CR} \\ 2\hat{\rho}_{RL} & \hat{\rho}_{RC} & 2(\hat{\rho}_{RR} - \hat{\rho}_{RR}^0) \end{bmatrix}. \quad (3.4)$$

Los autores observaron que dicha modificación mejoraba de manera sustancial la estabilidad del cálculo y la convergencia al estado estacionario, agregando además que podían observar el cumplimiento riguroso del principio de exclusión de Pauli en todas sus simulaciones, independientemente de las condiciones iniciales.⁶ El método atrajo la

atención de otros grupos, siendo de particular interés la contribución de Franco y colaboradores, quienes mostraron que dicha ecuación también podía derivarse a partir del formalismo de funciones de Green de no-equilibrio (o “NEGF” por sus siglas en inglés), llegando efectivamente a la misma estructura bajo las aproximaciones adecuadas.¹²⁷ Posteriores trabajos del grupo de Hod siguieron desarrollando esta metodología, entre los cuales uno de gran relevancia aborda la problemática de la elección del parámetro cinético Γ , proponiendo una estrategia para reemplazarlo por matrices diagonales que contienen factores de ensanchamiento de banda asociados a los estados de los electrodos.¹²⁵

Debido a la simplicidad conceptual y el compromiso entre costo computacional y exactitud en la descripción física, este método atrajo rápidamente la atención en nuestro grupo de trabajo al momento de proponernos el estudio del transporte electrónico. En el contexto de su tesis de doctorado, Uriel Morzan tomó la tarea de implementar la fórmula propuesta por Hod y aplicarla a cálculos de primeros principios.⁸ En un principio, la implementación directa de esta ecuación daba lugar a un desbalance entre inyección y absorción de carga durante el transcurso de las dinámicas, resultando en problemas con la conservación de aquella en sistemas pequeños. Para subsanar éste problema se realizó una modificación intuitiva y ad-hoc del término de amortiguación, modificando los pesos de cada uno de los bloques de la siguiente forma:

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}(t)] - \frac{\Gamma}{2} \begin{bmatrix} 2(\hat{\rho}_{LL} - \hat{\rho}_{LL}^0) & \hat{\rho}_{LC} - \hat{\rho}_{LC}^0 & 2(\hat{\rho}_{LR} - \hat{\rho}_{LR}^0) \\ \hat{\rho}_{CL} - \hat{\rho}_{CL}^0 & 0 & \hat{\rho}_{CR} - \hat{\rho}_{CR}^0 \\ 2(\hat{\rho}_{RL} - \hat{\rho}_{RL}^0) & \hat{\rho}_{RC} - \hat{\rho}_{RC}^0 & 2(\hat{\rho}_{RR} - \hat{\rho}_{RR}^0) \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

Se puede observar que el cambio principal está en la inclusión de todos los términos no-diagonales de amortiguación, forzando más bloques de la matriz densidad a acercarse a la referencia en lugar de a 0. Esta corrección solucionó los problemas que presentaba la implementación original y permitió su aplicación al estudio del transporte en sistemas moleculares. En su momento se interpretó la diferencia entre ambas fórmulas señalando que, mientras el estado de referencia de la ecuación 3.4 representaba los electrodos como secciones de dos reservorios infinitos en equilibrio y a un potencial químico bien definido, el de la ecuación 3.5 describía un estado de separación de carga en el que está presente todo el sistema finito, más similar al comportamiento dentro de un capacitor. Sin embargo, más allá de la interpretación anterior y el hecho de observar la mejora efectiva en el comportamiento numérico del método, no se pudo ofrecer una derivación formal para las correcciones propuestas.

En paralelo al desarrollo de las metodologías anteriores, Todorov y co-autores to-

maron un camino alternativo para el tratamientos de sistemas abiertos.¹⁰ Partiendo del embebimiento del sistema en un entorno implícito y a través de la aplicación de funciones de Green y la ecuación de Lippmann-Schwinger, pudieron obtener una forma alternativa para la ecuación de Liouville-von Neumann amortiguada. Si bien se presentará la fórmula más detalladamente en las secciones siguientes, es relevante adelantar que, inicialmente, el término de amortiguación no tiene la forma de diferencia entre matrices densidad que se ve en las ecuaciones anteriores. Esta nueva metodología, denominada de contactos múltiples (*multiple-probe* o también HP por *hairy-probes*) permitió la obtención de excelentes resultados en un amplio rango de sistemas y situaciones,¹¹⁻¹³ pero su relación con los métodos que usan una matriz densidad de referencia no había sido aún abordada.

En este capítulo de la tesis se presentará una derivación formal de la ecuación de Liouville-von Neumann amortiguada propuesta por Morzan, partiendo para ello de la base desarrollada en la teoría de contactos múltiples, y se estudiará las diferencias entre los resultados obtenidos con los distintos esquemas posibles dentro de esta familia de métodos. La motivación para explorar estas versiones simplificadas del modelo original es la de evitar el cálculo explícito de las funciones de Green, ya que esto simplifica enormemente el problema en el contexto de Hamiltonianos calculados por primeros principios (como es el caso de DFT).

En la primera sección se mostrará en detalle cómo es posible re-escribir el término de amortiguación de la teoría de contactos múltiples de forma tal que, de los dos términos resultantes, uno de ellos tenga una estructura de diferencia pesada por bloques entre dos matrices densidad idéntica a la dada por la ecuación 3.5. En la segunda sección se presentarán los detalles computacionales y se describirán los modelos y sistemas utilizados para realizar las simulaciones subsiguientes. Las siguientes cuatro secciones estarán dedicadas a los resultados de simulaciones numéricas, presentandose primero un paneo preliminar de la performance de los distintos modelos, luego un análisis de la divergencia de los resultados variando el parámetro Γ y el campo utilizado en la generación de la matriz densidad de referencia, y finalmente comparando con la ecuación alternativa de Liouville-von Neumann amortiguada propuesta por Hod (ecuación 3.4). El capítulo cierra con las conclusiones generales del mismo en su séptima y última sección.

3.1. Reformulación de la Ecuación de Movimiento de la Teoría de Contactos Múltiples

El punto de partida para nuestra derivación será la ecuación de movimiento que predice la teoría de contactos múltiples para el caso de un Hamiltoniano independiente del tiempo (ver ecuación 38 en la referencia 10):

$$i\hbar\dot{\hat{\rho}}_S(t) = [\hat{H}_S, \hat{\rho}_S(t)] + \hat{\Sigma}^+ \hat{\rho}_S(t) - \hat{\rho}_S(t) \hat{\Sigma}^- + \int [\hat{\Sigma}^<(E) \hat{G}_S^-(E) - \hat{G}_S^+(E) \hat{\Sigma}^<(E)] dE, \quad (3.6)$$

donde $\hat{\rho}$ es la matriz densidad dependiente del tiempo, \hat{H} es el Hamiltoniano electrónico (independiente del tiempo), y las matrices $\hat{\Sigma}$ y \hat{G} corresponden a la auto-energía y funciones de Green respectivamente. El subíndice S hace referencia a todo el sistema representado explícitamente, subdividido en las secciones L (electrodo izquierdo), C (región central) y R (electrodo derecho). La región central contiene el dispositivo (o “device”) cuyas propiedades se desean estudiar.

Asumiendo que todos los contactos interactúan con los electrodos con el mismo parámetro de acoplamiento γ y que es válido asumir el límite de banda ancha en dichos contactos (es decir, que la densidad de estados en la banda de conducción es continua y constante), se llega a las siguientes expresiones para las matrices anteriores:

$$\hat{\Sigma}^\pm = \hat{\Sigma}_L^\pm + \hat{\Sigma}_R^\pm = \mp \frac{i\Gamma}{2} \cdot \hat{P}_L \mp \frac{i\Gamma}{2} \cdot \hat{P}_R = \left(\hat{\Sigma}^\mp \right)^\dagger, \quad (3.7)$$

$$\hat{\Sigma}^<(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \cdot f_L(E) \cdot \hat{P}_L + \frac{\Gamma}{2\pi} \cdot f_R(E) \cdot \hat{P}_R, \quad (3.8)$$

$$\hat{G}_S^\pm(E) = \left(E \cdot \hat{P}_S - \hat{H}_S - \hat{\Sigma}^\pm \right)^{-1}, \quad (3.9)$$

donde \hat{P} representa a los operadores proyección para las distintas secciones del sistema $S = L + C + R$ (por lo que \hat{P}_S representa la identidad), y $\Gamma = 2\pi\gamma^2 d$ con d la densidad de estados de los contactos y $f_{L/R}$ las distribuciones de Fermi respectivas.¹⁰

El objetivo a continuación será re-exresar la ecuación 3.6 para que el término de amortiguación quede escrito en forma de diferencia entre dos matrices densidad pesadas por bloque: una correspondiente al estado actual del sistema y la otra asociada a un estado de referencia, a semejanza de la estructura de la ecuación de Liouville von Neumann amortiguada. Para ello se tomará por separado el segundo y el tercer término del lado derecho de la ecuación 3.6 y se examinará por separado lo que ocurre en cada uno de los bloques que corresponden a los orbitales de las distintas secciones del sistema.

Lo primero a notar, antes de entrar en el detalle de cada término, es que todas las matrices $\hat{\Sigma}$ contienen únicamente proyecciones sobre los electrodos (L, R) y, por lo tanto, ninguno de los dos términos aporta contribuciones al bloque central, quedando para el mismo:

$$i\hbar\dot{\hat{\rho}}_{CC}(t) = \left([\hat{H}_S, \hat{\rho}_S(t)] \right)_{CC} . \quad (3.10)$$

Lo segundo que puede verse fácilmente es la re-expresión del segundo término, partiendo del mismo y expandiendo en los distintos bloques de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{\Sigma}^+ \hat{\rho}_S - \hat{\rho}_S \hat{\Sigma}^- &= -\frac{i\Gamma}{2} \left(\hat{P}_L \hat{\rho}_S + \hat{P}_R \hat{\rho}_S + \hat{\rho}_S \hat{P}_L + \hat{\rho}_S \hat{P}_R \right) = \dots \\ \dots &= -\frac{i\Gamma}{2} (2\hat{\rho}_{LL} + 2\hat{\rho}_{LR} + 2\hat{\rho}_{RL} + 2\hat{\rho}_{RR} + \hat{\rho}_{LC} + \hat{\rho}_{CL} + \hat{\rho}_{RC} + \hat{\rho}_{CR}) . \end{aligned} \quad (3.11)$$

De aquí en más se omitirá la dependencia del tiempo en la densidad ($\hat{\rho} = \hat{\rho}(t)$) para facilitar la escritura. Equivalentemente, podemos escribir lo anterior en forma matricial de la siguiente manera y notar que el peso resultante para cada bloque de la matriz densidad dependiente del tiempo queda idéntico al que tienen las ecuaciones 3.4 y 3.5:

$$\hat{\Sigma}^+ \hat{\rho}_S - \hat{\rho}_S \hat{\Sigma}^- = -\frac{i\Gamma}{2} \begin{bmatrix} 2\hat{\rho}_{LL} & \hat{\rho}_{LC} & 2\hat{\rho}_{LR} \\ \hat{\rho}_{CL} & 0 & \hat{\rho}_{CR} \\ 2\hat{\rho}_{RL} & \hat{\rho}_{RC} & 2\hat{\rho}_{RR} \end{bmatrix} . \quad (3.12)$$

Hasta aquí los resultados anteriores dan cuenta de las partes en las que las dos versiones 3.4 y 3.5 de la ecuación de movimiento coinciden: a saber, en los pesos de la matriz densidad dependiente del tiempo. Para hallar la coincidencia con la ecuación 3.5, queda por extraer la matriz densidad de referencia del tercer término de la ecuación 3.6. Se comenzará ahora por el bloque diagonal correspondiente al electrodo de la izquierda:

$$\begin{aligned} &\int [\hat{\Sigma}^<(E) \hat{G}_S^-(E) - \hat{G}_S^+(E) \hat{\Sigma}^<(E)]_{LL} dE = \dots \\ \dots &= \frac{\Gamma}{2\pi} \int \left(f_L(E) \hat{P}_L \hat{G}_S^-(E) \hat{P}_L - f_L(E) \hat{P}_L \hat{G}_S^+(E) \hat{P}_L \right) dE \\ \dots &= \frac{\Gamma}{2\pi} \hat{P}_L \cdot \int f_L(E) \left[\hat{G}_S^-(E) - \hat{G}_S^+(E) \right] dE \cdot \hat{P}_L \\ \dots &= i\Gamma \hat{P}_L \cdot \int f_L(E) \hat{D}_S(E) dE \cdot \hat{P}_L . \end{aligned} \quad (3.13)$$

El último paso del desarrollo anterior consiste en utilizar la relación existente entre las funciones de Green y las densidades de estado dada por:¹²⁸

$$\hat{D}_S(E) = (2\pi i)^{-1} \left(\hat{G}_S^-(E) - \hat{G}_S^+(E) \right) .$$

Así, la integral resultante en la última expresión de la ecuación 3.13 define una matriz densidad ficticia con una distribución electrónica dada por f_L , que procederemos a llamar $\hat{\rho}^{0L}$.

$$\int [\hat{\Sigma}^<(E)\hat{G}_S^-(E) - \hat{G}_S^+(E)\hat{\Sigma}^<(E)]_{LL}dE = i\Gamma \cdot \hat{P}_L \cdot \hat{\rho}^{0L} \cdot \hat{P}_L = i\Gamma \cdot \hat{\rho}_{LL}^{0L}, \quad (3.14)$$

$$\hat{\rho}^{0L} = \int f_L(E)\hat{D}_S(E)dE.$$

Resulta sencillo ver como el procedimiento puede reproducirse de forma completamente análoga para el caso del bloque diagonal que corresponde al otro electrodo RR , utilizando los proyectores R y la distribución de Fermi-Dirac f_R . Es importante remarcar que, si bien la expresión es equivalente, se está definiendo una matriz densidad $\hat{\rho}^{0R}$ que es distinta a la anterior:

$$\int [\hat{\Sigma}^<(E)\hat{G}_S^-(E) - \hat{G}_S^+(E)\hat{\Sigma}^<(E)]_{RR}dE = i\Gamma \cdot \hat{P}_R \cdot \hat{\rho}^{0R} \cdot \hat{P}_R = i\Gamma \cdot \hat{\rho}_{RR}^{0R}, \quad (3.15)$$

$$\hat{\rho}^{0R} = \int f_R(E)\hat{D}_S(E)dE.$$

De los 6 bloques no-diagonales restantes, solo veremos el detalle del desarrollo matemático para los casos LC y LR ; el resto puede obtenerse de una forma análoga a la de alguno de estos dos, llevando a resultados ligeramente distintos. Se comenzará con el que corresponde a términos cruzados con la región central del sistema (es decir, el LC). Lo primero a remarcar es que el segundo término del integrando se anula debido a que el operador $\hat{\Sigma}^<$, que solo tiene componentes en los bloques asociados a los electrodos (ver ecuación 3.8), está aplicado directamente sobre un proyector de la región central \hat{P}_C :

$$\begin{aligned} & \int [\hat{\Sigma}^<(E)\hat{G}_S^-(E) - \hat{G}_S^+(E)\hat{\Sigma}^<(E)]_{LC}dE = \dots \\ & \dots = \int \left(\hat{P}_L \hat{\Sigma}^<(E)\hat{G}_S^-(E)\hat{P}_C - \hat{P}_L \hat{G}_S^+(E)\hat{\Sigma}^<(E)\hat{P}_C \right) dE \\ & \dots = \frac{\Gamma}{2\pi} \int f_L(E)\hat{P}_L \hat{G}_S^-(E)\hat{P}_C dE \\ & \dots = \frac{\Gamma}{2\pi} \hat{P}_L \cdot \int f_L(E)\hat{G}_S^-(E)dE \cdot \hat{P}_C. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Si bien ya no podemos aplicar de forma directa la misma relación entre densidad de estados y funciones de Green, ya que solo contamos con una de ellas, podemos intentar recuperar dicha expresión sumando y restando la mitad de la función de Green faltante.

Operando y reagrupando podemos llegar entonces a la siguiente fórmula:

$$\hat{G}_S^-(E) = \left(\frac{\hat{G}_S^-(E)}{2} - \frac{\hat{G}_S^+(E)}{2} \right) + \left(\frac{\hat{G}_S^-(E)}{2} + \frac{\hat{G}_S^+(E)}{2} \right),$$

$$\hat{G}_S^-(E) = i\pi\hat{D}_S(E) + \hat{G}_S^{\text{Re}(E)}. \quad (3.17)$$

En dónde $\hat{G}_S^{\text{Re}(E)}$ es la parte real de los operadores de Green (cualquiera de ellos, ya que son operadores conjugados). Integrando a continuación la expresión anterior, del primer término de la ecuación 3.17 recuperamos el mismo operador densidad de referencia que se usó en la ecuación 3.14. Sin embargo, la integral de la parte real del operador de Green no esta asociado a ningún objeto físico conocido, por lo que quedará como un término remanente que denominaremos $\hat{\Omega}$.

$$\int [\hat{\Sigma}^{<(E)}\hat{G}^{-s(E)} - \hat{G}^{+s(E)}\hat{\Sigma}^{<(E)}]_{LC}dE = \dots$$

$$\dots = \frac{i\Gamma}{2}\hat{P}_L \cdot \int f_L(E)\hat{D}_S(E)dE \cdot \hat{P}_C + \frac{\Gamma}{2\pi}\hat{P}_L \cdot \int f_L(E)\hat{G}_S^{\text{Re}(E)}dE \cdot \hat{P}_C$$

$$\dots = \frac{i\Gamma}{2}\hat{P}_L \cdot \hat{\rho}^{0L} \cdot \hat{P}_C + \frac{\Gamma}{2\pi}\hat{P}_L \cdot \hat{\Omega}^L \cdot \hat{P}_C = \frac{i\Gamma}{2}\hat{\rho}_{LC}^{0L} + \frac{\Gamma}{2\pi}\hat{\Omega}_{LC}^L. \quad (3.18)$$

Finalmente, trataremos el bloque LR , correspondiente a los términos cruzados entre electrodos. En este caso queda una resta de funciones de Green (como en el caso LL) pero que están pesadas por funciones de Fermi-Dirac diferentes y por lo tanto deben ser tratadas por separado (cada una como en el caso LC).

$$\int [\hat{\Sigma}^{<(E)}\hat{G}^{-s(E)} - \hat{G}^{+s(E)}\hat{\Sigma}^{<(E)}]_{LR}dE = \dots$$

$$\dots = \frac{\Gamma}{2\pi} \int \left(f_L(E)\hat{P}_L\hat{G}_S^-(E)\hat{P}_R - f_R(E)\hat{P}_L\hat{G}_S^+(E)\hat{P}_R \right) dE$$

$$\dots = \frac{\Gamma}{2\pi}\hat{P}_L \cdot \int \left(f_L(E)\hat{G}_S^-(E) - f_R(E)\hat{G}_S^+(E) \right) dE \cdot \hat{P}_R$$

$$\dots = \frac{\Gamma}{2\pi}\hat{P}_L \cdot \left(\int f_L(E)\hat{G}_S^-(E)dE - \int f_R(E)\hat{G}_S^+(E)dE \right) \cdot \hat{P}_R$$

$$\dots = \frac{\Gamma}{2\pi}\hat{P}_L \cdot \left(i\pi\hat{\rho}^{0L} + \hat{\Omega}^L + i\pi\hat{\rho}^{0R} - \hat{\Omega}^R, \right) \cdot \hat{P}_R$$

$$\dots = \frac{i\Gamma}{2} \left(\hat{\rho}_{LR}^{0L} + \hat{\rho}_{LR}^{0R} \right) + \frac{\Gamma}{2\pi} \left(\hat{\Omega}_{LR}^L - \hat{\Omega}_{LR}^R \right). \quad (3.19)$$

Juntando todas las partes anteriores (ecuaciones 3.14, 3.18, 3.19 y todas las que saldrían de forma análoga) se puede escribir el tercer término de la ecuación 3.6 en

forma matricial de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \int [\hat{\Sigma}^<(E)\hat{G}_S^-(E) - \hat{G}_S^+(E)\hat{\Sigma}^<(E)]dE = \dots \\ \dots = & \frac{i\Gamma}{2} \begin{bmatrix} 2\hat{\rho}_{LL}^{0L} & \hat{\rho}_{LC}^{0L} & \hat{\rho}_{LR}^{0L} + \hat{\rho}_{LR}^{0R} \\ \hat{\rho}_{CL}^{0L} & 0 & \hat{\rho}_{CR}^{0R} \\ \hat{\rho}_{RL}^{0L} + \hat{\rho}_{RL}^{0R} & \hat{\rho}_{RC}^{0R} & 2\hat{\rho}_{RR}^{0R} \end{bmatrix} + \frac{\Gamma}{2\pi} \begin{bmatrix} 0 & \hat{\Omega}_{LC}^L & \hat{\Omega}_{LR}^L - \hat{\Omega}_{LR}^R \\ -\hat{\Omega}_{CL}^L & 0 & -\hat{\Omega}_{CR}^R \\ \hat{\Omega}_{RL}^R - \hat{\Omega}_{RL}^L & \hat{\Omega}_{RC}^R & 0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Podemos ver entonces que tenemos dos nuevas “matrices de referencia”: una que es combinación de bloques provenientes de dos matrices densidad pobladas con distintas distribuciones de Fermi, y una cuya interpretación física no es clara. En lo que sigue, se denominará a la primer matriz como matriz densidad de referencia para el método de HP (aunque técnicamente sea una combinación de matrices densidad), mientras que la segunda será llamada matriz de términos remanentes de HP.

Recolectando el resultado para ambos términos de amortiguación originarios de la ecuación 3.6, podemos re-escribirla de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\hat{\rho}}(t) = [\hat{H}_S, \hat{\rho}_S(t)] - \frac{i\Gamma}{2} & \begin{bmatrix} 2(\hat{\rho}_{LL} - \hat{\rho}_{LL}^{0L}) & \hat{\rho}_{LC} - \hat{\rho}_{LC}^{0L} & 2\left(\hat{\rho}_{LR} - \frac{\hat{\rho}_{LR}^{0L} + \hat{\rho}_{LR}^{0R}}{2}\right) \\ \hat{\rho}_{CL} - \hat{\rho}_{CL}^{0L} & 0 & \hat{\rho}_{CR} - \hat{\rho}_{CR}^{0R} \\ 2\left(\hat{\rho}_{RL} - \frac{\hat{\rho}_{RL}^{0L} + \hat{\rho}_{RL}^{0R}}{2}\right) & \hat{\rho}_{RC} - \hat{\rho}_{RC}^{0R} & 2(\hat{\rho}_{RR} - \hat{\rho}_{RR}^{0R}) \end{bmatrix} \\ + \frac{\Gamma}{2\pi} & \begin{bmatrix} 0 & \hat{\Omega}_{LC}^L & \hat{\Omega}_{LR}^L - \hat{\Omega}_{LR}^R \\ -\hat{\Omega}_{CL}^L & 0 & -\hat{\Omega}_{CR}^R \\ \hat{\Omega}_{RL}^R - \hat{\Omega}_{RL}^L & \hat{\Omega}_{RC}^R & 0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Podemos ver que se ha llegado a una estructura matemática que puede ser comparada con la de los métodos DLvN de forma mucho más directa de lo que podía hacerse con la fórmula original de HP. Más específicamente, si vemos el peso de los términos que corresponden a la matriz densidad de referencia, se puede afirmar que el resultado da pesos en los bloques que son idénticos a los de la ecuación 3.5. Sigue habiendo diferencias, sin embargo, en la definición de dicha matriz densidad de referencia y en la presencia del término remanente. El interrogante que queda por analizar es si, a pesar de estas diferencias, el comportamiento de estas dos formulaciones será efectivamente similar y bajo qué condiciones.

3.2. Consideraciones Metodológicas

Para estudiar las diferencias en la descripción física para las distintas versiones de los propagadores de Liouville-von Neumann amortiguados que fueron presentadas anteriormente, se implementaron las siguientes metodologías en el código de trabajo DINAMO: ¹

- **HP-full:** Corresponde a la metodología original de contactos múltiples según la ecuación 3.21 íntegra (o, equivalentemente, a la fórmula presentada inicialmente en la ecuación 3.6).
- **HP-part:** Corresponde a una versión de la ecuación 3.21 sin la matriz de términos remanentes $\hat{\Omega}$. Esta metodología se puede interpretar como una aproximación intermedia entre las ecuaciones 3.21 y 3.5.
- **DLvN-eN:** Corresponde a la ecuación 3.5, estructuralmente idéntica a la usada en el método HP-P pero con una densidad de referencia proveniente de diagonalizar un Hamiltoniano con un potencial de sesgo agregado.
- **DLvN-zN:** Corresponde a la ecuación 3.4, también con una densidad de referencia calculada como la del método DLvN-eN, pero con distintos pesos en los bloques del término de amortiguación.

en dónde los nombres se han escogido para marcar cuando se usa la ecuación de HP entera o solo con el término de diferencia de densidades (HP-full y HP-part respectivamente) y en base a la observación de que una de las ecuaciones de DLvN amortigua las densidades a 0 (DLvN-zN) y la otra a un valor de equilibrio (DLvN-eN).

Si bien las metodologías HP-part, DLvN-eN y DLvN-zN fueron funcionalidades agregadas para este trabajo, se recuerda que la metodología de HP-full, más allá de poder re-interpretarse a la luz de lo visto en la sección anterior, no es otra cosa que el método original de contactos múltiples que ya se encontraba implementado en el código de trabajo. Por lo tanto, su efectividad y aplicabilidad ya habían sido estudiadas y corroboradas en trabajos anteriores,¹¹⁻¹³ y por eso se la consideró como patrón de referencia en este estudio. Por otro lado, también es importante notar ahora que en los casos de DLvN-eN y DLvN-zN todavía no se ha especificado como se aplica el sesgo en el Hamiltoniano. En efecto, como se verá unos párrafos más adelante, hay muchas

¹ Este es el código introducido en la sección 1.4. Se trata de un programa de dinámica molecular basado en el modelo de *tight-binding*, mantenido por Daniel Dundas del Atomistic Simulation Group en la Queen's University Belfast.

formas distintas de hacer esto, por lo que se identificará cada una de ellas con un número en el lugar de la N final del nombre del método (DLvN-e1, DLvN-e2, etc.). Nos referiremos colectivamente a estos dos últimos tipo de métodos, independientemente del campo usado, como DLvN.

Como se adelanto anteriormente, las simulaciones de este capítulo fueron realizadas con el código DINAMO, que utiliza un modelo de *tight-binding* para representar el comportamiento electrónico del sistema. En particular, para este trabajo se utilizó la parametrización presentada por Sutton y co-autores para cadenas metálicas de oro,¹²⁹ si bien otras opciones más elaboradas también son posibles.¹³ Este esquema adopta una descripción de orbitales atómicos ortonormales con un único orbital $|j\rangle$ por átomo o sitio, junto con integrales de acoplamiento entre primeros vecinos (o *hopping terms*, $H_{j,j+1}$ y $H_{j,j-1}$) que solo dependen de la distancia entre ellos. Por otro lado, la energías de sitio (o *onsite energies*, correspondientes a elementos $H_{j,j}$) son en principio iguales para todos los átomos, salvo en dos casos: para las simulaciones con uno de los 3 tipos de sistema modelo a analizar (ver el caso “desordenado” a continuación) y para obtener la densidad de referencia en los métodos DLvN-eN y DLvN-zN.

En efecto, es conveniente ahora considerar como se relacionan estos operadores de referencia con el sesgo de potencial que produce la corriente en las dinámicas. En el caso de los métodos HP-full y HP-part, esto se puede ver a partir de las definiciones de estas matrices expuestas en la sección anterior (ver, por ejemplo, la ecuación 3.18). En particular, la información se encuentra codificada dentro de las distribuciones de Fermi-Dirac ($f_{L/R}$ en la ecuación 3.8), que darán un llenado de niveles hasta un potencial químico $\mu_{L/R} = E_F \pm \Delta V/2$, con E_F la energía del nivel de Fermi. Distintas diferencias de potencial producen distintas matrices de referencia, que a su vez, y dependiendo de las características físicas del sistema en cuestión, llevan a distintas corrientes en el estado estacionario.

En el caso de los métodos DLvN-eN y DLvN-zN también ocurre que el sesgo afecta las simulaciones a través de la matriz densidad de referencia, pero ya no existe una definición unívoca. En su lugar, hay que tomar una decisión respecto de la “forma” que tiene el sesgo que se aplica sobre los elementos diagonales (energías de sitio) del Hamiltoniano original del sistema para obtener, de su diagonalización, una densidad de referencia que se encuentre polarizada. Esta modificación del Hamiltoniano representa el efecto que tendría un campo externo sobre el sistema, y es lo equivalente a la propuesta presentada para el modelo con DFT.⁸ En la sección 3.5 se hará un análisis un poco más detallado de estas posibles distintas “formas”, pero para las primeras pruebas (DLvN-e1 y DLvN-z1) se decidió utilizar una función de tipo escalón, que suma $+\Delta V/2$

a las energías de sitio de un electrodo, $-\Delta V/2$ para las del otro, y 0 en las energías de sitio correspondientes a la región central.

