



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

DINÁMICA CUÁNTICA MOLECULAR EN PROCESOS DE INTERÉS QUÍMICO.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. EDITH ALICIA LEAL SÁNCHEZ

TUTOR: DR. J JESÚS HERNÁNDEZ TRUJILLO

FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad de México, Noviembre 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

DINÁMICA CUÁNTICA MOLECULAR EN PROCESOS DE
INTERÉS QUÍMICO.

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. EDITH ALICIA LEAL SÁNCHEZ
DR. J JESÚS HERNÁNDEZ TRUJILLO

FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México, Noviembre 2023

Agradecimientos

- Al Dr. J Jesús Hernández Trujillo, le agradezco todo el tiempo y esfuerzo que dedicó en la realización de mi proyecto. Le agradezco todas las enseñanzas que me ha transmitido, tanto en el ámbito profesional como en el personal. Gracias por su contribución en mi formación académica, desde la licenciatura, hasta el doctorado, su papel fue fundamental para que yo llegara a ser la profesional que soy ahora.
- A los doctores Luis Emilio Orgaz Baqué y Jorge Garza Olguín, miembros de mi comité tutor. Les agradezco el tiempo dedicado a discutir mi trabajo, así como sus consejos y aportaciones, que permitieron el avance de mi proyecto y enriquecieron su perspectiva.
- A los doctores Luis Emilio Orgaz Baqué, Alberto Vela Amieva, Freddy Jackson Poveda Cuevas, Daniel Finkelstein Shapiro y José Eduardo Barrios Vargas les agradezco el tiempo y esfuerzo dedicados a la lectura y revisión de mi tesis.
- Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas y, en general, a la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de recibir formación académica de la mejor calidad.
- Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías, por la beca otorgada

(994945) para la realización de mis estudios de posgrado.

- A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación DGTIC-UNAM, por proporcionar los recursos de cómputo (proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-103) para la realización de los cálculos necesarios para el presente trabajo.
- Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica DGAPA-PAPIIT, por el financiamiento y la beca otorgados a través del proyecto PAPIIT IN112821.

*Para mis padres, a quienes siempre llevo en mi corazón.
Para Paty, Rigo y Madahi quienes siempre estuvieron ahí para mí.*

Este trabajo fue realizado en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la UNAM.

De los análisis y resultados de este trabajo se produjo el siguiente artículo científico:

- Edith Leal-Sánchez y Jesús Hernández-Trujillo. **Quantum dynamics of the internal motion of biphenyl-based molecular junctions.** *J. Chem. Phys.* 159, 054702 (2023)

Asimismo, está en proceso el registro de los derechos del programa QDynLH.

Lista de abreviaturas

- **AZB** Azobenceno.
- **CASSCF** Del inglés *complete active space self consistent field*, espacio activo completo con campo autoconsistente.
- **CASPT2** Del inglés *complete active space second order perturbation theory*, espacio activo completo con corrección de teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger a segundo orden.
- **CoIn** Del inglés *conical intersection*, intersección cónica.
- **CHD** 1,3-ciclohexadieno.
- **DFT** Del inglés *density functional theory*, teoría del funcional de la densidad).
- **ES** Del inglés *excited state*, estado excitado.
- **FC** Franck-Condon.
- **FGH** Del inglés *Fourier grid Hamiltonian*, hamiltoniano en malla de Fourier.
- **FWHM** Del inglés *full width at half maximum*, anchura a media altura.
- **GL** Grado de libertad.
- **GS** Del inglés *ground state*, estado basal.
- **HF** Hartree-Fock.
- **HT (3Z)** 1,3,5-hexatrieno.
- **IAP** Del inglés *imaginary absorbing potential*, potencial imaginario de absorción.
- **IRC** Del inglés *intrinsic reaction coordinate*, coordenada intrínseca de reacción.
- **MEP** Del inglés *minimum energy path*, trayectoria de mínima energía.
- **NAC** Del inglés *non-adiabatic coupling*, acoplamiento no adiabático.

- **NEGF** Del inglés *non-equilibrium Green's functions*, funciones de Green fuera del equilibrio.
- **PES** Del inglés *potential energy surface*, superficie de energía potencial.
- **QOCT** Del inglés *quantum optimal control theory*, teoría de control cuántico óptimo.
- **RMSD** Del inglés *root-mean squared deviation*, raíz del error cuadrático medio.
- **TDSE** Del inglés *time-dependent Schrödinger equation*, ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.
- **TS** Del inglés *transition state*, estado de transición.

Índice general

1	Resumen	1
I	Justificación, antecedentes e introducción teórica.	4
2	Planteamiento del proyecto	5
2.1	Justificación e introducción al proyecto	5
2.2	Hipótesis	12
2.3	Objetivos	12
2.3.1	Objetivo general.	12
2.3.2	Objetivos específicos.	12
	Bibliografía	13
3	Resolución numérica de la ecuación de Schrödinger nuclear dependiente del tiempo	17
3.1	Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en la representación adiabática.	17
3.2	Representación en una malla de Fourier	22
3.3	Potencial imaginario de absorción	27
3.4	Operador de energía cinética en términos de coordenadas internas	29
3.5	Desarrollo del operador de evolución temporal en términos de polinomios de Chebyshev	40
	Referencias	44

II	Resultados I: Código computacional	47
4	Descripción del código y sistemas de prueba.	48
4.1	QDynLH	48
4.1.1	Construcción del operador hamiltoniano.	49
4.1.2	Propagación de la función de onda.	60
4.2	Sistemas de prueba	68
4.2.1	Fotodisociación de LiF	68
4.2.2	Fotoquímica del 1,3-ciclohexadieno sobre la PES S_1	71
	Referencias	74
III	Resultados II: Nanouniones de derivados de bifenilo.	76
5	Estudio de la dinámica cuántica en nanouniones moleculares de derivados de bifenilo.	77
5.1	Introducción	77
5.2	Objetivos e Hipótesis	80
5.2.1	Hipótesis	80
5.2.2	Objetivos	81
5.3	Metodología	82
5.4	Resultados y Análisis	88
5.4.1	Análisis estático de las nanouniones moleculares.	88
5.4.2	Dinámica cuántica molecular de las nanouniones moleculares	93
5.4.3	Evolución temporal de la conductancia.	105
5.5	Conclusiones	117
	Referencias	120
IV	Resultados III: Sistemas de interés fotoquímico	124
6	Fotoisomerización del ciclohexadieno	125

6.1	Introducción	125
6.2	Objetivos e Hipótesis	128
6.2.1	Hipótesis	128
6.2.2	Objetivos	129
6.3	Métodos computacionales	129
6.4	Resultados y análisis	130
6.5	Conclusiones	138
	Referencias	139
7	Fotoisomerización <i>cis-trans</i> del azobenceno	142
7.1	Objetivos e hipótesis	145
7.1.1	Hipótesis	145
7.1.2	Objetivos	145
7.2	Metodología	146
7.3	Resultados y análisis	147
7.4	Conclusiones	155
	Referencias	155
8	Esquemas preeliminares de control coherente.	158
8.1	Introducción	158
8.2	Objetivos	160
8.2.1	Objetivo general	160
8.2.2	Objetivos particulares	160
8.3	H_3^+	161
8.3.1	LiH	168
8.4	Conclusiones	170
	Referencias	171

V	Conclusiones y artículos	173
9	Conclusiones globales	174
VI	Artículos científicos	178

Índice de figuras

Fig. 3.1	Representación gráfica del espacio fase para una malla de Fourier de una dimensión en coordenadas rectangulares. En negro se resalta a una celda unitaria, en la que se encuentra deslocalizada la función de onda colocada sobre un punto de malla.	24
Fig. 3.2	Manifestación del <i>aliasing</i> en una función cuyo dominio excede el límite de banda. Las flechas señalan cómo las porciones fuera de los límites reales de la malla se replican de manera espuria hacia dentro del intervalo en p	27
Fig. 3.3	Coordenadas internas de enlace-ángulo. r_i, r_j, r_k, r_l se refieren a las posiciones de los átomos i, j, k, l , respectivamente.	30
Fig. 4.1	Se muestran cuatro átomos ($A_i, i = 1, 2, 3, 4$) dentro de una molécula, así como las coordenadas internas que pueden formar y sus correspondientes nombres dentro de QDynLH. Se llama r_1 a la distancia entre A_1 y A_2 , r_2 a la distancia entre A_2 y A_3 y r_3 a la distancia entre A_3 y A_4 . ϕ_1 es el ángulo de enlace que se forma entre los átomos A_1 - A_2 - A_3 y ϕ_2 el que se forma entre A_2 - A_3 - A_4 . τ es el nombre del ángulo diedro que se forma entre los cuatro átomos.	50
Fig. 4.2	Algoritmo para realizar cálculos con QDynLH.	67
Fig. 4.3	Curvas de energía potencial del LiF, en la representación diabática. En azul se muestra al estado de naturaleza iónica, que es el basal alrededor del estado de equilibrio y en naranja se muestra al estado de naturaleza covalente, que es el estado basal en la disociación. . . .	68

Fig. 4.4	Instantes seleccionados de la dinámica cuántica de disociación del LiF. El estado inicial está constituido por un paquete de onda para el que 25 % del estado basal se excitó al S_1	69
Fig. 4.5	Superficie de energía potencial del estado electrónico S_1 para el proceso de isomerización $CHD \rightarrow HT$, en función de las coordenadas internas r y τ . Los átomos involucrados en la definición de dichas coordenadas se muestran en el lado derecho de la figura. Se señalan las proyecciones en S_1 de los mínimos en S_0 , en negro los correspondientes a HT y en azul el de CHD.	72
Fig. 4.6	Algunos instantes de la dinámica del paquete de onda sobre la PES S_1 , en la que se consideró a un estado inicial centrado en la intersección cónica S_2/S_1	73
Fig. 5.1	Estructura modelo de una heterojunta molecular en la que el transporte ocurre en la dirección z . Los átomos de oro en los electrodos y en la región del dispositivo tienen estructura cristalina de Au(111). Los electrodos izquierdo y derecho se muestran en color amarillo. La región del dispositivo está constituida por dos capas de Au(111), que representan a la porción interactuante del electrodo y están señaladas en color dorado, y la denominada región QMD. La región QMD esta constituida por los cúmulos de oro y algún derivado de bifenilo con R,Q,X=-H,-F, -CH ₃ o -NH ₂ así como los grupos de anclaje Y=-CN o -SH.	82
Fig. 5.2	Estructuras de mínima energía de la región QMD, región que fue utilizada para construir al operador $\hat{V}(\tau)$	83

- Fig. 5.3** Curvas de energía potencial de (a) **1** 4,4'-dicianobifenil, (b) **2** 2,2'-dimetil-4,4'-dicianobifenil, (c) **3** 2-amin-4,4'-diciano-5-flúor-bifenil, (d) **4** 2-amin-2'-flúor-4,4'-dicianobifenil, (e) **5** 4,4'-bifenilditiol, (f) **6** 2,2'-dimetil-4,4'-bifenilditiol, (g) **7** 2-amin-4,4'-ditiol-5-flúor-bifenil, (h) **8** 2-amin-2'-flúor-4,4'-bifenilditiol. Sobre cada curva se muestran las alturas de las barreras y las posiciones de las estructuras de mínima energía. 89
- Fig. 5.4** Curvas de $G = G(\tau)$ y $G = G(\cos^2(\tau))$ para cada una de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN. Dentro de las imágenes se señala a qué estructura pertenecen. 91
- Fig. 5.5** Curvas de $G = G(\tau)$ y $G = G(\cos^2(\tau))$ para cada una de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN. Dentro de las imágenes se señala a qué estructura pertenecen. 92
- Fig. 5.6** Correlación lineal entre G y $\cos^2 \tau_0$ para las nanojuntas de derivados de bifenilo con grupos de anclaje (a) -CN y (c) -SH. Correlación lineal entre G_{prom} y $\cos^2 \tau_{\text{prom}}$ a partir de los promedios obtenidos en las distintas dinámicas cuánticas. En cada una de las figuras se muestra a los parámetros del ajuste por mínimos cuadrados así como a qué nanojunta corresponden los puntos en cada región. Los marcadores rojos señalan a los resultados de las dinámicas con $\mathcal{E} = 0.026$ eV, mientras que los azules señalan a los promedios para mayores energías de nanojunta. 94
- Fig. 5.7** $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece. 95
- Fig. 5.8** $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| < 90^\circ$ e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece. 96

- Fig. 5.9** $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| > 90^\circ$ e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece. 97
- Fig. 5.10** Instantes selectos de la dinámica cuántica molecular en cada uno de los tipos de curvas de energía potencial, en el caso en el que $i = 1$ en la ecuación 5.7. En color rojo se señalan las curvas de energía potencial, en azul los paquetes de onda en el instante correspondiente y en negro el paquete de onda inicial. 98
- Fig. 5.11** $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece. 100
- Fig. 5.12** $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| < 90^\circ$ e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece. 101
- Fig. 5.13** $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| > 90^\circ$ e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece. 102
- Fig. 5.14** Instantes selectos de la dinámica cuántica molecular en cada uno de los tipos de curvas de energía potencial, en el caso en el que $i = 2$ en la ecuación (5.7). En color rojo se señalan las curvas de energía potencial, en azul los paquetes de onda en el instante correspondiente y en negro el paquete de onda inicial. 103
- Fig. 5.15** $\langle G(\tau) \rangle (t)$ obtenidos a partir de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece. 106

Fig. 5.16 $\langle G(\tau) \rangle (t)$ obtenidos a partir de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $ \tau_0 < 90^\circ$ e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.	107
Fig. 5.17 $\langle G(\tau) \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $ \tau_0 > 90^\circ$ e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.	108
Fig. 5.18 $\langle G(\tau) \rangle (t)$ obtenidos a partir de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.	110
Fig. 5.19 $\langle G(\tau) \rangle (t)$ obtenidos a partir de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $ \tau_0 < 90^\circ$ e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.	111
Fig. 5.20 $\langle G(\tau) \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $ \tau_0 > 90^\circ$ e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.	112
Fig. 5.21 Histogramas de conductancia para las heterojuntas moleculares obtenidos a partir de las simulaciones de dinámica cuántica molecular con $\Theta = 300$ K. En el caso de 5 , 7 y 8 se consideraron datos tanto de la dinámica con $ \tau_0 > 90^\circ$ como con $ \tau_0 < 90^\circ$, debido a que experimentalmente es difícil seleccionar a uno de los posibles τ_0	114
Fig. 5.22 Porción de la región QMD utilizada para simular a la dinámica molecular de forma clásica.	115

Fig. 5.23 (a) Histogramas que muestran a las distribuciones de τ y G , calculadas a partir de los resultados de una dinámica clásica molecular. (b) Histogramas que muestran a las distribuciones de τ y G , calculadas a partir de los resultados de una dinámica cuántica con $\mathcal{E} = 0.009$ eV ($\Theta = 100$ K). En este caso se consideró únicamente a las ramas en las que $|\tau_0| > 90^\circ$ 116

Fig. 6.1 Superficies de energía potencial de los tres estados electrónicos involucrados en el proceso de fotoisomerización del 1,3-ciclohexadieno. En morado se señalan los pozos de los mínimos en S_0 , 1,3-ciclohexadieno y (3Z) 1,3,5-hexatrieno. En rojo se señala la CoIn Uno S_0/S_1 , en blanco la costura de Dos S_0/S_1 y en negro las CoIn S_1/S_2 . Se muestran a las estructuras optimizadas de 1) 1,3-ciclohexadieno 2) CoIn S_1/S_2 , que se encuentra sobre la costura señalada en negro, y 3) (3Z) 1,3,5-hexatrieno. Se señalan las coordenadas r y τ , las cuales se utilizaron para construir a la PES. 131

Fig. 6.2 Momentos relevantes de la dinámica cuántica molecular para la apertura del anillo de ciclohexadieno del paquete de onda sobre S_0 . El estado inicial se centró en la CoIn S_1/S_2 133

Fig. 6.3 Momentos relevantes de la dinámica cuántica molecular para la apertura del anillo de ciclohexadieno del paquete de onda sobre S_1 . El estado inicial se centró en la CoIn S_1/S_2 135

Fig. 6.4 Momentos relevantes de la dinámica cuántica molecular para la apertura del anillo de ciclohexadieno del paquete de onda sobre S_0 . El estado inicial se centró en la CoIn S_1/S_2 137

Fig. 6.5 Población como función del tiempo en cada uno de los estados electrónicos involucrados en el proceso. 137

Fig. 7.1	Grados de libertad involucrados en la fotoisomerización <i>cis-trans</i> del azobenceno. Desplazamientos únicamente en τ_{CNNC} generan al mecanismo de torsión, mientras que respecto a ϕ_{CNN} generan al mecanismo de inversión. Actualmente es aceptado que el mecanismo ocurre a través de una “torsión asistida por inversión”, es decir, para que la molécula reaccione, es necesario que haya desplazamientos en ambos grados de libertad.	143
Fig. 7.2	En la parte superior se muestran las PES-RS para los tres primeros estados electrónicos del azobenceno. En la parte inferior se muestran las PES-TPS.	149
Fig. 7.3	Simulación de la dinámica cuántica molecular sobre el estado S_0 , para la fotoisomerización inicial del azobenceno, con la condición inicial centrada en la intersección cónica S_1/S_0 sobre PES-RS de S_1	151
Fig. 7.4	Simulación de la dinámica cuántica molecular sobre el estado S_1 , para la fotoisomerización inicial del azobenceno, con la condición inicial centrada en la intersección cónica S_1/S_0 sobre PES-RS de S_1	151
Fig. 7.5	Simulación de la dinámica cuántica molecular sobre el estado S_2 , para la fotoisomerización inicial del azobenceno, con la condición inicial centrada en la intersección cónica S_1/S_0 sobre PES-RS de S_1	152
Fig. 8.1	Superficies de energía potencial y sus respectivos contornos. En color azul, se muestran los contornos del paquete de onda gaussiano centrado en el mínimo de la energía potencial, superpuesto a la gráfica de contornos de la PES. La energía de disociación del estado basal, con respecto a los tres hidrógenos separados (es decir, cuando $(r, R = (8,10)$ es de 8.98 eV), en el canal r es de 6.80 eV y en el canal R de 2.71 eV. Del lado izquierdo de la imagen se muestra un esquema de las coordenadas de Jacobi.	162

Fig. 8.2	Dinámica cuántica molecular de la fotodisociación de H_3^+ , inducida por una secuencia de pulsos determinada bajo el método de bombeo y desecho, con la condición inicial centrada en el mínimo de la PES S_0 . La disociación no es selectiva.	165
Fig. 8.3	Dinámica cuántica molecular de la fotodisociación de H_3^+ , inducida por una secuencia de pulsos determinada bajo el método de amarre de fotón, con la condición inicial centrada en el mínimo de la PES S_0 . La disociación es selectiva al canal r	167
Fig. 8.4	Curvas de energía potencial en función de la separación internuclear del LiH. En azul se muestra la curva S_0 y en naranja la S_1	168
Fig. 8.5	Secuencia optimizada de pulso láser.	169
Fig. 8.6	Funciones en estado basal (azul) y excitado (naranja) en distintos instantes de la dinámica.	169