Para poder abarcar una variedad de comportamientos físicos al estudiar las diferencias entre las metodologías implementadas, se diseñaron tres tipos distintos de sistema modelo. Todos ellos consisten en cadenas lineales de átomos (o sitios) que presentan un comportamiento metálico, con su banda de conducción semillena. Difieren, sin embargo, en algunas características estructurales que producen diferencias de comportamiento en cómo la corriente responde a la magnitud de la diferencia de potencial aplicada. A continuación se incluye una descripción de los mismos, acompañada por la ilustración de la figura 3.2 para mayor claridad:

- **Sistema Balístico:** Todos los átomos del sistema se encuentran separados por una distancia de 2.5 \AA (correspondiente a una energía de intercambio de -3.88 eV). Tiene 21 átomos en su región central C conectados a 200 átomos en cada uno de los electrodos L y R .
- **Sistema Desordenado:** Este sistema tiene exactamente la misma geometría que el caso balístico. La diferencia radica en que se le da una energía de sitio diferente a cada uno de los átomos de la región central C . Estas se determinan de forma aleatoria usando una distribución homogénea con valores comprendidos entre más y menos la energía de intercambio (-3.88 eV).
- **Sistema Resonante:** Este sistema tiene una geometría similar a los casos anteriores, pero con una configuración ligeramente distinta en la sección central C . Esta consta de 29 átomos, de los cuales hay un grupo de 15 de ellos formando una “molécula” en medio de la región, separada de dos grupos de 9 a ambos lados actuando de “conexión” con las regiones L y R . La distancia entre molécula y conectores es 0.5 \AA mayor a todas las demás distancias entre sitios, lo que resulta en una energía de intercambio de -1.88 eV .

Además es pertinente adelantar que posteriormente se utilizarán versiones ligeramente modificadas del sistema resonante: una con 45 átomos formando la molécula en lugar de 15, otra con conectores de 30 átomos en lugar de 9, y otra con electrodos de 50 átomos en lugar de 200. Todos tienen un comportamiento resonante similar, y las razones para haber recurrido a estas modificaciones serán expuestas y discutidas en las secciones donde se utilizan. Cuando se hable del sistema resonante en general, se estará haciendo referencia al original de configuración 200-9-15-9-200; se mencionará explícitamente si se trata de alguno de los otros.

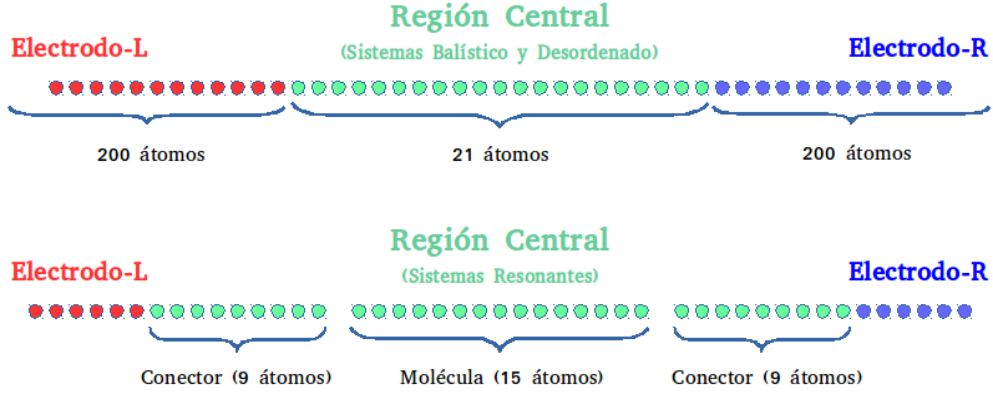


Figura 3.1: Ilustración de los Sistemas Modelo.

Por último, mencionaremos que la integración temporal de las ecuaciones de movimiento para los electrones fue resuelta utilizando el algoritmo de “Leapfrog”,¹³⁰ que consiste en utilizar la velocidad del paso actual para propagar el estado del paso anterior al estado del paso siguiente. Para todas las simulaciones presentadas se utilizó un paso temporal de 0.005 fs, habiendo realizado las pruebas necesarias previamente para determinar que la integración se encontraba bien convergida para ese orden de valores. También debe considerarse que el término de amortiguación tiene un peso extra dependiente del tiempo que crece linealmente de 0 hasta 1 en los primeros pasos de las dinámicas y permanece en 1 de ahí en más. Es decir, se enciende gradualmente para no producir una perturbación demasiado súbita en el sistema inicial, y también se realizaron las pruebas necesarias para verificar que modificaciones (pequeñas) en la pendiente de esta rampa no tuvieran un efecto sobre la forma de la corriente.

3.3. Pruebas y Resultados Preliminares

La figura 3.2 muestra la evolución de la corriente en función del tiempo para las simulaciones de transporte basadas en los 4 métodos presentados anteriormente: HP-full, HP-part, DLvN-e1 y DLvN-z1. Se seleccionó ilustrarlo con los sistemas básicos balístico, desordenado y resonante, para una diferencia de potencial de 1.5 V, pero el mismo comportamiento se observa en todas las corridas realizadas, independientemente del método, modelo, forma del sesgo (para DLvN-eN y DLvN-zN) y valor de Γ . A saber, se puede ver como en todos los casos se alcanza un estado estacionario estable, con una corriente bien definida a la que se converge en los primeros 10 - 40 fs de dinámica (dependiendo fundamentalmente del valor de Γ). Si bien se muestran los primeros 100 fs para poder apreciar la forma en la que se alcanza la estabilidad, se realizaron varias pruebas más extensas que llegan hasta 1 ps sin la aparición de ningún tipo de

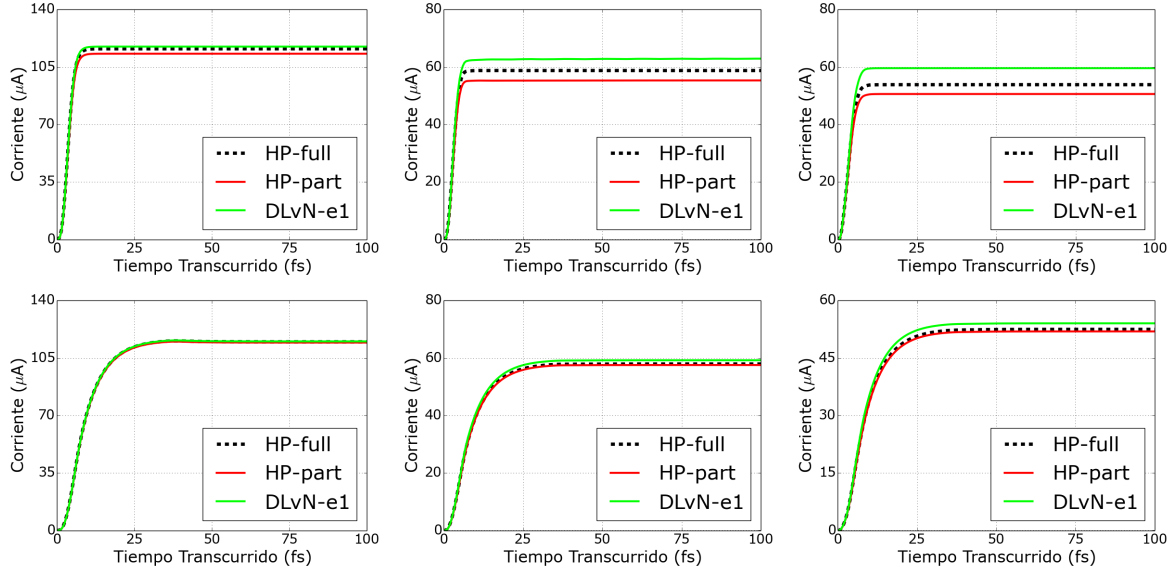


Figura 3.2: Corriente en función del tiempo para un sesgo de 1.5 V en los sistemas balístico, desordenado y resonante (de izq. a der. respectivamente), con valores de Γ de 0.6 eV (superior) y de 0.1 eV (inferior).

inestabilidades.

La figura 3.3 presenta las curvas de corriente del estado estacionario en función de diferencia de potencial de sesgo aplicada (o curvas $I - V$) para los tres métodos presentados que derivan del formalismo de HP: HP-full, HP-part y DLvN-e1. Puede notarse que para el caso de los sistemas balístico y desordenado, las tres aproximaciones dan resultados con pocas diferencias, especialmente en la región de bajos potenciales. En ambos sistemas modelo las diferencias entre las corrientes del estado estacionario nunca llega a diferir en más del 5 % para los rangos de voltaje estudiados.

Resulta curioso también que el método de HP-part en el que solo se descarta el término extra de $\hat{\Omega}$ parece reproducir ligeramente peor la curva de HP-full que el método de DLvN-e1, cuya fórmula sin embargo se aparta más de HP-full ya que además usa otra densidad de referencia. Esto estaría sugiriendo la existencia de algún mecanismo de compensación a través del cual una densidad generada a partir de la perturbación por un campo externo podría contener elementos del factor extra que se necesita cuando la matriz de referencia es composición de dos densidades distintas ($\hat{\rho}^{0L}$ y $\hat{\rho}^{0R}$, ver ecuación 3.21). Mas abajo se discute una posible explicación basada en la mayor polarización que se observa para esas densidades.

El caso del sistema resonante, sin embargo, parece mostrar un comportamiento más complejo. Si bien los métodos HP-part y DLvN-e1 siguen reproduciendo el com-

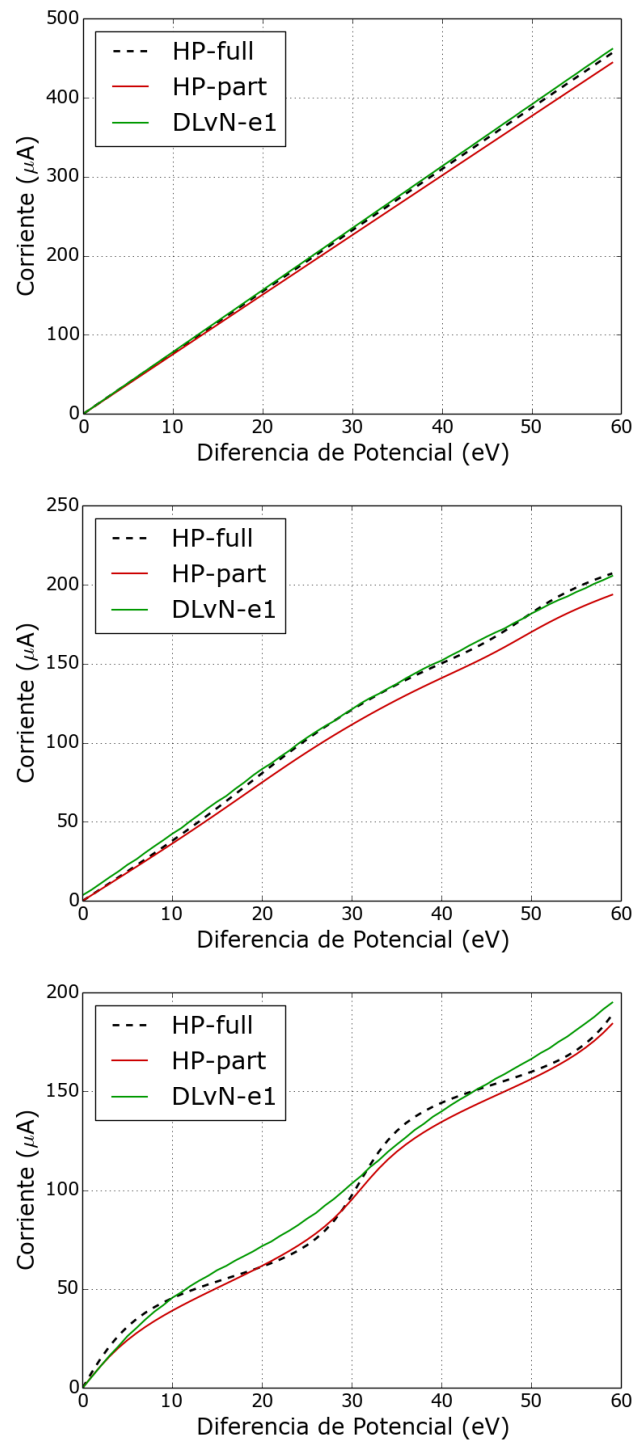


Figura 3.3: Corriente del estado estacionario en función de sesgo aplicado. Los resultados corresponden a un Γ de 0.6 eV y a los sistemas balístico (superior), desordenado (medio) y resonante (inferior).

portamiento cualitativo que se predice con HP-full, las desviaciones presentadas son más significativas. Pese a que aquí las desviaciones de ambos parecen ser de magnitud similar, sí puede notarse que, para un sesgo fijo DLvN-e1 siempre predice corrientes mayores que HP-part. Esta tendencia también se observó en cálculos exploratorios realizados en otros sistemas resonante con distintas separaciones entre átomos: el método DLvN-e1, caracterizado por una polarización por campo en forma de escalón, da sistemáticamente estados estacionarios con corrientes mayores que el HP-part.

Este fenómeno podría estar relacionado con el hecho de que la densidad de referencia que se obtiene como resultado de la aplicación de un campo con los cambios abruptos que tiene la forma de escalón somete a la región central a un sesgo efectivo mayor que el que se logra con una densidad construida de forma más “suave”, a partir de las funciones de Green. En otras palabras, la acción del campo externo a través de la modificación directa sobre las energías de sitio afecta de forma más drástica a la matriz densidad de los electrodos que los métodos de HP, en los cuales la polarización se establece a partir del acoplamiento con los contactos externos a través del potencial electroquímico.

Esta interpretación también resulta consistente con la evolución temporal de los autovalores de la matriz densidad, que representan las poblaciones de los orbitales naturales del sistema, como puede verse en la figura 3.4. Las simulaciones con los métodos HP-full y HP-part producen una variedad de estados ocupados parcialmente, ambos métodos de forma casi idéntica. Mientras tanto, en la densidad propagada con la referencia asociada al potencial escalón las poblaciones resultan casi todas 1 y 0, con una fracción muy pequeña de estados con ocupaciones intermedias. Estos resultados para la aproximación de DLvN-e1 reflejan una temperatura electrónica menor y una polarización más drástica del sistema causadas por una densidad de referencia $\hat{\rho}^0$ altamente perturbada.

Una última observación que puede hacerse también en la figura 3.4, es que todos los métodos violan el principio de exclusión de Pauli durante el transiente, pero el método de DLvN-e1 mantiene poblaciones no físicas una vez alcanzado el estado estacionario. Estas se manifiestan en los autoestados que superan la unidad o toman valores negativos, y si bien la figura solo muestra los resultados para sistemas resonantes, este comportamiento se encuentra en todos los sistemas estudiados. Se presentará un análisis más profundo de esto en la sección 3.6, cuando se compare también con lo que ocurre con los métodos de propagación alternativos de DLvN-zN.

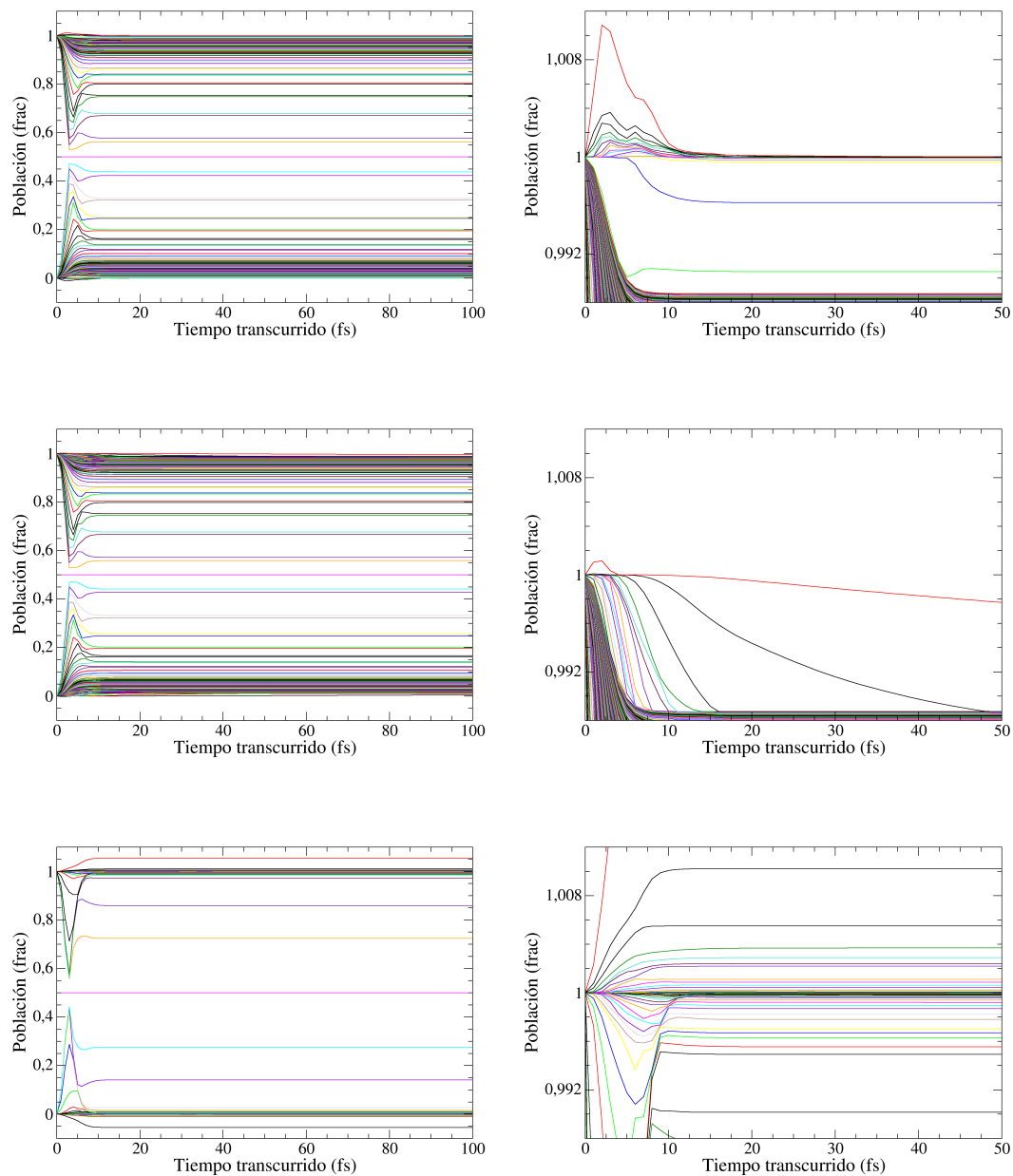


Figura 3.4: Evolución temporal de los autovalores de la matriz densidad. Los resultados corresponden al sistema resonante con un sesgo de 1.5 V, aplicando los modelos HP-full (superior), HP-part (medio) y DLvN-e1 (inferior). A la izquierda se muestra una vista más general, mientras que a derecha se hace un acercamiento para apreciar si se verifica el principio de exclusión de Pauli.

3.4. Efecto del Parámetro Γ

La selección del valor de Γ adecuado es una problemática interesante que, pese a investigaciones recientes que la han abordado,¹³ aún no se encuentra completamente resuelta. En el contexto de los métodos de DLvN, y en particular para el fundamentado en la teoría de potenciales complejos absorbentes, se argumenta que la magnitud del mismo debe estar entre el valor del espaciamiento energético entre los niveles de los electrodos y el acoplamiento efectivo entre electrodos y región central.¹²⁷ Los mismos límites se han encontrado en la práctica para nuestra modificación de dicha ecuación: si Γ es demasiado grande, la densidad electrónica de los electrodos está tan fuertemente atada a $\hat{\rho}^0$ que no permite el flujo adecuado de carga ni una correcta relajación en la región central. En estos regímenes, termina siendo este parámetro cinético de restauración lo que controla el flujo de corriente, observándose una relación decreciente de la misma con el valor de Γ .^{6,8,127} Por el contrario, si Γ es demasiado chico, el proceso de restauración en los electrodos no es lo suficientemente rápido para evitar la pérdida crítica de carga en los mismos e impidiendo que lleguen a alcanzar el estado de referencia dado por $\hat{\rho}^0$. En efecto, como sería esperable de un caso en el que los electrodos se encuentran débilmente conectados a su fuente, el sistema tiene un régimen que se asimila al del microcanónico en la medida que Γ tiende a 0.

Por otro lado, en el contexto de la teoría de contactos múltiples, se puede ver como Γ depende explícitamente de otros parámetros del modelo: la densidad de estados en la superficie de los contactos (d) y el valor del elemento de matriz de acoplamiento entre contactos y átomos del electrodo (γ). Si bien esto resuelve la cuestión en lo que respecta al parámetro d , que puede asignarse para que sea mayor o igual al nivel de Fermi en el dispositivo de forma tal de que no actúe como limitante en la corriente de electrones, tampoco da un criterio claro para la elección de γ . Sí se sabe que, en el límite de banda ancha, es esperable que el valor de Γ satisfaga el segundo requerimiento listado arriba para DLvN: que debe ser mayor que el espaciamiento energético medio entre niveles de los electrodos, para asegurar un ensanchamiento efectivo de los estados electrónicos y, en consecuencia, un comportamiento metálico de los mismos. En el caso de los electrodos de 200 átomos usados en los sistemas presentados hasta aquí, esto implica una cota inferior para Γ que se encuentra un poco por debajo de los 0.1 eV.

La figura 3.5 ilustra el efecto de Γ en las curvas de $I - V$ para el caso del sistema resonante, mostrando también las derivadas de la corriente (conductancia en función de la diferencia de potencial). Se escogió este sistema modelo ya que sus curvas $I - V$ mostraban un patrón físico distintivo y las discrepancias en las predicciones de los

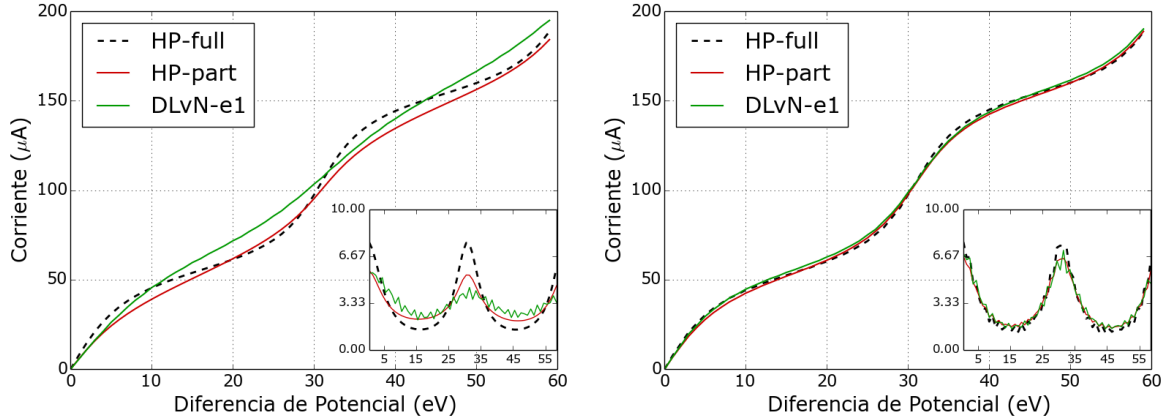


Figura 3.5: Corriente del estado estacionario en función de sesgo aplicado. Los resultados corresponden al sistema resonante, utilizando valores de Γ de 0.6 eV (a izq.) y 0.1 eV (a der.). Para una mejor comparación, se muestra también las derivadas de las corrientes en los paneles internos.

diferentes modelos eran más significativas que en los otros sistemas, ambos factores que facilitan la identificación de cambios en la “calidad” de la descripción. En efecto, puede observarse claramente cómo las discrepancias en el caso de Γ de 0.6 eV desaparecen casi por completo cuando se usa un valor de 0.1 eV (todavía superior al espaciamiento energético medio entre niveles del electrodo, que en este caso se determinó en 0.078 eV).

Llamativamente, puede verse en los paneles internos de la figura 3.5 que las conductancias derivadas del método DLvN-e1 presentan unas oscilaciones de alta frecuencia o “rugosidades” que están ausentes en los otros métodos. Esto puede atribuirse a la presencia de las auto-energías en las funciones de Green que, para los casos de HP-full y HP-part, introducen en el sistema la presencia del entorno implícito de dimensiones infinitas. En ausencia de estas auto-energías, se empiezan a manifestar efectos de borde en la forma de oscilaciones por los fenómenos de interferencia a causa de los límites de los electodos. En efecto, esto no solo ocurre por las simplificaciones que llevan al método de DLvN-e1, sino que también se observa que empiezan a aparecer indicios de estas oscilaciones para los métodos HP-full y HP-part a valores bajos de Γ . La explicación aquí es que el valor de Γ se vuelve muy cercano a la diferencia de espaciamiento energético entre los electodos, y se diluye el efecto de “absorción” de los efectos de borde ya que la dependencia de la función de Green con éste parámetro es inversa (el mismo se encuentra en el denominador, ver ecuaciones 3.7-3.9).

El acercamiento progresivo de las corrientes predichas por los tres métodos a medida que se reduce el valor de Γ puede observarse en la figura 3.6. Adicionalmente, se puede

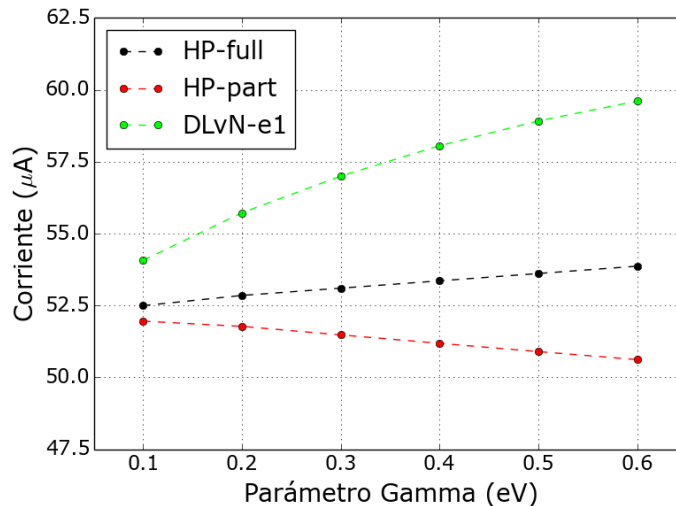


Figura 3.6: Corriente alcanzada en el estado estacionario en función de Γ . Los resultados corresponden al sistema resonante con un valor de sesgo de 1.5 V.

notar la robustez del método HP-full respecto de la variación de este parámetro, con cambios menores al 2 % en la corriente del estado estacionario para el rango estudiado.

Recordemos que en las dinámicas de HP-full y HP-part, el parámetro Γ no solo actúa como peso multiplicativo del término de amortiguación (único rol que toma en el caso de DLvN), sino que también cumple un papel en la definición de los operadores de referencia $\hat{\rho}^0$ y $\hat{\Omega}$. Ya se introdujo en los párrafos anteriores su acción como peso de las auto-energías en las funciones de Green con las que se construyen dichas matrices; interasará ahora analizar como varía efectivamente la estructura de las mismas al modificar el valor de Γ . Las figuras 3.7 y 3.8 permiten ver esta dependencia ligeramente inversa de los elementos de matriz con el parámetro Γ , limitando el rango espacial de alcance de estas funciones a las regiones de los electrodos en una forma que no tiene análogo en DLvN.

En particular, la contribución del término que corresponde a $\hat{\Omega}$ es el responsable por las diferencias entre los métodos HP-full y HP-part, ya que ambos construyen la matriz $\hat{\rho}^0$ de la misma forma. Se recuerda que todos los bloques diagonales de $\hat{\Omega}$ son nulos, por lo que solo se muestra los que corresponden a términos cruzados entre electrodo izquierdo y región central (LC) y términos cruzados entre electrodos (LR). Los bloques restantes tienen estructuras simétricas a las de estos dos. Si bien no se muestran los mismos bloques para la matriz $\hat{\rho}^0$, estos tienen el mismo orden de magnitud que los presentados para $\hat{\Omega}$. El impacto de esta última en las dinámicas es de orden secundario, debido a que la mayor contribución de $\hat{\rho}^0$ está en los bloques diagonales, pero no llega a ser completamente despreciable (en especial a valores altos de Γ). En efecto, parecería

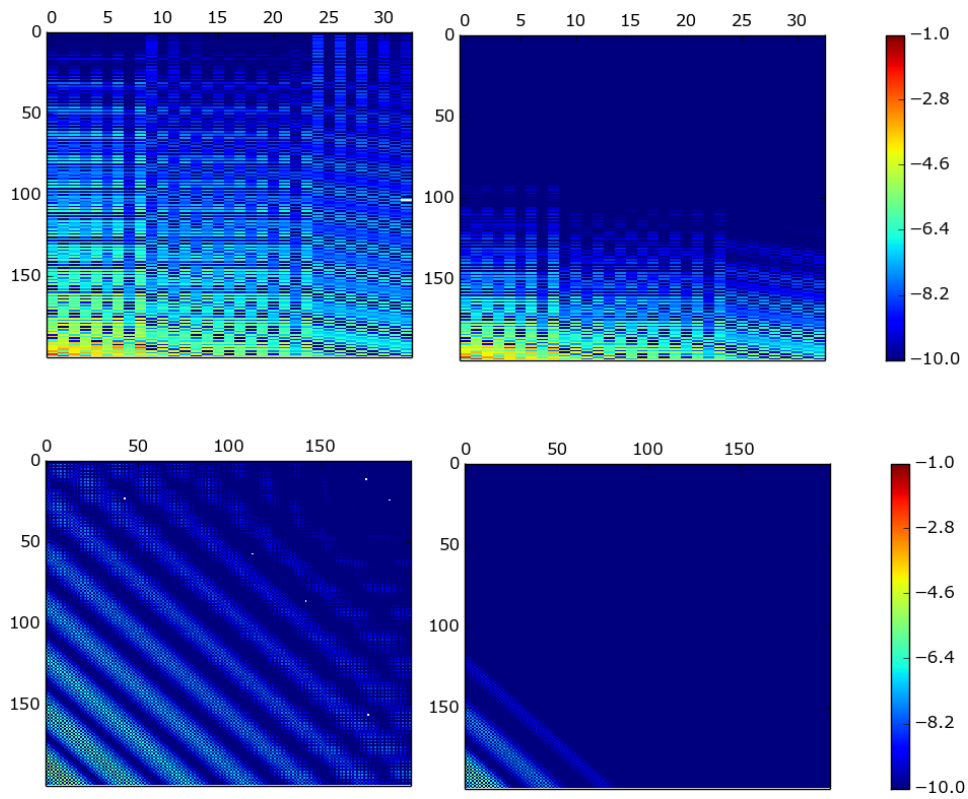


Figura 3.7: Mapa de color representando los elementos de matriz para los bloques de $\hat{\Omega}$ (LC en los paneles superiores, LR en los inferiores) a distintos valores de Γ (0.1 eV en los paneles de la izquierda, 0.6 eV en los de la derecha). Los resultados corresponden al sistema resonante con un sesgo de 1.5 eV. Los colores reflejan el valor absoluto de los elementos de matriz en escala logarítmica.