Índice de tablas

Tabla 5.1	Ángulos de torsión (τ_0) y conductancias ($G(\tau_0)$) en las conformaciones al equilibrio de la región QMD para las nanojuntas 1-8 . Valores promedio del ángulo de torsión (τ_{prom}) y de la conductancia (G_{avg}) calculadas a partir de las simulaciones de la dinámica cuántica con $\mathcal{E} = 0.026$ eV e $i = 1$ en la ecuación (5.7). Desviación estándar (SDV) del valor promedio y raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSD) respecto a τ_0	99
Tabla 5.2	Ángulos de torsión, τ_0 , y conductancias, $G(\tau_0)$, en la conformación de equilibrio de la región QMD de las nanojuntas 1-8 . Ángulos de torsión promedio y conductancias calculadas a partir de la dinámica cuántica, con $i = 2$ en la ecuación (5.7). Raíz cuadrada de las desviaciones medias cuadradas (RMSD) a partir de los valores al equilibrio y desviaciones estándar (SDV) a partir de los valores promedio.	104

Tabla 6.1 Estructuras de mínima energía sobre las distintas superficies de energía potencial y sobre las costuras de intersección cónica. Estados de transición en cada uno de los estados electrónicos. En general se muestra únicamente a la energía del estado electrónico en el que se encuentra el punto crítico, excepto en el caso de las estructuras de 1,3-ciclohexadieno y de (3Z) 1,3,5-hexatrieno, en las que se reporta la energía de los tres estados electrónicos. Las energías están referidas a la del estado basal de 1,3-ciclohexadieno. Además, se muestran los parámetros estructurales que están relacionados con las matrices \mathcal{G} del sistema de estudio. 132

Tabla 7.1 Características de las estructuras de mínima energía, tanto sobre la PES en general como sobre costuras de intersección cónica. Las energías están referidas a la energía de *trans*-azobenceno. Únicamente se reporta la energía correspondiente al estado electrónico señalado en la tabla, excepto en el caso de t-AZB y c-AZB, donde entre paréntesis se muestran las energías de sus regiones de Franck-Condon en S_1 y S_2 . Además, se muestran los parámetros estructurales involucrados en la definición del ángulo diedro τ_{CNNC} . Los cálculos fueron realizados a nivel CASSCF, por lo que las ΔE reportadas y, en general a lo largo del estudio, no consideran a la correlación dinámica. 148

Resumen

Este proyecto doctoral está enfocado en simular a la dinámica cuántica molecular de una variedad de procesos de interés químico. Las simulaciones se realizaron a través de implementar distintas metodologías de resolución numérica de la ecuación de Schrödinger nuclear dependiente del tiempo (TDSE), en un código computacional llamado QDynLH. Específicamente, se utilizan los métodos de Hamiltoniano en malla de Fourier (FGH) y de desarrollo del operador de evolución temporal en términos de polinomios de Chebyshev. FGH se enfoca en la parte espacial del problema; consiste en colocar al espacio del sistema en una malla de puntos equidistantes para poder evaluar a los operadores que dependen del momento nuclear en su propia representación, a través de la realización de transformadas rápidas de Fourier. Por su parte, la expansión en términos de polinomios de Chebyshev es la aproximación numérica más estable al operador de evolución temporal, ya que permite evaluarlo de forma tal que el error se distribuye uniformemente los términos del desarrollo, además de que disminuye exponencialmente, una vez que se llega a la convergencia. Resolver a la TDSE en una malla numérica conlleva un alto costo computacional, por lo que en este proyecto las simulaciones están limitadas a realizarse en máximo dos grados

de libertad. Para sortear esta restricción, la implementación del programa se hizo de manera tal que fuera posible incluir superficies de energía potencial calculadas con cualquier método de estructura electrónica, para un número arbitrario de estados electrónicos acoplados. Esto se considera expresando al espacio en términos de las funciones propias del Hamiltoniano electrónico, a través de la representación adiabática, la cual supone que los electrones se ajustan instantáneamente ante los cambios en las configuraciones nucleares. Asimismo, se emplearon coordenadas internas, que permiten abarcar un mayor número de desplazamientos nucleares con un menor número de grados de libertad. Esto se debe a que dichas coordenadas indican las posiciones relativas de las partículas del sistema con respecto a las de las demás, con las que se está interactuando, lo que además simplifica la formulación del operador de energía potencial. Una vez implementado, el programa se aplicó en el estudio de reacciones fotoquímicas, con la posibilidad de incluir al término de interacción radiación-materia explícitamente, y en el estudio de transporte de electrones a través de nanojuntas moleculares.

Respecto al análisis de reacciones fotoquímicas, se estudiaron las fotoisomerizaciones de 1,3-ciclohexadieno y de azobenceno. El objetivo del análisis fue llegar a una mejor comprensión de los mecanismos de reacción alcanzables para los sistemas, en distintas condiciones iniciales. Además, se buscó identificar a los fenómenos completamente cuánticos relacionados con la dinámica del sistema, poniendo énfasis en ubicar a aquéllos ocasionados por las transiciones no adiabáticas. Para poner a prueba las características que puede incluir QDynLH, se estudiaron las fotodisociaciones de H_3^+ y de LiH , acopladas con un campo electrodinámico clásico, con el objetivo de optimizar a los parámetros del campo de manera tal que se obtuviera una distribución específica al final de la simulación. Cabe destacar que, en general, se observó que los fenómenos asociados a la naturaleza ondulatoria probaron ser de gran importancia en la dinámica de los sistemas que involucraron más de un estado electrónico, lo que destaca la importancia del análisis completamente cuántico de las reacciones.

En cuanto a la exploración de sistemas donde ocurre transporte electrónico, en este pro-

yecto se estudiaron nanojuntas moleculares, formadas al unir electrodos de Au(111) con distintos derivados del bifenilo. Se analizaron con el objetivo de observar los efectos de las vibraciones moleculares en la conductancia del sistema. En específico, se deseaba verificar la contribución del efecto túnel nuclear en una relación conocida entre la conductancia y el ángulo de torsión entre anillos. Se observó que no sólo dicho efecto, sino también las interferencias entre distintas porciones del paquete de ondas y el esparcimiento eran fenómenos cuánticos que participan en la determinación del valor de la conductancia de este tipo de sistemas.

La aplicación de los métodos de malla para la resolución de la TDSE se ha visto restringida debido al costo computacional y al grado de complejidad de los cálculos de estructura electrónica requeridos para construir al operador hamiltoniano. En este proyecto se abordó dicha problemática desarrollando al subespacio de Hilbert de estudio en términos de coordenadas internas y de la representación adiabática, con los que se puede plantear más directamente a los procesos de interés químico. Si el movimiento vibracional del sistema está fuertemente acoplado con el electrónico, el método numérico puede resultar inestable. Sin embargo, si se llega a la convergencia, con los métodos implementados en este proyecto fue posible visualizar una multitud de fenómenos físicos de manera simultánea. En específico, se observa que la dinámica cuántica molecular obtiene información sobre las transformaciones químicas que no es posible recuperar mediante otros métodos. Por ejemplo, el efecto túnel, las interferencias o las coherencias entre las fases de los paquetes de onda localizados en distintas regiones sobre la PES, además del esparcimiento cuántico, probaron tener un papel relevante tanto en procesos fotoquímicos, como en las reacciones que involucran transporte de electrones.

Parte I

Justificación, antecedentes e
introducción teórica.

Planteamiento del proyecto

2.1. Justificación e introducción al proyecto

A pesar de que los estudios teóricos, independientes del tiempo de reacciones químicas han sido fundamentales para el entendimiento y el progreso de la química contemporánea, es necesario estudiar la evolución temporal de los procesos para obtener una visión completa de cómo ocurren. Para poder seguir dicho avance, es necesario resolver las ecuaciones de movimiento de los núcleos acoplados con los electrones, lo cual requiere de la resolución de ecuaciones diferenciales parciales que involucran muchos grados de libertad. Se han utilizado distintos enfoques para abordar las problemáticas que conllevan estas simulaciones, los cuales se pueden clasificar en tres grandes tipos: aproximaciones clásicas, intermedias y cuánticas[1]. Los métodos clásicos desacoplan al movimiento nuclear del electrónico y encuentran las posiciones y momentos de los núcleos, mediante la segunda ley de Newton. La energía potencial (y con ella el campo de fuerza que rige a la dinámica de las partículas) se aproxima utilizando parametrizaciones basadas en las interacciones físicas y químicas

entre los átomos del sistema. Estos métodos sólo pueden considerar un estado electrónico a la vez, el cual generalmente es el estado basal[2]. Cabe destacar que, para este tipo de técnicas, suele ser muy difícil modelar la ruptura y formación de enlaces químicos, debido a la naturaleza de las interacciones que ocasiona dichos fenómenos. Los métodos intermedios, los cuales pueden ser semiclásicos o combinados cuánticos-clásicos (del inglés *mixed quantum-classical*), encuentran al menos algún parámetro de la dinámica nuclear de manera clásica, mientras que la parte electrónica la calculan de manera cuántica[3]. Por su parte, los métodos cuánticos consideran tanto a los núcleos como a los electrones como partículas cuánticas. Dichos métodos son los que utilizan menos aproximaciones físicas para la resolución de las ecuaciones de movimiento nucleares y son los únicos que pueden recuperar a los fenómenos que causados por la naturaleza onda-partícula de los núcleos del sistema .[4] Existen tanto métodos intermedios como cuánticos que pueden estudiar estados electrónicos excitados y las transiciones entre ellos. En este proyecto se utilizarán métodos completamente cuánticos para simular la dinámica molecular en procesos de interés químico, a través de superficies de energía potencial (PES) de sistemas con un número arbitrario de estados electrónicos acoplados. Esto se hará con el objetivo de tener una comprensión más profunda de los procesos dinámicos que ocurren durante una reacción química.

Los métodos cuánticos de simulación molecular tienen la ventaja sobre los clásicos e intermedios de que consideran la distribución de probabilidad de que la molécula se encuentre en varias geometrías y estados electrónicos, simultáneamente. Esto conlleva a contemplar fenómenos tales como efecto túnel, interferencias entre contribuciones a la función de onda localizadas en distintas regiones del espacio, coherencia entre las fases de paquetes de onda que se encuentran sobre distintas PES. La dinámica del sistema y los valores promedio de distintos observables físicos se ven considerablemente afectados por estos fenómenos. En este proyecto se utiliza un método que resuelve a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (TDSE) de sistemas moleculares, a través de combinar una representación del espacio sobre una malla de puntos con la expansión polinomial del operador de evolución

temporal, evaluado en pasos de tiempo discretos.[5, 6] La implementación del método resulta en un algoritmo que se denominará como FGH+Chebyshev, el cual es la base del programa llamado QDynLH, que se desarrolló como parte de esta tesis. Cabe destacar que, dentro de los métodos completamente cuánticos, el de resolver la TDSE en una malla discreta es el menos aproximado y que mejor describe a las propiedades ondulatorias de la partícula cuántica. Para realizar la discretización del espacio de Hilbert en el que se encuentra el sistema, se requiere un conjunto de puntos de malla para cada dimensión y para colocar a las funciones sobre cada uno de los puntos de malla se requiere de una función de base[7, 8]. Por lo que el número total de funciones de base necesarias para representar al sistema aumenta muy rápidamente con el número de átomos de la molécula. Así que, con la capacidad de cómputo actual, los métodos de malla para la resolución de la TDSE logran hacer simulaciones para problemas con entre una y cinco dimensiones[3]. Por lo tanto, su aplicación está restringida a procesos en los que haya pocos grados de libertad relevantes involucrados en la reacción química. La reducción de la dimensionalidad del proceso es la principal aproximación del método que se utiliza en este proyecto. Existen otros tipos de métodos cuánticos que, a diferencia de los de malla, aproximan la ecuación de Schrödinger utilizando el principio variacional de Dirac-Frenkel[3, 4]. Además, introducen a la función de onda como un producto de funciones nucleares y electrónicas de una sola partícula y ambas son optimizadas variacionalmente, de manera simultánea. Las aproximaciones que hacen, les permiten simular la dinámica molecular para un mayor número de dimensiones, aunque continúa siendo limitado. Los métodos cuánticos variacionales pueden omitir cambios en las características de los paquetes de onda que evolucionan en el tiempo y en sus distribuciones electrónicas. Además, al usar productos de Hartree como funciones de onda, los métodos variacionales tienen problemas al encontrar tanto la correlación electrónica como los acoplamientos entre estados electrónicos y vibracionales, los cuales son muy relevantes para modelar las transiciones entre estados.[1] Es decir, los métodos de malla son el tipo de aproximación más exacta que se tiene hasta el momento para resolver a la TDSE, aunque pueden tener errores significativos en reacciones cuya descripción requiere de más de dos grados de libertad nucleares. Sin embargo, es impor-

tante contribuir al desarrollo de métodos de malla para que, cuando aumente el poder de cómputo, también lo haga la exactitud con la que se calcula la dinámica cuántica molecular.

Para estudiar un número arbitrario de estados con QDynLH, se desarrolla a la función de onda total en términos de las funciones propias del hamiltoniano electrónico, es decir, aquellas funciones cuyos valores propios asociados determinan a las superficies de energía potencial (PES) de los correspondientes estados electrónicos. A esta representación se le conoce como representación adiabática[4, 9] y cuando se utiliza, se considera que la estructura electrónica se ajusta instantáneamente ante desplazamientos nucleares. Si se hace la expansión en términos de una base infinita de estados electrónicos, ésta es exacta, ya que se consideran todas las posibles configuraciones electrónicas para una geometría molecular dada.[10] Las transiciones entre estados ocurren debido a los acoplamientos no adiabáticos (NAC), es decir, entre el movimiento nuclear y el electrónico.¹ En esta representación, consisten en contribuciones al operador de energía cinética, lo que puede dificultar su evaluación.[9] Tanto los NAC como la PES se obtienen directamente de los cálculos de estructura electrónica[11]. Cabe destacar que, en las simulaciones con métodos de malla reportadas en la literatura, usualmente se utiliza la representación diabática, la cual considera a los acoplamientos como contribuciones al operador de energía potencial. Para evaluarla, es necesario llevar a cabo una transformación adiabática-a-diabática[12], que es un procedimiento muy costoso, dependiente del sistema, que en general no se puede realizar para más de dos estados electrónicos simultáneamente y que no está disponible en muchos programas de química computacional.[13] Por lo tanto, se decidió programar a FGH+Chebyshev de manera tal que utilice la representación adiabática, para simplificar los cálculos previos a la dinámica cuántica y para que sea posible simular al sistema de la forma más general posible.

Asimismo, en el programa se decidió expresar a las funciones y a los operadores en términos de coordenadas curvilíneas conocidas como internas, las cuales definen distancias y

¹Los acoplamientos pueden ser intrínsecos, debido a la naturaleza dinámica del sistema, o extrínsecos, por la interacción con un campo electromagnético.

ángulos con los que se expresan las posiciones nucleares relativamente a las posiciones de otros núcleos en la molécula[14]. Estas coordenadas simplifican la expresión de la energía potencial en un sistema en el que las fuerzas de interacción entre átomos son las que predominan. Lo anterior permite describir a las reacciones utilizando un menor número de grados de libertad, respecto a la descripción análoga con coordenadas cartesianas, [15, 16] por lo que las coordenadas internas son las más adecuadas para utilizar en la descripción dinámico cuántica de procesos químicos. La contribución de la energía potencial al hamiltoniano total se puede encontrar directamente en función de las coordenadas internas, con los programas de química computacional. En cambio, los acoplamientos no adiabáticos se calculan en términos del gradiente en coordenadas cartesianas. Por lo tanto, QDynLH incluye una rutina que realiza la transformación de los gradientes cartesianos a internos, para expresar a la TDSE en la representación adiabática y en función de coordenadas arbitrarias.

Aunque el código QDynLH se ha programado con el objetivo de que tenga la capacidad de estudiar cualquier tipo de procesos químicos, en el presente proyecto únicamente se consideran dos tipos: aquéllos que involucran estados excitados y aquéllos que involucran transporte de electrones. Respecto al primer caso, se estudiaron reacciones de fotoisomerización, en las que se podía incluir o no el término explícito de interacción radiación-materia. En el caso de no incluir al término de interacción radiación materia, se estudiaron reacciones químicas de isomerización, involucrando tres estados electrónicos. Una de las reacciones estudiadas es la de apertura del anillo de 1,3-ciclohexadieno (CHD) para obtener (3Z) 1,3,5-hexatrieno. Comprender al mecanismo de reacción es de gran utilidad debido a que la fracción CHD está presente en un gran número de sistemas biológicos, además de que se ha utilizado como centro reactivo en moléculas de gran tamaño[17, 18]. Aquí se estudió con el objetivo de identificar los efectos que tienen fenómenos cuánticos que ocurren cuando el sistema se distribuye en más de un estado electrónico simultáneamente y sufre transiciones no adiabáticas. Además, se siguió a la fotoisomerización *cis-trans* del azobenceno la cual ha sido ampliamente analizada, tanto teórica como expe-

rimentalmente. Se buscó hacer el estudio del proceso de reacción considerando fenómenos cuánticos, para contribuir en el entendimiento de cuáles son los intermediarios involucrados en la transformación y cómo se llega a ellos. Sin embargo, errores de convergencia del método numérico aquí utilizado han impedido obtener explicaciones a las observaciones experimentales, por lo que se discute al azobenceno como caso de estudio en las posibles dificultades que presenta realizar simulaciones de la dinámica de reacción con métodos de malla numérica.

Nanojuntas moleculares, en las que se unen electrodos de Au(111) con derivados del 4,4'-bifenilditiol y del 4,4'-dicianobifenil, fueron estudiadas como sistemas que involucran el transporte de electrones.[19] En los circuitos que se forman al conectar a los electrodos con moléculas orgánicas, la transmisión electrónica ocurre mediante los orbitales de la molécula de unión. Por lo que, tanto cambios conformacionales como cambios en la estructura electrónica del sistema afectan a la capacidad de la nanojunta de transportar la corriente. Aquí se probó el efecto que tiene el hecho de que la molécula se distribuya en distintas geometrías a través del tiempo, no todas accesibles de manera clásica, sobre los valores medibles de la conductancia del circuito. A su vez, se estudió cómo se modificaban dichas distribuciones con la estructura electrónica del sistema, a través de funcionalizar a los distintos derivados de bifenilo.

Por otra parte, se estudiaron los sistemas LiH y H_3^+ , considerando explícitamente el término de interacción radiación materia en el hamiltoniano del sistema. H_3^+ es la molécula poliatómica más sencilla y se ha estudiado exhaustivamente debido a su abundancia en el espacio y en reacciones interestelares[20]. Una vez que se corroboró que la dinámica de su colisión reactiva, calculada con QDynLH, era igual a la reportada en la literatura[20], en este proyecto se utilizó como sistema modelo para diseñar pulsos de luz que generen que el sistema se disocie selectivamente sobre uno de los canales accesibles, utilizando a los esquemas de control coherente[21] de bombeo-desecho y de amarre de fotón, los cuales fueron propuestos experimentalmente[4, 22]. Una vez que se probó que el programa soportaba contribuciones al hamiltoniano dependientes del tiempo, se procedió a hacer

una optimización iterativa de una secuencia de pulsos de luz para disociar al hidruro de litio (LiH). Esta molécula es un precursor en la síntesis del hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄), que es uno de los reductores más utilizados en química orgánica.[23] No es una molécula fácilmente dissociable, incluso si se promueve por luz, debido a que el estado excitado tiene una curva que favorece la formación del enlace Li-H. El diseño del pulso de radiación se llevó a cabo mediante teoría de control cuántico óptimo (QOCT), el cual es un esquema iterativo que permite optimizar a un pulso de radiación para que la reacción química resulte en un producto objetivo.[24-26]. En todos los casos que se estudiaron de procesos que involucraban estados excitados, los fenómenos relacionados con la naturaleza onda-partícula de los sistemas modificaron el curso de las transformaciones, por lo que estudiar a la dinámica de forma completamente cuántica probó ser fundamental.

Esta tesis se divide en dos partes principales: en el desarrollo metodológico del código que contiene a FGH+Chebyshev y en su aplicación a distintos sistemas de interés químico. Para soportar a la metodología, se muestra una introducción a la teoría que se utilizó para desarrollar a la rutina en el capítulo 3. El algoritmo computacional se describe en el capítulo 4. Ahí se explican las rutinas que contiene y los pasos a seguir para poder ejecutar el programa en línea de comandos, además de los sistemas que se utilizaron para validarlo. Los siguientes 4 capítulos se centran en las aplicaciones que se desarrollaron durante este proyecto, que demuestran la utilidad de resolver a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, para reacciones químicas. En el capítulo 5 se describe cómo los cambios conformacionales dependientes del tiempo que sufren algunos derivados de bifenilo afectan a las propiedades de transporte electrónico en nanojuntas moleculares. Asimismo, se siguió el avance temporal de reacciones fotoquímicas. En el capítulo 6 se estudia cómo afecta el involucrar estados excitados a la reacción de escisión del anillo de 1,3-ciclohexadieno; mientras que en el capítulo 7 se analiza la isomerización de *cis* y *trans*-azobenceno, hacia su correspondiente isómero geométrico, promovida por la excitación del estado inicial. En el capítulo 8 se prueban los límites del programa, considerando explícitamente a la interacción radiación-materia. Finalmente, en el capítulo 9 se muestran las conclusiones

a las que se llegaron al aplicar al código desarrollado en sistemas variados.

2.2. Hipótesis

La descripción teórica de los fenómenos cuánticos como efecto túnel, interferencias, coherencias y, en general, la distribución del sistema en distintas configuraciones de manera simultánea afectarán considerablemente al mecanismo de los procesos químicos estudiados en este proyecto. Dichos fenómenos son observables únicamente a través de la simulación de la dinámica de paquetes de onda. Por lo tanto, será posible visualizar la llegada de los sistemas a productos de reacción clásicamente prohibidos, así como explicar observaciones de los procesos de reacción que no pueden ser aclaradas al considerar únicamente a la naturaleza corpuscular de los núcleos de las moléculas, como consecuencia de utilizar a la TDSE para describir la evolución temporal del sistema.

2.3. Objetivos

2.3.1. Objetivo general.

Desarrollar un programa computacional que tenga la capacidad de estudiar la evolución temporal de reacciones químicas, involucrando un número arbitrario de estados electrónicos acoplados, en términos de las coordenadas que mejor describan al proceso. Utilizarlo en el estudio de procesos de interés químico para verificar cómo afectan los fenómenos cuánticos a la dinámica de reacción.

2.3.2. Objetivos específicos.

- Simular a la dinámica cuántica molecular de reacciones químicas de sistemas variados, que puedan involucrar más de un estado electrónico e interacción radiación-

materia.

- Aplicar los resultados de la distribución de probabilidad, calculados de las simulaciones, en el seguimiento de distintas propiedades físicas, por ejemplo los valores esperados de la conductancia o del momento lineal, más allá de propiedades estructurales.
- Analizar cómo distintos fenómenos puramente cuánticos, como el efecto túnel nuclear y las coherencias, afectan a los procesos de interés químico.
- Examinar la influencia de la interacción radiación-materia en los resultados de reacción.
- Cuantificar el efecto que tienen los cambios conformacionales dependientes del tiempo en la conductancia de nanojuntas de derivados de 4,4'-bifenilditiol y 4,4'-dicianobifenil.
- Observar el efecto que tienen las transiciones no adiabáticas, en especial las debidas a intersecciones cónicas, en procesos de fotoisomerización de 1,3-ciclohexadieno y de azobenceno.

Cabe destacar que estos son los objetivos y la hipótesis para todo el proyecto. Por su parte, en cada capítulo de resultados se describen hipótesis y objetivos correspondientes a la aplicación específica del programa.

Bibliografía

- [1] Leticia González y Roland Lindh. *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States: Methods and Applications*. 1.^a ed. USA: John Wiley & Sons Ltd., 2020.
- [2] Andreas Kukol. *Molecular Modeling of Proteins*. 1.^a ed. Hertfordshire: Humana Press, 2008.

- [3] M. Bonfanti, G. A. Worth e I. Burghardt. «Multi-Configuration Time-Dependent Hartree Methods: From Quantum to Semiclassical and Quantum-Classical». En: *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States*. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Cap. 12, págs. 383-411. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119417774.ch12>.
- [4] David J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics. A Time-Dependent Perspective*. California, USA: University Science Books, 2007.
- [5] D Kosloff y R Kosloff. «A fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics». En: *J. Comput. Phys.* 52.1 (1983), págs. 35-53. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(83\)90015-3](https://doi.org/10.1016/0021-9991(83)90015-3).
- [6] H. Tal-Ezer y R. Kosloff. «An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation». En: *J. Chem. Phys.* 81.9 (1984), págs. 3967-3971. DOI: [10.1063/1.448136](https://doi.org/10.1063/1.448136).
- [7] Charles Cerjan. *Numerical grid methods and their application to Schrödinger's equation*. 412. Springer Science & Business Media, 1993.
- [8] R. Kosloff. «Time-Dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics». En: *J Phys Chem* 92.8 (1988), págs. 2081-2100.
- [9] Michael Baer. *Beyond Born-Oppenheimer. Conical Intersections and Electronic Nonadiabatic Coupling Terms*. 1.^a ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2006.
- [10] Todd C. Thompson, Donald G. Truhlar y C. Alden Mead. «On the form of the adiabatic and diabatic representation and the validity of the adiabatic approximation for X3 Jahn–Teller systems». En: *The Journal of Chemical Physics* 82.5 (mar. de 1985), págs. 2392-2407. DOI: [10.1063/1.448333](https://doi.org/10.1063/1.448333).
- [11] Attila Szabo y Niel S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 2.^a ed. New York, USA: Dover, 1989.
- [12] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györffy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, S. J. Bennie, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, S. J. R. Lee, Y. Liu, A. W.

- Lloyd, Q. Ma, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, T. F. Miller III, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang y M. Welborn. *MOLPRO, version 2019.2, a package of ab initio programs*. see <https://www.molpro.net>. Cardiff, UK, 2019.
- [13] C. Alden Mead y Donald G. Truhlar. «Conditions for the definition of a strictly diabatic electronic basis for molecular systems». En: *The Journal of Chemical Physics* 77.12 (dic. de 1982), págs. 6090-6098. DOI: 10.1063/1.443853.
- [14] E.B. Wilson, J.C. Decius y P.C. Cross. *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. 1.^a ed. United States of America: McGraw-Hill, 1955.
- [15] John H. Frederick y Clemens Woywod. «General formulation of the vibrational kinetic energy operator in internal bond-angle coordinates». En: *J. Chem. Phys.* 111.16 (1999), págs. 7255-7271. DOI: 10.1063/1.480101.
- [16] T.J. Lukka. «A simple method for the derivation of exact quantum-mechanical vibration-rotation Hamiltonians in terms of internal coordinates». En: *J Chem Phys* 102 (1995), págs. 3945-3955.
- [17] Shutaro Karashima, Alexander Humeniuk, Ryuta Uenishi, Takuya Horio, Manabu Kanno, Tetsuro Ohta, Junichi Nishitani, Roland Mitríć y Toshinori Suzuki. «Ultrafast Ring-Opening Reaction of 1,3-Cyclohexadiene: Identification of Nonadiabatic Pathway via Doubly Excited State». En: *Journal of the American Chemical Society* 143.21 (2021). PMID: 34027664, págs. 8034-8045. DOI: 10.1021/jacs.1c01896.
- [18] Jaehee Kim, Hongli Tao, Todd J Martinez y Phil Bucksbaum. «Ab initio multiple spawning on laser-dressed states: a study of 1,3-cyclohexadiene photoisomerization via light-induced conical intersections». En: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 48.16 (2015), pág. 164003. DOI: 10.1088/0953-4075/48/16/164003.
- [19] Artem Mishchenko, David Vonlanthen, Velimir Meded, Marius Bürkle, Chen Li, Ilya V. Pobelov, Alexei Bagrets, Janne K. Viljas, Fabian Pauly, Ferdinand Evers,

- Marcel Mayor y Thomas Wandlowski. «Influence of Conformation on Conductance of Biphenyl-Dithiol Single-Molecule Contacts». En: *Nano Lett.* 10.1 (2010), págs. 156-163. DOI: [10.1021/nl903084b](https://doi.org/10.1021/nl903084b).
- [20] R. Chávez-Calvillo y J. Hernández-Trujillo. «Quantum Molecular Dynamics of the Topological Properties of the Electron Density: Charge Transfer in H₃⁺ and LiF». En: *J Phys Chem A* 115 (2011), págs. 13036-13044. DOI: [dx.doi.org/10.1021/jp205003y](https://doi.org/10.1021/jp205003y).
- [21] M. Dantus y V.V. Lozovoy. «Experimental Coherent Laser Control of Physicochemical Processes». En: *Chem Rev* 104.4 (2004), págs. 1813-1859. DOI: [10.1021/cr020668r](https://doi.org/10.1021/cr020668r).
- [22] D.J. Tannor, R. Kosloff y S.A. Rice. «Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations». En: *J Chem Phys* 85.10 (1986), pág. 5805. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.451542>.
- [23] «Oxidations and Reductions». En: *March's Advanced Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Cap. 19, págs. 1703-1869. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470084960.ch19>.
- [24] Werschnik J y Gross E K U. «Quantum optimal control theory». En: *J Phys B: At Mol Opt Phys* 40 (2007), págs. 175-211. DOI: [doi:10.1088/0953-4075/40/18/R01](https://doi.org/10.1088/0953-4075/40/18/R01).
- [25] J. Somló, V.A. Kazakov y D.J. Tannor. «Controlled dissociation of I₂ via optical transitions between the X and B electronic states». En: *Chem Phys* 172 (1993), págs. 85-98.
- [26] R. Kosloff, S.A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni y D.J Tannor. «Wavepacket dancing: Achieving chemical selectivity by shaping light pulses». En: *Chem Phys* 139 (1989), págs. 201-220.

*Resolución numérica de la ecuación
de Schrödinger nuclear dependiente
del tiempo*

**3.1. Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo
en la representación adiabática.**

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (TDSE), en unidades atómicas, está dada por[1, 2]:

$$i\frac{\partial |\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}, t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}, t)\rangle, \quad (3.1)$$

donde $|\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}, t)\rangle$ es la función de onda, que determina al estado de los sistemas. En esta tesis se describen moléculas. \mathbf{X} es el vector que contiene a las coordenadas nucleares, \mathbf{x} el de las electrónicas y t es el tiempo. En ausencia de campos externos, el operador

hamiltoniano, \hat{H} , que rige la evolución temporal está conformado por los siguientes términos:

$$\hat{H} = \hat{T}_{Nu} + \hat{T}_e + \hat{V}_{eNu} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NuNu}, \quad (3.2)$$

donde \hat{T}_{Nu} y \hat{T}_e se refieren a los operadores de energía cinética de los núcleos y de los electrones, respectivamente. Los operadores \hat{V} se refieren a las energías potenciales de interacción electrón-núcleo (\hat{V}_{eNu}), electrón-electrón (\hat{V}_{ee}) y núcleo-núcleo \hat{V}_{NuNu} . Se define al operador hamiltoniano electrónico, \hat{H}_e , como:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eNu} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NuNu}. \quad (3.3)$$

En este proyecto se utiliza la denominada “representación adiabática” la cual considera que las funciones propias del operador \hat{H}_e no cambian con el tiempo, para una configuración nuclear dada,[3] por lo que cumplen con la ecuación:

$$\hat{H}_e |\zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X})\rangle = E_j(\mathbf{X}) |\zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X})\rangle, \quad (3.4)$$

donde $E_j(\mathbf{X})$ es la energía del estado electrónico $|\zeta_j\rangle$, que forma una superficie de energía potencial (PES), al variar las geometrías moleculares. Gracias a que $\{|\zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X})\rangle; j = 1, 2, \dots\}$ son funciones propias de un operador hermitiano, se puede desarrollar a la función de onda total en términos de dichas funciones, de la siguiente manera:

$$|\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}, t)\rangle = \sum_{i=1} \psi_i(\mathbf{X}, t) |\zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})\rangle. \quad (3.5)$$

A este desarrollo se le conoce como el de Born-Huang[4, 5]. Sustituyendo las ecuaciones (3.4) y (3.5) en la ecuación (3.1) se obtiene que:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1} \psi_i(\mathbf{X}, t) |\zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})\rangle = \hat{T}_{Nu} \sum_{i=1} \psi_i(\mathbf{X}, t) |\zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})\rangle + \sum_{i=1} E_i(\mathbf{X}) \psi_i(\mathbf{X}, t) |\zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})\rangle, \quad (3.6)$$

Lo cual refleja el ajuste instantáneo de los electrones ante los desplazamientos nucleares. Multiplicando por $\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) |$ por la izquierda en ambos lados de la ecuación, y realizando la correspondiente integral, se obtiene que,

$$i \frac{\partial \psi_j(\mathbf{X}, t)}{\partial t} = \left\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \hat{T}_{Nu} \right| \sum_{i=1} \psi_i(\mathbf{X}, t) |\zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \rangle \right\rangle + E_j(\mathbf{X}) \psi_j(\mathbf{X}, t). \quad (3.7)$$

Para encontrar al elemento de matriz de energía cinética $\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) | \hat{T}_{Nu} | \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \rangle = T_{ji}$, en esta sección se utilizará la definición de \hat{T}_{Nu} en representación de posiciones, en coordenadas cartesianas, $-\frac{1}{2} \sum_{\mu} \frac{\partial^2}{M_{\mu} \partial X_{\mu}^2}$ donde M_{μ} es la masa efectiva correspondiente al grado de libertad X_{μ} . En la sección 3.4, se mostrará la expansión de este elemento de matriz en coordenadas internas, las cuales son más adecuadas para describir reacciones químicas[6].

El elemento T_{ji} está dado por:

$$\begin{aligned} T_{ji} &= -\frac{1}{2M_{\mu}} \langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) | \sum_{i=1} \frac{\partial^2}{\partial X_{\mu}^2} \{ \psi_i(\mathbf{X}, t) |\zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \rangle \} \\ &= -\frac{1}{2M_{\mu}} \langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) | \sum_{i=1} \left\{ \frac{\partial^2 \psi_i(\mathbf{X}, t)}{\partial X_{\mu}^2} |\zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \rangle + 2 \frac{\partial \psi_i(\mathbf{X}, t)}{\partial X_{\mu}} \left| \frac{\partial \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_{\mu}} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \psi_i(\mathbf{X}, t) \left| \frac{\partial^2 \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_{\mu}^2} \right\rangle \right\} \\ &= -\frac{1}{2M_{\mu}} \sum_{i=1} \left\{ \delta_{ji} \frac{\partial^2 \psi_i(\mathbf{X}, t)}{\partial X_{\mu}^2} + 2 \left\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_{\mu}} \right\rangle \frac{\partial \psi_i(\mathbf{X}, t)}{\partial X_{\mu}} \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial^2 \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_{\mu}^2} \right\rangle \psi_i(\mathbf{X}, t) \right\}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Se define a los acoplamientos no adiabáticos como,

$$\left\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_{\mu}} \right\rangle \equiv \Lambda_{ji}^{\mu}. \quad (3.9)$$

Cabe destacar que la matriz de energía cinética es hermitiana, pero lo más común es que las funciones de onda electrónicas sean reales, mientras que los paquetes de onda ($\psi_i(\mathbf{X}, t)$) son números complejos. Al evolucionar en el tiempo, las fases de distintas porciones del

paquete de onda total pueden interferir entre sí, ocasionando cambios en la dinámica del sistema. Asimismo, éstas se pueden ver afectadas por fenómenos no adiabáticos, conocidos como intersecciones cónicas o cruces evitados. Estos fenómenos se presentan cuando la diferencia de energía entre los estados electrónicos tiende a cero y los acoplamientos no adiabáticos tienden a infinito y ayudan a explicar por qué ocurren relajaciones no radiativas y ultrarrápidas en experimentos de femtoquímica, ya que tienen como consecuencia la transferencia de población entre estados propios del hamiltoniano electrónico.

Debido a la relación de ortonormalidad entre las funciones de onda electrónicas, se cumple la relación $\frac{\partial}{\partial X_\mu} \langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) | \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \rangle = 0$. Por lo tanto, si la función de onda electrónica es real, entonces la matriz de los acoplamientos no adiabáticos es antisimétrica: $\Lambda_{ji}^\mu = -\Lambda_{ij}^\mu$ y se puede expresar al laplaciano, $\left\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial^2 \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_\mu^2} \right. \right\rangle$, en términos de Λ_{ji}^μ :

$$\frac{\partial}{\partial X_\mu} \left\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_\mu} \right. \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial X_\mu} \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_\mu} \right. \right\rangle + \left\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial^2 \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_\mu^2} \right. \right\rangle \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial^2 \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_\mu^2} \right. \right\rangle &= \frac{\partial}{\partial X_\mu} \left\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_\mu} \right. \right\rangle \\ &- \sum_{l=1} \left\langle \frac{\partial \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_\mu} \left| \zeta_l(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \right. \right\rangle \left\langle \zeta_l(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_\mu} \right. \right\rangle \quad (3.11) \end{aligned}$$

$$\left\langle \zeta_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \frac{\partial^2 \zeta_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})}{\partial X_\mu^2} \right. \right\rangle = \frac{\partial}{\partial X_\mu} \Lambda_{ji}^\mu + (\Lambda^\mu)_{ji}^2, \quad (3.12)$$

donde se usó $\sum_{l=1} |\zeta_l(\mathbf{x}; \mathbf{X})\rangle \langle \zeta_l(\mathbf{x}; \mathbf{X})| = I$, siendo I la matriz identidad, y la antihermiticidad de la matriz Λ^μ [3, 5]. Los elementos de matriz Λ_{ji}^μ y las $E_j(\mathbf{X})$ se pueden obtener a partir de los cálculos de estructura electrónica[1]. Si se estudia a la dinámica cuántica de un sistema con estados electrónicos excitados, es necesario utilizar métodos de función de onda, debido a la definición de los NAC (ecuación (3.9)). Sin embargo, si se considera solamente al estado basal (GS), también es posible resolver la ecuación (3.14) utilizando energías electrónicas obtenidas con cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT).