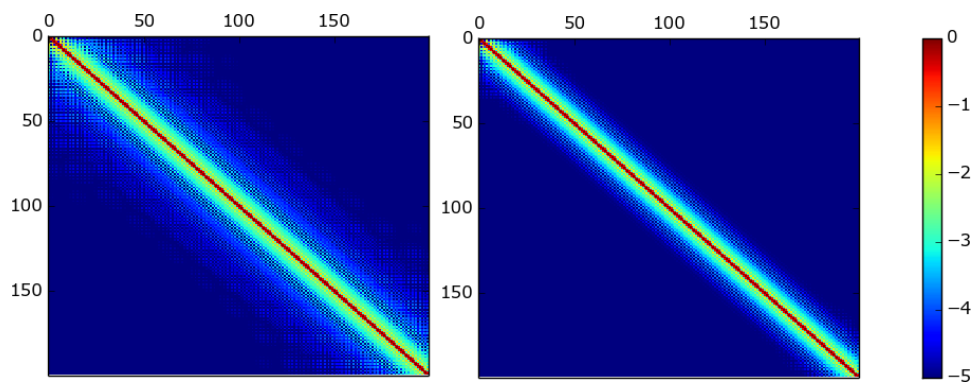


Figura 3.8: Mapa de color representando los elementos de matriz del bloque LL de $\hat{\rho}^0$ definida según HP-full/HP-part. El panel de la izquierda corresponde a un Γ de 0.1 eV y el de la derecha a 0.6 eV; ambos resultados corresponden al sistema resonante con un sesgo de 1.5 eV. Los colores reflejan el valor absoluto de los elementos de matriz en escala logarítmica.

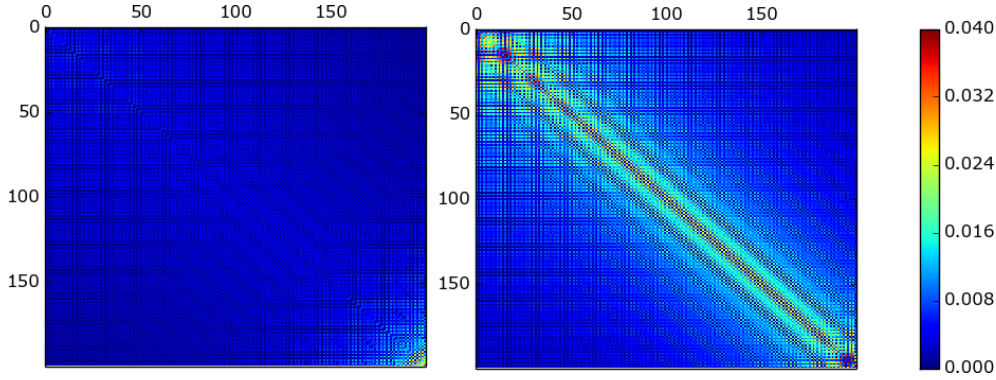


Figura 3.9: Mapa de color representando los elementos del bloque LL para la diferencia entre matrices $\hat{\rho}^0$ de los métodos HP-full y DLvN-e1. El panel de la izquierda corresponde a un Γ de 0.1 eV y el de la derecha a 0.6 eV; ambos resultados corresponden al sistema resonante con un sesgo de 1.5 eV. Los colores reflejan el valor absoluto de los elementos en escala logarítmica.

ser el efecto compensatorio de esta matriz sobre los bloques no diagonales de $\hat{\rho}^0$ lo que reduce la sensibilidad del método HP-full respecto de las variaciones de Γ .

Finalmente interesará comparar las dos definiciones alternativas de la matriz $\hat{\rho}^0$. Para ello, se muestra en la figura 3.9 la diferencia entre las matrices densidad de referencia de los métodos HP-part (o HP-full, ambas iguales) y DLvN-e1. Dado que la definición de dicha matriz no depende de Γ para el método DLvN-e1, estas diferencias solo reflejan los cambios en la forma de la matriz de referencia de HP-part. Llamativamente, dado que la disminución en el valor de Γ tiende a reducir el alcance espacial de dicha matriz, ausente en la que se genera con un campo externo con forma de escalón, ambas se van volviendo más parecidas. Esta coincidencia a bajos valores de Γ entre matrices densidad se condice con que los resultados de corriente se vuelvan más similares, tal como habíamos comprobado a partir de las figuras 3.5 y 3.6.

Como se mencionó en la introducción del capítulo, los creadores de la versión alternativa del término de DLvN(-zN) también propusieron un método para calcular un conjunto de factores de ensanchamiento que pueden aplicarse a los estados de los electrodos.¹²⁵ Haciendo esto, el parámetro Γ es reemplazado por un par de matrices diagonales $\hat{\Gamma}_L$ y $\hat{\Gamma}_R$, de dimensiones dadas por el número de funciones de base asociadas a los átomos de dichas regiones. La obtención de estas matrices involucra un procedimiento auto-consistente para extraer los factores de ensanchamiento de las auto-energías de los electrodos aislados; posteriormente, estos factores deben ser asignados a los niveles correspondientes de los electrodos, ahora acoplados al reservorio. Aunque este procedimiento resulta altamente complicado, las matrices $\hat{\Gamma}_{L/R}$ obtenidas

son transferibles a cualquier otra simulación que utilice el mismo modelo de electrodos (con distintas regiones centrales), y la propagación de la dinámica con estas matrices no representa un aumento considerable en el costo computacional respecto a la utilización de un único parámetro escalar Γ .

Los autores explican la magnitud de los factores de ensanchamiento resultantes Γ_i recurriendo al resultado de aplicar la regla de oro de Fermi en un nivel del electrodo acoplado a un reservorio, que da un valor determinado esencialmente por el elemento de matriz de acoplamiento entre ambos. Si esto suena familiar, es porque ese es exactamente el rol de γ en el contexto de la teoría de contactos múltiples. Más allá de eso, este tratamiento resultó ser de particular importancia para los casos en que la densidad de estados de los electrodos resulta ser inhomogénea en las cercanías del nivel de Fermi. En cambio, en modelos de *tight-binding* simples como los utilizados aquí en donde la densidad de estados es uniforme alrededor del nivel de Fermi, los mismos autores observan en su trabajo que el efecto de considerar un parámetro cinético escalar en lugar de una matriz con distintos parámetros para cada nivel no tiene un impacto significativo, dando ambos métodos resultados de corriente y ocupaciones orbitales casi completamente indistinguibles.

3.5. Generación de la Densidad de Referencia

Los resultados alentadores que se obtienen con la implementación de DLvN-e1 eligiendo el valor de Γ adecuado invitan a pensar si será posible reproducir mejor las predicciones del método HP-full modificando la forma de la matriz densidad de referencia. Existen muchas posibles estrategias para buscar estas mejoras, alguna de ellas ya exploradas por otros grupos: por ejemplo, la de representación de estados utilizada por Hod y colaboradores.⁶ En esta sección estudiaremos el efecto de la forma del campo eléctrico a partir del cual se obtiene $\hat{\rho}^0$ como variable a explorar.

Inicialmente comparamos los resultados en los tres sistemas modelo aplicando el campo con forma de escalón, rampa, decaimiento sigmoideo y decaimiento “doble sigmoideo” (DLvN-e1, DLvN-e2, DLvN-e3 y DLvN-e4 respectivamente). Para evitar descripciones largas y confusas, será más fácil visualizar estas 4 funcionalidades directamente a partir de lo ilustrado en la figura 3.10. El análisis de las matrices densidad de referencia generadas con estas posibilidades no revela casi ningún acercamiento (o alejamiento) significativo al modelo de HP-full, excepto por unas leves modificaciones, en los bloques diagonales de los electrodos, de los elementos de matriz que están cercanos a la región central. Estas modificaciones llevan a una mejora detectable solamente en

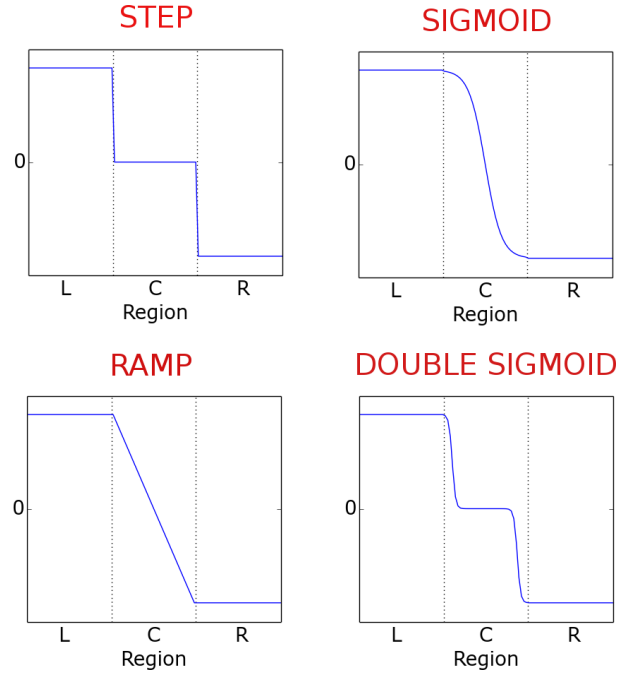


Figura 3.10: Forma de los distintos campos electricos aplicados para generar la densidad de referencia. Las zonas marcadas con L, C y R representan al electrodo izquierdo, la región central y el electrodo derecho, respectivamente.

el caso del campo sigmoideo (DLvN-e3), como puede verse en el mapa de diferencias con la matriz densidad de HP-full en la figura 3.11.

En lo que respecta a las curvas $I - V$ del sistema resonante, la adopción de los campos alternativos da curvas diferentes pero cualitativamente análogas a la del potencial escalón (es decir, sin que ninguna parezca ser una mejor o peor aproximación a la curva de HP-full). Sin embargo, la mayor cercanía entre las densidades de referencia llevó a buscar qué modificaciones en el sistema resonante podrían hacer que estas diferencias fueran lo suficientemente relevantes como para manifestarse en la curva $I - V$. Para ello, se diseñaron las dos versiones alternativas del sistema resonante introducidas en la sección 3.2, cambiando principalmente la región central del modelo para que tuviera, o bien una molécula más extendida, o bien unas conexiones con los electrodos más largas.

En la figura 3.12 se presentan los resultados comparando este nuevo modelo representativo (DLvN-e3) con los anteriores, aplicados al sistema resonante básico y sus dos versiones modificadas. El valor de Γ se dejó fijo en 0.6 eV, en el cuál el alejamiento entre DLvN-eN y HP-full resultaba mayor, para justamente poder detectar con mayor facilidad cualquier mejora producida. Se puede ver allí lo mencionado en el párrafo anterior: no se nota ninguna diferencia significativa en la calidad de la descripción para el sistema resonante básico cuando se usa el modelo de DLvN-e3 en lugar del DLvN-e1.

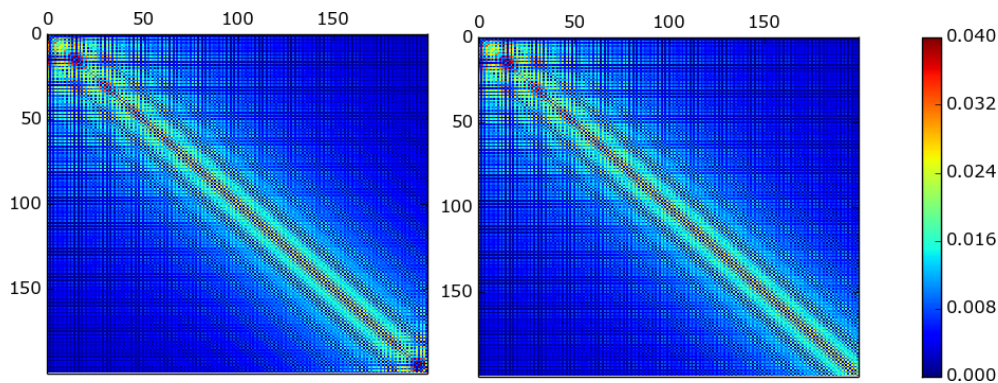


Figura 3.11: Mapa de color representando los elementos del bloque LL para la diferencia entre matrices $\hat{\rho}^0$ del método HP-full con el DLvN-e1 (izquierda) y el DLvN-e2 (derecha). Ambos resultados corresponden al sistema resonante con un sesgo de 1.5 eV y $\Gamma=0.6$ eV. Los colores reflejan el valor absoluto de los elementos en escala logarítmica.

Lo mismo es cierto para la versión con una molécula extendida: más aún, el aumento en las frecuencias de resonancia resulta casi imposible de representar con los métodos de DLvN, que pasan a predecir un comportamiento más “balístico” para el sistema. Esta es una diferencia notable con lo que ocurre con HP-part, que aún sigue pudiendo describir adecuadamente la naturaleza resonante del sistema.

Donde sí se pudo encontrar la mejora buscada en la descripción de DLvN-e3 respecto de DLvN-e1 (e incluso respecto de HP-part) fue en el sistema con los electrodos extendidos. Este resultado puede explicarse entendiendo las llamadas “conexiones” de la región central como extensiones del electrodo: es natural entonces que un campo que también polariza estos sitios describa mejor el estado de referencia. Dado que el bloque diagonal central de esta matriz no aparece en el término de amortiguación de la ecuación de movimiento, es esperable que el método sea más sensible a la descripción de los átomos de la región central más cercanos a la interfaz con la región de los electrodos, y no tanto a la funcionalidad que se elige para el campo en la parte intermedia de la región central. Las pruebas realizadas no permiten afirmar con certeza cuál es exactamente la causa de la mejora en la descripción, pero sí abren la puerta a pensar que en los métodos de DLvN importa hacer una correcta descripción de la región central del sistema de referencia, aunque el correspondiente bloque no aparezca en la fórmula de la propagación.

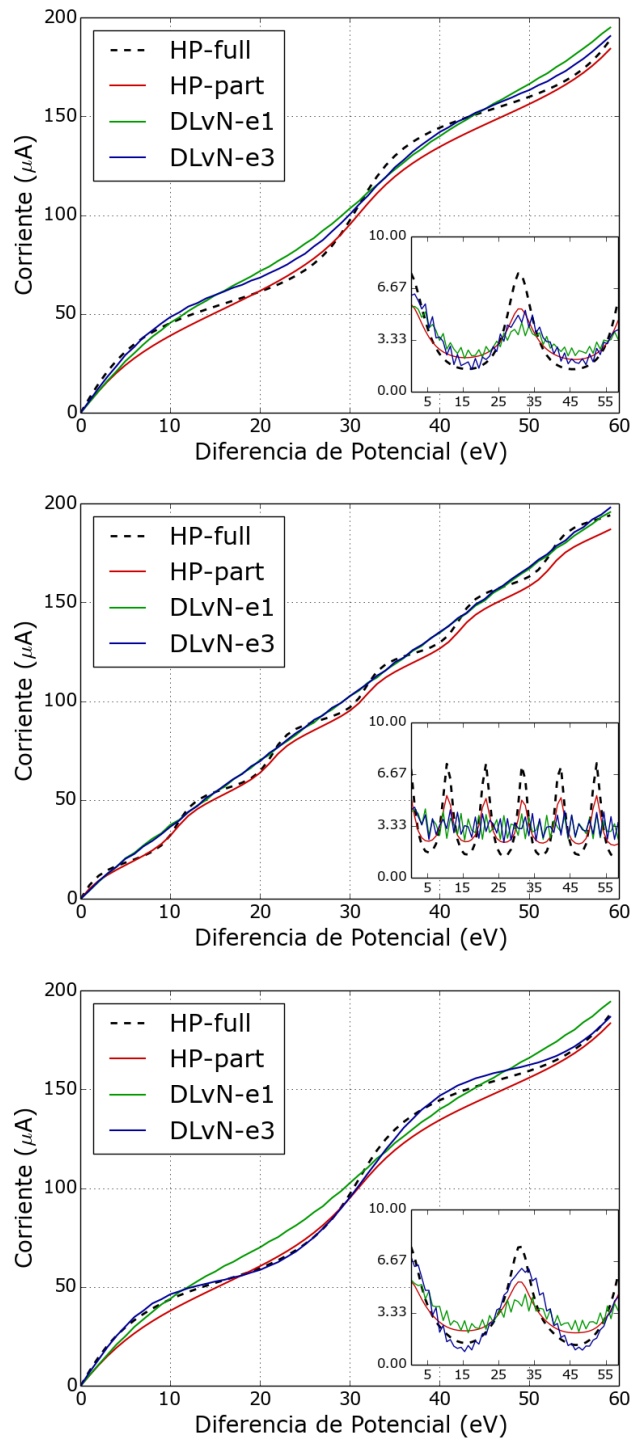


Figura 3.12: Corriente del estado estacionario en función de sesgo aplicado. Los resultados corresponden a tres versiones del sistema resonante (de arriba a abajo): la básica (200-9-15-9-200), la de molécula extendida (200-9-45-9-200) y la de conectores extendidos (200-30-15-30-200). Todas corresponden a valores de Γ de 0.6 eV e incluyen paneles internos con las derivadas de la corriente para mejor comparación.

3.6. Comparación entre los dos Métodos de DLvN

En la introducción del capítulo se presentaron dos formulaciones posibles del método de DLvN: la ecuación 3.4 y la 3.5, implementadas en este trabajo en los distintos métodos DLvN-zN y DLvN-eN respectivamente. Ambas tienen un origen heurístico y una posterior derivación teórica que justifica el arribo a dos estructuras matemáticas distintas que describen un mismo fenómeno físico. La diferencia algebraica entre ambas radica principalmente en los bloques no diagonales del término de amortiguación: mientras que la ecuación 3.4 toma como referencia un valor de 0 para los elementos de coherencia, la ecuación 3.5 utiliza como referencia los correspondientes a un estado de equilibrio polarizado. La razón de esta diferencia se encuentra principalmente en la suposición que realizan Franco y co-autores¹²⁷ al asumir que la relajación en los electrodos es independiente de la presencia del dispositivo en la región central. Esto equivale a hacer una aproximación de orden zero sobre G^+ y G^- (las funciones de Green avanzada y retardada respectivamente) para que conmuten con la proyección sobre los electrodos, llevando a la nulificación de ρ^{eq} en el último término de la ecuación 36 del trabajo del autor mencionado. Es inmediato ver que se puede llegar al mismo resultado si en el desarrollo presentado en la sección 3.1 se hace la misma aproximación para \hat{G}_S^\pm y los operadores \hat{P}_L y \hat{P}_R en la ecuación 3.16 (o cualquiera de sus equivalentes). Al conmutar con la función de Green y aplicar proyectores sobre regiones distintas del espacio, los términos considerados se anulan llevando no solo a la desaparición de ρ^{0L} y ρ^{0R} de los bloques no diagonales, sino también eliminando por completo la contribución de la matriz $\hat{\Omega}$.

Podemos resumir lo anterior en que para llegar a la ecuación 3.4 de DLvN-z a partir del planteo de HP hay que suponer que cada electrodo se relaja de forma independiente del resto del sistema, mientras que para llegar a la ecuación 3.5 de DLvN-e no se hace dicha suposición pero es necesario descartar el término remanente de $\hat{\Omega}$ y usar una versión aproximada de la ρ^0 originalmente definida a partir de ρ^{0L} y ρ^{0R} . En lo que sigue de esta sección se expondrá las diferencias entre las descripciones concretas del comportamiento físico que resultan de hacer una u otra aproximación. Comenzaremos viendo los casos de los sistemas modelo base que fueron presentados anteriorente, y luego presentaremos un nuevo sistema donde pueden apreciarse algunas diferencias de forma más clara y que además pone de manifiesto limitaciones generales comunes a todos estos métodos de simulación.

La figura 3.13 muestra las curvas de $I - V$ para los 3 sistemas básicos iniciales: a los resultados preliminares de las secciones 3.3 y 3.4 se les agrega ahora el modelo DLvN-z1.

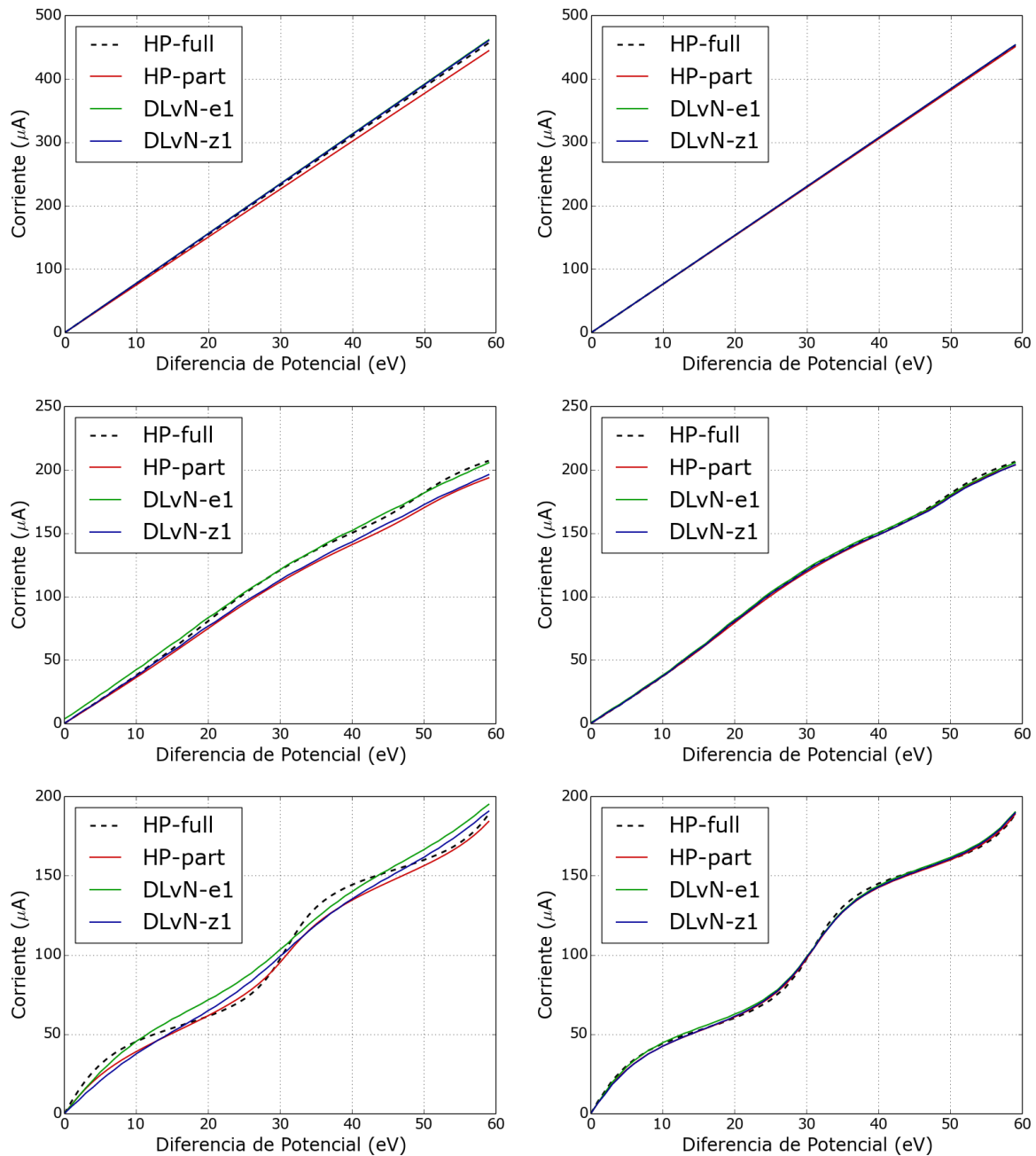


Figura 3.13: Corriente del estado estacionario en función de sesgo aplicado. Los resultados corresponden a los tres sistemas básicos: balístico (superior), desordenado (medio) y resonante (inferior). Se incluyen los resultados para $\Gamma=0.6$ eV (izquierda) y $\Gamma=0.1$ eV (derecha).

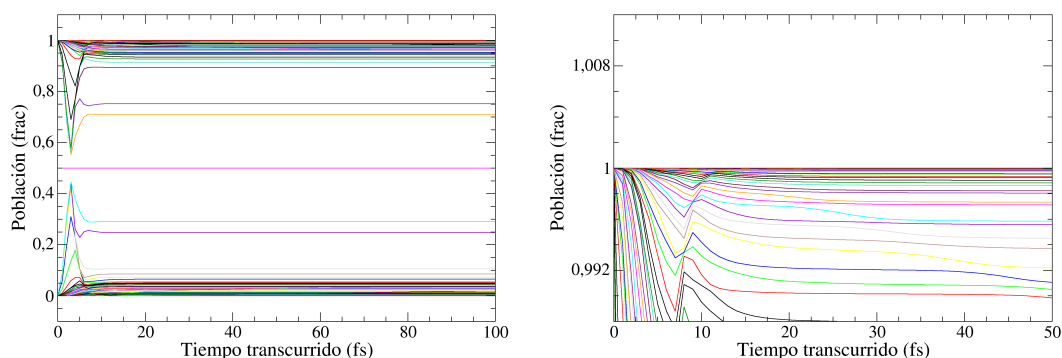


Figura 3.14: Evolución temporal de los autovalores de la matriz densidad. Los resultados corresponden al sistema resonante con un sesgo de 1.5 V, aplicando el modelo DLvN-z1. A la izquierda se muestra una vista más general, mientras que a derecha se hace un acercamiento para apreciar si se verifica el principio de exclusión de Pauli.

También se incluyen nuevos gráficos correspondientes a un Γ de 0.1 eV para los sistemas balístico y desordenado, aprovechando para mostrar cómo la mejora que se vió en el caso resonante también ocurre de forma menos drástica en los otros sistemas. Esta mejora a menores valores de Γ también produce un acercamiento al modelo de referencia HP-full para el método de DLvN-z1, y a simple vista no parece haber diferencias significativas en la calidad de los resultados para ese modelo y el de DLvN-e1 (nuevamente, en el sentido de qué tan bien reproducen la curva de referencia HP-full).

Donde sí puede observarse una diferencia significativa entre ambos métodos es en el riguroso cumplimiento del principio de exclusión de Pauli que presenta el método DLvN-zN, tal como puede apreciarse en la figura 3.14. Dicha propiedad ya había sido demostrada a nivel teórico,⁶ y pudo verse verificada en todas las simulaciones realizadas con este método, independientemente de las condiciones iniciales. Otra cosa a remarcar es que las poblaciones de los estados naturales parecen estar levemente más distribuidas de lo que se había visto para DLvN-e1, pero sin llegar a asimilarse a los métodos basados en la definición de HP para la densidad de referencia (recordar figura 3.4).

Es interesante notar que, si bien el modelo de HP también respeta el principio de exclusión de Pauli a tiempos largos, no necesariamente lo obedece en el transiente. De hecho, si bien se hicieron pruebas para verificar que la rampa con la que se pesa el término de amortiguación los primeros pasos no afecte la forma de las curvas de corriente en función de tiempo, sí tiene un efecto sobre la magnitud de las violaciones del principio de Pauli en los primeros femtosegundos de dinámica. La figura 3.15 muestra

como dependen estas violaciones del tiempo en el que se aplica la rampa para el modelo HP-full. En efecto, existe un compromiso entre hacer una rampa muy prolongada que interfiera en el tiempo de establecimiento del estado estacionario, y una rampa muy abrupta cuya perturbación produzca violaciones más severas del principio de exclusión en los primeros pasos.