Uniendo a las ecuaciones (3.7), (3.8) y (3.12) se obtiene al elemento H_{ji} :

$$H_{ji} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \frac{1}{M_{\mu}} \sum_{i=1} \left[\delta_{ji} \frac{\partial^2}{\partial X_{\mu}^2} + \left\{ 2\Lambda_{ji}^{\mu} \frac{\partial}{\partial X_{\mu}} + \frac{\partial \Lambda_{ji}^{\mu}}{\partial X_{\mu}} + (\Lambda^{\mu})_{ji}^2 \right\} \right] + E_j(\mathbf{X}). \quad (3.13)$$

Introduciendo a (3.13) en (3.1), se puede expresar a la TDSE en términos únicamente de las coordenadas nucleares, después de realizar la integración respecto a los grados de libertad electrónicos,

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \psi_j(\mathbf{X}, t)}{\partial t} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \frac{1}{M_{\mu}} \left[\frac{\partial^2 \psi_j(\mathbf{X}, t)}{\partial X_{\mu}^2} + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \left\{ 2\Lambda_{ji}^{\mu} \frac{\partial \psi_i(\mathbf{X}, t)}{\partial X_{\mu}} + \frac{\partial \Lambda_{ji}^{\mu}}{\partial X_{\mu}} \psi_i + (\Lambda^{\mu})_{ji}^2 \psi_i \right\} \right] \\ &+ E_j(\mathbf{X}) \psi_j(\mathbf{X}, t) \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$i \frac{\partial \psi_j(\mathbf{X}, t)}{\partial t} = \sum_i H_{ji}(\mathbf{X}) \psi_i(\mathbf{X}, t). \quad (3.15)$$

Una vez construido el operador hamiltoniano en la representación adiabática, es posible obtener información sobre el estado del sistema en el tiempo t a partir de su estado en un tiempo t_0 [2, 7],

$$\psi_j(\mathbf{X}, t) = \sum_{i=1} \left(\exp \left(-i \hat{H}(\mathbf{X})(t - t_0) \right) \right)_{ji} \psi_i(\mathbf{X}, t_0) \quad (3.16)$$

$$= \sum_{i=1} \mathcal{U}_{ji} \psi_i(\mathbf{X}, t_0). \quad (3.17)$$

En la sección 3.5 se expresará al operador de evolución temporal (\mathcal{U}_{ji}) con una expansión polinomial, que tiene a H_{ji} como variable.

$\psi_j(\mathbf{X}, t)$ se comporta como un paquete de onda en cada estado electrónico, debido al potencial de interacción entre los núcleos y los electrones. [8] Gracias a la representación adiabática, es posible utilizar a la ecuación (3.16) para describir a la dinámica cuántica de procesos químicos sobre cada una de las superficies de energía potencial de los estados involucrados en el proceso. Para resolver a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, en este proyecto se utilizan el método numérico de representación de los espacios de posiciones y momento en una malla de Fourier [9], el cual se describe en la sección 3.2 y el desarrollo del operador de evolución temporal en términos de polinomios de

Chebyshev[10], descrito en la sección 3.5.

3.2. Representación en una malla de Fourier

Para resolver a la ecuación (3.14) numéricamente se hace un mapeo del subespacio Hilbert continuo en el que se encuentra el sistema, a un subespacio discreto sobre una malla uniforme en el espacio. Con este tipo de mallas equidistantes, se representa a las funciones y los operadores en términos de una base de Fourier:

$$\psi_i(X^\mu) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ipX^\mu) \psi_i(p) dp \rightarrow \quad (3.18)$$

$$\psi_i(X_m^\mu) = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{s=-S/2+1}^{S/2} \exp\{ip_s X_m^\mu\} \psi_i(p_s), \quad (3.19)$$

donde p se refiere al momento lineal en el espacio continuo, que se mapea a p_s en el espacio discreto, así como X^μ lo hace a X_m^μ ; \mathcal{L} es el intervalo en el espacio de posiciones que abarca la malla y S es el número de puntos que se utilizan. Se omitió la dependencia temporal del paquete de onda, ya que ésta será retomada más adelante, cuando se desarrolle al operador de evolución temporal. Las funciones –y los operadores que relacionan a una función con otra– únicamente están definidas en los puntos de malla $\{X_m\}$ del grado de libertad nuclear X^μ ¹.

Las mallas de puntos tienen intervalos finitos tanto en el espacio de momentos como en el de posiciones. Cuando se utilizan transformadas de Fourier con estas condiciones se dice que se tiene un soporte finito, $X_m^\mu \in (X_{min}^\mu, X_{max}^\mu)$, y un ancho de banda limitado, $p_s \in (p_{min}, p_{max})$. Las funciones de base con las que es posible representar al espacio de Hilbert discretizado y que son ortogonales con las condiciones a la frontera de soporte finito y ancho de banda limitado son:

$$g_s(X_m^\mu) = \langle X_m^\mu | g_s \rangle = \frac{\exp(ik_s^\mu X_m^\mu)}{\sqrt{\mathcal{L}}}. \quad (3.20)$$

¹En la sección pasada se describió a los grados de libertad nucleares como X_μ ; en cualquiera de los casos μ se colocó como subíndice o superíndice sólo por conveniencia de la notación.

Nótese que según la ecuación (3.19) el número de puntos de malla, \mathcal{S} , es igual al número de funciones de base que se utilizan. Es decir, evaluar a la función de onda en una malla de puntos equidistante es equivalente a representarla en términos de la base $\{g_s\}$, conocida como base pseudoespectral de Fourier.

$|p_s\rangle$ y $|X_m^\mu\rangle$ son funciones propias de los operadores hermitianos de posición y momento (en la ecuación (3.28) se demuestra que la hermiticidad se mantiene en el espacio discreto), por lo que se cumplen las relaciones de ortonormalidad $\langle X_m^\mu | X_n^\mu \rangle = \delta_{mn}$ y $\langle p_s^\mu | p_t^\mu \rangle = \delta_{st}$. Utilizando dichas relaciones y las condiciones de soporte finito y ancho de banda limitado, es posible demostrar que[3, 11]:

$$X_m^\mu = X_{min}^\mu + m\Delta X^\mu, \quad \Delta X = \frac{\mathcal{L}}{\mathcal{S}}, \quad m = 0, 1, \dots, \mathcal{S} - 1 \quad (3.21)$$

$$k_s^\mu = s \frac{2\pi}{\mathcal{S}\Delta X^\mu} = s\Delta k^\mu, \quad s = \left(-\frac{\mathcal{S}}{2} + 1\right), \dots, 0, \dots, \frac{\mathcal{S}}{2} \quad (3.22)$$

con $\mathcal{L} = X_{max} - X_{min}$. Es decir, la malla de Fourier es una malla de puntos equidistantes, con condiciones periódicas a la frontera[12]:

$$g_{s+s}(X_m^\mu) = \exp\left(\frac{i2\pi m(s+\mathcal{S})}{\mathcal{S}}\right) = \exp\left(\frac{i2\pi ms}{\mathcal{S}}\right) \exp(i2\pi) = g_s(X_m^\mu) \quad (3.23)$$

$$g_s(X_{m+\mathcal{S}}^\mu) = \exp\left(\frac{i2\pi s(m+\mathcal{S})}{\mathcal{S}}\right) = g_s(X_m^\mu). \quad (3.24)$$

Para una malla de Fourier en una dimensión se genera un espacio fase como el que se muestra en la figura 3.1. Cuando se coloca a la función de onda sobre alguno de los puntos de malla, $\psi_i(X_m^\mu)$, ésta no está localizada exactamente sobre X_m^μ , sino que se encuentra en alguna parte de la celda unitaria. El volumen 2D de dicho elemento del espacio fase es de $\Delta p \Delta X = 1$, por lo que ésta aproximación numérica satisface al principio de incertidumbre.[13]

Es conveniente utilizar a la base de Fourier, debido a que se pueden evaluar de manera

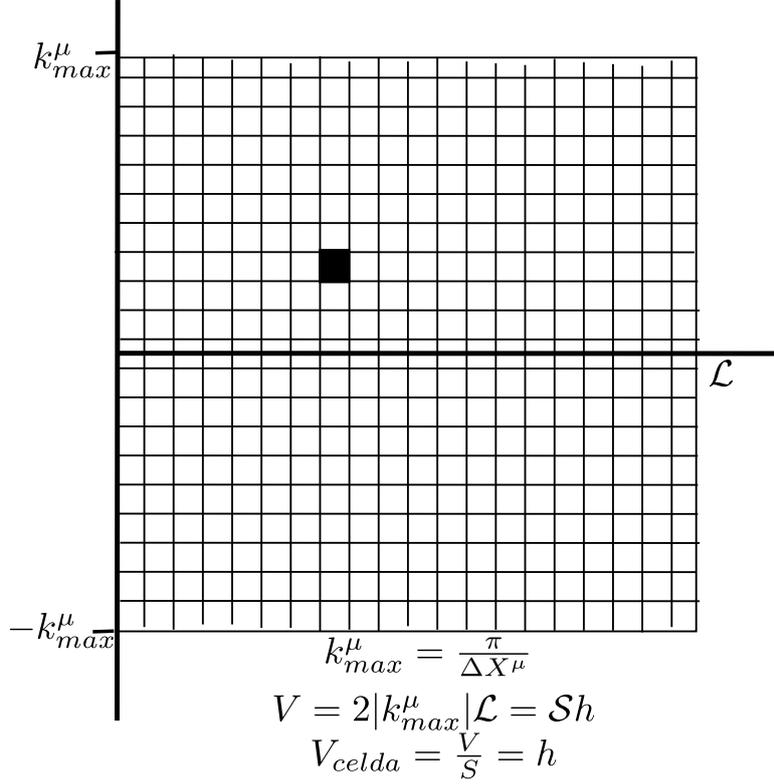


Figura 3.1 – Representación gráfica del espacio fase para una malla de Fourier de una dimensión en coordenadas rectangulares. En negro se resalta a una celda unitaria, en la que se encuentra deslocalizada la función de onda colocada sobre un punto de malla.

multiplicativa a las derivadas, en el espacio de momentos:

$$-i \frac{\partial}{\partial X_{\mu}} |\psi_i\rangle = -i \frac{\partial}{\partial X_{\mu}} \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_s \psi_i(p_s) \exp\{ip_s X_m^{\mu}\} = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_s p_s \psi_i(p_s) \exp\{ip_s X_m^{\mu}\} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \hat{p} |\psi_i\rangle &= \hat{p} \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_s \psi_i(p_s) \exp\{ip_s X_m^{\mu}\} = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_s \psi_i(p_s) \langle X_m^{\mu} | p_s \rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_s p_s \psi_i(p_s) \exp\{ip_s X_m^{\mu}\}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

ya que $|p_s\rangle$ son las funciones propias de \hat{p} . Debido a que las ecuaciones (3.25) y (3.26) dan el mismo resultado, se puede concluir que el operador de momento sigue actuando como un operador de derivada, incluso en la malla de Fourier, sin aproximar a la diferencial. Por lo tanto, si se respetan las condiciones periódicas a la frontera, al realizar la operación de transformar a la función de onda al espacio de momentos, multiplicar por \hat{p}^n y realizar la transformada inversa, se evalúa de una forma más exacta su n -ésima derivada, respecto a si se utilizaran métodos de diferencias finitas.[9]

Utilizando (3.25) es posible demostrar que las relaciones de incertidumbre se mantienen al representar al hamiltoniano en una malla de Fourier:

$$\begin{aligned}
[\hat{X}^\mu, \hat{p}] |\psi_i\rangle &= \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_s [\hat{X}^\mu, \hat{p}] \psi_i(p_s) \exp\{ip_s X_m^\mu\} \\
&= -i \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_s \left\{ \hat{X}^\mu i p_s^\mu \psi_i(p_s) \exp\{ip_s X_m^\mu\} - \psi_i(p_s) \exp\{ip_s X_m^\mu\} - \hat{X}^\mu i p_s^\mu \psi_i(p_s) \exp\{ip_s X_m^\mu\} \right\} \\
&= i \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_s \psi_i(p_s) \exp\{ip_s X_m^\mu\} = i |\psi_i\rangle.
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Asimismo, se mantiene la hermiticidad de los operadores. Sea $\hat{O} = O(\hat{p})$ y sean $|u\rangle, |v\rangle$ funciones arbitrarias sobre la malla:

$$\begin{aligned}
\langle u | \hat{O} | v \rangle^\dagger &= \left[\sum_{ss'} \frac{1}{\mathcal{L}} \exp(-ip_s X_m^\mu) u * (p_s) O(p_s) \frac{1}{\mathcal{L}} \exp(ip_{s'} X_m^\mu) v(p_{s'}) \right]^\dagger \\
&= \sum_{ss'} \frac{1}{\mathcal{L}} \exp(-ip_{s'} X_m^\mu) v * (p_{s'}) O(p_s) \frac{1}{\mathcal{L}} \exp(ip_s X_m^\mu) u(p_s) \\
&= \langle v | \hat{O} | u \rangle
\end{aligned} \tag{3.28}$$

ya que p_s, X_m^μ y \mathcal{L} son números reales.

Las matrices de los operadores \hat{T} y \hat{V} se pueden expresar en términos de la base de Fourier:

$$T(X_m^\mu, X_n^\mu) = \frac{-1}{2M_\mu} \langle X_m^\mu | \frac{\partial^2}{\partial X_\mu^2} | X_n^\mu \rangle \approx \sum_{s=-s/2+1}^{s/2} \frac{-1}{2M_\mu} \langle X_m^\mu | \frac{\partial^2}{\partial X_\mu^2} | g_s \rangle \langle g_s | X_n^\mu \rangle \tag{3.29}$$

$$= \sum_s \frac{1}{2M_\mu} \langle X_m^\mu | g_s \rangle (p_s)^2 \langle g_s | X_n^\mu \rangle \tag{3.30}$$

$$= \sum_s \frac{1}{2M_\mu} (p_s)^2 \exp\left(\frac{i2\pi s(m-n)}{s}\right), \tag{3.31}$$

El operador de energía cinética es diagonal en representación de momentos y se relaciona con su representación de posiciones a través de las transformadas discretas de Fourier. Cabe destacar que la representación en malla de Fourier se puede utilizar para resolver la TDSE para cualquier tipo de sistema cuántico. Sin embargo, es muy conveniente utilizarla en sistemas moleculares con estados electrónicos acoplados, ya que facilita la evaluación de los términos que dependen de Λ_{ij} .

En una dimensión, el operador de energía potencial se expresa mediante:

$$V(X_m^\mu, X_n^\mu) = \langle X_m^\mu | V(\hat{X}^\mu) | X_n^\mu \rangle = V(X_n) \langle X_m^\mu | X_n^\mu \rangle = V(X_n^\mu) \delta_{nm} \quad (3.32)$$

donde se utilizó la propiedad de que si,

$$\hat{A} |a_o\rangle = a_o |a_o\rangle \quad (3.33)$$

entonces[1]:

$$f(\hat{A}) |a_o\rangle = f(a_o) |a_o\rangle \quad (3.34)$$

Por lo tanto, la matriz del operador de energía potencial es diagonal en la representación de posiciones y sus elementos de matriz están dados por la energía potencial evaluada en los puntos de malla. En el caso la representación adiabática:

$$\hat{V}(X_m^\mu) = \hat{H}_e(X_m^\mu) = \sum_{i=1} E_i(X_m^\mu) |\zeta_i\rangle \langle \zeta_i| \quad (3.35)$$

donde $E_i(X_m^\mu)$ valor de la energía del estado electrónico $|\zeta_i\rangle$, correspondiente a la geometría molecular X_m^μ , es decir, cada punto de malla equivale a un cálculo de estructura electrónica.

Para agregar grados de libertad se utiliza el producto directo entre funciones:

$$\langle X_m^\mu | \langle X_n^\nu | \varphi \rangle = \sum_{st} |g_s\rangle |f_t\rangle \langle f_t | \langle g_s | \varphi \rangle \quad (3.36)$$

$$\langle X_m^\mu | \langle X_n^\nu | \varphi \rangle = \sum_{st} A_{st} |g_s\rangle |f_t\rangle, \quad (3.37)$$

por cómo se operan esos productos, si en la dirección X_m^μ se utilizan \mathcal{S} puntos de malla y en X_n^ν \mathcal{T} , al usar ambas dimensiones se tendrían $\mathcal{S} \times \mathcal{T}$ puntos de malla, lo que aumenta considerablemente el número necesario de cálculos de estructura electrónica. En este proyecto se utilizan hasta dos dimensiones, debido, principalmente, al costo de la evaluación exacta de las superficies de energía potencial. Cada elemento de la matriz con la que se

representan las PES en la malla está dado por:

$$V_{st,s't'}(X_m^\mu, X_n^\nu) = \langle f_s | \langle g_t | V(X_m^\mu, X_n^\nu) | g_{t'} \rangle | f_{s'} \rangle \quad (3.38)$$

y cada $V(X_m^\mu, X_n^\nu)$ equivale a un cálculo de estructura electrónica.

3.3. Potencial imaginario de absorción

Representar al espacio de Hilbert en una malla de Fourier conlleva condiciones periódicas a la frontera, como se observa en las ecuaciones 3.23 y 3.24. Sea ϕ una función arbitraria, si no está restringida a que $\phi(X_{m'}^\mu) = 0$ y $\phi(p_{s'}^\mu) = 0$ para las regiones más allá de los límites de la malla, o bien, si no se cumple que ϕ sea una función periódica, las contribuciones que estén fuera de los límites definidos se replicarán dentro del espacio real y se sumarán, ocasionando errores numéricos. A este fenómeno se le conoce como *aliasing* o reflexión espuria.[14] Una ilustración de cómo se manifiesta se muestra en la Figura 3.2 .

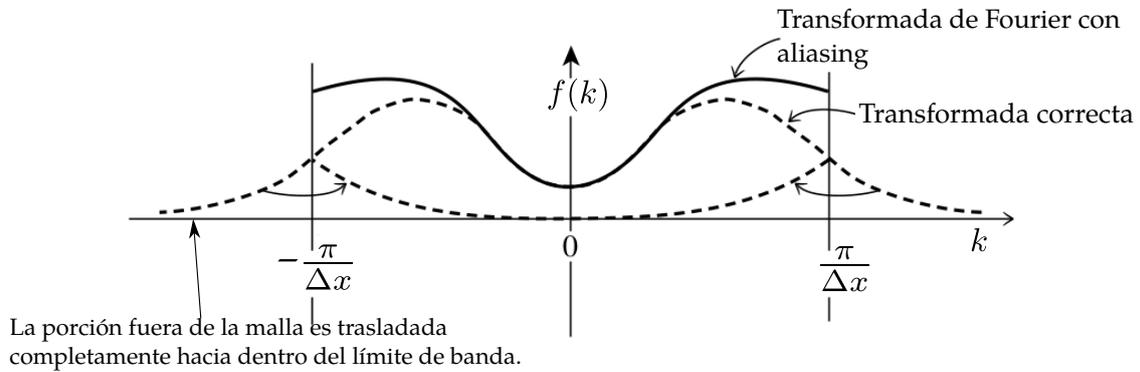


Figura 3.2 – Manifestación del *aliasing* en una función cuyo dominio excede el límite de banda. Las flechas señalan cómo las porciones fuera de los límites reales de la malla se replican de manera espuria hacia dentro del intervalo en p .

Para evitar que ocurra el *aliasing* es necesario ampliar el intervalo de trabajo de $X^\mu \in [X_{min}^\mu, X_{max}^\mu]$ a $X^\mu \in [X_{<}^\mu, X_{>}^\mu]$, donde $X_{<}^\mu < X_{min}^\mu$ y $X_{>}^\mu > X_{max}^\mu$, a la vez que se disminuye el ΔX^μ (ecuaciones (3.21) y (3.22)) para que también aumente el intervalo en p . En ocasiones este aumento es suficiente para asegurar que la función de onda se extinga al

acercarse a los límites de la malla. Sin embargo, en otras ocasiones esta técnica por sí sola puede requerir de incrementos muy grandes en el número de puntos de malla lo que, a su vez, aumenta considerablemente el costo computacional de la simulación, en especial cuando se representa más de un grado de libertad[15-18]. Por lo anterior, Baer y Neuhasuer propusieron adicionar un potencial imaginario de absorción (IAP), V_{io} , al operador de energía potencial[19]:

$$\hat{V}(X^\mu) \rightarrow V(X^\mu) - i|V_{io}(X^\mu)| \quad (3.39)$$

con valores diferentes de cero únicamente en el intervalo $X \in [X_{\langle}^\mu, X_{min}^\mu] \cup [X_{max}^\mu, X_{\rangle}^\mu]$. Al evaluar el operador de evolución temporal (mostrado en la ecuación (3.16)) genera términos proporcionales a $\exp(-V_{io})$ lo que obliga a que la función de onda se extinga en la región del intervalo que se prolongó respecto a la original. El potencial imaginario de absorción, por lo tanto, ayuda a reducir el número de puntos de la malla extendida, S' , en comparación con una expansión en ausencia de IAP. Es necesario calibrar $|V_{io}(X^\mu)|$ para asegurar que su magnitud sea suficiente para que la función sea cero en los límites de la malla, sin que sea tan grande como para que se comporte como una barrera de potencial[20]. Dicha calibración se lleva a cabo para cada sistema en específico.

Una vez representada la función sobre la malla de Fourier la única forma de evitar que ocurra el aliasing es utilizando al potencial imaginario de absorción.[15, 21] Sin embargo, éste introduce condiciones a la frontera distintas a las del sistema físico. Debido a que el IAP ocasiona que la probabilidad de estar fuera de los límites de la malla tienda a cero, introduce condiciones de una barrera de potencial, por lo que puede provocar reflexiones de las porciones que lo alcancen. Asimismo, su contribución dentro del operador de evolución temporal es proporcional a una exponencial negativa, lo que introduce disipaciones en el sistema. Ninguna de estas dos condiciones tiene origen físico pero tampoco lo tienen las interferencias entre las porciones reales y las porciones originadas de la reflexión espuria, las cuales además desestabilizan al método numérico. Por lo tanto, es necesario ajustar la magnitud del potencial imaginario, de manera tal que sea lo suficientemente pequeño

como para no modificar la descripción física del sistema pero lo suficientemente grande como para eliminar la mayor cantidad de porciones que llegan al límite de la malla.

3.4. Operador de energía cinética en términos de coordenadas internas

Hasta ahora se ha desarrollado al operador de energía cinética en términos de coordenadas cartesianas. Sin embargo, existen sistemas coordenados curvilíneos, conocidos como de coordenadas internas, en los que se expresan las posiciones de los átomos relativas a las de los demás átomos en el sistema, lo que facilita la descripción de un sistema de partículas interactuantes. En química, uno de los sistemas de coordenadas internas más comunes es el de coordenadas de enlace-ángulo, en el que se define un conjunto de distancias interatómicas, r_{ij} , ángulos de enlace, θ_{ijk} , y ángulos diedros, τ_{ijkl} , que señalan la posición de cada núcleo respecto a las posiciones de los demás.[22] La figura 3.3 muestra cómo se definen dichas coordenadas. Cabe destacar que el sistema de coordenadas internas es un sistema “fijado en el cuerpo” ya que su origen está posicionado en el centro de masa del conjunto de partículas y los ejes se alinean con sus ejes de inercia principales, mientras que el origen de las coordenadas cartesianas es un punto fijo y la alineación de los ejes es independiente a la molécula, por lo que el sistema se conoce como “fijado en el espacio”[6, 23].

Es necesario imponer restricciones para definir al sistema coordenado con ejes fijados en el cuerpo, las cuales se determinan de manera tal que se asegure la conservación de los momentos lineal y angular. La conservación de momento lineal se asegura fijando el origen en el centro de masa de la molécula, lo que ocasiona que el sistema coordenado se desplace junto con la molécula. Es decir, que se debe de cumplir que

$$\sum_{n=1}^{\mathcal{N}} m_n d_{\beta n} = 0 \quad \forall \beta = x, y, z \quad (3.40)$$

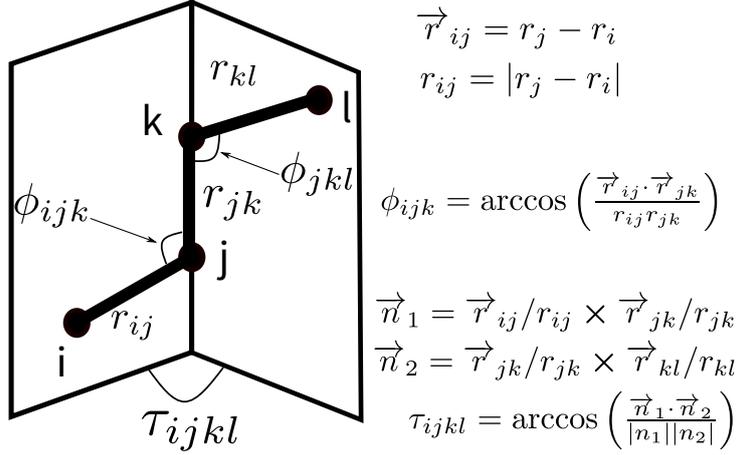


Figura 3.3 – Coordenadas internas de enlace-ángulo. r_i, r_j, r_k, r_l se refieren a las posiciones de los átomos i, j, k, l , respectivamente.

donde \mathcal{N} es el número de núcleos en la molécula, β se refiere a la componente x, y o z del vector de desplazamiento nuclear d , del n -ésimo átomo, con masa m_n . Por otra parte, se parametrizan tres ángulos de Euler, que definen la orientación de los ejes fijados en la molécula respecto a los fijados en el espacio, para restringir al momento angular de la molécula. Dicha parametrización se realiza de manera tal que se cumpla con la siguiente ecuación,

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} m_n a_{\beta n} d_{\gamma n} = 0 \quad (3.41)$$

donde $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ es el tensor de Levi-Civita, $d_{\gamma n}$ denota un desplazamiento infinitesimal del átomo n respecto a su posición de referencia $a_{\beta n}$. Al derivar a (3.41) respecto al tiempo se obtiene la expresión clásica de momento angular [6, 24], es decir, esta restricción está asociada con la conservación de dicho momento. El sistema coordinado con ejes fijados en el cuerpo, para una molécula no lineal, está constituido por las tres coordenadas (cartesianas) del centro de masa del sistema, los tres ángulos de Euler y a $3\mathcal{N} - 6$ coordenadas internas, las cuales describen al movimiento vibracional de la molécula. [3, 6, 22, 25] Estas condiciones también son conocidas como condiciones de Eckart. [24]

Ya que las coordenadas internas de enlace ángulo expresan a la energía en términos de las posiciones relativas de los átomos interactuantes, éstas simplifican la forma del operador de energía potencial. Sin embargo, la formulación del operador de energía cinética

se dificulta debido a que está escrito en función de segundas derivadas respecto a coordenadas curvilíneas. Para poder expresar a dicho operador en términos de las coordenadas internas, es necesario realizar una transformación a partir del sistema cartesiano, que sea válida y que sea operada de manera tal que respete a las relaciones de conmutación entre el operador de momento lineal y el de posiciones[26]. La validez matemática de la transformación entre coordenadas depende de que el sistema fijado en el cuerpo sea un sistema coordinado completo, para lo que es necesario que las nuevas coordenadas tengan la misma dimensionalidad que el sistema Cartesiano ($3\mathcal{N}$) y sean linealmente independientes entre ellas. Además, es necesario definir una transformación analítica con el sistema cartesiano tal que provea una relación única entre elementos de los respectivos conjuntos de coordenadas. El sistema de coordenadas de enlace-ángulo cumple con dichos requisitos[22].

Las coordenadas internas, \mathbf{Q} , se relacionan con las cartesianas, \mathbf{X} , a través de la matriz jacobiana $W(\mathbf{Q})$

$$d\mathbf{X} = W(\mathbf{Q}) \cdot d\mathbf{Q}. \quad (3.42)$$

$\mathbf{Q} = (R_x, R_y, R_z, \theta, \vartheta, \chi, q_1, \dots, q_{3\mathcal{N}-6})$ es un vector $3\mathcal{N}$ dimensional que contiene a las posiciones cartesianas del centro de masa, que definen los grados de libertad traslacionales, (R_x, R_y, R_z) , los tres ángulos de Euler, $(\theta, \vartheta, \chi)$, que determinan a los grados de libertad rotacionales, y a las $3\mathcal{N} - 6$ coordenadas internas, \mathbf{q} , que describen a los grados de libertad vibracionales del sistema. En la figura 3.3 se muestra cómo se pueden encontrar las coordenadas internas a partir de las posiciones nucleares. La manera más sencilla de definir a $W(\mathbf{Q})$, la cual fue la que se usó para su implementación en la sección 4.1.1, es realizando dos transformaciones secuenciales:

$$d\mathbf{X} = W_1 \cdot d\xi \quad (3.43)$$

$$d\xi = W_2 \cdot d\mathbf{Q} \quad (3.44)$$

$$W(\mathbf{Q}) = W_1 \cdot W_2, \quad (3.45)$$

en donde se define al sistema coordenado de las distancias de Jacobi, que está constituido por $\mathcal{N}-1$ vectores de distancia interatómica y con el origen colocado en el centro de masa. El vector de dicho sistema coordenado es $\xi \equiv (R_x, R_y, R_z, \delta_1, \dots, \delta_{\mathcal{N}-1})$ y está constituido por el centro de masa y los vectores $\delta_{n'} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, que se definen de manera tal que su magnitud coincida con las distancias interatómicas que se utilizan en el sistema de coordenadas internas, es decir $|\delta_{n'}| = r_{ij}$. Así, el Jacobiano W_1 que transforma al vector de las posiciones cartesianas al vector de centro de masa está dado por:

$$d \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \\ \delta_1^x \\ \delta_1^y \\ \delta_1^z \\ \vdots \\ \delta_{\mathcal{N}-1}^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_1/M & 0 & 0 & m_2/M & 0 & 0 & \cdots & m_{\mathcal{N}}/M & 0 & 0 \\ 0 & m_1/M & 0 & 0 & m_2/M & 0 & \cdots & 0 & m_{\mathcal{N}}/M & 0 \\ 0 & 0 & m_1/M & 0 & 0 & m_2/M & \cdots & 0 & 0 & m_{\mathcal{N}}/M \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot d \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ \vdots \\ z_N \end{pmatrix}. \quad (3.46)$$

lo que es equivalente a

$$d\xi = W_1^{-1} d\mathbf{X}. \quad (3.47)$$

Es decir que la matriz mostrada en la ecuación (3.46) es igual a W_1^{-1} . A partir de la cuarta línea de la ecuación (3.46), los elementos de W_1^{-1} diferentes de 0 son -1 o 1 , según se defina el vector de distancia entre átomos. Por ejemplo, en el caso mostrado en la ecuación (3.46) $\delta_1 = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ y en la transformación se lleva a cabo la resta componente por componente.

Una vez definido W_1 es posible hacer la transformación de las coordenadas de distancia de Jacobi hacia las internas. Las distancias de Jacobi en el sistema coordenado con ejes fijados en el cuerpo se relacionan con las del sistema coordenado con ejes fijados en el espacio a través de la matriz de rotación de Euler:

$$\delta_{\mathbf{n}'} = \mathbf{S}_r^\dagger(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \delta_{n'}^b(\mathbf{q}), \quad (3.48)$$

onde $\delta_{n'}^b(\mathbf{q})$ es la distancia interatómica definida a partir de ejes fijados en el cuerpo² y $\mathbf{S}_r^\dagger(\alpha, \beta, \gamma)$ es la matriz de rotación de Euler. Así, es conveniente tomar a la dirección de δ_1^b como el primer vector de base, e_1 , es decir, alinear a uno de los ejes con este vector, y definir a los demás vectores de distancia a partir de rotaciones respecto los ángulos de enlace ϕ_{ijk} y diedros τ_{ijkl} . De manera general:

$$\delta_{n'}^b(\mathbf{q}) = \mathbf{r}_{n'}^b - \mathbf{r}_i^b = (-1)^d r_{n'i} S_v(\phi_2, \dots, \phi_i, \tau_3, \dots, \tau_i) \cdot R_x[(-1)^e \tau_{n'}] \cdot R_z[(-1)^f \phi_{n'}] \cdot e_1, \quad (3.49)$$

donde R_x y R_z son las matrices de rotación respecto a los ejes cartesianos y S_v es un producto entre matrices de rotación. La numeración de los ángulos de los que depende S_v depende del número de átomo al que definen. Por ejemplo, si se considera el caso de que se tenga a la matriz Z de la molécula de benceno, que consta de 12 átomos, y se quisiera encontrar al vector de separación entre el sexto carbono y el séptimo hidrógeno. Si la posición del C6 estuviera definida a partir del ϕ_{456} y τ_{3456} , estos corresponderían a ϕ_5 y τ_5 . Por su parte, ϕ_2 definiría la posición del tercer átomo respecto a e_1 , ϕ_3 y τ_3 la posición del cuarto átomo, etc. S_v describiría las rotaciones que sería necesario realizar sobre los ángulos del sistema de coordenadas internas, para encontrar la posición de C6. Finalmente, con las rotaciones en R_x y R_z se alinea a los ejes fijados en el cuerpo con el enlace carbono-hidrógeno y así se puede encontrar al vector $\delta_{n'}^b(\mathbf{q})$. d , e , f determinan el sentido de las rotaciones.

Por su parte, el jacobiano W_2 está definido por,

$$W_2 = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_3 & \mathbf{0}_3 & \mathbf{0}_3 & \cdots & \mathbf{0}_3 \\ \mathbf{0}_3 & \eta_1 & \sigma_1^{(2)} & \cdots & \mathbf{0}_3 \\ \mathbf{0}_3 & \eta_2 & \sigma_2^{(2)} & \cdots & \mathbf{0}_3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \mathbf{0}_3 & \eta_{(\mathcal{N}-1)} & \sigma_{(\mathcal{N}-1)}^{(2)} & \cdots & \sigma_{(\mathcal{N}-1)}^{(\mathcal{N}-1)} \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

²Los ejes fijados en el cuerpo tienen distinta orientación a los fijados en el espacio.

donde cada símbolo que se muestra dentro de la matriz de (3.50) corresponde a un bloque de 3×3 elementos. $\mathbf{1}_3$ son matrices identidad y $\mathbf{0}_3$ son bloques de ceros, estos aparecen porque el centro de masa no se ve afectado. $\eta_{n'}$ y σ corresponden a matrices de vectores columna:

$$\eta_{n'} \equiv \begin{pmatrix} \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial S_r^\dagger}{\partial \alpha} \cdot \delta_{n'}^b & \frac{\partial S_r^\dagger}{\partial \beta} \cdot \delta_{n'}^b & \frac{\partial S_r^\dagger}{\partial \gamma} \cdot \delta_{n'}^b \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}, \quad (3.51)$$

mientras que las matrices σ :

$$\sigma_{n'}^{(2)} \equiv S_r^\dagger \begin{pmatrix} \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial}{\partial r_1} \delta_{n'}^b & \frac{\partial}{\partial r_2} \delta_{n'}^b & \frac{\partial}{\partial \phi_2} \delta_{n'}^b \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

y

$$\sigma_{n'}^{(i)} \equiv S_r^\dagger \begin{pmatrix} \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial}{\partial r_i} \delta_{n'}^b & \frac{\partial}{\partial \phi_i} \delta_{n'}^b & \frac{\partial}{\partial \tau_i} \delta_{n'}^b \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}. \quad (3.53)$$

Con $W(\mathbf{Q})$ es posible definir una matriz de transformación, \mathcal{G} :

$$\mathcal{G} = (W^\dagger m W)^{-1}, \quad (3.54)$$

donde m es una matriz diagonal que contiene a las masas de los átomos que conforman al sistema. Cabe destacar que, de no plantear una transformación válida entre coordenadas, no se puede invertir a la matriz jacobiana.