En la misma figura 3.15 se pueden comparar también las diferencias en el cumplimiento de este principio para los distintos modelos. Una observación llamativa para la cual aún no tenemos explicación es que el cumplimiento a tiempos largos del principio de exclusión en el contexto de HP parece ser independiente del término $\hat{\Omega}$, e incluso las violaciones iniciales son mucho menores y desaparecen más rápidamente en el método HP-part, en el que dicho término no está presente. Tampoco es claro cómo, de lo que podrían pensarse como dos aproximaciones distintas a dicho método (DLvN-e y DLvN-z), una cumple la exclusión de forma mucho más rigurosa y la otra parece relajar el cumplimiento del principio incluso ya establecido el estado estacionario. Todo esto lleva a pensar que el cumplimiento del principio de exclusión de Pauli no está determinado por cuestiones conceptuales relacionadas con la naturaleza general de las matrices $\hat{\Omega}$ o $\hat{\rho}^0$, sino por detalles más sutiles y difíciles de identificar. Más curioso aún, es que las modificaciones en el valor de Γ no afectan en lo absoluto la forma o intensidad de estas violaciones para ninguno de los métodos, pese a que sí se había visto que influía en el tiempo de establecimiento de la corriente de estado estacionario.

Finalmente, tal como se hizo en la sección anterior para manifestar las diferencias entre los métodos DLvN-e1 y DLvN-e3, interesará presentar un sistema que manifieste las diferencias de comportamiento entre DLvN-e3 y DLvN-z3. Basándonos en los motivos que habían llevado a proponer la corrección inicial sobre la ecuación 3.4 que llevaría a la propuesta de 3.5, se decidió probar en un sistema similar al resonante pero con menos átomos en las regiones de los electrodos. Las curvas $I - V$ resultantes a partir de este nuevo sistema pueden verse en la figura 3.16, aunque de forma un poco diferente a como se venían presentando anteriormente: cada modelo tiene un gráfico distinto en el que se muestra cómo varía el comportamiento de la curva al cambiar el valor de Γ . Cada gráfico también incluye la curva $I - V$ de referencia, dado por el modelo HP-full en el sistema resonante con 200 átomos en los electrodos y $\Gamma=0.6$ eV (aunque por la robustez de HP-full, todos los Γ ensayados daban los mismos resultados). Esta fue escogida así ya que el tamaño de sección explícita que se elige para representar al electrodo no debería afectar el comportamiento real del circuito, que solo depende de la naturaleza del dispositivo.

Lo primero que puede notarse es el comportamiento general de todos los modelos

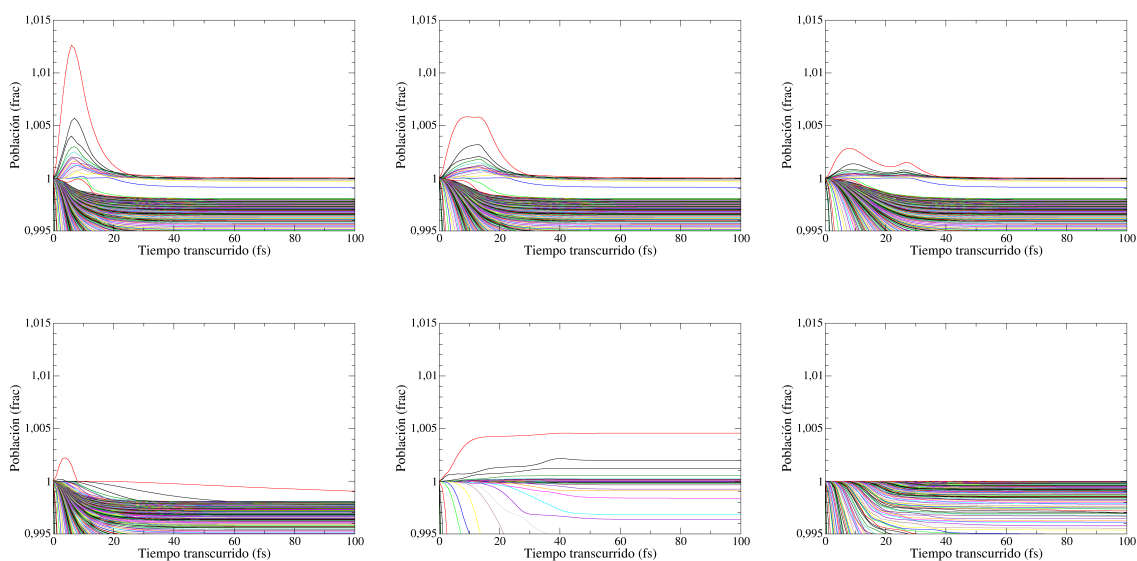


Figura 3.15: Evolución temporal de los autovalores de la matriz densidad. Los resultados corresponden al sistema resonante con un sesgo de 1.5 V y un $\Gamma=0.6$ eV. La fila superior muestra rampas de distinta duración para el modelo de HP-full, de izquierda a derecha: 5.0 fs, 12.5 fs y 25.0 fs respectivamente. La fila inferior muestra los modelos HP-part, DLvN-e1 y DLvN-z1 (de izquierda a derecha) con una rampa de 5.0 fs.

al disminuir demasiado Γ : al haber recortado el tamaño de los electrodos (y por lo tanto aumentado el espaciado entre niveles), el límite inferior de validez para este parámetro aumenta. En efecto, vemos que a valores de $\Gamma=0.1$ eV todos los métodos tienen una pésima descripción de la dependencia de la conductividad con el potencial. Incluso a $\Gamma=0.2$ eV se pueden ver unas rugosidades residuales en la curva para el método HP-full, y nunca terminan de desaparecer en los métodos DLvN-e3 y DLvN-z3. A valores de $\Gamma>0.2$ eV, HP-full recupera su robustez, pero los otros dos modelos empiezan a tener los problemas por usar valores altos de ese parámetro.

Comparando ahora la performance de los modelos DLvN-e3 y DLvN-z3 entre sí, se puede ver cómo el primero parece hacer una descripción levemente más cercana a la del modelo de referencia que el segundo. Esto se puede apreciar mejor en el gráfico de diferencias entre curvas (fijando $\Gamma=0.3$ por lo observado para el modelo HP-full), en donde se ve que la amplitud de las mismas tienden a ser menores en el caso de DLvN-e3. Podemos asociar este comportamiento con la tendencia de DLvN-z3 a predecir corrientes menores que DLvN-e3, lo que separa su curva de la de referencia de forma más drástica cerca de los máximos de las oscilaciones por resonancia. Se puede afirmar con esto que, si bien la disminución del tamaño de electrodo repercute negativamente

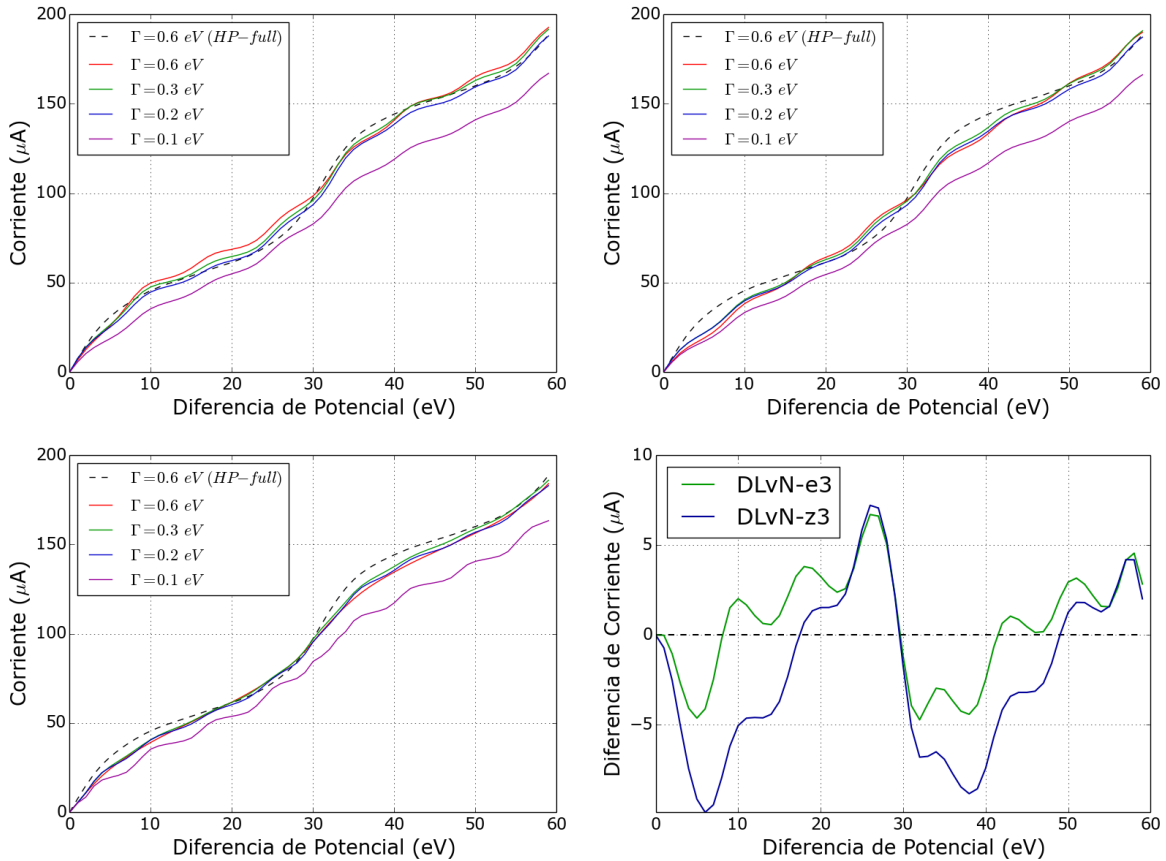


Figura 3.16: Corriente del estado estacionario en función de sesgo aplicado. Los resultados corresponden al sistema resonante con electrodos reducidos (50-9-15-9-50), usando el modelo DLvN-e3 (superior izquierdo) y DLvN-z3 (superior derecho). Como referencia, se presenta el comportamiento con el modelo HP-full (inferior izquierdo). En todos los casos se incluye el comportamiento de “referencia” para el sistema, correspondiente a la curva predicha por HP-full con un $\Gamma=0.6$ y electrodos de 200 átomos. Por último, el panel inferior derecho muestra la curva diferencia entre las de DLvN-e3 o DLvN-z3 con $\Gamma=0.3$ y la curva de referencia incluida en todos los gráficos.

en la calidad de la descripción física de ambas aproximaciones, el método de DLvN-e3, que hereda de forma inherente la estructura matemática del modelo de HP, conserva la forma de la curva $I - V$ un poco mejor que en el modelo de DLvN-z3.

3.7. Conclusiones y Comentarios Finales

En este capítulo se ha demostrado cómo, a partir de las ecuaciones de movimiento del método de contactos múltiples basado en el formalismo de las funciones de Green, se puede derivar la fórmula del método de Liouville-von Neumann Amortiguado, dada por la ecuación 3.5 propuesta por nuestro grupo en los últimos años.⁸ El desarrollo presentado tiene dos aproximaciones clave a las que interesa prestarle atención: el

desprecio del término remanente dado por la matriz $\hat{\Omega}$, y el cambio en la definición para la matriz densidad de referencia $\hat{\rho}^0$. Podemos sacar conclusiones de cada aproximación por separado al analizar el comportamiento de los métodos HP-part y DLvN-eN, ya que en el primero solo se descarta el término de $\hat{\Omega}$, mientras que el segundo tiene las dos aproximaciones juntas. En efecto, es equivalente pensar al método HP-part tanto como una forma aproximada del HP-full o como una implementación de la fórmula 3.5 de DLvN en la que se define a la matriz de referencia a partir de las matrices $\hat{\rho}^{0L}$ y $\hat{\rho}^{0R}$ del modelo de HP (o, en definitiva, a partir de las funciones de Green).

Descartar el término que corresponde a la matriz $\hat{\Omega}$ parece casi siempre tener el efecto de reducir la corriente que circula por el sistema, ya que en casi todos los casos las curvas $I - V$ del método HP-part dan corrientes por debajo de las de los otros métodos. Este operador, de interpretación física no evidente, parecería entonces cumplir algún rol en facilitar la circulación de carga por el sistema. A su vez, el reemplazo de la matriz densidad proveniente de las funciones de Green por una densidad polarizada obtenida de un Hamiltoniano con un campo externo aplicado parecería actuar de forma compensatoria a la pérdida del término de $\hat{\Omega}$, tendiendo a aumentar el valor de las corrientes con respecto a lo que predice HP-part. Una posible explicación conceptual es que la aplicación del campo externo como constante aditiva directamente en los elementos del Hamiltoniano que corresponden a los electrodos los polarizan de forma mucho más drástica que la acción más indirecta de fijar el potencial químico en los contactos a los que se encuentran acoplados.

Tras una exploración preliminar en los sistemas físicos de referencia, vemos que en los casos más regulares como el del modelo balístico, los métodos aproximados son más robustos y predicen sin mayores problemas los mismos resultados que la teoría completa de HP, mientras que sistemas más complejos como el resonante (y en particular la variación con molécula central extendida) requieren de una puesta a punto más cuidadosa. Esta limitación se vuelve particularmente relevante al considerar posibles aplicaciones con modelos de primeros principios, en dónde contar con un método que no requiera del cálculo de funciones de Green adquiere una mayor importancia. En esos casos, donde las estructuras químicas son considerablemente menos simples que los modelos de *tight-binding* aquí tratados, podría llevar a discrepancias más pronunciadas con el comportamiento esperado para el sistema. La aplicación y análisis de performance de estos distintos métodos en modelos de primeros principios resulta una extensión natural del trabajo aquí presentado y queda como objeto de estudio para el futuro.

En lo que respecta a lo observado dentro del contexto del modelo de *tight-binding*,

es posible concluir que los métodos del tipo DLvN (incluyendo HP-part) realizan descripciones físicas que se hacen más parecidas a la del modelo de HP original mientras más chico es el parámetro Γ , siempre y cuando se mantenga por arriba del espaciamiento energético entre niveles de los electrodos. Si bien en el contexto de DLvN-e dicho parámetro solo actúa como peso del término de amortiguación, se puede entender a partir de la teoría de HP que en realidad existe una correspondencia entre este y las matrices de referencia. Este vínculo está claro en las definiciones de ambos objetos, dependientes del valor del elemento de acoplamiento entre electrodos y contactos. Los resultados obtenidos parecerían sugerir que esta correspondencia entre Γ y matrices de referencia podría tener algún tipo de comportamiento convergente en el que las referencias de HP tiendan a la referencia de DLvN a medida que Γ tiende a 0, o a algún número muy pequeño. Sin embargo no parece haber evidencias claras a nivel teórico de que este sea el caso, y también resulta difícil verificar su validez en las simulaciones por el límite inferior sobre el valor de Γ que impone la finitud de la representación explícita de los electrodos. Queda abierta la posibilidad de explorar esta hipótesis en el futuro, ya sea a nivel teórico, o usando electrodos más largos que permitan alcanzar Γ menores y estudiar el comportamiento en sistemas donde un valor de 0.1 no alcance para acercar los resultados de DLvN a los de HP (como, por ejemplo, el sistema resonante alternativo con una molécula de 45 átomos).

También se exploró el proceso inverso: en vez de modificar el valor de Γ para que se corresponda mejor con la matriz de referencia, intentar modificar el proceso de construcción de dicha matriz para que se parezca más a la del método de HP para un dado acoplamiento de contactos. Este camino resultó mucho más dificultoso y rindió menos frutos que el anterior, encontrándose una sensibilidad mucho más reducida de la performance de los cálculos a la forma del campo externo que polariza la densidad de referencia. En la sección 3.5 se vio que un campo de tipo sigmoideo ajusta mejor la sección de la matriz densidad de referencia que está cerca de la interface con la región central, pero que dicha mejora no tenía mucho efecto en las curvas $I - V$ del sistema resonante de referencia. Recién en un sistema adaptado, en donde las continuaciones del electrodo dentro de la región central eran más prolongadas, se pudo observar una mejora perceptible en la descripción física resultante de usar esta densidad de referencia alternativa.

Por último se presentó la comparación de nuestro método de DLvN dado por la ecuación 3.5 con el método original en el que fue basado, dado por la ecuación 3.4. La modificación aplicada radicaba en incluir las coherencias de la densidad (bloques no diagonales) en la amortiguación, llevandolas hacia sus valores en el estado polarizado.

Anteriormente se había interpretado esta distinción describiendo el estado de referencia de DLvN-z como uno en el que cada electrodo está en equilibrio con un potencial químico separado, mientras que en el de DLvN-e ambos electrodos se ven mutuamente y el sistema entero está afectado por la separación de cargas. Esta concepción intuitiva resultan consistente con la diferencia en las aproximaciones matemáticas para cada derivación, puntualizada al principio de la sección anterior. También se encontró que las condiciones de borde particulares de DLvN-e parecen ser levemente más adecuadas para representar sistemas con tamaños de electrodo pequeños que las de DLvN-z, mientras que estas últimas presentan un cumplimiento más riguroso del principio de exclusión de Pauli al propagar la densidad.

Capítulo 4

Dinámica de Ehrenfest mediante TDDFT

Los fenómenos subyacentes al comportamiento de moléculas y materiales en la nano escala que involucran procesos de fotoquímica, excitaciones inducidas térmicamente, transporte con efecto de temperatura o cualquier evento de transferencia electrónica, pueden involucrar un movimiento nuclear que no necesariamente se encontrará limitado a una única superficie de energía potencial. Simular estos procesos a nivel molecular está fuera del alcance de los métodos tradicionales de dinámica como el de Born-Oppenheimer, en el cuál se fuerza al sistema a permanecer en el estado electrónico fundamental al recalcularlo en cada paso de dinámica en lugar de evolucionar la densidad electrónica de forma independiente. Por el contrario, se requiere del uso de modelos capaces de considerar el movimiento a través de estados excitados, muchos de los cuales han sido propuestos desde los principios de la formulación de la mecánica cuántica^{5,131–136}.

Entre estos diferentes métodos, una primera distinción que vale la pena hacer es entre aquellos en los que tanto los grados de libertad nucleares como los electrónicos son descritos bajo alguna aproximación mecano-cuántica,^{5,135} y aquellos en los que los grados de libertad más lentos —típicamente los nucleares— son tratados de forma clásica. La mayoría de las aplicaciones de dinámicas no-adiabáticas a sistemas extendidos o moleculares hace uso del segundo tipo de métodos, también conocidos como abordajes mixtos cuántico-clásicos. No debe confundirse estos con las simulaciones híbridas de mecánica-cuántica y mecánica-clásica (QM/MM por sus siglas en inglés), en las que se considera parte de las interacciones como si se tratara de un campo de fuerza externo a la parte cuántica.

Los principales ejemplos de estos métodos mixtos cuántico-clásicos son las dinámicas

de Ehrenfest y las de *Surface Hopping*.^{131,133,136} En esta tesis nos enfocaremos en el caso particular de las dinámicas de Ehrenfest, en las que la evolución temporal de las coordenadas clásicas nucleares \mathbf{R}_I ocurre coordinada con la evolución de la función de onda electrónica Ψ de acuerdo al siguiente sistema de ecuaciones acopladas:

$$M_I \frac{\partial^2 \mathbf{R}}{\partial t^2}(t) = -\nabla_I \int \Psi^* H_e \Psi d\mathbf{r}, \quad (4.1)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H_e \Psi, \quad (4.2)$$

donde M_I es la masa de cada núcleo y H_e representa al Hamiltoniano electrónico. Esta cupla de ecuaciones permite la propagación conjunta de los grados de libertad nucleares y electrónicos más allá de una única superficie de Born-Oppenheimer de forma eficiente. A lo largo de los últimos 20 años, se han podido desarrollar y aplicar con diferentes grados de éxito diversas implementaciones del método de Ehrenfest a partir de primeros principios¹³⁷⁻¹⁴⁴, muchas de las cuales están basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), como así también en esquemas de Hartree-Fock y multi-configuracionales.

Debe mencionarse que la forma de calcular las fuerzas sobre los núcleos considerando la influencia electrónica a partir del campo medio $\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle$ impone ciertas restricciones y limitaciones al método. En particular, cuando los sistemas adoptan configuraciones en las que las distintas superficies de energía potencial electrónica se acercan en energía, y especialmente en aquellos casos en donde hay un entrecruzamiento entre distintas superficies (situación que se denomina *intersección cónica*), la función de onda electrónica reflejará una composición mixta y como consecuencia también las fuerzas sobre los núcleos dadas por la ecuación 4.1 corresponderán a un promedio de aquellas que corresponden a las superficies en cuestión. Este problema se agrava cuando las dos o más superficies involucradas divergen rápidamente luego de acercarse o cruzarse, llevando al sistema a transitar trayectorias que no corresponden a estados cuánticos bien definidos y que no representan bien la realidad física del proceso. Las virtudes y limitaciones del esquema de Ehrenfest están bien documentadas en la literatura¹³²⁻¹³⁴.

A pesar de sus debilidades, sin embargo, las dinámicas de Ehrenfest combinadas con cálculos de primeros principios han demostrado modelar adecuadamente una serie de fenómenos no adiabáticos que incluyen explosiones de Coulomb,¹⁴⁰ fotodisociación de pequeñas moléculas^{145,146}, colisiones atómicas y moleculares^{139,147}, daño a biomoléculas por radiación^{147,148}, transferencia electrónica fotoinducida en la interfaz de semiconductores¹⁴⁹, y fotoisomerización de compuestos orgánicos.¹⁵⁰

En este capítulo se presentarán, primero, las bases del algoritmo de dinámica de Ehrenfest implementado en el código LIO, previamente introducido en la sección 1.4. A continuación se mostrarán algunos resultados de simulaciones de prueba realizadas con el objetivo de verificar el correcto funcionamiento del código: conservación de la energía, algunos espectros electrónico/vibracionales, y la prueba de concepto para la torsión del eteno. Posteriormente se verán los primeros intentos de aplicación del método al estudio de procesos de ruptura de enlace foto-inducidos, tanto a partir de la perturbación del sistema con un haz de luz como iniciando la dinámica desde el estado ya excitado. Tras los ensayos iniciales, y habiendo identificado una metodología y un sistema adecuados, nos adentraremos en el estudio de la influencia del solvente en la foto-disociación de la molécula de diazirina, haciendo uso del nuevo algoritmo implementado y de las capacidades del código para realizar dinámicas QM/MM. Finalmente, se presentará una discusión y un breve análisis de la estabilidad numérica del código y, a continuación, las conclusiones de cierre del capítulo.

4.1. Formulación Matemática

A continuación presentaremos las ecuaciones de movimiento para el algoritmo de Ehrenfest formulado por GuanHua Chen y colaboradores,¹⁴³ siguiendo los lineamientos de su derivación. El mismo a su vez es una adaptación del formalismo presentado por Kunert y Schmidt¹⁵¹. Se trata de un modelo de primeros principios diseñado para ser usado bajo el formalismo de Hartree-Fock o DFT, expandiendo los orbitales moleculares en una base de funciones localizadas que están centradas en las posiciones atómicas. Dado que los núcleos se mueven durante la dinámica, en la derivación de las ecuaciones de movimiento debe estar contemplada la traslación de la base de funciones.

Comenzaremos el desarrollo a partir del planteo del siguiente Lagrangiano mixto clásico-cuántico:¹⁴³

$$\mathcal{L} = \sum_A \frac{1}{2} M_A \dot{\mathbf{R}}_A^2 - U_{nuc} + i \sum_k \int \psi_k^*(\mathbf{r}_1) \frac{d\psi_k}{dt}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - E_{elec}. \quad (4.3)$$

Se puede verificar que el mismo describe adecuadamente el sistema derivando la ecuación de movimiento nuclear clásica y la ecuación de Schrödinger electrónica a partir de las ecuaciones de Euler-Lagrange, tomando como variables los orbitales moleculares y las posiciones nucleares (el punto sobre alguna de estas variables representa

su velocidad asociada):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_k} \right) &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_k} & i \frac{d\psi_k}{dt} &= H^{KS} \psi_k, \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_A} \right) &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_A} & \rightarrow & M_A \frac{d^2 \mathbf{R}_A}{dt^2} = - \frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Para lo que sigue, sin embargo, no recurriremos a estas ecuaciones. En su lugar, convendrá hacer un cambio de variables y escribir el Lagrangiano 4.3 en función de las coordenadas nucleares y los coeficientes de los orbitales moleculares en la base de los orbitales atómicos ϕ_a , dado por:

$$\psi_k(c, \mathbf{R}) = \sum_a c_{a,k} \phi_a(\mathbf{R}), \quad (4.5)$$

donde solo hemos incluido las dependencias en las coordenadas generalizadas, y hemos dejado de notar las variables de las funciones de onda que actúan de forma “auxiliar” en el cálculo sin ser un grado de libertad del sistema (coordenadas de los electrones). Por otro lado, si bien cada función de base depende de una sola coordenada nuclear, como un único núcleo puede tener distintas funciones de base la indexación se vuelve tediosa de manejar. De forma más genérica, simplemente escribimos que cada función de base depende de las coordenadas de todos los núcleos.

Para realizar el reemplazo en el Lagrangiano, hay que escribir la derivada temporal de los orbitales moleculares en términos de las nuevas coordenadas generalizadas. Para ello aplicamos la regla de la cadena en la ecuación 4.5, obteniendo:

$$\frac{d\psi_k}{dt}(c, \mathbf{R}) = \sum_a \frac{dc_{a,k}}{dt} \phi_a(\mathbf{R}) + \sum_a c_{a,k} \left(\sum_A \frac{\partial \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A}(\mathbf{R}) \frac{d\mathbf{R}_A}{dt} \right). \quad (4.6)$$

De nuevo, se enfatiza el hecho de que la sumatoria sobre las posiciones nucleares solo tendrá un término no nulo, que corresponde al núcleo “A” sobre el que está centrada la base “a”.