En mecánica clásica, la contribución cinética a la matriz hamiltoniana se escribe en tér-

minos del momento conjugado, $P_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k}$: [6]

$$T = \sum_{k,l}^{3N} P_k^* \mathcal{G}_{kl} P_l. \quad (3.55)$$

En mecánica cuántica, las expresiones P_k^2 y $P_k g^n P_k g^{-n}$ (donde $g = \det \mathcal{G}^{-1}$) no son equivalentes, ya que los operadores de posición y momento no conmutan. En 1928, Podolsky desarrolló el análogo cuántico a la ecuación (3.55) para poder expresar al operador de energía cinética, en términos de coordenadas generalizadas, respetando la no conmutación de los operadores [26]. Entonces, el operador de energía cinética en representación de posiciones está dado por:

$$\hat{\mathcal{T}} = -\frac{1}{2} g^{-1/4} \sum_{\mu,\nu} \frac{\partial}{\partial Q_\mu} g^{1/2} \mathcal{G}_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial Q_\nu} g^{-1/4}, \quad (3.56)$$

asociado al elemento de volumen $dQ_1 dQ_2 \dots dQ_{3N}$ para la normalización de la función de onda. Desarrollando la ecuación (3.56) se obtiene la expresión para el operador de energía cinética, en coordenadas generalizadas [22]:

$$\hat{\mathcal{T}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu}^{3N} \frac{\partial}{\partial Q_\mu} \mathcal{G}_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial Q_\nu} + \hat{V}'(\mathbf{Q}) \quad (3.57)$$

$$\hat{V}'(\mathbf{Q}) = \frac{1}{8g} \sum_{\mu\nu}^{3N} \left[\mathcal{G}_{\mu\nu} \frac{\partial^2}{\partial Q_\mu \partial Q_\nu} + \frac{\partial \mathcal{G}_{\mu\nu}}{\partial Q_\mu} \frac{\partial g}{\partial Q_\nu} - \frac{3}{4g} \mathcal{G}_{\mu\nu} \frac{\partial g}{\partial Q_\mu} \frac{\partial g}{\partial Q_\nu} \right], \quad (3.58)$$

donde elemento $\mathcal{G}_{\mu\nu}$ es aquél que acopla a las coordenadas Q_μ y Q_ν . La ecuación (3.57) es la que se obtiene de sustituir P_μ por $\hat{P}_\mu = \frac{\partial}{\partial Q_\mu}$ en la expresión clásica. Por su parte, \hat{V}' es un término de pseudopotencial que aparece debido a la no conmutación del momento lineal y la posición, por lo que es completamente cuántico. La matriz de transformación

\mathcal{G} es una matriz de bloques,

$$\mathcal{G}(R_x, R_y, R_z, \theta, \vartheta, \chi, q_1, \dots, q_{3N-6}) = \begin{array}{c} \begin{array}{cc} 3 & 3 \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} \end{array} \\ \begin{array}{l} 3 \{ \\ 3 \{ \\ 3N-6 \{ \end{array} \left[\begin{array}{ccc} \frac{1}{M} \mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \bar{\mu} & \bar{\Gamma}_{VR} \\ \mathbf{0} & (\bar{\Gamma}_{VR})^\dagger & \underbrace{\mathbf{G}}_{3N-6} \end{array} \right]. \end{array} \quad (3.59)$$

Alrededor de la matriz se muestran las dimensiones de cada bloque. El bloque $\bar{\mu}$ contiene la transformación para las coordenadas que describen los movimientos rotacionales y $\bar{\Gamma}_{VR}$ se refiere a los acoplamientos rovibracionales. La matriz \mathbf{G} es la transformación para los movimientos vibracionales, descritos por las coordenadas internas de enlace-ángulo q_i . Sus elementos se pueden encontrar de manera general utilizando los vectores de desplazamiento relativo para cada tipo de coordenada:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{m_{\mathbf{n}}} d_{\mathbf{n}}^{(\mu)} \cdot d_{\mathbf{n}}^{(\nu)}, \quad (3.60)$$

donde los vectores $d_{\mathbf{n}}^{(\mu)}$ señalan los desplazamientos del \mathbf{n} -ésimo átomo, que ocasionan a la coordenada interna q_μ . La suma se evalúa sólo en los átomos que estén contenidos en ambas coordenadas q_μ y q_ν . Por ejemplo, si $G_{\mu\nu} = G_{r\tau}$ es el elemento de matriz que acopla a las coordenadas r_{ij} y τ_{ijkl} , la suma se evaluará para los desplazamientos infinitesimales que los átomos i y j realizan sobre las coordenadas r_{ij} y τ_{ijkl} . [6]

Entonces se puede expresar la contribución del movimiento vibracional al operador de energía cinética, en términos de coordenadas internas, de la siguiente forma:

$$\hat{\mathcal{T}}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu}^{3N-6} \frac{\partial}{\partial q_\mu} G_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial q_\nu}. \quad (3.61)$$

El desarrollo para evaluar al bloque G fue realizado en la literatura utilizando la ecuación (3.60) por Wilson [6] y sus elementos $G_{\mu\nu}$ han sido tabulados por Frederick en la referencia [22], para cada posible tipo de combinación entre coordenadas $\mu\nu$.

Una vez definida la transformación entre sistemas coordenados, es posible encontrar la expresión de la matriz del operador de energía cinética en términos de las coordenadas curvilíneas y en la representación adiabática a través de aplicar a (3.61) en la función de onda (3.5):

$$\hat{\mathcal{T}}(\mathbf{q}) \sum_i \psi_i(\mathbf{q}, t) |\zeta_i\rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^{3N-6} \sum_{\nu}^{3N-6} \frac{\partial}{\partial q^{\mu}} G_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial q^{\nu}} \sum_i \psi_i(\mathbf{q}, t) |\zeta_i\rangle \quad (3.62)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left[\frac{\partial G_{\mu\nu}}{\partial q^{\mu}} \frac{\partial}{\partial q^{\nu}} + G_{\mu\nu} \frac{\partial^2}{\partial q^{\mu} \partial q^{\nu}} \right] \sum_i \psi_i(\mathbf{q}, t) |\zeta_i\rangle$$

$$\langle \zeta_j | V'(\mathbf{q}) \sum_i \psi_i(\mathbf{q}, t) |\zeta_i\rangle = V'_i(\mathbf{q}) \delta_{ji} \psi_i(\mathbf{q}, t). \quad (3.63)$$

Para desarrollar a la ecuación (3.62), al término que contiene $\frac{\partial G_{\mu\nu}}{\partial q^{\mu}}$ se le denota como 1 y al que contiene a $\frac{\partial}{\partial q^{\mu} \partial q^{\nu}}$ como 2. Operando cada uno los términos sobre la función de onda está dada por:

$$-\frac{1}{2} \mathbb{1} \times \sum_i \psi_i(\mathbf{q}, t) |\zeta_i\rangle =$$

$$- \frac{1}{2} \frac{\partial G_{\mu\nu}}{\partial q_{\mu}} \sum_i \left\{ \frac{\partial \psi_i}{\partial q_{\nu}} |\zeta_i\rangle + \psi_i \frac{\partial |\zeta_i\rangle}{\partial q_{\nu}} \right\}. \quad (3.64)$$

Multiplicando por $\langle \zeta_j |$ a la izquierda:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial G_{\mu\nu}}{\partial q_{\mu}} \left[\sum_i \frac{\partial \psi_i}{\partial q_{\nu}} \delta_{ji} + \psi_i \left\langle \zeta_j \left| \frac{\partial \zeta_i}{\partial q_{\nu}} \right\rangle \right]. \quad (3.65)$$

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2}2 \times \sum_i \psi_i(\mathbf{q}, t) |\zeta_i\rangle &= \\
&- \frac{1}{2}G_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial q_\mu} \left[\sum_i \frac{\partial \psi_i}{\partial q_\nu} |\zeta_i\rangle + \psi_i \frac{\partial |\zeta_i\rangle}{\partial q_\nu} \right] \\
&- \frac{1}{2}G_{\mu\nu} \left[\sum_i \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial q_\mu \partial q_\nu} |\zeta_i\rangle + \frac{\partial \psi_i}{\partial q_\nu} \frac{\partial |\zeta_i\rangle}{\partial q_\mu} + \frac{\partial \psi_i}{\partial q_\mu} \frac{\partial |\zeta_i\rangle}{\partial q_\nu} + \psi_i \frac{\partial^2 |\zeta_i\rangle}{\partial q_\mu \partial q_\nu} \right].
\end{aligned} \tag{3.66}$$

Multiplicando por $\langle \zeta_j |$ a la izquierda:

$$-\frac{1}{2}G_{\mu\nu} \left[\sum_i \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial q_\mu \partial q_\nu} \delta_{ji} + \frac{\partial \psi_i}{\partial q_\nu} \Lambda_{ji}(q^\mu) + \frac{\partial \psi_i}{\partial q_\mu} \Lambda_{ji}(q^\nu) + \psi_i \left\langle \zeta_j \left| \frac{\partial^2 \zeta_i}{\partial q_\mu \partial q_\nu} \zeta_i \right. \right\rangle \right]. \tag{3.67}$$

El elemento $\left\langle \zeta_j \left| \frac{\partial^2 \zeta_i}{\partial q_\mu \partial q_\nu} \zeta_i \right. \right\rangle$ se obtiene con el procedimiento descrito en las ecuaciones (3.10)-(3.12). Uniendo a las expansiones de los términos 1 y 2 se obtiene al elemento \mathcal{T}_{ji} de la matriz de energía cinética:

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_{ji} &= \\
&- \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left\{ G_{\mu\nu} \left[\delta_{ji} \frac{\partial^2}{\partial q^\mu} + \Lambda_{ji}(q^\mu) \frac{\partial}{\partial q^\nu} + \Lambda_{ji}(q^\nu) \frac{\partial}{\partial q^\mu} + \Lambda_{ji}(q^\mu) \Lambda_{ji}(q^\nu) \right. \right. \\
&\left. \left. + \frac{\partial \Lambda_{ji}(q^\nu)}{\partial q^\mu} \right] + \frac{\partial G_{\mu\nu}}{\partial q^\mu} \left[\delta_{ji} \frac{\partial}{\partial q^\nu} + \Lambda_{ji}(q^\nu) \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{3.68}$$

Las sumas sobre μ y ν corren por todos los grados de libertad vibracionales, sin embargo, en la dinámica cuántica se hace la simplificación a un número de grados de libertad menor, debido al costo computacional. De forma global, el elemento ij de la matriz del operador hamiltoniano en la representación adiabática, en términos de coordenadas internas está dado por:

$$\mathcal{H}_{ji} = \mathcal{T}_{ji} + V_i'(\mathbf{Q})\delta_{ji} + \mathcal{V}_i(\mathbf{Q})\delta_{ji}. \tag{3.69}$$

De los cálculos de estructura electrónica se obtienen los acoplamientos no adiabáticos en términos de coordenadas cartesianas. Para evaluarlos en función de las coordenadas

internas se utiliza la matriz jacobiana y la siguiente relación:

$$\begin{aligned}\Lambda_{ij}(q^\nu) &= \left\langle \zeta_i \left| \frac{dX^\mu}{dq^\nu} \frac{\partial}{\partial X^\mu} \zeta_j \right. \right\rangle \\ &= \frac{dX^\mu}{dq^\nu} \left\langle \zeta_i \left| \frac{\partial}{\partial X^\mu} \zeta_j \right. \right\rangle,\end{aligned}\tag{3.70}$$

ya que la integración se realiza únicamente respecto a los grados de libertad electrónicos. $\frac{dX^\mu}{dq^\nu}$ es el elemento $\mu\nu$ de la matriz $W(\mathbf{Q})$. Cabe destacar que es poco común que los cálculos de dinámica cuántica sobre mallas numéricas se realicen en la representación adiabática, probablemente debido a la dificultad que conlleva expresar a los elementos fuera de la diagonal de la matriz hamiltoniana y operarlos sobre el paquete de ondas nuclear. Así que, a pesar de que el uso de coordenadas internas es muy común en la literatura, no se encontró ningún algoritmo para calcular a las contribuciones a \mathcal{T}_{ji} de los acoplamientos no adiabáticos. Por lo anterior, en esta tesis se realizó una implementación computacional que realiza la transformación presentada en la ecuación (3.70) como parte del programa generado en este proyecto, utilizando las matrices jacobianas definidas en las ecuaciones (3.46) y (3.50). La alternativa más utilizada en la literatura es la de resolver la TDSE en la representación diabática. Sin embargo, el cambio de representación requiere de cálculos muy costosos y no disponibles de forma general en los paquetes computacionales para más de dos estados a la vez[27]. Por lo tanto, la motivación para implementar la evaluación de los acoplamientos no adiabáticos en términos de coordenadas internas es la de que el código aquí escrito pueda obtener la dinámica cuántica molecular para un número arbitrario de estados electrónicos, de manera simultánea, sin agregar dificultad a los cálculos de estructura electrónica.

3.5. Desarrollo del operador de evolución temporal en términos de polinomios de Chebyshev

Debido a que el operador de evolución temporal involucra a la exponencial de un operador (véase la ecuación (3.16)), se han propuesto distintas metodologías para desarrollar a su matriz y evaluarlo de manera computacionalmente eficiente. Los métodos utilizados en la literatura se pueden dividir en dos tipos: los de pasos de tiempo (Δt) cortos y los de propagación global. En los primeros es necesario dividir el tiempo total de simulación en intervalos pequeños para disminuir la acumulación del error numérico. Algunos ejemplos son los métodos que sólo consideran el término lineal de la expansión en series del operador exponencial, por lo que la integración se realiza directamente a través de, por ejemplo, cuadraturas numéricas o integradores Runge-Kutta. Por otro lado, se encuentra el método de propagación por división temporal, el cual separa $\exp\{-i\Delta t(\hat{T} + \hat{V})\}$ en un producto de exponenciales para la parte potencial y cinética. En este método es necesario que $\Delta t \rightarrow 0$ ya que los operadores \hat{T} y \hat{V} no conmutan y, aplicando la fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff[28], se observa que la diferencia entre $\exp\{-i(\hat{T} + \hat{V})\Delta t\}$ y $\exp\{-i\hat{T}\Delta t\}\exp\{-i\hat{V}\Delta t\}$ depende de Δt . Por otro lado, los métodos de propagación global se basan en realizar expansiones polinomiales del operador de evolución temporal, lo que permite mayores Δt . Sólo hay dos propagadores globales, el de Lanczos y el de Chebyshev. En el método de Lanczos los polinomios no se conocen *a priori*, sino que se encuentran a través de proyectar un número \tilde{N} de veces al hamiltoniano sobre la condición inicial, eliminando contribuciones que se traslapen entre ellas, de manera tal que se obtengan funciones de base ortogonales. Una vez encontrada la base, se procede a diagonalizar al hamiltoniano, con lo que es posible evaluar directamente su exponencial. El método de Chebyshev es el método más estable numéricamente, además de que soporta tanto pasos de tiempo cortos como largos, por lo que es el que se utiliza en este proyecto y se describe detalladamente a continuación.

Sea A la matriz de un operador \hat{A} de dimensiones $M \times M$, sean $P_n(z)$ polinomios ortogonales en el intervalo \mathcal{O} . Ha sido demostrado que es posible evaluar $f(A)$ conociendo al desarrollo polinomial de su análogo escalar $f(z)$ donde z pertenece al dominio \mathcal{D} que incluye a todos los eigenvalores de A . [10] Realizando el desarrollo en términos de los $P_n(z)$:

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(z). \quad (3.71)$$

$$a_n = \int_{\mathcal{O}} f(z) P_n^*(z) \omega dz, \quad (3.72)$$

donde ω es el peso que se utiliza para asegurar la ortogonalidad de los polinomios en el intervalo \mathcal{O} . Nótese que para realizar la expansión de la ecuación (3.71) es necesario que $\mathcal{D} \subset \mathcal{O}$. La matriz $f(A)$ puede ser definida mediante:

$$f(A) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(A) \quad (3.73)$$

Tal-Ezer demostró que para expresar a $f(A)$ en términos de polinomios finitos de grado menor o igual que $M - 1$, con M las dimensiones de la matriz del operador a desarrollar, la mejor aproximación se realiza cuando se utilizan los polinomios de Chebyshev con argumento imaginario. Esto se debe a que se realiza una expansión en términos de polinomios cuyo intervalo ortogonal va de $[-i, i]$ ($i = \sqrt{-1}$) y tienen el error uniformemente distribuido, lo que ocasiona que, cuando se llega a la convergencia, el error disminuye exponencialmente. Asimismo, los polinomios de Chebyshev son los mejores para hacer la expansión en series del operador de evolución temporal ya que ha sido demostrado que son los polinomios ortogonales que tienen la menor desviación máxima, respecto a la función original.

Los coeficientes para el desarrollo del operador de evolución temporal en términos de

polinomios de Chebyshev están dados por:

$$f(\alpha z) = \exp(-i\alpha x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(\alpha) T_n(-ix) \quad (3.74)$$

$$\alpha = \frac{\Delta E_{grid} \Delta t}{2}. \quad (3.75)$$

Donde se hizo el cambio de variable $z = -ix$. $\Delta E_{grid} = E_{max} - E_{min}$ es la diferencia entre la máxima y mínima energías de los estados que la matriz hamiltoniana abarca. El propagador de Chebyshev es un propagador global debido a que el paso de tiempo, Δt , se puede elegir arbitrariamente grande. $T_n(-ix) = P_n(z)$ son los polinomios de Chebyshev con variable compleja, los cuales son ortogonales respecto al siguiente producto interno:

$$\langle P_m(z) | P_n(z) \rangle = -i \int_{-i}^i \frac{P_m^*(z) P_n(z)}{\sqrt{1 - |z|^2}} dz. \quad (3.76)$$

Es decir, que para que se cumpla la relación de ortogonalidad, es necesario que el dominio de los eigenvalores y, por lo tanto, la matriz del operador hamiltoniano, tomen valores dentro del intervalo ortogonal de los polinomios. Esto se realiza considerando a las relaciones de recurrencia de los polinomios, al ΔE_{grid} y se le llama “normalización” del operador, debido a que la magnitud de las cotas es uno.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{norm}} = 2 \frac{\hat{\mathcal{H}} - (\Delta E_{grid}/2 + E_{min})}{\Delta E_{grid}}. \quad (3.77)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$ es el hamiltoniano molecular. Cabe destacar que es sumamente importante verificar si la estimación de los valores de ΔE_{grid} , E_{max} y E_{min} es correcta, ya que si las magnitudes de $-ix$ (generadas por el intervalo de eigenvalores de $i\hat{A}$) no se encuentran dentro del intervalo ortogonal de los polinomios de Chebyshev, el error aumenta exponencialmente, en vez de disminuir.

Los coeficientes de la expansión (3.74) están dados por:

$$a_n(\alpha) = (2 - \delta_{n0}) \int_{-i}^i \frac{\exp(i\alpha x) T_n(-ix)}{\sqrt{1 - x^2}} dx. \quad (3.78)$$

Así como todos los polinomios ortogonales, los de Chebyshev son las soluciones de un tipo específico de ecuaciones diferenciales. Si en su correspondiente ecuación se realiza el cambio de variable $-ix = \cos \theta$ es posible encontrar que $T_n(-ix) = \cos(n\theta)$. Por lo tanto, los coeficientes para el desarrollo del operador de evolución temporal se pueden expresar en función de θ :

$$\begin{aligned} dx &= id \cos \theta = -i \operatorname{sen} \theta d\theta \\ a_n(\alpha) &= -i(2 - \delta_{n0}) \int_{-i}^i \exp(i\alpha \cos \theta) \cos(n\theta) d\theta = (2 - \delta_{n0}) J_n(\alpha), \end{aligned} \quad (3.79)$$

donde $J_n(\alpha)$ denota a las funciones de Bessel de primer tipo. En el caso en el que se utilice un potencial complejo de absorción, a pesar de que el intervalo energético sea un número complejo, la ecuación (3.79) sigue definiendo a una función de Bessel, por lo que no cambia la forma en la que se hace el desarrollo polinomial del operador de evolución temporal.