El siguiente paso sería introducir las definiciones anteriores en el Lagrangiano, pero para que no quede una fórmula muy extensa solo se evaluará el término de la derivada temporal de los orbitales moleculares. El único otro término afectado por el cambio de variables sería el de la energía electrónica, pero no hará falta adentrarse en su estructura particular. Considerando que los orbitales atómicos son todos reales (pero

los coeficientes en la base pueden no serlo) se tiene:

$$\begin{aligned}
\int \psi_k^* \dot{\psi}_k d\mathbf{r}_1 &= \int \left(\sum_b c_{b,k}^* \phi_b \right) \left(\sum_a \dot{c}_{a,k} \phi_a + \sum_a \sum_A c_{a,k} \frac{\partial \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A} \dot{\mathbf{R}}_A \right) d\mathbf{r}_1 \\
&= \sum_{a,b} c_{b,k}^* \dot{c}_{a,k} \left(\int \phi_b \phi_a d\mathbf{r}_1 \right) + \sum_{a,b} c_{b,k}^* c_{a,k} \left(\sum_A \dot{\mathbf{R}}_A \int \phi_b \frac{\partial \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A} d\mathbf{r}_1 \right) \\
&= \sum_{a,b} c_{b,k}^* \dot{c}_{a,k} [S]_{b,a} + \sum_{a,b} c_{b,k}^* c_{a,k} \left(\sum_A \dot{\mathbf{R}}_A [B_A]_{b,a} \right) \\
&= \sum_{a,b} c_{b,k}^* \dot{c}_{a,k} [S]_{b,a} + \sum_{a,b} c_{b,k}^* c_{a,k} [B]_{b,a} . \tag{4.7}
\end{aligned}$$

En la ecuación anterior se ha definido una serie de matrices para reducir la longitud de la escritura: es importante remarcar que todas estas matrices son funciones de las coordenadas nucleares, y que además la matriz B es función de las velocidades nucleares, por lo que habrá que aplicarles la regla de la cadena cuando se derive respecto de esas variables. A continuación se muestra cuál es la definición de cada una, empezando por la muy posiblemente ya conocida matriz de solapamiento, y dejando expresada de forma explícita la relación entre las nuevas matrices B_A y B :

$$[S]_{b,a} = \int \phi_b \phi_a d\mathbf{r}_1 \tag{4.8}$$

$$[B_A]_{b,a} = \int \phi_b \frac{\partial \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A} d\mathbf{r}_1 \tag{4.9}$$

$$[B]_{b,a} = \int \phi_b \frac{d\phi_a}{dt} d\mathbf{r}_1 \tag{4.10}$$

$$\begin{aligned}
&= \int \phi_b \left(\sum_A \frac{\partial \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A} \dot{\mathbf{R}}_A \right) d\mathbf{r}_1 = \sum_A \left(\int \phi_b \frac{\partial \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A} d\mathbf{r}_1 \right) \dot{\mathbf{R}}_A \\
&= \sum_A [B_A]_{b,a} \dot{\mathbf{R}}_A \tag{4.11}
\end{aligned}$$

Tener expresado el Lagrangiano en términos de estas nuevas coordenadas generalizadas ($c_{a,k}$ y \mathbf{R}_A) permite introducir de forma explícita en el tratamiento formal la dependencia de las funciones de base en las coordenadas nucleares. Se procede entonces a aplicar las ecuaciones de Euler-Lagrange, comenzando con los grados de libertad electrónicos: es decir, los coeficientes de la expansión. Para ello es importante notar que cada coeficiente en realidad está compuesto por dos coordenadas generalizadas distintas: la parte real y la parte imaginaria. Considerando que es equivalente pensar en que estas son dos variables independientes, o que todo el número complejo y su

conjugado son las dos variables independientes, podemos entonces obtener un conjunto de ecuaciones de movimiento para ambos grados de libertad solamente derivando el Lagrangiano respecto a uno de ellos. En particular, se elige el conjugado ya que al no estar presentes sus derivadas temporales, es mucho más simple de tratar, y se puede ver que de la fórmula 4.7 se sigue que:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{c}_{b,k}^*} = 0$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{c}_{b,k}^*} \right) &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_{b,k}^*} \\ 0 &= i \sum_a [S]_{b,a} \dot{c}_{a,k} + i \sum_a [B]_{b,a} c_{a,k} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial c_{b,k}^*} \\ 0 &= i \sum_a [S]_{b,a} \dot{c}_{a,k} + i \sum_a [B]_{b,a} c_{a,k} - \sum_a [F]_{b,a} c_{a,k}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

La ecuación 4.12 relaciona las derivadas temporales para distintos coeficientes en una misma ecuación. Para poder despejarlos completamente conviene escribirla en forma matricial:

$$\begin{aligned} 0 &= iS \dot{C}_{AO} + iB C_{AO} - F_{AO} C_{AO} \\ i\dot{C}_{AO} &= S^{-1} F_{AO} C_{AO} - iS^{-1} B C_{AO}, \end{aligned} \quad (4.13)$$

donde los subíndices indican que los coeficientes y el operador de Fock (o Kohn-Sham) están expresados en la base de orbitales atómicos. Esta ecuación se puede seguir desarrollando para llegar a una expresión para la propagación directa de la matriz densidad del tipo de Liouville von Neumann: se muestra directamente el resultado final ya que el procedimiento requiere demasiados pasos de álgebra. La fórmula 4.14 es general, pero la definición de la matriz en 4.15 es específica para el caso de realizar la ortonormalización de la base por el método de Cholesky ($S = U^\dagger U$).

$$i\dot{P}_{ON} = [F_{ON} - iD, P_{ON}] \quad (4.14)$$

donde ahora los subíndices indican que la matriz está expresada en la base ortonormal, y D se define a partir de:

$$D_{i,j} = \begin{cases} - (U^{-\dagger} B U^{-1})_{i,j} & i > j \text{ (triángulo inferior)} \\ + (U^{-\dagger} B U^{-1})_{i,j} & i < j \text{ (triángulo superior)}. \end{cases} \quad (4.15)$$

Resta ahora por derivar las ecuaciones de movimiento de las coordenadas nucleares: para hacerlo, convendrá considerar lo que ocurre con cada lado de la igualdad dada por la ecuación de Euler-Lagrange por separado (ver ecuación correspondiente en 4.4). Comenzando con la derivada de las velocidades nucleares, se puede notar que los únicos términos que dependen de ellas son el de energía cinética nuclear y el que tiene a la matriz B :

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_A} \right) &= \frac{d}{dt} \left(M_A \dot{\mathbf{R}}_A + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* c_{a,k} [B_A]_{b,a} \right) \\
&= M_A \ddot{\mathbf{R}}_A + i \sum_{a,b,k} \dot{c}_{b,k}^* c_{a,k} [B_A]_{b,a} + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* \dot{c}_{a,k} [B_A]_{b,a} \\
&\quad + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* c_{a,k} \frac{d[B_A]_{b,a}}{dt}. \tag{4.16}
\end{aligned}$$

La ecuación 4.16 tiene el término de aceleración típico de las ecuaciones de Newton, pero con el agregado de otros tres términos extra. El último de ellos aparece exclusivamente debido a la dependencia de la base con las coordenadas nucleares: en efecto, es a través de estas últimas que la matriz B varía en el tiempo. Por lo tanto, ahora habrá que usar la regla de la cadena para poder obtener una expresión más desarrollada. Al final de este proceso se podrá separar dos términos: uno que se usará para definir una última matriz, y otro que se dejará sin tratar por el momento.

$$\begin{aligned}
\frac{d[B_A]_{b,a}}{dt} &= \sum_B \frac{\partial [B_A]_{b,a}}{\partial \mathbf{R}_B} \dot{\mathbf{R}}_B \tag{4.17} \\
&= \sum_B \left(\int \frac{\partial \phi_b}{\partial \mathbf{R}_B} \frac{\partial \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A} d\mathbf{r}_1 + \int \phi_b \frac{\partial^2 \phi_a}{\partial \mathbf{R}_B \partial \mathbf{R}_A} d\mathbf{r}_1 \right) \dot{\mathbf{R}}_B \\
&= \sum_B \int \frac{\partial \phi_b}{\partial \mathbf{R}_B} \frac{\partial \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A} d\mathbf{r}_1 \dot{\mathbf{R}}_B + \sum_B \int \phi_b \frac{\partial^2 \phi_a}{\partial \mathbf{R}_B \partial \mathbf{R}_A} d\mathbf{r}_1 \dot{\mathbf{R}}_B \\
&= [C_A]_{b,a} + \sum_B \int \phi_b \frac{\partial^2 \phi_a}{\partial \mathbf{R}_B \partial \mathbf{R}_A} d\mathbf{r}_1 \dot{\mathbf{R}}_B. \tag{4.18}
\end{aligned}$$

Por otro lado, va a seguirse un procedimiento análogo para tratar las derivadas del Lagrangiano en función de las coordenadas de los núcleos. Al igual que antes, también se recuperará los términos del gradiente de energía potencial (el de la repulsión nuclear y el de la superficie electrónica) que son comunes con el método de dinámica molecular de Born-Oppenheimer, y también quedarán términos extra cuya presencia se debe

exclusivamente a la dependencia de las funciones de base con las coordenadas:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_A} &= -\frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \left(i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* \dot{c}_{a,k} [S]_{b,a} + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* c_{a,k} [B]_{b,a} \right) \\
&= -\frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A} + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* \dot{c}_{a,k} \frac{\partial [S]_{b,a}}{\partial \mathbf{R}_A} + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* c_{a,k} \frac{\partial [B]_{b,a}}{\partial \mathbf{R}_A} \\
&= -\frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A} + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* \dot{c}_{a,k} \frac{\partial [S]_{b,a}}{\partial \mathbf{R}_A} + i \sum_{a,b,k} \sum_B c_{b,k}^* c_{a,k} \frac{\partial [B]_{b,a}}{\partial \mathbf{R}_A} \cdot \mathbf{R}_B
\end{aligned} \tag{4.19}$$

La derivada de las matrices B_B respecto de las posiciones de los núcleos ya fue analizada de alguna forma en la ecuación 4.17 para obtener su derivada respecto del tiempo (con el único cuidado de que aquí están permutados los índices A y B):

$$\begin{aligned}
\sum_B \frac{\partial [B_B]_{b,a}}{\partial \mathbf{R}_A} \dot{\mathbf{R}}_B &= \sum_B \int \frac{\partial \phi_b}{\partial \mathbf{R}_A} \frac{\partial \phi_a}{\partial \mathbf{R}_B} d\mathbf{r}_1 \dot{\mathbf{R}}_B + \sum_B \int \phi_b \frac{\partial^2 \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A \partial \mathbf{R}_B} d\mathbf{r}_1 \dot{\mathbf{R}}_B \\
&= [C_A]_{a,b} + \sum_B \int \phi_b \frac{\partial^2 \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A \partial \mathbf{R}_B} d\mathbf{r}_1 \dot{\mathbf{R}}_B,
\end{aligned} \tag{4.20}$$

mientras que la derivada de la matriz de solapamiento es muy fácil de obtener mediante:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial [S]_{b,a}}{\partial \mathbf{R}_A} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} \left(\int \phi_b \phi_a d\mathbf{r}_1 \right) = \int \frac{\partial \phi_b}{\partial \mathbf{R}_A} \phi_a d\mathbf{r}_1 + \int \phi_b \frac{\partial \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A} \\
&= [B_A]_{a,b} + [B_A]_{b,a}.
\end{aligned} \tag{4.21}$$

A continuación se recopilan los resultados obtenidos hasta ahora para el tratamiento de las coordenadas nucleares. Simplemente se está reemplazando el resultado de la ecuación 4.18 en la 4.16, y los de las ecuaciones 4.20 y 4.21 en la fórmula 4.19:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_A} \right) &= M_A \ddot{\mathbf{R}}_A + i \sum_{a,b,k} \dot{c}_{b,k}^* c_{a,k} [B_A]_{b,a} + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* \dot{c}_{a,k} [B_A]_{b,a} \\
&\quad + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* c_{a,k} [C_A]_{b,a} + i \sum_{a,b,k} \sum_B c_{b,k}^* c_{a,k} \left(\int \phi_b \frac{\partial^2 \phi_a}{\partial \mathbf{R}_B \partial \mathbf{R}_A} d\mathbf{r}_1 \right) \dot{\mathbf{R}}_B \\
\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_A} &= -\frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A} + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* \dot{c}_{a,k} [B_A]_{a,b} + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* \dot{c}_{a,k} [B_A]_{b,a} \\
&\quad + i \sum_{a,b,k} c_{b,k}^* c_{a,k} [C_A]_{a,b} + i \sum_{a,b,k} \sum_B c_{b,k}^* c_{a,k} \left(\int \phi_b \frac{\partial^2 \phi_a}{\partial \mathbf{R}_A \partial \mathbf{R}_B} d\mathbf{r}_1 \right) \dot{\mathbf{R}}_B.
\end{aligned}$$

Al igualar las dos ecuaciones anteriores, el último de los términos con la derivada cruzada se cancela ya que para funciones bien comportadas las derivadas cruzadas son iguales. Además, hay otros dos términos que son idénticos: el tercero de la primera ecuación y el cuarto de la segunda también se cancelan. Despejando términos y expresando las sumatorias como la traza de productos matriciales, se llega a la siguiente expresión:

$$M_A \ddot{\mathbf{R}}_A = - \frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A} + i \text{Tr} \left[C_{AO}^\dagger B_A^\dagger \dot{C}_{AO} \right] - i \text{Tr} \left[\dot{C}_{AO}^\dagger B_A C_{AO} \right] \\ + i \text{Tr} \left[C_{AO}^\dagger C_A^\dagger C_{AO} \right] - i \text{Tr} \left[C_{AO}^\dagger C_A C_{AO} \right]. \quad (4.22)$$

Para terminar de operar la fórmula anterior, hay que usar el resultado para las derivadas de los coeficientes en la ecuación 4.13 y su versión transpuesta y conjugada (para la que se usan las propiedades de Hermeticidad de las matrices de Fock y de solapamiento):

$$-i \dot{C}_{AO}^\dagger = C_{AO}^\dagger F_{AO} S^{-1} + i C_{AO}^\dagger B^\dagger S^{-1}. \quad (4.23)$$

Reemplazando adecuadamente las ecuaciones 4.13 y 4.23 dentro de la fórmula 4.22:

$$M_A \ddot{\mathbf{R}}_A = - \frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A} \\ + \text{Tr} \left[C_{AO}^\dagger B_A^\dagger S^{-1} F_{AO} C_{AO} \right] - i \text{Tr} \left[C_{AO}^\dagger B_A^\dagger S^{-1} B C_{AO} \right] \\ + \text{Tr} \left[C_{AO}^\dagger F_{AO} S^{-1} B_A C_{AO} \right] + i \text{Tr} \left[C_{AO}^\dagger B^\dagger S^{-1} B_A C_{AO} \right] \\ + i \text{Tr} \left[C_{AO}^\dagger C_A^\dagger C_{AO} \right] - i \text{Tr} \left[C_{AO}^\dagger C_A C_{AO} \right].$$

El último paso es reordenar los términos que quedaron utilizando propiedades de la traza (en particular, que es invariante frente a las permutaciones que mantengan el mismo orden relativo de matrices: $\text{Tr}[ABC] = \text{Tr}[CAB] = \text{Tr}[BCA]$) para recuperar a partir de las matrices de coeficientes la matriz densidad ($P_{AO} = C_{AO} C_{AO}^\dagger$). La expresión final es igual a la que se presenta en el trabajo de referencia (a menos de reordenamientos adentro de las trazas: ver ecuación 6 en referencia 143) y junto con la fórmula 4.14 definen las ecuaciones de movimiento base de la metodología.

$$M_A \ddot{\mathbf{R}}_A = - \frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A} + \text{Tr} \left[B_A^\dagger S^{-1} F_{AO} P_{AO} \right] + \text{Tr} \left[F_{AO} S^{-1} B_A P_{AO} \right] \\ + i \text{Tr} \left[B^\dagger S^{-1} B_A P_{AO} \right] - i \text{Tr} \left[B_A^\dagger S^{-1} B P_{AO} \right] \\ + i \text{Tr} \left[C_A^\dagger P_{AO} \right] - i \text{Tr} \left[C_A P_{AO} \right]. \quad (4.24)$$

Se puede ver entonces que no solo el movimiento nuclear afecta las ecuaciones de movimiento electrónicas, sino que el movimiento de la base también modifica las fuerzas sobre los núcleos. Curiosamente, este factor de fuerzas (conocido como fuerzas de Pulay) también suele ser estudiado en el contexto de las dinámicas de estado fundamental, pero como un factor de corrección por la diferencia entre la función de onda convergida por métodos autoconsistentes y la verdadera autofunción del Hamiltoniano.¹⁵²

Por otro lado, también puede notarse que los últimos cuatro términos están pesados por la unidad imaginaria y presentan matrices que son todas reales salvo por la matriz densidad. De hecho, en el caso de que la matriz densidad fuera la del estado fundamental del método variacional correspondiente, la misma también pasa a ser real y estos términos deben anularse (pues todos los demás términos son reales y no puede haber una fuerza neta imaginaria). Considerando que además la conmutatividad en la base ortonormal de las matrices de Fock y densidad del estado fundamental se puede expresar, para la base atómica, como $S^{-1}F_{AO}P_{AO} = P_{AO}F_{AO}S^{-1}$, e incluyendo todos estos aspectos en la ecuación 4.24, se termina recuperando la expresión de las fuerzas para el método de Born-Oppenheimer:

$$\begin{aligned}
 M_A \ddot{\mathbf{R}}_A &= -\frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A} + \text{Tr} \left[S^{-1} F_{AO} P_{AO} B_A^\dagger + P_{AO} F_{AO} S^{-1} B_A \right] \\
 &= -\frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A} + \text{Tr} \left[S^{-1} F_{AO} P_{AO} (B_A^\dagger + B_A) \right] \\
 &= -\frac{\partial U_{nuc}}{\partial \mathbf{R}_A} - \frac{\partial E_{elec}}{\partial \mathbf{R}_A} + \text{Tr} \left[S^{-1} F_{AO} P_{AO} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{R}_A} \right]. \tag{4.25}
 \end{aligned}$$

La coincidencia de los primeros dos términos no resulta muy sorprendente, ya que tienen un origen completamente análogo en ambos formalismos. Lo que sí es más impresionante es que se pueda reducir los demás términos de la ecuación 4.24, deducida para coeficientes y coordenadas actuando como variables independientes, a una expresión que en la otra derivación emerge justamente de analizar la dependencia de esos mismos coeficientes con la posición nuclear.¹

4.2. Implementación Computacional

El resultado del tratamiento matemático anterior deriva en dos ecuaciones de movimiento acopladas; el desafío que queda es buscar la forma de resolverlas simultáneamente. Para ello, los autores plantean un esquema multipaso en el que se realizan varios

¹ Ver, por ejemplo, apéndice C.3 del libro “Modern Quantum Chemistry” de Attila Szabo y Neil S. Ostlund¹⁵³.

pasos de propagación electrónica por cada paso de propagación nuclear. Más aún, no en todos los pasos de propagación nuclear se recalculan las fuerzas. En nuestra implementación decidimos optar inicialmente por un esquema más simple en el que núcleos y electrones evolucionaran juntos en todos los pasos de la dinámica. En el mismo, la integración de la ecuación de movimiento se resuelve usando el propagador de tipo leapfrog:⁷

$$P(t + \Delta t) = \frac{2}{i\hbar}[H_e(t), P(t)]\Delta t + P(t - \Delta t). \quad (4.26)$$

Para el movimiento nuclear el código de trabajo depende de un motor de dinámica externo: para este estudio se utilizó el programa AMBER. El mismo realiza la integración temporal de las ecuaciones de movimiento utilizando el algoritmo de Verlet en velocidades:

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \dot{\mathbf{R}}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{R}}(t)(\Delta t)^2, \quad (4.27)$$

$$\dot{\mathbf{R}}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{1}{2}\left(\ddot{\mathbf{R}}(t) + \ddot{\mathbf{R}}(t + \Delta t)\right)\Delta t. \quad (4.28)$$

En realidad este no resulta ser el algoritmo más adecuado para la coordinación que requiere el método de Ehrenfest ya que asume que no se necesitan las velocidades para calcular las fuerzas. En efecto, el esquema de propagación suele ser:

1. Conociendo todas las variables a un tiempo t_0 , calcular la posición a tiempo $t_0 + \Delta t$ usando la ecuación 4.27.
2. Conociendo la posición a tiempo $t_0 + \Delta t$, calcular las fuerzas a ese mismo tiempo.
3. Conociendo las fuerzas a tiempo t_0 y a tiempo $t_0 + \Delta t$, calcular las velocidades a tiempo $t_0 + \Delta t$ con la ecuación 4.28.

En nuestro caso, el paso 2 del procedimiento descrito arriba es realizado por LIO y es el momento en el que podemos actualizar la densidad electrónica y calcular las fuerzas, mientras que los pasos 1 y 3 están controlados por AMBER. Es decir, que al momento de calcular las fuerzas el programa no cuenta con las velocidades correspondientes a ese tiempo. Afortunadamente los autores del método original tuvieron la misma limitación y propusieron como solución actualizar las velocidades que se usan en las matrices \mathbf{B} y \mathbf{C}_A usando las fuerzas del paso anterior.

$$\dot{\mathbf{R}}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{R}}(t) + \ddot{\mathbf{R}}(t)\Delta t. \quad (4.29)$$

El algoritmo implementado funciona calculando *on the fly* los elementos de las matrices \mathbf{B}_A y \mathbf{C}_A : es decir, en lugar de calcular y guardar toda la matriz esparsa para cada coordenada atómica, el programa barre los índices de las bases y calcula las 3 derivadas atómicas correspondientes para sumarlas directamente en el término de fuerza de esas coordenadas o al elemento de la matriz \mathbf{B} . Esta última sí se guarda ya que debe ser utilizada posteriormente en la propagación electrónica para obtener la densidad a tiempo siguiente según las ecuaciones 4.14 y 4.26 (en donde tomamos $H_e(t) = \mathbf{F}_{ON} + i\mathbf{D}$). La implementación inicial presentó un tiempo de computo bastante menor al de los otros términos de la fuerza (como, por ejemplo, el cálculo de intercambio y correlación), por lo que al no ser un cuello de botella, no se hizo demasiado énfasis en buscar formas de optimizar más el algoritmo.

4.3. Pruebas preliminares

Los primeros ensayos que se hicieron consistieron en tratar de reproducir el comportamiento predicho por el método de dinámicas de Born-Oppenheimer preexistente en el programa. En efecto, para un sistema sin campos externos y con un movimiento nuclear que no explore zonas con cruces entre distintas superficies de energía potencial electrónica, un estado inicial sobre cualquiera de esas superficies debería permanecer en ella. En este caso, los métodos de Ehrenfest y Born-Oppenheimer deberían predecir las mismas trayectorias nucleares, y si bien eso implica que este ensayo no explora ninguna de las posibilidades que hacen valiosa a la nueva metodología, sí tienen la cualidad de proveer de un claro criterio de validez para las mecánicas básicas. Además, al no involucrar la perturbación del sistema con ningún campo externo, permiten también verificar la conservación de la energía y la magnitud de sus oscilaciones.

En la Figura 4.1 presentamos dos gráficos con los valores de energía en función del tiempo para dinámicas de tipo Born-Oppenheimer y Ehrenfest de una molécula de agua. Se compara tanto la energía total como la energía potencial de ambos métodos para distintos valores de paso temporal utilizado en las dinámicas de Ehrenfest. Podemos ver en la figura de la izquierda que la energía total se conserva en todos los casos, pero que el método de Ehrenfest presenta oscilaciones cada vez más pronunciadas a medida que se usa un paso temporal más grande (tanto las de alta como las de baja frecuencia). Por otro lado, las curvas de energía potencial presentan un alto grado de superposición, lo cual puede tomarse como indicio de que las trayectorias nucleares son casi idénticas: en efecto, al comparar de forma más directa las coordenadas de los mismos, puede corroborarse que la molécula se mueve de igual forma en las 4 dinámicas.

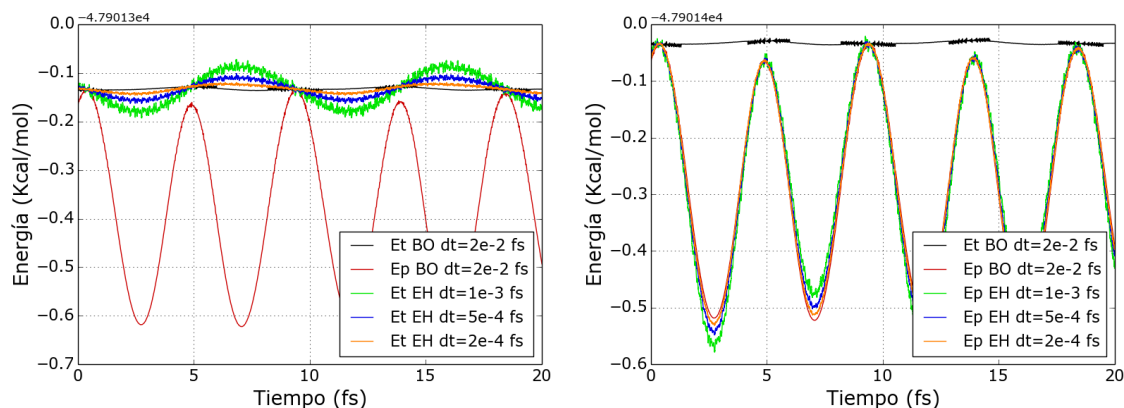


Figura 4.1: Gráficos de energía en función del tiempo para dinámicas de Ehrenfest en el estado fundamental y de Born-Oppenheimer para una misma geometría inicial de agua. En ambos gráficos se muestra de referencia las energías total y potencial de Born-Oppenheimer: en el gráfico de la izquierda se compara con la energía total para distintos valores de paso temporal de Ehrenfest, mientras que en el de la derecha se hace la misma comparación pero para la energía potencial.

A partir de la dinámica nuclear obtenida resulta sencillo dar un paso más y calcular el espectro vibracional a partir de las oscilaciones del momento dipolar, con un método completamente análogo al explicado en la introducción del capítulo 2. Esto permite comparar los métodos de Ehrenfest y Born-Oppenheimer analizando una propiedad física más concreta. Dada la coincidencia en las trayectorias observadas, no debería ser sorprendente que los resultados también coincidan en este aspecto, tal y como se puede observar en el gráfico de la izquierda de la figura 4.2. La diferencia principal que puede observarse entre ambos es que el método de Born-Oppenheimer presenta una mejor resolución de pico: esto se debe a que el tiempo de simulación total alcanzado con dicho método es mucho mayor a lo que permite el paso temporal electrónico en Ehrenfest, para el que el muestreo de las oscilaciones es mucho menos completo.

Otra cosa interesante para notar es que en el método de Ehrenfest, el desplazamiento nuclear entre los pasos de dinámica electrónica produce una pequeña perturbación de la densidad que la hace oscilar alrededor de su estado de equilibrio. Tal como ocurre en el caso de TD-DFT a núcleos fijos,⁷ estas oscilaciones están relacionadas necesariamente con las frecuencias de transición entre los estados electrónicos y, en principio, deberían poder ser utilizadas para obtener un espectro-UV a partir de los mismos datos del dipolo, de forma idéntica a lo explicado en el capítulo 1. En la práctica esto no es tan sencillo, y en el caso particular del agua el ruido numérico termina ofuscando las señales obtenidas al ser del mismo orden de magnitud que las oscilaciones por la pequeña perturbación que genera el movimiento de los núcleos. Se pudo obtener mejores

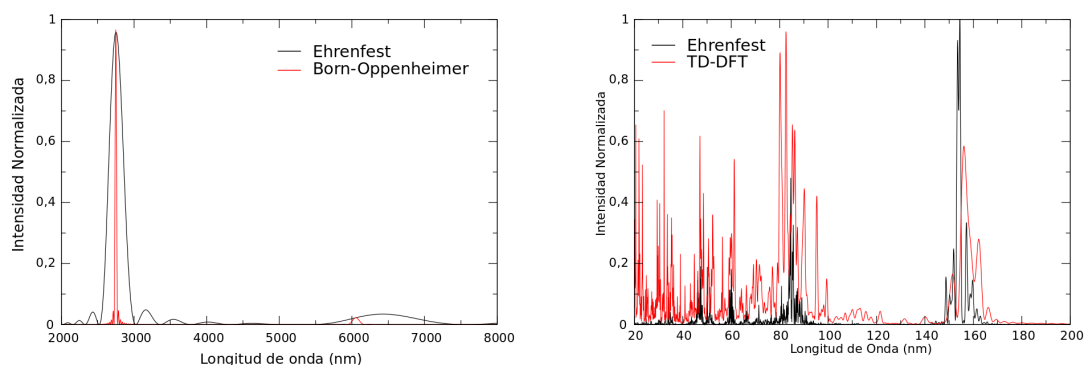


Figura 4.2: A izquierda se presenta el espectro vibracional del agua obtenido a partir de dinámicas de Ehrenfest (negro) y de Born-Oppenheimer (rojo). A derecha se muestra el espectro electrónico de la formamida obtenido a partir de dinámicas de Ehrenfest (negro) y de dinámica electrónica a núcleos fijos con TD-DFT (rojo). En ambos casos la intensidad esta en unidades arbitrarias.

espectros en otros sistemas en los que se realizaron pruebas de este estilo, como por ejemplo en el caso de la formamida también presentado en la Figura 4.2. Contrario a lo que ocurre con el agua, las vibraciones más lentas de la formamida hacen que su espectro IR no quede bien definido a partir del escaso muestreo que se llega a obtener de sus oscilaciones, y por eso se omite presentarlo aquí.

Como la simulación de espectros no fue uno de los intereses principales para el desarrollo del método, y la performance actual de la funcionalidad restringe significativamente el muestreo del espacio de configuraciones nucleares, no se realizó un estudio más sistemático y completo al respecto. En el futuro, sería interesante poder realizar una comparación entre el método usado actualmente para obtener espectros mediante un primer muestreo con dinámica del estado fundamental y posterior dinámica electrónica de una selección de imágenes, con un espectro obtenido a partir de perturbar con un campo eléctrico una única dinámica molecular con el método de Ehrenfest.

Torsión del Eteno

Habiendo corroborado la adecuada representación del estado fundamental, el siguiente paso consiste en probar un sistema en condiciones tales que la descripción dada por el método de Ehrenfest resulte distinta de la que predice una dinámica de Born-Oppenheimer. Para probar ahora los aspectos que exceden la descripción del estado fundamental, se decidió utilizar como patrón de comportamiento uno de los ejemplos presentados en el trabajo original donde se propone el desarrollo de Ehren-

fest implementado aquí.¹⁴³ Este ejemplo consiste en tomar una molécula de eteno en su estado electrónico fundamental y asignarle velocidades iniciales, perpendiculares al plano, y opuestas sobre cada par de átomos de hidrógeno a cada lado del doble enlace. Se elige la magnitud de estas velocidades para que produzcan la suficiente torsión en el doble enlace de modo de sobrepasar un ángulo recto entre los planos de los fragmentos $-CH_2$. Esto lleva al sistema a una situación en la que los estados electrónicos fundamental y excitado se cruzan, en lo que se conoce como “intersección cónica”, produciendo una diferencia de comportamiento entre una descripción limitada al estado de mínima energía (Born-Oppenheimer) y otra que no lo está (Ehrenfest).

Para entender lo que ocurre energéticamente con los estados electrónicos fundamental y excitado, conviene considerar qué pasa con las formas de los orbitales que corresponden al HOMO y LUMO del estado fundamental. Para visualizar esto, la Figura 4.3 presenta un esquema de energía para el estado electrónico fundamental y el primero excitado en función del ángulo de torsión, acompañando con representaciones de los orbitales moleculares HOMO y LUMO del estado fundamental para algunos ángulos característicos. Estos últimos fueron obtenidos a través de cálculos simples de estructura electrónica. También recurriremos a una mezcla de conceptos intuitivos de los modelos de enlace de valencia y orbitales moleculares, que si bien no implica un tratamiento muy rigurosos, ayuda a describir conceptualmente la situación.

Comenzamos a los 0° de torsión, y tomaremos como referencia que en esas condiciones los orbitales p libres de los carbonos (que no se hibridizan con los otros orbitales para formar los enlaces simples) se orientan en la misma dirección. En esas condiciones el orbital π HOMO se puede pensar como formado por la suma de orbitales p , mientras que el π^* LUMO es el que corresponde a la resta. Podemos interpretar la diferencia entre estado fundamental y excitado en esta configuración como la transición de un electrón desde el orbital dado por la suma de los orbitales p al orbital dado por la resta de los mismos.

A medida que empieza a girar en torno al enlace, la orientación de los orbitales p libres empieza a cambiar y el solapamiento efectivo entre ellos va disminuyendo, en el caso de la suma, y aumentando, en el caso de la resta. Esto viene acompañado de consecuentes cambios en las energías de los orbitales, y por lo tanto, de los estados electrónicos asociados a cada uno (ya que fundamental y primer excitado solo difieren en un electrón que está en el orbital HOMO o LUMO respectivamente). Una observación natural que puede ayudar es pensar que al rotar 180° uno de los carbonos, pero manteniendo la continuidad del signo del orbital p en el proceso, ahora para el estado fundamental en la nueva configuración el HOMO es el formado por la resta entre or-

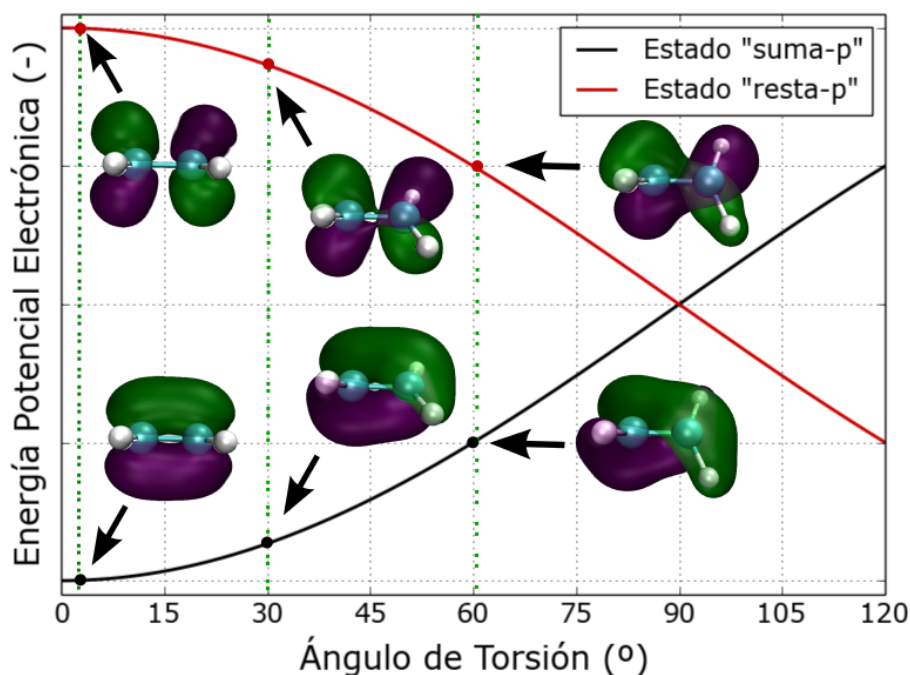


Figura 4.3: Diagrama de energía potencial del estado fundamental y el primer estado excitado en función del ángulo de torsión para la molécula de eteno.

bitales y el LUMO por la suma: es decir, han intercambiado el valor de energía que le correspondía a cada uno. En el medio del proceso de torsión, entonces, la energía de los orbitales (y por lo tanto de los niveles electrónicos que difieren en ese orbital) debe variar de forma continua, conectando el HOMO a 0° con el LUMO a 180° (es el mismo orbital de “suma-p”) y el LUMO a 0° con el HOMO a 180° (el orbital de “resta-p”).

Necesariamente, en el centro de estas dos configuraciones nucleares debe ocurrir un cruce entre la energía de los estados electrónicos. Esto es consistente con que al tener una torsión de 90°, los orbitales p no hibridizados de los carbonos se encuentran orientados de forma perpendicular y los orbitales moleculares “suma-p” y “resta-p” deberían ser equivalentes. Este tipo de cruce entre sistemas electrónicos es a lo que nos referimos cuando hablamos de “intersecciones cónicas”, y es una condición que resulta problemática para varios de los supuestos que se suelen hacer en el tratamiento cuántico. Sin ir más lejos, la cercanía energética de los niveles electrónicos hace que los términos de acoplamiento cuántico que se desprecian al hacer la aproximación de Born-Oppenheimer sean relevantes para la adecuada descripción del fenómeno físico. En consecuencia, se espera que tanto el método de Born-Oppenheimer como el de Ehrenfest describan de forma incorrecta (aunque distinta) el comportamiento de tales sistemas.

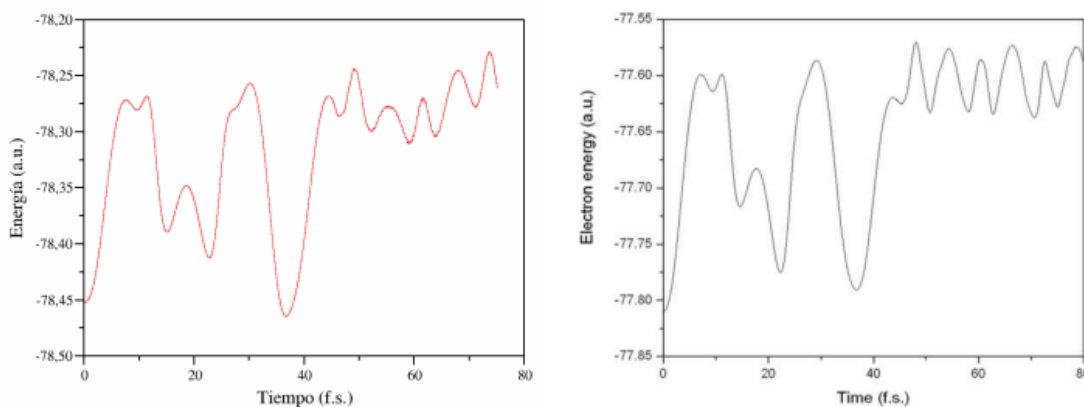


Figura 4.4: Comparación de los diagramas de energía electrónica en función del tiempo durante el proceso de torsión del eteno. A la izquierda se presentan los resultados obtenidos utilizando nuestra implementación, y a la derecha se muestran los resultados obtenidos en la publicación de referencia¹⁴³.

El resultado de las dinámicas realizadas a partir de las velocidades iniciales angulares opuestas es efectivamente el esperado según las características de cada modelo. El método de Born-Oppenheimer cae inmediatamente en el pozo de potencial del otro estado electrónico al pasar el cruce a los 90° , resultando en un giro continuo alrededor del eje del doble enlace que se ralentiza cuando los planos $-CH_2$ se encuentran perpendiculares y se acelera cuando están paralelos. La dinámica de Ehrenfest, en cambio, todavía mantiene cierta inercia al exceder los 90° de torsión que evita que pase de forma inmediata a la otra superficie de energía potencial: el estado electrónico pasa a ser una mezcla entre los dos puros. En este caso puede ocurrir una eventual isomerización del doble enlace o una vuelta a la posición original dependiendo de las condiciones iniciales específicas de una forma que no es fácil de correlacionar. Sin embargo, calibrando las velocidades iniciales adecuadamente, sí se pudo reproducir con sorprendente exactitud la curva de energía potencial que obtienen los autores del trabajo de referencia¹⁴³ a partir de los resultados con nuestra implementación, tal como puede verse de la figura 4.4.

Fotoexcitación del NO^+

Las últimas pruebas que vale la pena mencionar son los primeros intentos de aplicar el método desarrollado al estudio de procesos fotoquímicos. El método seleccionado inicialmente para ello consistía en empezar una dinámica de Ehrenfest en el estado elec-

trónico fundamental e “irradiar” con luz para producir la excitación durante el tiempo de simulación. La única forma en la que podía representarse esto con las funcionalidades disponibles en el programa era a través de la introducción de un campo eléctrico oscilante en el tiempo en forma sinusoidal, con una frecuencia fija y amplitud modulada por una envolvente gaussiana, de modo de simular un pulso laser. La frecuencia era seleccionada de forma tal que correspondiera a las diferencias de energía entre niveles electrónicos involucrados en la excitación y el peso gaussiano servía para hacer progresiva y acotada la entrega de energía.

La mayoría de los sistemas presentaron dificultades a la hora de aplicar esta metodología. O bien la magnitud del campo era insuficiente para producir algún cambio significativo en el sistema, o bien la perturbación resultaba tan violenta que la dinámica se volvía inestable y el programa se cortaba por acumulación de errores numéricos. Uno de los pocos casos en los que se observó una modificación estable por un intervalo de tiempo razonable fue para la especie NO^+ . Como se ve en la Figura 4.5, se pudo conseguir una absorción de energía suficiente para producir algún tipo de excitación electrónica: esto se evidencia en el cambio de la posición de equilibrio de la distancia internuclear. El mismo gráfico permite observar también que efectivamente se produce un proceso de absorción que hace aumentar la energía total del sistema. Más aún, notamos que esta absorción no está solamente dada por un aumento en la energía cinética de los núcleos, sino que produce efectivamente un alargamiento de la distancia de enlace.

En la misma Figura 4.5 puede observarse como, incluso en este caso, que fue el mejor comportado, la energía total del sistema empieza a oscilar de forma descontrolada cerca del final de la dinámica. Este problema ubicuo nos llevó a buscar abordajes alternativos al tratamiento de procesos fotoquímicos: en este contexto, encontramos que resultaba mucho más adecuado y estable comenzar la dinámica directamente en el estado excitado sobre el cual se da el proceso, tomando la excitación electrónica como un suceso previo al tiempo de simulación. En las próximas dos secciones utilizaremos este procedimiento para aplicar el método de Ehrenfest a un sistema físico de interés real y, posteriormente, analizar de forma un poco más sistemática la estabilidad de la metodología en función de cómo se prepara el estado de partida.

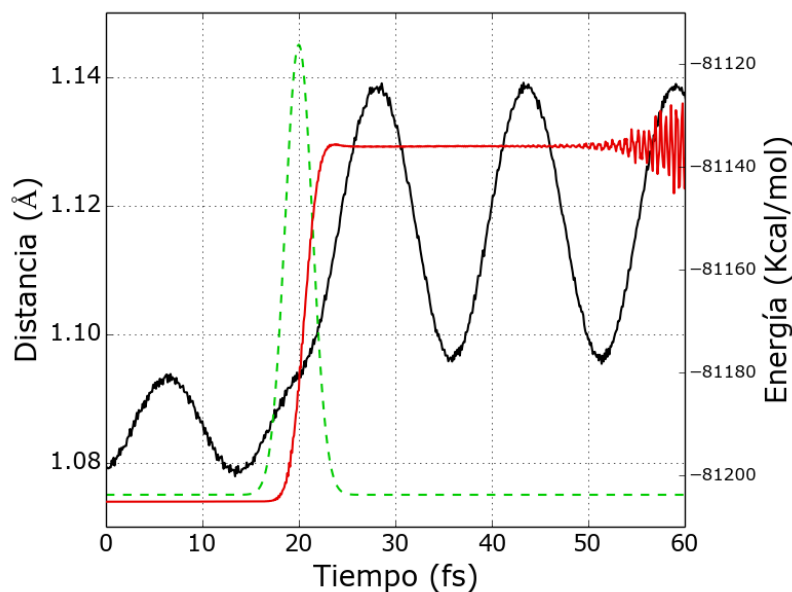


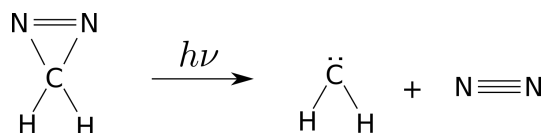
Figura 4.5: Distancia de enlace en función del tiempo tras la irradiación de NO^+ (negro). También se muestra de forma ilustrativa la energía total del sistema (rojo) y la forma aproximada en la que se aplica el campo eléctrico de excitación (verde; solo la envolvente, no incluye la oscilación sinusoidal).

4.4. Fotodisociación de Diazirina

La fotodisociación de la molécula de diazirina (CH_2N_2) es un proceso de gran relevancia química, no solo a nivel teórico por ser un modelo simple de fotoquímica, sino también por sus posibles aplicaciones experimentales. Este proceso resulta ser una de las fuentes preferidas para la obtención de carbenos en métodos de síntesis orgánica debido a la estabilidad cinética de la molécula y la facilidad de manejo que presenta.^{154,155} También tiene amplios usos en bioquímica, tales como el diseño de β -péptidos, ruptura en cadenas de ADN y fotoseñalización.¹⁵⁶ En efecto, la diazirina resulta particularmente apta para actuar como agente de *photolabeling* en la exploración de las áreas superficiales accesibles de proteínas y biomoléculas por su pequeño tamaño y la alta reactividad de los productos que genera la irradiación.^{157–159} Este tipo de exploraciones se han convertido en una herramienta clave en la caracterización de las interacciones proteína-proteína y proteína-ligando.¹⁵⁷ Por la relevancia de sus aplicaciones, se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de la estructura electrónica de la diazirina y compuestos afines, tanto por vías experimentales como computacionales.^{160–162}

En lo que sigue se presentará la aplicación de la funcionalidad desarrollada al estudio de la fotodisociación de la molécula de diazirina (CH_2N_2). El sistema resulta ideal para esto por estar compuesto de pocos átomos pertenecientes al segundo período, lo que

implica una baja demanda computacional en comparación con sistemas más grandes o con metales de transición. Esta característica es particularmente atractiva considerando que el método en si ya tiene un alto costo de cálculo. El proceso se encuentra ilustrado en el Esquema 4.1: la irradiación de luz en el UV-cercano produce la descomposición de la diazirina en nitrógeno molecular (N_2) y en carbeno ($:CH_2$), el cuál rápidamente se inserta en enlaces C-H, O-H y N-H locales.



Esquema 4.1: Descomposición de la diazirina en carbeno y nitrógeno.

El mecanismo detrás de esta reacción ha sido objeto de debate por muchos años,^{145,163} y nuestro objetivo al estudiar el sistema es el de aportar a la discusión examinando el rol del solvente en el proceso de fotodisociación. Este enfoque se encuentra motivado principalmente por dos aspectos distintos. El primero es la relevancia en el contexto de las aplicaciones biológicas que tiene esta reacción: en estas la matriz natural de las biomoléculas, la solución fisiológica, influye en los procesos físico-químicos de forma significativa. El segundo es lo novedoso del aspecto metodológico: hasta dónde conocemos, esta es la primera aplicación de dinámica de Ehrenfest usando TDDFT en tiempo real en un entorno híbrido QM/MM

Detalles Técnicos

El enlace cíclico de la diazirina puede ser fotolizado utilizando luz UV-visible de alrededor de 310-320 nm, según los resultados experimentales. Esta longitud de onda es consistente con la energía de transición de 85.3 kcal/mol (equivalente a 335 nm) obtenida a partir de cálculos de LR-TDDFT para el primer singlete excitado S_1 . Se tomará como punto de partida para las dinámicas de Ehrenfest la densidad del estado electrónico excitado S_1 que puede construirse a partir de dichos cálculos.

Para las dinámicas de Ehrenfest en LIO se utilizó el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^{27,100} y una base de contracciones Gaussianas tipo 6-31G¹⁰¹. Esta combinación parece ser adecuada para obtener la convergencia correcta de los resultados con TDDFT, como lo sugiere la serie de cálculos exploratorios resumidos en la Tabla 4.1. En la misma se puede ver que tanto la descripción del estado excitado como los parámetros estructurales de la molécula casi no se ven afectados por la elección de base o funcional de intercambio y correlación. Salvo que se

Tabla 4.1: Parámetros característicos del estado excitado y de la geometría de la diazirina para distintos sets de bases con los funcionales PBE y B3LYP: peso y energía para la transición 11→12 (primera excitación) y distancia de enlace C-N.

Funcional	Set de Base	Peso de la transición (-)	Energía de la transición (eV)	Distancia C-N (Å)
PBE	6-31G	0.70716	3.8250	1.609
	DZVP	0.70693	3.8784	1.558
	TZVP	0.70713	3.8547	1.559
	6-31+G**	0.70709	3.8343	1.557
B3LYP	6-31G	0.70750	3.9152	1.591
	DZVP	0.70743	3.7030	1.548
	TZVP	0.70741	3.8363	1.545
	6-31+G**	0.70714	3.8223	1.545

aclare lo contrario, el paso temporal (Δt) utilizado para la integración de estas dinámicas es siempre de 0.0005 fs. En los casos de las simulaciones QM/MM, se utilizaron condiciones de borde periódicas con una celda de dimensiones $24.862 \text{ \AA} \times 24.896 \text{ \AA} \times 25.219 \text{ \AA}$, conteniendo 446 moléculas de agua modeladas con un campo de fuerza de tipo TIP3P,^{164,165} que solvatan a la diazirina representada con DFT.

Resultados

En la Figura 4.6 se muestran de forma cualitativa las superficies de energía potencial para los estados electrónicos S_0 y S_1 a lo largo de la coordenada de reacción para la disociación de la diazirina. Los valores de las energías que figuran en el esquema fueron calculados a partir de minimizaciones de geometría para el estado fundamental (con DFT) y el primero excitado (con LR-TDDFT).

Para el muestreo de geometrías de partida se realizaron dos dinámicas de Born-Oppenheimer termalizadas a 300 K: una en vacío y la otra en agua mediante el esquema QM/MM. Se tomaron 15 estructuras de cada una de esas termalizaciones y se corrieron dinámicas de Ehrenfest de 400 fs de duración con cada una (en su correspondiente entorno), partiendo de la densidad del primer estado excitado, S_1 , calculado por LR-TDDFT. Esto es equivalente a asumir una transición del tipo de Franck-Condon al momento de comenzar la dinámica en estado excitado para modelar el proceso fotoquímico.

En las dinámicas resultantes se observa cómo en casi todos los casos, con una

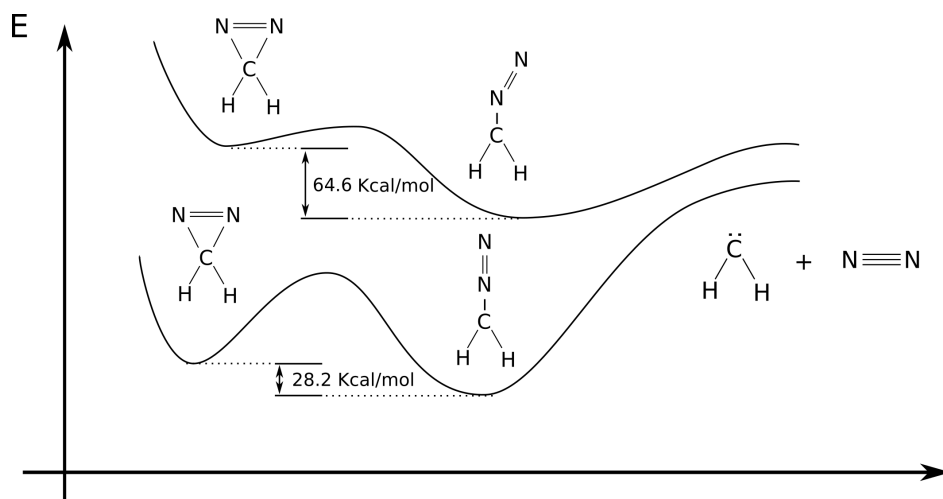


Figura 4.6: Esquema de las superficies de energía potencial de los estados fundamental y excitado para el proceso de disociación de la diazirina.

única excepción, el ciclo CN_2 de la diazirina se rompe antes de concluir los primeros 400 fs de dinámica (aunque no se termine de escindir el grupo N_2 , pudiendo quedar conectado por uno de los nitrógenos). En la Figura 4.7 se muestra la distancia C-N, correspondiente al enlace que se disocia, en función del tiempo: la elongación que ocurre desde los ~ 1.5 Å hasta los ~ 2.5 Å marca la ruptura del ciclo ya mencionada, asociada a la isomerización de la molécula de diazirina a diazometano. La presencia de éste intermediario es de particular relevancia, ya que el mismo se encuentra descrito como parte del mecanismo y caracterizado en los estudios experimentales.^{154,155,163} Se ha establecido que el tiempo de vida media de esta especie está en el orden de los picosegundos y puede variar según los sustituyentes y el solvente.

Por otro lado se puede ver que solo en una pequeña fracción de estas trayectorias termina ocurriendo la fotodisociación dentro del marco temporal de la simulación: 20% en el caso de fase gaseosa (vacío) y menor al 10% en solución. Esto se observa en la Figura 4.7 con el segundo salto en la distancia $C-N$. Esta baja proporción de trayectorias disociativas es consistente con el tiempo de vida medio experimental del intermediario, comparándolo con los 0.4 ps de muestreo computacional.

En la Figura 4.8 presentamos una secuencia de estructuras de una dinámica solvada para ilustrar este proceso: desde la geometría inicial, pasando por el diazometano (con una geometría levemente angular en el estado excitado), para dar finalmente la ruptura del grupo nitrógeno.

En principio, la fragmentación de la molécula parecería ser más probable en fase ga-

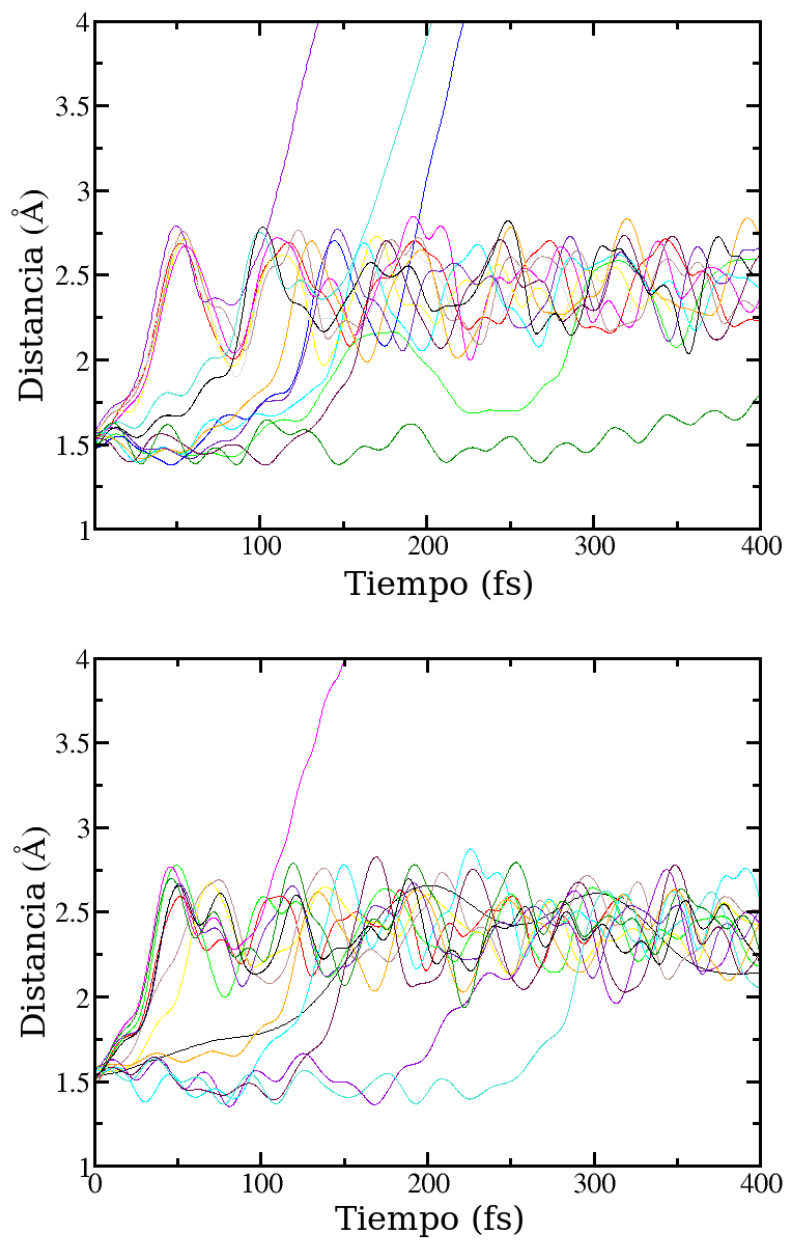


Figura 4.7: Distancia del enlace C-N en función del tiempo para las dinámicas de Ehrenfest partiendo del estado S_1 de distintas geometrías iniciales de diazirina. El panel superior corresponde a las moléculas en vacío, mientras que el inferior a las solvatadas en fase acuosa.

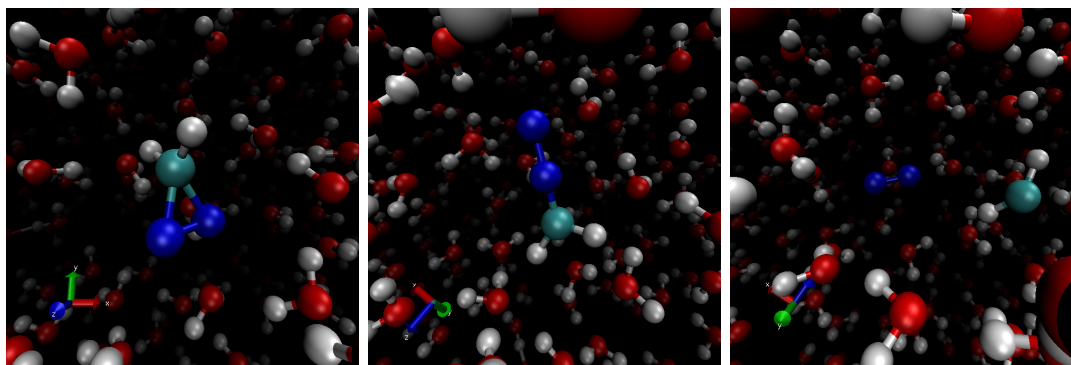


Figura 4.8: Secuencia de fotos extraída de una dinámica molecular de Ehrenfest donde se ilustra el proceso de fotodisociación de la molécula de diazirina en solución acuosa. Los átomos de nitrógeno, carbono, oxígeno e hidrógeno se ven indicados en azul, cian, rojo y blanco respectivamente.

seosa que en solución. Sin embargo, dicha afirmación es más bien de carácter sugerente ya que el número relativamente pequeño de trayectorias con el que se cuenta impide sacar conclusiones demasiado categóricas. En cualquier caso, de haber algún efecto del solvente, el mismo solo podría estar actuando por desactivación vibracional del estado S_1 : el pequeño momento dipolar de la diazirina y el diazometano hace que se vean poco afectados por la hidratación. De hecho, no se observan cambios apreciables en las cargas de Mulliken comparando los resultados obtenidos en vacío con los de las moléculas en solución. Esto hace que sea poco probable que exista algún mecanismo de polarización por el que el entorno acuoso afecte al rendimiento fotoquímico. En cambio, se puede notar que hay una diferencia de energía entre diazirina y diazometano de alrededor de 80 kcal/mol en la superficie S_1 (ver Figura 4.6). Esto implica que el proceso de isomerización sobre el estado excitado conlleva a una estructura de diazometano que es “vibracionalmente caliente”, en la cual es más probable que ocurra la disociación.

El análisis de la temperatura molecular para el diazometano formado en las dinámicas de Ehrenfest revela un valor medio de ~ 2500 K, consistente con una energía de 80 kcal/mol distribuida en los 15 grados de libertad del CH_2N_2 . El solvente puede hacer una diferencia aquí a través de la desactivación térmica de los modos vibracionales excitados. La tabla 4.2 presenta los valores de energía cinética, potencial y total que corresponden al modo correspondiente a la disociación en el estado S_1 al comienzo de las distintas trayectorias en fase gaseosa. Estos fueron asignados bajo la aproximación armónica de acuerdo a las coordenadas de los modos normales, considerando las masas y velocidades atómicas para la energía cinética, y el desplazamiento de la posición de equilibrio junto con las constantes de fuerza del oscilador armónico para la contribu-

Tabla 4.2: Energía cinética, potencial y total iniciales (kcal/mol) correspondientes al modo disociativo calculadas para el estado excitado S_1 . Los valores corresponden a las condiciones iniciales de las dinámicas de Ehrenfest en vacío. Los casos donde se observa disociación total del grupo N_2 están marcados en negrita.

Trayectoria #	E. Cinética	E. Potencial	E. Total
1	7.08E-03	1.45E-02	2.15E-02
2	6.34E-02	3.39	3.45
3	0.401	1.85	2.25
4	0.440	5.13	5.57
5	0.300	36.6	36.9
6	5.46E-02	7.23	7.29
7	0.755	5.17	5.93
8	1.19	15.7	16.9
9	0.296	35.9	36.3
10	0.132	47.2	47.3
11	5.31E-02	48.9	48.9
12	0.112	85.9	86.0
13	0.393	44.4	44.8
14	0.873	32.4	33.3
15	0.132	5.50	5.63

ción potencial. Los tres casos en los que se observa la disociación (trayectorias # 8, 12, y 14) se encuentran remarcados en negrita: puede observarse que no parece haber una correlación directa entre disociación y energía total del modo correspondiente. Sin embargo, sí se puede notar que esas dinámicas presentan o bien la mayor energía cinética concentrada en dicho modo (como en las # 8 y 14) o bien la mayor energía potencial (como en la # 12). Ninguna correlación similar puede encontrarse al tratar de relacionar la disociación con las energías cinética o potencial totales de la molécula.

El tiempo de vida del estado excitado de la diazirina, estimado como el tiempo transcurrido antes de la primera subida a 2.4 \AA en la Figura 4.7, no parece ser afectado significativamente por el entorno. El valor medio de 113 fs obtenido para el caso en vacío no resulta estadísticamente diferente que el obtenido para el caso en solución, de 118 fs. La varianza, sin embargo, parece ser mayor en este segundo caso: el mayor número de configuraciones accesibles en la presencia del solvente puede estar ocasionando una diversificación de los posibles caminos de reacción.