Considerando a la matriz \mathcal{H} como A , se obtiene la siguiente expresión para la aproximación del operador de evolución temporal:

$$\exp(-i\mathcal{H}\Delta t) = \exp(-iE_{min}\Delta t + \alpha) \sum_{n=0}^{\tilde{N}} a_n(\alpha) T_n(-i\mathcal{H}_{norm}), \quad (3.80)$$

donde se multiplica al desarrollo en términos de \mathcal{H}_{norm} por el factor de fase $\exp(-iE_{min}\Delta t + \alpha)$, el cual compensa los cambios en el dominio energético, realizados al normalizar \mathcal{H} . Definiendo a $t_l = l\Delta t$; $l = 0, 1, \dots$ la función de onda en cualquier tiempo se obtiene a partir de la función de onda evaluada en el tiempo anterior:

$$\psi((l+1)\Delta t) = \exp(-iE_{min}\Delta t + \alpha) \sum_{n=0}^{\tilde{N}} a_n(\alpha) \varrho_n, \quad (3.81)$$

donde $\varrho_n = T_n(-i\mathcal{H}_{norm})\psi(l\Delta t)$ y \tilde{N} es el máximo grado que alcanzan los polinomios en la aproximación. Es necesario verificar que \tilde{N} sea lo suficientemente grande como para que el desarrollo converja. Se llega a la convergencia cuando $J_n(\alpha)$ es menor que el error

de redondeo. Los polinomios de Chebyshev actuando sobre la función de onda, ϱ_n , están dados por las siguientes relaciones de recurrencia:

$$\varrho_{n+1} = -2i\mathcal{H}_{\text{norm}}\varrho_n + \varrho_{n-1} \quad (3.82)$$

$$\varrho_0 = \psi(l\Delta t), \quad \varrho_1 = -i\mathcal{H}_{\text{norm}}\psi(l\Delta t). \quad (3.83)$$

La función de onda $\psi(0)$, es decir cuando $l = 0$, se define antes de comenzar la propagación, como siempre que se resuelve a la TDSE.

Referencias

- [1] Attila Szabo y Niel S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 2.^a ed. New York, USA: Dover, 1989.
- [2] J J Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. 1.^a ed. USA: Addison-Wesley, 1994.
- [3] David J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics. A Time-Dependent Perspective*. California, USA: University Science Books, 2007.
- [4] Hui Zhang y John Zeng. *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*. Singapore: World Scientific, 1999.
- [5] Michael Baer. *Beyond Born-Oppenheimer. Conical Intersections and Electronic Nonadiabatic Coupling Terms*. 1.^a ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2006.
- [6] E.B. Wilson, J.C. Decius y P.C. Cross. *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. 1.^a ed. United States of America: McGraw-Hill, 1955.
- [7] Shaul Mukamel. *Principles of nonlinear optical spectroscopy*. New York: Oxford University Press, 1995.
- [8] Raphael D. Levine. *Molecular reaction dynamics*. 1.^a ed. The Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK: Cambridge, 2005.

- [9] D Kosloff y R Kosloff. «A fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics». En: *J. Comput. Phys.* 52.1 (1983), págs. 35-53. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(83\)90015-3](https://doi.org/10.1016/0021-9991(83)90015-3).
- [10] H. Tal-Ezer y R. Kosloff. «An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation». En: *J. Chem. Phys.* 81.9 (1984), págs. 3967-3971. DOI: 10.1063/1.448136.
- [11] C. Clay Marston y Gabriel G. Balint-Kurti. «The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions». En: *J. Chem. Phys.* 91.6 (1989), págs. 3571-3576. DOI: 10.1063/1.456888.
- [12] George B. Arfken, Hans J. Weber y Frank E. Harris. *Mathematical methods for physicists. A comprehensive guide*. 7.^a ed. Waltham, MA: Academic Press, 2013.
- [13] R. Kosloff. «Time-Dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics». En: *J Phys Chem* 92.8 (1988), págs. 2081-2100.
- [14] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling y Brian P. Flannery. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. 3.^a ed. USA: Cambridge University Press, 2007.
- [15] G. G. Balint-Kurti y Á. Vibók. «Complex Absorbing Potentials in Time Dependent Quantum Dynamics». En: *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation*. Ed. por Charles Cerjan. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, págs. 195-205. DOI: 10.1007/978-94-015-8240-7_11.
- [16] A Vibok y G Balint-Kurti. «Reflection and transission of waves by a complex potential -a semiclassical Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin treatment». En: *J Chem Phys* 96.10 (1992), pág. 7615.
- [17] V.A. Mandelshtam y H.S. Taylor. «Spectral projection approach to the quantum scattering calculation». En: *J Chem Phys* 102.19 (1995), pág. 7390.
- [18] V.A. Mandelshtam y H.S. Taylor. «A simple recursion polynomial expansion of the Green's function with absorbing boundary conditions. Applications to the reactive scattering.» En: *J Chem Phys* 103.8 (1995), pág. 2903.

- [19] Neuhasuer D. y M. Baer. «The time-dependent Schrödinger equation: Application of absorbing boundary conditions.» En: *J Chem Phys* 90.8 (1989), pág. 4351.
- [20] J.B. Schönbon, J. Sielk y B. Hartke. «Photochemical Ring-Opening of Cychohexadiene: Quantum Wavepacket Dynamics on a Global ab initio Potential Energy Surface». En: *J Phys Chem A* 114 (2010), págs. 4036-4044.
- [21] Charles Cerjan. *Numerical grid methods and their application to Schrödinger's equation*. 412. Springer Science & Business Media, 1993.
- [22] John H. Frederick y Clemens Woywod. «General formulation of the vibrational kinetic energy operator in internal bond-angle coordinates». En: *J. Chem. Phys.* 111.16 (1999), págs. 7255-7271. DOI: 10.1063/1.480101.
- [23] David Lauvergnat y André Nauts. «Exact numerical computation of a kinetic energy operator in curvilinear coordinates». En: *The Journal of Chemical Physics* 116.19 (abr. de 2002), págs. 8560-8570. DOI: 10.1063/1.1469019.
- [24] Viktor Szalay. «Eckart Sayvetz conditions revisited». En: *The Journal of Chemical Physics* 140.23 (jun. de 2014), pág. 234107. DOI: 10.1063/1.4883195.
- [25] T.J. Lukka. «A simple method for the derivation of exact quantum-mechanical vibration-rotation Hamiltonians in terms of internal coordinates». En: *J Chem Phys* 102 (1995), págs. 3945-3955.
- [26] Boris Podolsky. «Quantum-Mechanically correct form of the Hamiltonian function for conservative systems». En: *Phys Rev* 32 (1928), págs. 812-817.
- [27] Todd C. Thompson, Donald G. Truhlar y C. Alden Mead. «On the form of the adiabatic and diabatic representation and the validity of the adiabatic approximation for X3 Jahn–Teller systems». En: *The Journal of Chemical Physics* 82.5 (mar. de 1985), págs. 2392-2407. DOI: 10.1063/1.448333.
- [28] Brian Hall. «The Baker–Campbell–Hausdorff Formula and Its Consequences». En: *Lie Groups, Lie Algebras, and Representations: An Elementary Introduction*. Cham: Springer International Publishing, 2015, págs. 109-137.

Parte II

Resultados I: Código computacional

Descripción del código y sistemas de prueba.

4.1. QDynLH

Se desarrolló el código computacional llamado QDynLH, en lenguaje de Python3, para resolver la ecuación (3.14), implementando las metodologías descritas en el capítulo anterior. El programa consta de dos secciones principales, la de construcción del operador hamiltoniano molecular en la representación adiabática y la de propagación temporal de la función de onda. Es posible ejecutarlo en CPUs o en GPUs, especificando en el input el tipo de hardware a utilizar. A continuación se describen brevemente las partes del código.

4.1.1. Construcción del operador hamiltoniano.

El procedimiento aquí descrito considera que se introdujo información sobre un sistema con más de dos estados electrónicos acoplados, cuyas PES dependen de dos grados de libertad. Para sistemas en los que se considere una sola dimensión o un solo estado electrónico, el procedimiento a seguir es prácticamente igual, salvo en el número de inputs a introducir. En el caso de que se requiera información distinta a la del input general, se hará la mención en el lugar correspondiente.

Introducción del input.

En el caso de más de un estado electrónico, se requieren al menos tres archivos de texto, los cuales, en esta sección, llevan por nombre `energs.txt`, `geoms.txt` y `nacmes_ij.txt`. Para correr el programa se introduce en la línea de comandos:

```
$ python3 energs.txt geoms.txt nacmes_ij.txt
```

Cabe destacar que, aunque los nombres de los archivos a introducir pueden cambiar, es importante que se introduzcan con el orden de la información descrito a continuación.

1. Primer archivo (`energs.txt`)

Contiene a la superficie de energía potencial. La primera línea contiene los siguientes caracteres,

$$r \ R \ E1 \ E2 \ \dots \ En.$$

donde r , R se usan para señalar el número de grados de libertad a utilizar y los E_i para señalar las columnas correspondientes a cada estado electrónico. Para la PES $\mathcal{V}_i(q^\mu, q^\nu)$, los puntos de la malla de la coordenada q^μ se introducen en la columna r (primera columna) y los que están en la malla de q^ν se introducen en la segunda columna, R . A partir de la tercera columna se introducen las energías de cada uno de los estados electrónicos, es

decir, a cada columna, E_i , le corresponde la energía del i -ésimo estado. En la columna de E_1 se deposita el valor de la energía del estado basal correspondiente a la geometría con (r, R) , en la cuarta columna, E_2 , se introducen las energías del primer estado excitado, en E_3 la del segundo estado excitado, etc. A cada una de las líneas del archivo le corresponde una geometría sobre la PES. El número de columnas después de la correspondiente a E_1 puede ir desde cero, en el caso de que sólo se considere al estado basal, hasta un número arbitrariamente grande. Si se consideran curvas de energía potencial en función de sólo un grado de libertad, la columna de R se omite. Por ejemplo, para un sistema en dos dimensiones, con tres estados acoplados, las primeras líneas de `energs.txt` se verían de la siguiente forma:

```

r1 tau E1 E2 E3
3.603291999 0.000000126 -232.08165 -232.05651 -232.02606
3.603291839 0.032057061 -232.10466 -232.08479 -232.05366
3.603292322 0.064114174 -232.12971 -232.11314 -232.08093
3.603291938 0.096171251 -232.15678 -232.14157 -232.10788

```

2. Segundo archivo (`geoms.txt`)

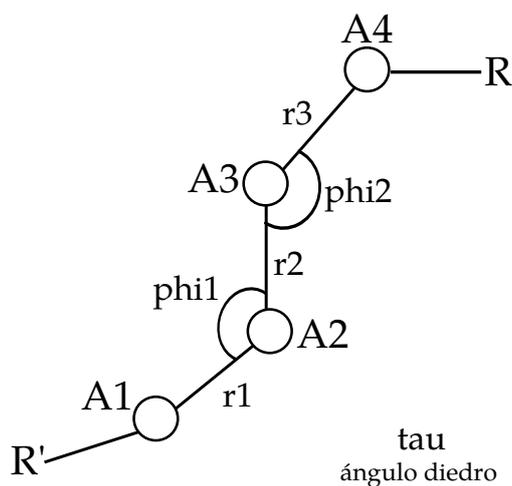


Figura 4.1 – Se muestran cuatro átomos (A_i , $i = 1, 2, 3, 4$) dentro de una molécula, así como las coordenadas internas que pueden formar y sus correspondientes nombres dentro de QDynLH. Se llama r_1 a la distancia entre A_1 y A_2 , r_2 a la distancia entre A_2 y A_3 y r_3 a la distancia entre A_3 y A_4 . phi_1 es el ángulo de enlace que se forma entre los átomos A_1 - A_2 - A_3 y phi_2 el que se forma entre A_2 - A_3 - A_4 . tau es el nombre del ángulo diedro que se forma entre los cuatro átomos.

Este archivo contiene las posiciones cartesianas solamente de los átomos involucrados en la definición de las coordenadas internas. En la figura 4.1 se describen las coordenadas soportadas en el código y los nombres con los que se deben introducir en este archivo. Dicha figura se utilizará como referencia para explicar cómo se introduce la información en el archivo `geoms.txt`.

La primera línea del archivo debe incluir los siguientes datos, estrictamente en el orden en que se enumeran a continuación:

- I. CPU o GPU. Especifica en qué tipo de hardware se correrá el programa.
- II. Número de átomos involucrados
- III. Masa de los átomos involucrados, en múltiplos de la masa del electrón ($1 \text{ uma} = 1822.8884 m_e$). Estos pueden ser entre dos y cuatro datos, según el tipo de coordenadas con las que se trabajen. Van en el mismo orden en el que se enumeraron (véase la Figura 4.1).
- IV. Nombre de la coordenada r .
- V. Nombre de la coordenada R . Los posibles nombres de r o R son `r1`, `r2`, `r3`, `phi1`, `phi2` y `tau` (véase la Figura 4.1).

A continuación se muestran algunos ejemplos:

- Cálculo en GPU de la dinámica sobre la PES construida en términos del ángulo de enlace $\phi_{123} = \text{phi1}$ y el ángulo diedro $\tau = \text{tau}$, que se forman entre $A1=C$, $A2=N$, $A3=N$, $A4=C$. La primera línea del archivo `geoms.txt` deberá ser:

```
GPU 4 21874.66 25520.44 25520.44 21874.66 phi1 tau
```

- Cálculo en CPU de la dinámica sobre la PES en términos de la distancia de enlace

$r_{12} = r1$ y el ángulo de enlace $\phi_{123} = \text{phi1}$, que se forman entre A1=C, A2=N y A3=N:

```
CPU 3 21874.66 25520.44 25520.44 r1 phi1
```

- Cálculo en GPU de la dinámica sobre la PES en términos de la distancia de enlace $r_{23} = r2$ y el ángulo diedro $\tau = \text{tau}$, que se forman entre A1=C, A2=N, A3=N y A4=C

```
GPU 4 21874.66 25520.44 25520.44 21874.66 r2 tau
```

A partir de la segunda línea se introducirán las coordenadas cartesianas de los átomos involucrados, en el siguiente orden:

```
A1_x A1_y A1_z A2_x A2_y A2_z A3_x A3_y A3_z A4_x A4_y A4_z
```

en el mismo orden en el que se introdujeron los datos en el archivo `energs.txt`. Es decir, si la segunda línea en `energs.txt` contiene a las energías para el punto (q_1^μ, q_1^ν) , las posiciones atómicas en la segunda línea de `geoms.txt` también corresponden a la geometría de (q_1^μ, q_1^ν) y de la misma forma para cada una de las líneas. A pesar de que los valores de (q_m^μ, q_m^ν) ya son dados en el archivo `energs.txt`, la información del archivo `geoms.txt` es necesaria para calcular las matrices G y jacobiana, en el cálculo de los acoplamientos no adiabáticos.

3. Archivos subsecuentes (`nacmes_ij.txt`)

Los archivos que contienen la información sobre los acoplamientos no adiabáticos tienen un formato muy similar al del archivo `geoms.txt`. La primera línea debe ser idéntica a la del archivo de las geometrías y las siguientes contendrán los acoplamientos no adiabáticos en coordenadas cartesianas para los átomos involucrados en la reacción química. El orden de cada línea debe ser el mismo que en los archivos `energs.txt` y `nacmes.txt`. En el caso de tener tres o más estados electrónicos acoplados ($N \geq 3$), se introducen $\frac{1}{2}N \times (N-1)$

archivos, correspondientes a los elementos de la triangular superior de la matriz de energía cinética, la cual es antihermitiana. Sean i, j los estados involucrados en el acoplamiento Λ_{ij} , $i = 1$ el índice asociado al estado basal y u el índice que señala al último estado considerado (e.g. $u = 4$ para el tercer estado excitado). Después de `geoms.txt` se introduce al archivo que contiene los acoplamientos entre los estados 1, 2, seguido del que contiene a los acoplamientos entre 1, 3, etc., hasta el que contiene a los acoplamientos entre 1, u . Posteriormente se introducen los archivos que incluyen al segundo estado (primer excitado) $i = 2$, acoplado con los estados $3 \leq j \leq u$, es decir: 2, 3, 2, 4, \dots 2, u . Después del archivo que contiene a los Λ_{2u} se introducen los archivos que contienen a los acoplamientos entre $i = s$ e $i + 1 \leq j \leq u$ con $s \in [3, u - 1]$. Así, el último archivo será el que contiene a los acoplamientos entre $u - 1, u$. Por ejemplo, en el caso en el que se consideren $N = 4$ estados electrónicos acoplados, habrá seis distintos archivos `nacme_ij.txt` y el programa se correrá de la siguiente manera en la línea de comandos:

```
$ python3 QDynLH.py energs.txt geoms.txt nacme_12.txt nacme_13.txt
    nacme_14.txt nacme_23.txt nacme_24.txt nacme_34.txt,
```

donde, por ejemplo, el archivo `nacme_34.txt` contiene el bloque $\Lambda_{34}(\mathbf{X})$, es decir a los acoplamientos no adiabáticos entre el segundo y tercer estado excitado, en términos de coordenadas cartesianas, para la porción de la PES señalada en `energs.txt`. Si el número de archivos no corresponde a $\frac{1}{2}N \times (N-1)$ para los N estados electrónicos que se introducen en el archivo `energs.txt` el programa QDynLH no se ejecutará. En el caso en el que únicamente se considere a la dinámica sobre el estado basal, no es necesario introducir ningún archivo (después de `geoms.txt`) y el programa se ejecutará sin ningún problema.

Subrutinas TFG y DFG

TFG y DFG evalúan $-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_\mu^2}$ y $\frac{\partial}{\partial q_\mu}$, respectivamente, para una malla de puntos equidistantes en las coordenadas $\mathbf{r}=q^\mu$ con \mathcal{X} elementos y $\mathbf{R}=q^\nu$ con \mathcal{Y} puntos, utilizando los

principios de la transformada rápida de Fourier. Debido a la diferencia de velocidad en la evaluación de las operaciones, se hicieron distintas rutinas en el caso de utilizar CPUs o GPUs. En el código se hace referencia a librería Numpy de Python3, en adelante denotada como np. Ya que los pseudocódigos están escritos en lenguaje basado en Python3, los comentarios iniciarán con un # . Un pseudocódigo de estas rutinas se muestra a continuación:

```
''' Evaluación de la matriz del operador de energía cinética o del operador '''
''' derivada en la malla de Fourier para CPUs en Python3 '''

def TFG(x):
    '''Requiere: La malla de puntos x (arreglo 1D)'''
1   N = len(x)
2   dk = (2.*np.pi)/(N*(x[1]-x[0]))
3   TF = np.zeros(N,dtype=np.complex_)
4   TF2 = [(0.5*(float(1)*dk)**2.) for l in range(-(N//2)+1,N//2+1) ]\\
5   TF[::(N//2)+1] = TF2[N//2-1:]\\
6   TF[(N//2)+1:] = TF2[:N//2-1] # Reacomodo basado en la FFT.
7   TF = TF*np.eye(N) # Matriz diagonal en el espacio de momentos
   # ww es la matriz que contiene los pesos de la transformada
   # acomodados en el orden de TF.
8   ww = []
9   for a in range(len(x)):
10    wi = []
11    wij = np.exp(1j*2.*np.pi/N)
12    for b in range(len(x)):
13        wi.append(wij**(float(a)*float(b)))
14    ww.append(wi)
15   ww = 1./np.sqrt(N)*np.array(ww,dtype=np.complex\\_) \\
```

```

# Construye la matriz ww TF np.conj(ww).T, donde ww
# es la transformada de Fourier para que cada que se opere
# a la energía cinética se haga mediante una multiplicación matricial.
16 Tm = np.matmul(ww,np.matmul(TF,np.conj(ww).T))

17 return(Tm)

```

En las líneas, 15 y 16, se construye la siguiente matriz,

$$Tm = ww \times TF \times ww^\dagger \quad (4.1)$$

donde ww son las matrices que evalúan a la transformada de Fourier (y su inversa) y TF es la matriz del operador de energía cinética en el espacio de momentos. En la rutina de CPUs, las operaciones de transformación de la función de onda al espacio de momentos, operación en el espacio de momentos y transformación inversa se realizan en un solo paso, a través de una multiplicación matricial de Tm con la función de onda. En el caso de GPUs, la rutina TF termina en la línea 6 y las transformadas se evalúan con las operaciones disponibles en la librería CUPY, durante la evaluación del operador de evolución temporal.