Por otro lado, la evolución de las matrices densidad a lo largo de la dinámica

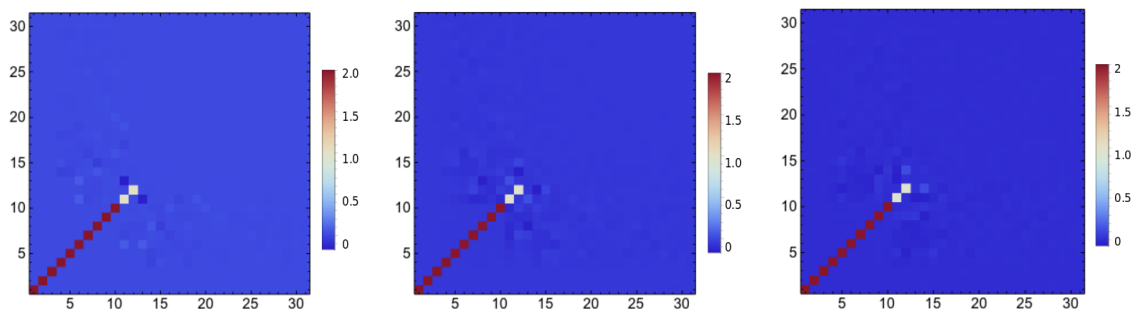


Figura 4.9: Representación gráfica en 2D de la matriz densidad del sistema en distintos momentos de la dinámica de Ehrenfest (ver nota 2). De izquierda a derecha: la primera corresponde al estado inicial excitado de la diazirina, la segunda al momento de formación del diazometano, y la tercera al sistema final completamente disociado.

(presentada en la Figura 4.9)² revela que la estructura de las mismas se mantiene mayoritariamente conservada, indicando que la disociación ocurre manteniéndose en la superficie potencial S_1 . Estos resultados parecen estar de acuerdo con los previamente obtenidos por Lee y co-autores,¹⁴⁵ y se contraponen a los cálculos estáticos usando métodos cuánticos de alta correlación hechos por Olivucci y sus colaboradores^{161,166}, quienes proponen una intersección cónica entre las superficies S_1 y S_0 . Sin embargo, esto no alcanza para refutar completamente la segunda hipótesis, ya que hay evidencia reciente de que en algunas situaciones las dinámicas de Ehrenfest pueden atravesar intersecciones cónicas sin que se produzca una mezcla de estados.¹⁵⁰

4.5. Estado Inicial y Estabilidad

Un último aspecto a explorar que resulta de relevancia general para las simulaciones de dinámica cuántica en estado excitado, es el rol de la densidad electrónica inicial en los resultados obtenidos, y más en particular, en la estabilidad del cálculo. Interesará ahora hacer un análisis de la incidencia que tiene en las dinámicas de Ehrenfest el procedimiento de construcción de dicha densidad. Una práctica usual, en particular en aquellos métodos dónde se propagan directamente los orbitales moleculares, es construir a partir de las soluciones al estado fundamental conseguidas por vía de un cálculo autoconsistente (SCF) un estado excitado cambiando manualmente las poblaciones del HOMO y el LUMO.¹⁴⁵ Es importante señalar que aunque el estado obtenido por

² La presentación de estos gráficos es similar a la utilizada en el capítulo 3, con la importante salvedad de que la diagonal principal de la matriz está espejada respecto de como se la representa normalmente. Esto se debe a que fueron utilizados distintos softwares para su confección.

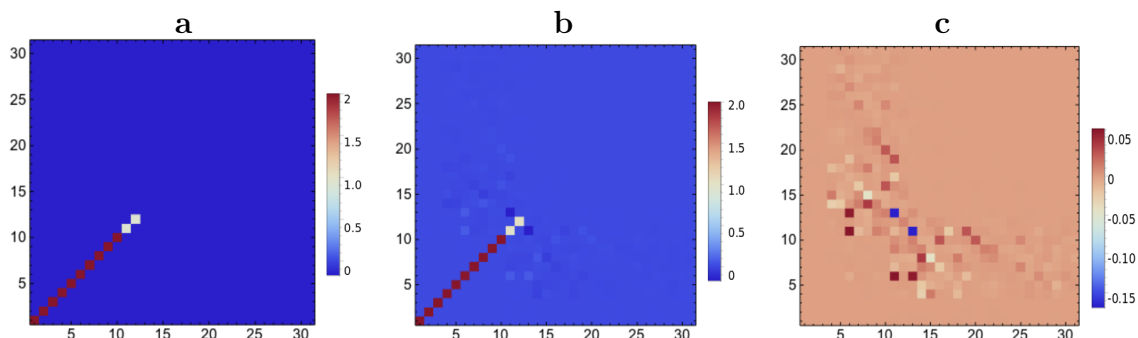


Figura 4.10: Representación gráfica en 2D de la matriz densidad (ver nota 2) a tiempo 0, construida por promoción electrónica (a) y a partir de un cálculo de respuesta lineal con TDDFT (b). El último panel (c) muestra la diferencia entre las matrices de (a) y (b).

este procedimiento no es un auto-estado del Hamiltoniano, se suele asumir que es una buena aproximación al primer estado excitado^{145,167,168}. Se denominará este método como “promoción electrónica”, e interesará contrastarlo con la propuesta utilizada en la sección anterior de generar la matriz densidad del estado excitado con cálculos de *linear response*.

La Figura 4.10 representa de forma gráfica las matrices densidades que pueden obtenerse por promoción electrónica y por LR-TDDFT para la molécula de diazirina. Puede observarse cómo ambas matrices son estructuralmente muy semejantes, fuera de algunos términos no diagonales que solo llegan a detectarse al hacer la diferencia entre ambas. Esta diferencia sutil, sin embargo, parece ser suficiente como para producir notables discrepancias en las dinámicas resultantes.

El panel izquierdo de la Figura 4.11 presenta la energía total del sistema en función del tiempo a lo largo de la dinámica de Ehrenfest para una misma geometría inicial de la molécula de diazirina, pero usando los distintos métodos para generar la matriz densidad de partida. Se puede ver cómo la correspondiente a la promoción electrónica (curva roja) muestra crecientes oscilaciones luego de los primeros 300 fs de dinámica, cortándose el cálculo antes de poder llegar al tiempo final de simulación. Dicho punto de quiebre puede ser postergado utilizando un paso temporal más pequeño (curva verde), pero la mejora en la estabilidad no es sustancial.

Es importante remarcar dos aspectos que se manifiestan en estas trayectorias. Por un lado, están las fluctuaciones en la energía que se producen a medida que la simulación se aleja del estado inicial, independientemente del paso temporal: estas oscilaciones de frecuencia intermedia en la energía parecerían, en principio, no estar ocasionadas

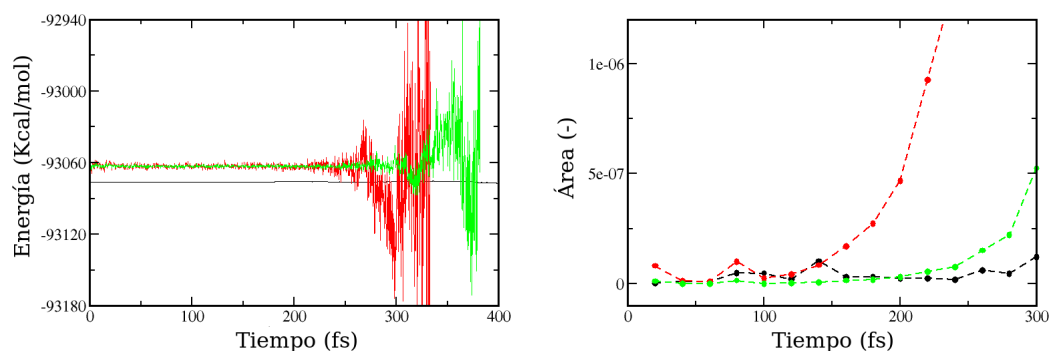


Figura 4.11:

Izquierda: energía total en función del tiempo para dinámicas de Ehrenfest empezando con densidades calculadas por promoción electrónica (verde para un $\Delta t = 0,00025$ fs y rojo para $\Delta t = 0,00050$ fs) y LR-TDDFT (negro, $\Delta t = 0,00050$ fs). **Derecha:** Área debajo de los picos asociados con el ruido de altas frecuencias para las tres dinámicas representadas en el otro panel. Se sigue el mismo código de colores.

por mera inestabilidad numérica. Al contrario, parecen ser inherentes a la matriz densidad inicial y reflejan la excitación de modos que involucran a los electrones internos, consecuencia de estar iniciando la dinámica desde un “estado impuro”. Estas excitaciones o transiciones pueden ser identificadas a partir de un análisis espectral aplicando transformadas de Fourier a las oscilaciones del momento dipolar. En otras palabras, la construcción por promoción electrónica induce un mayor grado de excitaciones “indeseadas” en la matriz densidad producida, que evoluciona y se manifiesta en el espectro.

La segunda característica es el ruido numérico, asociado a las oscilaciones de muy alta frecuencia que aparecen en el extremo del espectro. Es éste ruido el responsable de la inestabilidad de la integración numérica, ya que tiene una frecuencia que es del orden de la inversa del paso temporal, Δt^{-1} . Una forma conveniente de caracterizar y visualizar la magnitud de este ruido es a partir de la altura o la integral de los picos que aparecen en un espectro de frecuencias a causa de estas oscilaciones rápidas. Incluso, este análisis se puede realizar dividiendo la trayectoria en secciones temporalmente consecutivas y hacer dicho análisis sobre cada una para observar cómo varía este indicador en función del tiempo de simulación. Para esto, se decidió tomar 15 secciones de 20 fs cada una para realizar la transformada de Fourier sobre la función de correlación temporal del momento dipolar.

El panel derecho de la Figura 4.11 muestra la integral de los picos de alta frecuencia obtenida a partir de la transformada de Fourier de estas secciones de 20 fs. Se puede

ver cómo el uso de una matriz densidad obtenida a partir de LR-TDDFT produce una dinámica más estable (ahora en el sentido exclusivo de ruido numérico) que una densidad por promoción electrónica, dado el mismo Δt . De hecho, se puede notar el incremento progresivo del ruido en el segundo caso donde la matriz densidad inicial no se corresponde tan bien con un estado excitado “legítimo”, llegando a producir la divergencia de la energía.

También puede notarse en el mismo gráfico que al comienzo de la dinámica iniciada a partir de una promoción electrónica, el ruido parece mucho menos significativo cuando se utiliza un paso temporal más chico ($\Delta t = 0.00025$ fs). Resulta esperable que una disminución en el paso de integración se vea acompañada en una mejora en la calidad de la propagación; incluso así, la matriz densidad obtenida por LR-TDDFT termina dando una trayectoria más sostenible en el tiempo (curva negra). Este resultado destaca la importancia de iniciar la dinámica cuántica de un estado excitado que esté adecuadamente calculado y bien convergido a una solución del Hamiltoniano electrónico.

4.6. Conclusiones y Comentarios Finales

En este capítulo se ha presentado la implementación de una nueva metodología de dinámica de Ehrenfest en el código LIO.⁶¹ Para ello se introdujeron los detalles matemáticos de los aspectos más importantes de su derivación, se dieron algunos detalles relevantes de como funciona operativamente el algoritmo, y se mostró una serie de pruebas para corroborar el correcto funcionamiento del mismo. A partir de estas pruebas también se empezaron a evidenciar ciertas características que presenta esta metodología en general, tales como su comportamiento específico y patológico cerca de las intersecciones cónicas, y las dificultades para simular el proceso de excitación mediante la incidencia de campos eléctricos clásicos. Adicionalmente, se mencionó como meritoria de un estudio más específico la posibilidad de usar el método como forma de realizar espectros electrónicos que ya incluyan el promedio de las configuraciones nucleares a partir de una única dinámica de Ehrenfest.

A partir de estos primeros ensayos también se notaron ciertos indicios de inestabilidad en la energía inherente al modelo, que luego se pudieron investigar de forma más sistemática y específica en el contexto del análisis del impacto que tiene la elección del estado de partida en la calidad de la dinámica del estado excitado. La comparación en cuestión fue hecha entre densidades iniciales calculadas a partir de respuesta lineal con TDDFT, o a partir de modificar manualmente las poblaciones del HOMO y LU-

MO en la solución de un cálculo autoconsistente del estado fundamental. Se observó como el segundo procedimiento involucra dos consecuencias indeseadas: por un lado, introduciendo modos espurios en la dinámica debido a que la densidad de partida no se acerca lo suficiente a un estado puro. Por el otro, aumentando la inestabilidad numérica al punto de causar la divergencia de la energía en tiempos mucho menores, al menos en relación a lo que se obtiene para una dinámica iniciada desde la solución de LR-TDDFT.

La metodología desarrollada pudo aplicarse al estudio de la reacción de fotodisociación de diazirina en vacío y en solución. El resultado obtenido de las simulaciones de dinámica molecular en su primer estado excitado sugiere que el rendimiento cuántico de la fotólisis podría ser menor en medio acuoso. Se atribuye dicho efecto a la desactivación térmica de los estados excitados vibracionales: la isomerización a diazometano en la superficie del estado excitado es altamente exotérmica, y por lo tanto esta especie queda energéticamente activada al formarse. En este sentido, el solvente puede impedir parcialmente el camino de la disociación con vías alternativas de disipación de esa energía. En todos los casos investigados con las presentes simulaciones, la descomposición fotoquímica de la diazirina procedió en el estado S_1 , sin observarse ningún cambio significativo de las ocupaciones electrónicas.

Este estudio es, hasta donde conocemos, el primero en reportar una dinámica molecular no-adiabática desde primeros principios en un entorno QM/MM. Esta metodología podría resultar una herramienta interesante para investigar a nivel molecular y electrónico toda una gama de fenómenos que, dada su naturaleza, suelen ser muy difíciles de estudiar tanto de forma experimental como computacional. Estos temas abarcan desde transporte electrónico a través de biomoléculas o nano-estructuras a una dada temperatura, procesos fotoquímicos en solución, e intercambio electrónico en la interfaz sólido-líquido. Al restringir el detalle de la descripción QM a los pocos átomos que determinan las propiedades de la dinámica nuclear-electrónica, y representando el resto del sistema con un campo de fuerza clásico, esta técnica resulta un instrumento poderoso para poder llegar a representar simulaciones fuera del equilibrio de miles de átomos.

Conclusiones Generales y Perspectivas

En el segundo capítulo se presentó el método de TD-DFT en tiempo real y las dos implementaciones hechas sobre su base: el cambio del propagador electrónico por uno más eficiente y el agregado de un método para generar estados con carga desplazada más versátil. Utilizando toda esta maquinaria se pudo estudiar exitosamente la transferencia de carga sobre un modelo simple de sistemas insaturados alifáticos, obteniéndose la dependencia de la conductancia con el largo de las cadenas. Además se mostraron algunos ensayos preliminares sobre cadenas peptídicas y sitios activos con metales de transición, llegando a detectar en estos casos dificultades asociadas a: lograr un buen desplazamiento del estado inicial, perfiles de carga versus tiempo menos directos de analizar, y aparente insensibilidad de las dinámicas ante cambios que según se esperaba afectarían la velocidad de transferencia. También se observó, sin embargo, que sí parecería haber una respuesta a la calidad de la “conectividad orbital” entre las moléculas, manifestada en qué tan completa es la vuelta del estado de carga desplazado a las cargas originales del estado fundamental, con casos de despolarización parcial.

En el caso de las cadenas peptídicas todavía queda por probar el agregado de funciones de bases fantasma en las regiones del espacio por las que se postula que debería viajar el electrón, pero donde no hay átomos cuyas bases pueda usar para moverse. Por otro lado, para el estudio de la citocromo c oxidasa se podrían utilizar mejores estrategias de muestreo (ya sea por termalización o por minimización) que incluyan el entorno protéico en un esquema QM/MM y permitan obtener geometrías más adecuadas. También se podría aprovechar las recientes implementaciones en el código de métodos que mejoran la convergencia de los cálculos autoconsistentes de estructura electrónica para volver a intentar el tratamiento simultáneo de dos centros metálicos.

En el segundo capítulo se trató la temática de sistemas abiertos, introduciendo el modelo de *hairy-probes* y el método de Liouville von Neumann amortiguado (DLvN) en sus dos versiones alternativas. Se vinculó formalmente estos últimos como dos po-

sibles derivaciones del primero bajo distintas suposiciones y se analizó la calidad de la descripción física de cada uno de ellos, encontrándose una mayor coincidencia entre todos a menores valores del parámetro Γ (relacionado con el acoplamiento de los electrodos con el entorno). Además se pudo verificar, ahora en el contexto de un modelo de *tight-binding*, que las dos versiones de DLvN hacen descripciones físicas de calidades similares y tienen un rango de aplicabilidad también comparable. Una continuación natural de esta línea es el trabajo de doctorado de Carlos Bustamante, quien actualmente está terminando de desarrollar un método híbrido *tight-binding*/DFT. De hecho, ya se ha podido aplicar exitosamente de forma conjunta con la ecuación de DLvN, y el siguiente paso planteado en esta dirección es analizar la posibilidad del cálculo de funciones de Green con este nuevo esquema para poder aplicar el método completo de *hairy-probes* en un modelo donde al menos una parte del sistema sea tratada con DFT.

Finalmente, en el último capítulo se desarrolló en detalle la metodología implementada para la realización de dinámicas de Ehrenfest basada en DFT. Luego se mostraron las pruebas realizadas para su validación, descubriendo ciertos aspectos de inestabilidad del método, y verificando las dificultades de producir perturbaciones muy drásticas a partir de campos clásicos. Se pudo verificar que la generación de estados iniciales usando TD-DFT respuesta lineal da lugar a dinámicas mucho más estables que los estados fundamentales perturbados con campos y que el método de promoción electrónica simple. Todo esto se aplicó a estudiar la fotodisociación de la diazirina con un tratamiento híbrido QM/MM, a partir de lo cual se encontraron indicios de posibles diferencias entre la probabilidad de fragmentación y la dispersión de tiempos de vida media al comparar el fenómeno en vacío y en solución. Por último, también se observó cierto grado de correlación entre la distribución de la energía entre los modos de la molécula al comenzar la dinámica y la probabilidad de que ocurra la disociación.

Otras aplicaciones útiles del método desarrollado podrán verse en el trabajo de tesis de Gonzalo Díaz Mirón en *Surface-Hopping*, en donde es utilizado como forma auxiliar de continuar la dinámica a través de las intersecciones cónicas, cerca de las cuales los cálculos autoconsistentes tienden a diverger. También se encuentra dentro de los planes del grupo la eventual combinación con el método de DLvN para estudiar el efecto de la vibración de los núcleos en la conductancia de cables moleculares. Por otro lado, todavía quedan pendientes muchos de los diseños iniciales pensados al habernos planteado esta nueva línea de investigación. Dado que la implementación actual solo funciona para cálculos de capa cerrada, la extensión a capa abierta sería una de las

primeras mejoras sobre las cuales trabajar. La exploración de posibles propagadores alternativos o de esquemas de múltiples pasos también podría presentar otro aspecto de gran impacto general para cualquier aplicación posterior de esta funcionalidad. En definitiva, el código actual representa tan solo el esqueleto básico de un método con un gran potencial de crecimiento por delante.

Información Adicional - Publicaciones

A continuación se lista las tres publicaciones más relacionadas con el trabajo presentado en esta tesis, incluyendo (respectivamente) la implementación del propagador de Magnus (capítulo 2), la aplicación del método de Ehrenfest a la fotodisociación de diazirina en vacío y medio acuoso (capítulo 4), y el estudio de los distintos tratamientos de sistemas abiertos (capítulo 3).

- Uriel N. Morzan, Francisco F. Ramírez, M. Belén Oviedo, Cristián G. Sánchez, Damian A. Scherlis y Mariano C. González Lebrero
“Electron dynamics in complex environments with real-time time dependent density functional theory in a QM –MM framework”
The Journal of Chemical Physics, 140 (16) 164105, 2014
- Francisco F. Ramírez, Gonzalo Díaz Mirón, Mariano C. González Lebrero y Damian A. Scherlis
“QM–MM Ehrenfest dynamics from first principles: photodissociation of diazirine in aqueous solution”
Theoretical Chemistry Accounts 137 (9) 124, 2018
- Francisco F. Ramírez, Daniel Dundas, Cristián G. Sánchez, Damian A. Scherlis y Tchavdar Todorov
“Driven Liouville-von Neumann equation for quantum transport and multiple probe green’s function”
The Journal of Physical Chemistry C 2019

A continuación se listan otras publicaciones a las cuales se ha contribuido a lo largo de los años de tesis.

- Uriel N. Morzan, Francisco F. Ramírez, Mariano C. González Lebrero, Damián A. Scherlis
“Electron transport in real time from first-principles”
The Journal of Chemical Physics, 146 (4) 044110, 2017
- Uriel N. Morzan, Diego Alonso de Armino, Nicolás O. Foglia, Francisco Ramirez, Mariano C. Gonzalez Lebrero, Damián A. Scherlis y Darío A. Estrin
“Spectroscopy in complex environments from QM–MM simulations”
Chemical Reviews 118 (7) 4071, 2018

Agradecimientos

A Damián, quién me ofreció su guía desde temprano en mi formación científica e, incluso después de darse cuenta como soy, aceptó dirigir esta tesis de doctorado. Por no dejar de ocuparse de las cosas hasta último momento, y haber siempre estado atento a brindarme las mejores posibilidades de crecimiento que fueran posibles.

A Nano, que compartió sus conocimientos de computación y algoritmos conmigo, y me guió a través de las complejidades y lógicas rebuscadas de LIO. Por haberme ayudado repetidas veces a debuggear los mismos errores y entender las mismas secciones de código.

A Darío, por ocuparse de todos los miembros de su grupo como si fueran sus propios becarios, y estar siempre pendiente de como poder aportar a la formación de cada uno de nosotros.

A Ivan, por haber contribuido enormemente a mi educación informática y haberme abierto la puerta a oportunidades de viajes y contactos a las que no habría accedido de otra forma.

A Jorge, por haberme invitado en más de una ocasión a trabajar con el y su grupo en Belfast, y a él y su familia por haberme abierto las puertas de su casa durante mis estadías allí. A Tchavdar y Dan, por haberles dedicado enormes porciones de su atención durante mi colaboración con ellos. A todo el grupo del Atomistic Simulation Centre por haberme recibido entre sus filas como uno más.

Al CONICET, por haberme brindado el sustento económico que me permitió dedicarme plenamente a mis actividades de Doctorado. A la UBA y la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, que me dieron tanto lugar de estudio como lugar de trabajo durante más de 10 años. A la Queen's University Belfast, por haberme ofrecido increíbles experiencias de trabajo; al ICTP, por haberme ofrecido increíbles experiencias de aprendizaje.

A la gente de la facultad por haber pasado más hora diarias conmigo de las que son recomendables: a Uriel por el optimismo inquebrantable y el apoyo constante, a Charly y Gonza por las horas de debuggeo gritándole obscenidades al código, a Laia y Mauro por haberme enseñado a usar vmd y parametrizar proteínas, a Fede P. por estar dispuesto a discutir cuántos espacios conviene usar de indentación al programar, a Clau por haberme pasado el único template de tesis en latex que pude compilar, a Yami y Bruno por empujarme con moderada violencia durante la recta final, a Juan M, Nico, Will, Diego A., Mati, Jony, Fede I., Diego H., Fer, Nacho, Esteban, Sol, Noosh, y toda la demás gente que pasó por el E1 y tuvo que soportarme. A mis compañeros de cursada, por habernos ayudado mutuamente a través de numerosas vicisitudes.

A Tatiana por haberme acompañado durante los primeros años de este camino.

A mis amigos de la vida, con mención especial para aquellos que se esten ofendiendo un poco por no nombrarlos puntualmente.

A mi familia, que me soporta desde incluso antes que yo tuviera que soportarme a mí mismo.

Y a la suerte, o a la vida, o al destino, o a quién corresponda, por todas las personas mencionadas arriba.

Bibliografía

- [1] Y Takimoto, FD Vila, and JJ Rehr.
Real-time time-dependent density functional theory approach for frequency-dependent nonlinear optical response in photonic molecules.
The Journal of chemical physics, 127(15):154114, 2007.
- [2] Basile FE Curchod, Ivano Tavernelli, and Ursula Rothlisberger.
Trajectory-based solution of the nonadiabatic quantum dynamics equations: an on-the-fly approach for molecular dynamics simulations.
Physical Chemistry Chemical Physics, 13(8):3231–3236, 2011.
- [3] Tammie Nelson, Sebastian Fernandez-Alberti, Adrian E Roitberg, and Sergei Tretiak.
Electronic delocalization, vibrational dynamics, and energy transfer in organic chromophores.
The journal of physical chemistry letters, 8(13):3020–3031, 2017.
- [4] Walter R Duncan and Oleg V Prezhdo.
Theoretical studies of photoinduced electron transfer in dye-sensitized tio₂.
Annu. Rev. Phys. Chem., 58:143–184, 2007.
- [5] Basile F. E. Curchod and Todd J. Martínez.
Ab initio nonadiabatic quantum molecular dynamics based on trajectories.
Chemical Reviews, 18:3305–3336, 2018.
- [6] Tamar Zelovich, Leeor Kronik, and Oded Hod.
State Representation Approach for Atomistic Time-Dependent Transport Calculations in Molecular Junctions.
J. Chem. Theory Comput., 10(8):2927–2941, 2014.
- [7] Uriel N. Morzan, Francisco F. Ramírez, M. Belén Oviedo, Cristián G. Sánchez, Damián A. Scherlis, and Mariano C. González Lebrero.
Electron dynamics in complex environments with real-time time dependent density functional theory in a qm-mm framework.
The Journal of Chemical Physics, 140(16):164105, 2014.
- [8] Uriel N. Morzan, Francisco F. Ramírez, Mariano C. González Lebrero, and Damián A. Scherlis.
Electron transport in real time from first-principles.
The Journal of Chemical Physics, 146(4):044110, 2017.

-
- [9] Cristián G Sánchez, Maria Stamenova, Stefano Sanvito, DR Bowler, Andrew P Horsfield, and Tchavdar N Todorov.
Molecular Conduction: Do Time-Dependent Simulations Tell You More than the Landauer Approach?
The Journal of Chemical Physics, 124(21):214708, 2006.
- [10] E J McEniry, D R Bowler, D Dundas, A P Horsfield, C G Sánchez, and T N Todorov.
Dynamical Simulation of Inelastic Quantum Transport.
J. Phys-Condens. Mat., 19:196201, 2007.
- [11] Daniel Dundas, Eunan J McEniry, and Tchavdar N Todorov.
Current-Driven Atomic Waterwheels.
Nat. Nanotechnol., 4(2):99, 2009.
- [12] EJ McEniry, Y Wang, D Dundas, TN Todorov, L Stella, RP Miranda, AJ Fisher, AP Horsfield, CP Race, DR Mason, WMC Foulkes, and AP Sutton.
Modelling Non-Adiabatic Processes Using Correlated Electron-Ion Dynamics.
Eur. Phys. J. B, 77(3):305–329, 2010.
- [13] Andrew P Horsfield, Max Boleininger, Roberto D’Agosta, Vyas Iyer, Aaron Thong, Tchavdar N Todorov, and Catherine White.
Efficient Simulations with Electronic Open Boundaries.
Phys. Rev. B, 94(7):075118, 2016.
- [14] Francisco F Ramirez, Daniel Dundas, Cristián G Sánchez, Damian A Scherlis, and Tchavdar N Todorov.
Driven liouville-von neumann equation for quantum transport and multiple-probe green’s functions.
The Journal of Physical Chemistry C, 2019.
- [15] Francisco Ramírez, Gonzalo Díaz Mirón, Mariano C González Lebrero, and Damian A Scherlis.
Qm–mm ehrenfest dynamics from first principles: photodissociation of diazirine in aqueous solution.
Theoretical Chemistry Accounts, 137(9):124, 2018.
- [16] Paul AM Dirac.
Note on exchange phenomena in the thomas atom.
In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.

-
- [17] JC Solem and LC Biedenharn.
Understanding geometrical phases in quantum mechanics: An elementary example.
Foundations of physics, 23(2):185–195, 1993.
- [18] Jorge Kohanoff.
Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods.
Cambridge University Press, 2006.
- [19] DM Tong, K Singh, Leong Chuan Kwek, and Choo Hiap Oh.
Sufficiency criterion for the validity of the adiabatic approximation.
Physical review letters, 98(15):150402, 2007.
- [20] Nicholas C Handy and Aaron M Lee.
The adiabatic approximation.
Chemical physics letters, 252(5-6):425–430, 1996.
- [21] Max Born and J Robert Oppenheimer.
On the quantum theory of molecules.
Ann. d. Physik., 1927.
- [22] Llewellyn H Thomas.
The calculation of atomic fields.
In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [23] Enrico Fermi.
A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements.
Z. Phys, 48(73-79):9, 1928.
- [24] John C Slater.
A simplification of the hartree-fock method.
Physical review, 81(3):385, 1951.
- [25] Pierre Hohenberg and Walter Kohn.
Inhomogeneous electron gas.
Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [26] Walter Kohn and Lu Jeu Sham.

- Self-consistent equations including exchange and correlation effects.
Physical review, 140(4A):A1133, 1965.
- [27] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof.
Generalized gradient approximation made simple.
Physical review letters, 77(18):3865, 1996.
- [28] Axel D Becke.
Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange.
The Journal of chemical physics, 98(7):5648–5652, 1993.
- [29] Robert O Jones.
Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future.
Reviews of modern physics, 87(3):897, 2015.
- [30] John C Slater and George F Koster.
Simplified lcao method for the periodic potential problem.
Physical Review, 94(6):1498, 1954.
- [31] Adrian P Sutton, Mike W Finnis, David G Pettifor, and Y Ohta.
The tight-binding bond model.
Journal of Physics C: Solid State Physics, 21(1):35, 1988.
- [32] WMC Foulkes.
Accuracy of the chemical-pseudopotential method for tetrahedral semiconductors.
Physical Review B, 48(19):14216, 1993.
- [33] Anthony T Paxton et al.
An introduction to the tight binding approximation–implementation by diagonalisation.
NIC Series, 42:145–176, 2009.
- [34] Tchavdar N Todorov.
Tight-binding simulation of current-carrying nanostructures.
Journal of Physics: Condensed Matter, 14(11):3049, 2002.
- [35] A Martin-Rodero, F Flores, and NH March.
Tight-binding theory of tunneling current with chemisorbed species.
Physical Review B, 38(14):10047, 1988.

-
- [36] Ph Sautet and Ch Joachim.
Calculation of the benzene on rhodium stm images.
Chemical Physics Letters, 185(1-2):23–30, 1991.
- [37] CI Carlisle, DA King, M-L Bocquet, J Cerdá, and P Sautet.
Imaging the surface and the interface atoms of an oxide film on ag {111} by scanning tunneling microscopy: Experiment and theory.
Physical review letters, 84(17):3899, 2000.
- [38] Vladimiro Mujica, M Kemp, and Mark A Ratner.
Electron conduction in molecular wires. i. a scattering formalism.
The Journal of chemical physics, 101(8):6849–6855, 1994.
- [39] Vladimiro Mujica, A Nitzan, Ya Mao, W Davis, M Kemp, A Roitberg, and Mark A Ratner.
Electron transfer in molecules and molecular wires: Geometry dependence, coherent transfer, and control.
Advances in Chemical Physics: Electron Transfer—from Isolated Molecules to Biomolecules. Part 2, 107:403–429, 1999.
- [40] M Magoga and C Joachim.
Conductance of molecular wires connected or bonded in parallel.
Physical Review B, 59(24):16011, 1999.
- [41] SN Yaliraki, M Kemp, and Mark A Ratner.
Conductance of molecular wires: Influence of molecule- electrode binding.
Journal of the American Chemical Society, 121(14):3428–3434, 1999.
- [42] Carlos J Cattena, Raúl A Bustos-Marún, and Horacio M Pastawski.
Crucial role of decoherence for electronic transport in molecular wires: Polyaniline as a case study.
Physical Review B, 82(14):144201, 2010.
- [43] Carter T White and Tchavdar N Todorov.
Carbon nanotubes as long ballistic conductors.
Nature, 393(6682):240, 1998.
- [44] Oleg M Yevtushenko, Gregory Ya Slepian, Sergey A Maksimenko, Akhlesh Lakhtakia, and Dmitry A Romanov.
Nonlinear electron transport effects in a chiral carbon nanotube.
Physical Review Letters, 79(6):1102, 1997.

- [45] Gabin Treboux, Paul Lapstun, and Kia Silverbrook.
Conductance in nanotube y-junctions.
Chemical physics letters, 306(5-6):402–406, 1999.
- [46] Antonis N Andriotis and Madhu Menon.
Green’s function embedding approach to quantum conductivity of single wall carbon nanotubes.
The Journal of Chemical Physics, 115(6):2737–2742, 2001.
- [47] Arieh Warshel and Michael Levitt.
Theoretical studies of enzymic reactions: dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme.
Journal of molecular biology, 103(2):227–249, 1976.
- [48] Claudia Lilián Ramírez, Marcelo Adrian Martí, and AE Roitberg.
Steered molecular dynamics methods applied to enzyme mechanism and energetics.
In *Methods in enzymology*, volume 578, pages 123–143. Elsevier, 2016.
- [49] Martin J Field, Paul A Bash, and Martin Karplus.
A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations.
Journal of Computational Chemistry, 11(6):700–733, 1990.
- [50] U. Chandra Singh and Peter A. Kollman.
A combined ab initio quantum mechanical and molecular mechanical method for carrying out simulations on complex molecular systems: Applications to the $\text{ch}_3\text{cl} + \text{cl}^-$ exchange reaction and gas phase protonation of polyethers.
Journal of Computational Chemistry, 7(6):718–730, 1986.
- [51] Erich Runge and Eberhard KU Gross.
Density-functional theory for time-dependent systems.
Physical Review Letters, 52(12):997, 1984.
- [52] Carsten A Ullrich.
Time-dependent density-functional theory: concepts and applications.
OUP Oxford, 2011.
- [53] Miguel AL Marques, Carsten A Ullrich, Fernando Nogueira, Angel Rubio, Kieron Burke, and Eberhard KU Gross.
Time-dependent density functional theory, volume 706.

-
- Springer Science & Business Media, 2006.
- [54] Miguel AL Marques and Eberhard KU Gross.
Time-dependent density functional theory.
Annu. Rev. Phys. Chem., 55:427–455, 2004.
- [55] Andreas Dreuw and Martin Head-Gordon.
Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules.
Chemical reviews, 105(11):4009–4037, 2005.
- [56] Supriyo Datta.
Electronic transport in mesoscopic systems.
Cambridge university press, 1997.
- [57] Abraham Nitzan.
Chemical dynamics in condensed phases: relaxation, transfer and reactions in condensed molecular systems.
Oxford university press, 2006.
- [58] Shaul Mukamel.
Principles of nonlinear optical spectroscopy, volume 29.
Oxford university press New York, 1995.
- [59] Gordon E Moore et al.
Cramming more components onto integrated circuits, 1965.
- [60] Peter Pacheco.
An introduction to parallel programming.
Elsevier, 2011.
- [61] The LIO Project.
<https://github.com/MALBECC/LIO>.
- [62] Matías A Nitsche, Manuel Ferreria, Esteban E Mocsos, and Mariano C Gonzalez Lebrero.
Gpu accelerated implementation of density functional theory for hybrid qm/mm simulations.
Journal of chemical theory and computation, 10(3):959–967, 2014.
- [63] Juan P Marcolongo, Ari Zeida, Jonathan A Semelak, Nicolás O Foglia, Uriel N Morzan, Dario A Estrin, Mariano C González Lebrero, and Damián A Scherlis.

- Chemical reactivity and spectroscopy explored from qm/mm molecular dynamics simulations using the lio code.
Frontiers in chemistry, 6:70, 2018.
- [64] D A Case, T A Darden, T E I I I Cheatham, C L Simmerling, J Wang, R E Duke, R Luo, R C Walker, W Zhang, K M Merz, B Roberts, S Hayik, A Roitberg, G Seabra, J Swails, A W Goetz, I Kolossváry, K F Wong, F Paesani, J Vanicek, R M Wolf, J Liu, X Wu, S R Brozell, T Steinbrecher, H Gohlke, Q Cai, X Ye, J Wang, M J Hsieh, G Cui, D R Roe, D H Mathews, M G Seetin, R Salomon-Ferrer, C Sagui, V Babin, T Luchko, S Gusarov, A Kovalenko, and Kollman P A.
AMBER 12.
University of California, San Francisco, 2012.
- [65] David Van Der Spoel, Erik Lindahl, Berk Hess, Gerrit Groenhof, Alan E Mark, and Herman JC Berendsen.
Gromacs: fast, flexible, and free.
Journal of computational chemistry, 26(16):1701–1718, 2005.
- [66] Alejandro Crespo, Damián A Scherlis, Marcelo A Martí, Pablo Ordejón, Adrián E Roitberg, and Darío A Estrin.
A dft-based qm-mm approach designed for the treatment of large molecular systems: Application to chorismate mutase.
The Journal of Physical Chemistry B, 107(49):13728–13736, 2003.
- [67] Hybrid.
<https://github.com/MALBECC/hybrid>.
- [68] Axel D Becke.
A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules.
The Journal of chemical physics, 88(4):2547–2553, 1988.
- [69] Matías Alejandro Nitsche.
Aceleración de cálculos de estructura electrónica mediante el uso de procesadores gráficos programables.
PhD thesis, Master’s thesis, Universidad de Buenos Aires, 2009.
- [70] M. Ferrería y J. Darago.
Optimización de cómputo QM/MM empleando arquitecturas masivamente paralelas.
PhD thesis, Master’s thesis, Universidad de Buenos Aires, 2015.

-
- [71] Karin Eichkorn, Oliver Treutler, Holger Öhm, Marco Häser, and Reinhart Ahlrichs.
Auxiliary basis sets to approximate coulomb potentials.
Chemical physics letters, 240(4):283–290, 1995.
- [72] Chad Hopkings.
Optimization of computational chemistry techniques.
PhD thesis, Tesis de doctorado, Universidad de Florida, 2016.
- [73] Christine Jamorski, Mark E Casida, and Dennis R Salahub.
Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: N₂ as a case study.
The Journal of chemical physics, 104(13):5134–5147, 1996.
- [74] Mark E Casida.
Time-dependent density functional response theory for molecules.
In *Recent Advances In Density Functional Methods: (Part I)*, pages 155–192.
World Scientific, 1995.
- [75] Mark E Casida and Miquel Huix-Rotllant.
Progress in time-dependent density-functional theory.
Annual review of physical chemistry, 63:287–323, 2012.
- [76] So Hirata and Martin Head-Gordon.
Time-dependent density functional theory within the tamm–dancoff approximation.
Chemical Physics Letters, 314(3-4):291–299, 1999.
- [77] Kazuhiro Yabana and GF Bertsch.
Time-dependent local-density approximation in real time.
Physical Review B, 54(7):4484, 1996.
- [78] Alberto Castro, Miguel AL Marques, and Angel Rubio.
Propagators for the time-dependent kohn–sham equations.
The Journal of chemical physics, 121(8):3425–3433, 2004.
- [79] David Williams-Young, Joshua J Goings, and Xiaosong Li.
Accelerating real-time time-dependent density functional theory with a nonrecursive chebyshev expansion of the quantum propagator.
Journal of chemical theory and computation, 12(11):5333–5338, 2016.

- [80] Ying Zhu and John M Herbert.
Self-consistent predictor/corrector algorithms for stable and efficient integration of the time-dependent kohn-sham equation.
The Journal of chemical physics, 148(4):044117, 2018.
- [81] Adrián Gómez Pueyo, Miguel AL Marques, Angel Rubio, and Alberto Castro.
Propagators for the time-dependent kohn–sham equations: Multistep, runge–kutta, exponential runge–kutta, and commutator free magnus methods.
Journal of chemical theory and computation, 14(6):3040–3052, 2018.
- [82] Derek A Long.
The raman effect.
Wiley,, 2002.
- [83] María Belén Oviedo.
Dinámica cuántica de sistemas moleculares complejos en tiempo real.
PhD thesis, Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Córdoba, 2013.
- [84] Juan P Marcolongo, Uriel N Morzan, Ari Zeida, Damián A Scherlis, and José A Olabe.
Nitrosodisulfide [s 2 no]-(perthionitrite) is a true intermediate during the “cross-talk” of nitrosyl and sulfide.
Physical Chemistry Chemical Physics, 18(43):30047–30052, 2016.
- [85] M Belén Oviedo, Christian FA Negre, and Cristián G Sánchez.
Dynamical simulation of the optical response of photosynthetic pigments.
Physical Chemistry Chemical Physics, 12(25):6706–6711, 2010.
- [86] Chiao-Lun Cheng, Jeremy S Evans, and Troy Van Voorhis.
Simulating molecular conductance using real-time density functional theory.
Physical Review B, 74(15):155112, 2006.
- [87] Hongmei Liu, Nan Wang, Jianwei Zhao, Yan Guo, Xing Yin, Freddy YC Boey, and Hua Zhang.
Length-dependent conductance of molecular wires and contact resistance in metal–molecule–metal junctions.
ChemPhysChem, 9(10):1416–1424, 2008.
- [88] W Magnus.
On the exponential solution of differential equations for a linear operator.
Commun. Pure Appl. Math., 7:649, 1954.

-
- [89] S Blanes, F Casas, and J Ros.
Improved high order integrators based on the magnus expansion.
BIT Numerical Mathematics, 40(3):434–450, 2000.
- [90] Kenneth Lopata and Niranjana Govind.
Modeling fast electron dynamics with real-time time-dependent density functional theory: application to small molecules and chromophores.
Journal of chemical theory and computation, 7(5):1344–1355, 2011.
- [91] N Auer, Lukas Einkemmer, Peter Kandolf, and Alexander Ostermann.
Magnus integrators on multicore cpus and gpus.
Computer Physics Communications, 228:115–122, 2018.
- [92] Robert S Mulliken.
Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i.
The Journal of Chemical Physics, 23(10):1833–1840, 1955.
- [93] F Matthias Bickelhaupt, Nicolaas JR van Eikema Hommes, Célia Fonseca Guerra, and Evert Jan Baerends.
The carbon- lithium electron pair bond in (ch3li) n (n= 1, 2, 4).
Organometallics, 15(13):2923–2931, 1996.
- [94] Curt M Breneman and Kenneth B Wiberg.
Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. the need for high sampling density in formamide conformational analysis.
Journal of Computational Chemistry, 11(3):361–373, 1990.
- [95] Alan E Reed, Robert B Weinstock, and Frank Weinhold.
Natural population analysis.
The Journal of Chemical Physics, 83(2):735–746, 1985.
- [96] Per-Olov Löwdin.
On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals.
The Journal of Chemical Physics, 18(3):365–375, 1950.
- [97] Ernest R Davidson.
Electronic population analysis of molecular wavefunctions.
The Journal of Chemical Physics, 46(9):3320–3324, 1967.
- [98] Qin Wu and Troy Van Voorhis.

- Direct optimization method to study constrained systems within density-functional theory.
Physical Review A, 72(2):024502, 2005.
- [99] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox.
Gaussian-09 Revision E.01.
Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [100] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof.
Generalized gradient approximation made simple *phys. rev. lett.* 77, 3865 (1996).
Phys. Rev. Lett., 78:1396–1396, 1997.
- [101] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople.
Self consistent molecular orbital methods. xii. further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules.
The Journal of Chemical Physics, 56(5):2257–2261, 1972.
- [102] Meike Cordes, Olivier Jacques, Agnieszka Köttgen, Christian Jasper, Hassen Boudebous, and Bernd Giese.
Development of a model system for the study of long distance electron transfer in peptides.
Advanced synthesis & catalysis, 350(7-8):1053–1062, 2008.
- [103] Meike Cordes, Angnieszka Köttgen, Christian Jasper, Olivier Jacques, Hassen Boudebous, and Bernd Giese.
Influence of amino acid side chains on long-distance electron transfer in peptides: Electron hopping via “stepping stones”.

-
- Angewandte Chemie International Edition*, 47(18):3461–3463, 2008.
- [104] Benjamin E Ramirez, Bo G Malmström, Jay R Winkler, and Harry B Gray.
The currents of life: the terminal electron-transfer complex of respiration.
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,
92(26):11949, 1995.
- [105] Luciano A Abriata, Damián Álvarez-Paggi, Gabriela N Ledesma, Ninian J Blackburn, Alejandro J Vila, and Daniel H Murgida.
Alternative ground states enable pathway switching in biological electron transfer.
Proceedings of the National Academy of Sciences, 109(43):17348–17353, 2012.
- [106] Ulises Zitare, Damián Alvarez-Paggi, Marcos N Morgada, Luciano A Abriata, Alejandro J Vila, and Daniel H Murgida.
Reversible switching of redox-active molecular orbitals and electron transfer pathways in cua sites of cytochrome c oxidase.
Angewandte Chemie, 127(33):9691–9695, 2015.
- [107] Nicolás O Foglia, Uriel N Morzan, Dario A Estrin, Damian A Scherlis, and Mariano C Gonzalez Lebrero.
Role of core electrons in quantum dynamics using tddft.
Journal of chemical theory and computation, 13(1):77–85, 2016.
- [108] Qin Wu and Troy Van Voorhis.
Constrained density functional theory and its application in long-range electron transfer.
Journal of Chemical Theory and Computation, 2(3):765–774, 2006.
- [109] R. Landauer.
Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction.
IBM J. Res. Dev., 1:223–231, 1957.
- [110] M. Buttiker.
Four-Terminal Phase-Coherent Conductance.
Phys. Rev. Lett., 57:1761, 1986.
- [111] Mads Brandbyge, José-Luis Mozos, Pablo Ordejón, Jeremy Taylor, and Kurt Stokbro.
Density-Functional Method for Nonequilibrium Electron Transport.

- Phys. Rev. B*, 65:165401, Mar 2002.
- [112] D. S. Kosov.
Lagrange Multiplier Based Transport Theory for Quantum Wires.
The Journal of Chemical Physics, 120(15):7165–7168, 2004.
- [113] Francois Goyer, Matthias Ernzerhof, and Min Zhuang.
Source and Sink Potentials for the Description of Open Systems with a Stationary Current Passing Through.
The Journal of Chemical Physics, 126(14):144104, 2007.
- [114] Max Koentopp, Connie Chang, Kieron Burke, and Roberto Car.
Density Functional Calculations of Nanoscale Conductance.
J. Phys-Condens. Mat., 20:083203, 2008.
- [115] M. Thoss and F. Evers.
Perspective: Theory of Quantum Transport in Molecular Junctions.
The Journal of Chemical Physics, 148:030901, 2018.
- [116] S. Kurth, G. Stefanucci, C.-O. Almbladh, A. Rubio, and E. K. U. Gross.
Time-Dependent Quantum Transport: A Practical Scheme Using Density Functional Theory.
Phys. Rev. B, 72:035308, Jul 2005.
- [117] Kieron Burke, Roberto Car, and Ralph Gebauer.
Density Functional Theory of the Electrical Conductivity of Molecular Devices.
Phys. Rev. Lett., 94:146803, 2005.
- [118] Lothar Mühlbacher and Eran Rabani.
Real-Time Path Integral Approach to Nonequilibrium Many-Body Quantum Systems.
Phys. Rev. Lett., 100:176403, May 2008.
- [119] Andrew P Horsfield, DR Bowler, and AJ Fisher.
Open-boundary Ehrenfest Molecular Dynamics: Towards a Model of Current Induced Heating in Nanowires.
J. Phys-Condens. Mat., 16(7):L65, 2004.
- [120] Joseph E Subotnik, Thorsten Hansen, Mark A Ratner, and Abraham Nitzan.
Nonequilibrium Steady State Transport Via the Reduced Density Matrix Operator.
The Journal of Chemical Physics, 130(14):144105, 2009.

-
- [121] Adam E Rothman and David A Mazziotti.
Nonequilibrium, Steady-State Electron Transport With N-Representable Density Matrices from the Anti-Hermitian Contracted Schrödinger Equation.
The Journal of Chemical Physics, 132(10):104112, 2010.
- [122] Tamar Zelovich, Leeor Kronik, and Oded Hod.
Molecule-Lead Coupling at Molecular Junctions: Relation Between the Real- and State-Space Perspectives.
J. Chem. Theory Comput., 11(10):4861–4869, 2015.
- [123] Oded Hod, César A. Rodríguez-Rosario, Tamar Zelovich, and Thomas Frauenheim.
Driven Liouville von Neumann Equation in Lindblad Form.
J. Phys. Chem. A., 120(19):3278–3285, 2016.
- [124] Tamar Zelovich, Leeor Kronik, and Oded Hod.
Driven Liouville von Neumann Approach for Time-Dependent Electronic Transport Calculations in a Nonorthogonal Basis-Set Representation.
J. Phys. Chem. C., 120(28):15052–15062, 2016.
- [125] Tamar Zelovich, Thorsten Hansen, Zhen-Fei Liu, Jeffrey B. Neaton, Leeor Kronik, and Oded Hod.
Parameter-Free Driven Liouville-von Neumann Approach for Time-Dependent Electronic Transport Simulations in Open Quantum Systems.
The Journal of Chemical Physics, 146(9):092331, 2017.
- [126] JG Muga, JP Palao, B Navarro, and IL Egusquiza.
Complex absorbing potentials.
Physics Reports, 395(6):357–426, 2004.
- [127] Liping Chen, Thorsten Hansen, and Ignacio Franco.
Simple and Accurate Method for Time-Dependent Transport along Nanoscale Junctions.
J. Phys. Chem. C, 118(34):20009–20017, 2014.
- [128] Tchavdar N Todorov.
Tight-Binding Simulation of Current-Carrying Nanostructures.
J. Phys-Condens. Mat., 14(11):3049, 2002.
- [129] A. P. Sutton, T. N. Todorov, M. J. Cawkwell, and J. Hoekstra.

- A Simple Model of Atomic Interactions in Noble Metals Based Explicitly on Electronic Structure.
Philos. Mag. A, 81(7):1833–1848, 2001.
- [130] Daan Frenkel and Berend Smit.
Understanding molecular simulation: from algorithms to applications, volume 1. Elsevier, 2001.
- [131] D. Marx and J. Hutter.
Ab Initio Molecular Dynamics.
Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2009.
- [132] M D Hack and D G Truhlar.
Nonadiabatic trajectories at an exhibition.
The Journal of Physical Chemistry A, 104:7917–7926, 2000.
- [133] John C. Tully.
Perspective: Nonadiabatic dynamics theory.
The Journal of Chemical Physics, 137:22A301, 2012.
- [134] M Persico and G Granucci.
An overview of nonadiabatic dynamics simulations methods, with focus on the direct approach versus the fitting of potential energy surfaces.
Theoretical Chemistry Accounts, 133:1526, 2014.
- [135] Felipe Franco de Carvalho, Marine E. F. Bouduban, Basile F. E. Curchod, and Ivano Tavernelli.
Nonadiabatic molecular dynamics based on trajectories.
Entropy, 16:62–85, 2014.
- [136] Linjun Wang, Alexey Akimov, and Oleg V. Prezhdo.
Recent progress in surface hopping: 2011–2015.
The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(11):2100–2112, 2016.
- [137] S. Klein, M. J. Bearpark, B. R. Smith, M. A. Robb, M. Olivucci, and F. Bernardi.
Mixed state 'on the fly' non-adiabatic dynamics: the role of the conical intersection topology.
Chemical Physics Letters, 292:259–266, 1998.
- [138] William Stier and Oleg V. Prezhdo.
Non-adiabatic molecular dynamics simulation of ultrafast solar cell electron transfer.

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 630:33 – 43, 2003.
WATOC '02 Special Issue.

- [139] Christine M. Isborn, Xiaosong Li, and John C. Tully.
Time-dependent density functional theory ehrenfest dynamics: Collisions between atomic oxygen and graphite clusters.
The Journal of Chemical Physics, 126:134307, 2007.
- [140] Y Kawashita, T Nakatsukasa, and K Yabana.
Time-dependent density-functional theory simulation for electron-ion dynamics in molecules under intense laser pulses.
Journal of Physics: Condensed Matter, 21:064222, 2009.
- [141] Xiaosong Li, John C. Tully, H. Bernhard Schlegel, and Michael J. Frisch.
Ab initio ehrenfest dynamics.
The Journal of Chemical Physics, 123:084106, 2005.
- [142] Wenkel Liang, Craig T. Chapman, and Xiaosong Li.
Efficient first-principles electronic dynamics.
The Journal of Chemical Physics, 134:184102, 2011.
- [143] Fan Wang, Chi Yung Yam, LiHong Hu, and GuanHua Chen.
Time-dependent density functional theory based ehrenfest dynamics.
The Journal of Chemical Physics, 135:044126, 2011.
- [144] Yoshiyuki Miyamoto and Angel Rubio.
Application of the real-time time-dependent density functional theory to excited-state dynamics of molecules and 2d materials.
Journal of the Physical Society of Japan, 87(4):041016, 2018.
- [145] Hosik Lee, Yoshiyuki Miyamoto, and Yoshitaka Tateyama.
Excited state carbene formation from uv irradiated diazomethane.
The Journal of Organic Chemistry, 74:562–567, 2009.
- [146] Wenkel Liang, Christine M. Isborn, Alex Lindsay, Xiaosong Li, Stanley M. Smith, and Robert J. Levis.
Time-dependent density functional theory calculations of ehrenfest dynamics of laser controlled dissociation of no+: Pulse length and sequential multiple single-photon processes.
The Journal of Physical Chemistry A, 114:6201–6206, 2010.

- [147] Rodrigo Seraide, Mario A. Bernal, Gustavo Brunetto, Umberto de Giovannini, and Angel Rubio.
Tddft-based study on the proton–dna collision.
The Journal of Physical Chemistry B, 121:7276–7283, 2017.
- [148] Jorge Kohanoff, Maeve McAllister, Gareth A Tribello, and Bin Gu.
Interactions between low energy electrons and dna: a perspective from first-principles simulations.
Journal of Physics: Condensed Matter, 29:383001, 2017.
- [149] Walter R. Duncan, William M. Stier, and Oleg V. Prezhdo.
Ab initio nonadiabatic molecular dynamics of the ultrafast electron injection across the alizarin-tio2 interface.
Journal of the American Chemical Society, 127(21):7941–7951, 2005.
- [150] Yoshiyuki Miyamoto, Yoshitaka Tateyama, Norihisa Oyama, and Takahisa Ohno.
Conservation of the pure adiabatic state in ehrenfest dynamics of the photoisomerization of molecules.
Scientific Reports, 5:18220, 2015.
- [151] Thomas Kunert and Rüdiger Schmidt.
Non-adiabatic quantum molecular dynamics: General formalism and case study h 2+ in strong laser fields.
The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, 25(1):15–24, 2003.
- [152] Peter Pulay.
Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. theory.
Molecular Physics, 17(2):197–204, 1969.
- [153] Attila Szabo and Neil S Ostlund.
Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory.
Courier Corporation, 2012.
- [154] Gotard Burdzinski, Julien Réhault, Jin Wang, and Matthew S Platz.
A study of the photochemistry of diazo meldrum’s acid by ultrafast time-resolved spectroscopies.
The Journal of Physical Chemistry A, 112(41):10108–10112, 2008.

-
- [155] Yunlong Zhang, Gotard Burdzinski, Jacek Kubicki, Shubham Vyas, Christopher M Hadad, Michel Sliwa, Olivier Poizat, Guy Buntinx, and Matthew S Platz.
Study of the s1 excited state of para-methoxy-3-phenyl-3-methyl diazine by ultrafast time resolved uv- vis and ir spectroscopies and theory.
Journal of the American Chemical Society, 131(38):13784–13790, 2009.
- [156] Wolfgang Kirmse.
100 years of the wolff rearrangement.
European Journal of Organic Chemistry, 2002(14):2193–2256, 2002.
- [157] Dhiraj P. Murale, Seong Cheol Hong, Md. Mamunul Haque, and Jun-Seok Lee.
Photo-affinity labeling (pal) in chemical proteomics: a handy tool to investigate protein-protein interactions (ppis).
Proteome Science, 15:14, 2017.
- [158] G.E. Gómez, M.R. Mundo, P.O. Craig, and J.M. Delfino.
Probing protein surface with a solvent mimetic carbene coupled to detection by mass spectrometry.
Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 23(1):30–42, 2012.
- [159] G.E. Gómez, J.L.E. Monti, M.R. Mundo, and J.M. Delfino.
Solvent mimicry with methylene carbene to probe protein topography.
Analytical Chemistry, 87(19):10080–10087, 2015.
- [160] Randal A Seburg and Robert J McMahon.
Photochemistry of matrix-isolated diazoethane and methyldiazirine: ethylidene trapping?
Journal of the American Chemical Society, 114(18):7183–7189, 1992.
- [161] Naoko Yamamoto, Fernando Bernardi, Andrea Bottoni, Massimo Olivucci, Michael A Robb, and Sarah Wilsey.
Mechanism of carbene formation from the excited states of diazine and diazomethane: an mc-scf study.
Journal of the American Chemical Society, 116(5):2064–2074, 1994.
- [162] Roland Bonneau and Michael TH Liu.
Quantum yield of formation of diazo compounds from the photolysis of diazines.
Journal of the American Chemical Society, 118(30):7229–7230, 1996.
- [163] Matthew S. Platz.

- A perspective on physical organic chemistry.
The Journal of Organic Chemistry, 79:2341–2353, 2014.
- [164] William L Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffrey D Madura, Roger W Impey, and Michael L Klein.
Comparison of simple potential functions for simulating liquid water.
The Journal of chemical physics, 79(2):926–935, 1983.
- [165] Michael W Mahoney and William L Jorgensen.
A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions.
The Journal of Chemical Physics, 112(20):8910–8922, 2000.
- [166] Fernando Bernardi, Massimo Olivucci, Michael A. Robb, Thom Vreven, and Juan Soto.
An ab initio study of the photochemical decomposition of 3,3-dimethyldiazirine.
The Journal of Organic Chemistry, 65(23):7847–7857, 2000.
- [167] Yoshitaka Tateyama, Norihisa Oyama, Takahisa Ohno, and Yoshiyuki Miyamoto.
Real-time propagation time-dependent density functional theory study on the ring-opening transformation of the photoexcited crystalline benzene.
The Journal of Chemical Physics, 124(12):124507, 2006.
- [168] Sheng Meng and Efthimios Kaxiras.
Real-time, local basis-set implementation of time-dependent density functional theory for excited state dynamics simulations.
The Journal of Chemical Physics, 129(5):054110, 2008.