Si se evalúa al operador derivada (rutina DFG), en la línea 4 se hace la sustitución de $0.5*(float(1)*dk)**2$. por $1j*(float(1)*dk)$. Cada que se evalúe el operador $\hat{\mathcal{T}}$ se deberá realizar la multiplicación matricial $\mathcal{T}(q^\mu)\psi(q^\mu, q^\nu)$. Nótese que \mathcal{T} es una matriz de dimensión $\mathcal{X} \times \mathcal{X}$ o $\mathcal{Y} \times \mathcal{Y}$, mientras que $\psi(q^\mu, q^\nu)$ es una matriz de $\mathcal{X} \times \mathcal{Y}$, por lo que, en el caso de evaluar $\mathcal{T}(q^\nu)$ se debe trasponer la función de onda: $\hat{\mathcal{T}}(q^\nu)\psi(q^\mu, q^\nu) = (\mathcal{T}(q^\nu)(\psi(q^\mu, q^\nu))^T)^T$.

Subrutina para el cálculo de los acoplamientos no adiabáticos en términos de coordenadas internas.

Rutina que calcula el Jacobiano $W(\mathbf{Q})$ y, con él, transforma a los acoplamientos no adiabáticos (NAC) de coordenadas cartesianas a internas. Cabe destacar que 2, 3 o 4 átomos

pueden estar involucrados en éste cálculo, sin embargo sólo se muestra el algoritmo para el caso de 4 átomos ya que incluye a los demás.

En el pseudocódigo se hace mención a la matriz de Euler, la cual sirve para definir la rotación relativa de los ejes fijados en la molécula respecto a los ejes fijados en el espacio. Dicha matriz tiene la siguiente forma:

$$S_r^\dagger(\theta, \vartheta, \chi) = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \chi - \sin \theta \cos \vartheta \sin \chi & -\cos \theta \sin \chi - \sin \theta \cos \vartheta \cos \chi & \sin \theta \sin \vartheta \\ \sin \theta \cos \chi + \cos \theta \cos \vartheta \sin \chi & -\sin \theta \sin \chi + \cos \theta \cos \vartheta \cos \chi & \cos \theta \sin \vartheta \\ \sin \vartheta \sin \chi & \sin \vartheta \cos \chi & \cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

donde se utiliza la misma notación para los ángulos que en la ecuación 3.42 (sección 3.4). Además, también se utilizan sus derivadas respecto a cada uno de los ángulos. Siguiendo la notación del pseudocódigo: $dS_da = \frac{\partial S_r^\dagger}{\partial \theta}$, $dS_db = \frac{\partial S_r^\dagger}{\partial \vartheta}$ y $dS_dg = \frac{\partial S_r^\dagger}{\partial \chi}$. Dentro de la rutina el jacobiano se separa en W1 y W2. Esto se debe a que se hace la separación descrita en las ecuaciones (3.43)-(3.45)

```
''' Transformación de los elementos de matriz de los acoplamientos '''
''' no adiabáticos de coordenadas cartesianas a coordenadas internas '''
def nacme_calc(tipo, mlist, nac_cv, alpha, beta, gamma, r_cv):
    ''' Requiere los siguientes datos: '''
    ''' tipo es el nombre de la coordenada interna respecto a la que se '''
    ''' deriva al NAC. Los nombres se determinan con lo señalado '''
    ''' en los archivos nacme_ij.txt y geoms.txt. tipo es un string() '''
    ''' mlist es una lista que contiene las masas atómicas. '''
    ''' Su longitud puede ser 2, 3 o 4 según las dimensiones que se utilicen '''
    ''' y el número de átomos involucrados en las coordenada internas. '''
    ''' nac_cv es un arreglo que contiene a los acoplamientos '''
    ''' no adiabáticos, en coordenadas cartesianas. '''
    ''' alpha, beta, gamma son los ángulos de Euler. '''
    ''' r_cv es una lista que contiene las posiciones de los átomos, '''
    ''' en coordenadas cartesianas, en el mismo orden que nac_cv. '''
```

```

#   Calcular la masa total,
M # a partir de las masas
#   los átomos
m1, m2, m3, m4

# La matriz jacobiana se divide en dos matrices, W1 y W2
W1_inv = np.zeros((12,12))
W1_inv[:3,:3] = m1/M*np.eye(3)
W1_inv[:3,3:6] = m2/M*np.eye(3)
W1_inv[:3,6:9] = m3/M*np.eye(3)
W1_inv[:3,9:] = m4/M*np.eye(3)
W1_inv[3:6,:3], W1_inv[6:9,6:9] = np.eye(3), np.eye(3)
W1_inv[9:,3:6] = np.eye(3)
W1_inv[3:6,3:6], W1_inv[6:9,:3] = -np.eye(3), -np.eye(3)
W1_inv[9:,9:] = -np.eye(3)
W1 = la.inv(W1_inv)

# Calcular la matriz de rotación de Euler y sus derivadas
# respecto a cada uno de los ángulos
S, dS_da, dS_db, dS_dg
# Calcular las distancias entre los átomos enlazados
r1, r2, r3
# los ángulos de enlace
phi2, phi3
# y el diedro.
tau3

# Nótese que aquí cambian los nombres para hacer la agrupación
# r1; r2,phi2 ; r3,phi3,tau3
# para ayudar a identificar a qué bloque corresponde.

```

```

# Calcular ángulos de rotación, para alinear a los ejes originales (cartesianos)
# con los que se usan para definir a las coordenadas internas:

th, ph

# Calcular vectores de distancias atómicas:

dp1 = [-r1,0.,0.]
dp2 = [-r2*np.cos(phi2), r2*np.sin(phi2), 0.]
dp3 = [ r3*np.cos(phi3), r3*np.sin(phi3)*np.cos(tau3),
        -r3*np.sin(phi3)*np.sin(tau3)]

W2 = np.zeros((12,12))

# Calcular bloque de W2 llamado eta1.
W2[3:6,3] = np.matmul(dS_da,dp1)
W2[3:6,4] = np.matmul(dS_db,dp1)
W2[3:6,5] = np.matmul(dS_dg,dp1)

# Calcular bloque de W2 llamado eta2.
W2[6:9,3] = np.matmul(dS_da,dp2)
W2[6:9,4] = np.matmul(dS_db,dp2)
W2[6:9,5] = np.matmul(dS_dg,dp2)

# Calcular bloque de W2 llamado eta3.
W2[9:,3] = np.matmul(dS_da,dp3)
W2[9:,4] = np.matmul(dS_db,dp3)
W2[9:,5] = np.matmul(dS_dg,dp3)

# Calcular bloque de W2 llamado sigma2_1.
W2[3,6] = -1.
W2[3:6,6:9] = np.matmul(S,W2[3:6,6:9])

# Calcular bloque de W2 llamado sigma2_2.
W2[6:9,7] = [-np.cos(phi2), np.sin(phi2), 0.]
W2[6:9,8] = [r2*np.sin(phi2), r2*np.cos(phi2), 0.]
W2[6:9,6:9] = np.matmul(S,W2[6:9,6:9])

# Calcular bloque de W2 llamado sigma3_2
W2[9:,9] = [ np.cos(phi3), np.sin(phi3)*np.cos(tau3),

```

```

        -np.sin(phi3)*np.sin(tau3) ]
W2[9:,10] = [ -r3*np.sin(phi3), r3*np.cos(phi3)*np.cos(tau3),
              -r3*np.cos(phi3)*np.sin(tau3)]
W2[9:,11] = [ 0., -r3*np.sin(phi3)*np.sin(tau3),
              -r3*np.sin(phi3)*np.cos(tau3)]
W2[9:,9:] = np.matmul(S,W2[9:,9:])
# Calcular la matriz jacobiana
W = np.matmul(W1, W2)
# Rotar respecto a th y ph para alinear a los ejes respecto a los que se
# definen los vectores cartesianos de los NAC, con lo que
# se obtiene al vector llamado
all_nacm_c
# a partir del input nac_cv
# Calcular los acoplamientos, según el tipo de coordenada interna
# respecto al que se derive:
if tipo == 'r1':
    nacme = np.dot(W[-3], all_nacm_c)
elif tipo == 'r2':
    nacme = np.dot(W[-6], all_nacm_c)
elif tipo == 'phi1':
    nacme = np.dot(W[-2], all_nacm_c)
elif tipo == 'r3':
    nacme = np.dot(W[-5], all_nacm_c)
elif tipo == 'phi2':
    nacme = np.dot(W[-4], all_nacm_c)
elif tipo == 'tau':
    nacme = np.dot(W[-1], all_nacm_c)
return(nacme)

```

4.1.2. Propagación de la función de onda.

La función de onda se propaga en el tiempo de acuerdo con la ecuación (3.81). Para ello se requiere a la matriz de energía cinética en la malla de Fourier, en la representación adiabática. Además, se requiere construir a la matriz de energía potencial, a los bloques $G_{\mu\nu}$ y $\frac{\partial G_{\mu\nu}}{\partial q^\mu}$ de la matriz G en términos de las coordenadas internas con las que se construye la PES. Toda esta información se obtiene de manera automática, al introducir correctamente los archivos de input `energys.txt`, `geoms.txt` y `nacme_ij.txt`. Asimismo, cuando se ejecuta, el programa QDynLH solicita la información necesaria para definir a la condición inicial $\psi_i(q^\mu, q^\nu, t = 0)$ para todos los estados electrónicos involucrados en el cálculo y también la necesaria para definir a la malla de tiempo. Una vez determinada dicha información es posible obtener a $\psi_i(q^\mu, q^\nu, t_l)$ para todos los t_l en la malla. A continuación se describe el algoritmo de la propagación temporal de la función de onda mediante polinomios de Chebyshev.

```
''' Propagación temporal de la función de onda'''  
  
def cheb_prop_internal_n1_nacme_H(psi_Mdt_m1, Enes, K_r, K_R, D_r, D_R,  
                                  Gs, Vs, Tsup, Tinf, Lambs_r, Lambs_R,  
                                  n, time1, time2):  
  
    ''' psi_Mdt_m1 es una lista que contiene a la función de onda sobre cada uno '''  
    ''' de los n estados electrónicos acoplados. Para más detalle véase abajo. '''  
    ''' Enes es una lista que contiene a las estimaciones para [E_min,E_max]. '''  
    ''' K_r, K_R, D_r, D_R son las matrices obtenidas de las rutinas TFG (K_r, K_R) '''  
    ''' y DFG (D_r, D_R). Sus dimensiones deben ser: K_r, D_r --> X*X '''  
    ''' K_R, D_R --> Y*Y '''  
    ''' Gs es un diccionario que contiene a los elementos de la matriz G, '''  
    ''' en el siguiente orden:'''  
    ''' Gs = { 'Grr' : Grr, 'GRR': GRR, 'GrR' : GrR, 'dGrr_dr' : dGrr_dr, '''  
    ''' 'dGRR_dR' : dGRR_dR, 'dGrR_dr' : dGrR_dr, 'dGrR_dR' : dGrR_dR }. '''  
    ''' Vs es una lista (de las mismas dimensiones que psi_Mdt_m1) que contiene '''
```

```

''' a las PES de los estados electrónicos. '''
''' Lambs_r, Lambs_R son listas con n(n-1)/2 elementos, correspondientes '''
''' a los acoplamientos no adiabáticos. El orden en que se acomodan los '''
''' elementos de estas listas es el mismo que para Tsup, '''
''' n es el número de estados electrónicos acoplados. '''
''' time1 es el tiempo en el que la función de referencia está evaluada '''
''' y time2 es el tiempo al que se desea propagar. '''

# Calcular el intervalo energético de la malla,
# el cual es un número complejo si se incluye un IAP
DE = Emax-Emin
exp_arg = 0.5*DE + Emin
dt = time2-time1
alpha = 0.5*DE*dt
exp_prop = np.exp(-1j*exp_arg*dt)

# Calcular
psi_Mdt += psi_Mdt_m1*spe.jv(0.,complex(alpha))
#con psi_Mdt hace la suma de todos los elementos de la expansión.
for k in range(1,Ñ):
    # Dividir a la función de onda en los componentes sobre cada estado electrónico
    if k == 1:
        psi_split = np.split(psi_Mdt_m1,n)
    else:
        psi_split = np.split(phi1,n)
    # Multiplicar a la función de onda por los elementos en la diagonal
    # del hamiltoniano y acumularlos en los arreglos (de arreglos)
    Kpsi, VPdiag
    for g5 in range(n):
        K1psi = Gs['Grr']*np.matmul(K_r, psi_split[g5])
        K2psi = Gs['GRR']*np.matmul(K_R, psi_split[g5].T).T

```

```

KrRpsi = -Gs['GrR']*np.matmul(D_r, np.matmul(D_R, psi_split[g5].T).T)
Drpsi = -0.5*(Gs['dGrr_dr']+Gs['dGrR_dR'])*np.matmul(D_r, psi_split[g5])
+(-0.5*(Gs['dGRR_dR']+Gs['dGrR_dr'])*np.matmul(D_R, psi_split[g5].T).T )
Kpsi[g5] = K1psi+K2psi+KrRpsi+Drpsi
VPdiag[g5] = Vs[g5]*psi_split[g5]
Kpsi = np.vstack(tuple(Kpsi))
VPfd = np.zeros(np.shape(psi_split),dtype=np.complex_)
ix = 1
iy = 0
iz = 0
# Multiplicar a la función de onda por los elementos
# fuera de la diagonal del hamiltoniano y acumularlos en
Dpsifd
for g2 in range(n):
    for g3 in range(ix,n): # Triangular superior
        VPfd[g2]+= (Tsup[iy]*psi_split[g3])
        Vpfd[-ix]+= (Tinf[iy]*psi_split[g3-ix])
        Dpsifd[g2]+=(-Gs['GrR']*Lambs_R[iy]*np.matmul(D_r,psi_split[g3])
        - Gs['Grr']*Lambs_r[iy]*np.matmul(D_r, psi_split[g3])
        - Gs['GrR']*Lambs_r[iy]*np.matmul(D_R, psi_split[g3].T).T
        - Gs['GRR']*Lambs_R[iy]*np.matmul(D_R, psi_split[g3].T).T)
        iy+=1
    if g2 != n-1:
        for g1 in range(ix): # Triangular inferior
            Dpsifd[ix] += (Gs['GrR']*Lambs_R[iz]*np.matmul(D_r,psi_split[g1])
            + Gs['Grr']*Lambs_r[iz]*np.matmul(D_r,psi_split[g1])
            + Gs['GrR']*Lambs_r[iz]*np.matmul(D_R,psi_split[g1].T).T
            + Gs['GRR']*Lambs_R[iz]*np.matmul(D_R,psi_split[g1].T).T)
            iz+=1
        ix+=1

```

```

# Acumular términos en UPsi
for g4 in range(len(VPfd)):
    UPsi[g4]+= (VPfd[g4] + VPdiag[g4] + Dpsifd[g4])
Upsi = np.vstack(tuple(UPsi))
# Se normaliza el hamiltoniano y se obtiene
# al polinomio phi_1
if k ==1:
    phi1 = (-1j/(0.5*DE))*( Kpsi - (exp_arg*psi_Mdt_m1) + Upsi)
    # Contribución al desarrollo polinomial
    psi_Mdt+= (phi1*spe.jv(1.,complex(alpha))*2.)
# Se normaliza el hamiltoniano y se obtiene
# al polinomio de Chebyshev phi_{n+1}
else:
    psi_k = (-1j/sem_DE)*( Kpsi - (exp_arg*phi1) + Upsi)
    phi_k = 2*psi_k + phi0
    psi_Mdt+= (2.*phi_k*spe.jv(float(k),complex(alpha)))
    # Iniciación del siguiente paso:
    phi0 = phi1
    phi1 = phi_k

# Multiplicar por el factor de fase, exp_prop, para compensar
# por la normalización del Hamiltoniano.
# Se define en el capítulo 3.
psi_mdt = exp_prop*psi_Mdt
# Normalizar a la función de onda
norm= np.tensordot(np.conj(psi_mdt),psi_mdt)  \
# print(norm,exp_prop)
psi_mdt_norm = (1./np.sqrt(norm))*psi_mdt \
return(psi_mdt_norm)

```

`psi_Mdt_m1` es la matriz de $n\mathcal{X} \times \mathcal{Y}$ elementos, que contiene a las contribuciones a la función de onda sobre la malla de Fourier, a tiempo t_l sobre cada uno de los n estados electrónicos acoplados. Es decir, es el vector (en forma de lista) $(\psi_1(q^\mu, q^\nu, t_l), \psi_2(q^\mu, q^\nu, t_l), \dots, \psi_n(q^\mu, q^\nu, t_l))$, cada $\psi_i(q^\mu, q^\nu, t_l)$ tiene $\mathcal{X} \times \mathcal{Y}$ elementos.

Como se revisó en el capítulo 3 es fundamental que el valor de $\Delta E_{grid} = E_{max} - E_{min}$ incluya a todo el intervalo energético que se representa en la malla de FGH+Chebyshev, para que el propagador esté correctamente normalizado. Para sistemas desacoplados, E_{min} se puede estimar como el mínimo de la PES del estado basal, mientras que E_{max} se estima con el máximo de $(\frac{\pi}{\Delta r})^2 + (\frac{\pi}{\Delta R})^2 + \mathcal{V}(r, R)$. Para sistemas acoplados, es necesario considerar a las contribuciones de los acoplamientos no adiabáticos a la energía cinética. El ΔE estimado puede ser menor que el real, pero no viceversa, por lo que para considerar las contribuciones de los acoplamientos no adiabáticos en QDynLH, se adicionan valores proporcionales a los extremos de Λ_{ij} , divididos entre Δr o ΔR , según corresponda, a las estimaciones de ΔE_{grid} .

Para explicar lo que incluyen las listas `Tsup` y `Tinf` es necesario revisar la ecuación (3.68). Ahí se puede observar que mientras que algunos de los términos de la ecuación efectúan la operación de derivar a ψ_i , otros únicamente son multiplicados por ella. Los términos multiplicativos de dicha ecuación son:

$$\mathcal{T}_{ji}^{(mult)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left\{ G_{\mu\nu} \left[\Lambda_{ji}(q^\mu) \Lambda_{ji}(q^\nu) + \frac{\partial}{\partial q^\mu} \Lambda_{ji}(q^\nu) \right] + \frac{\partial G_{\mu\nu}}{\partial q^\mu} \Lambda_{ji}(q^\nu) \right\} \quad (4.3)$$

mult denota que solamente es la parte multiplicativa de \mathcal{T}_{ij} . En el caso de dos dimensiones, la expresión (4.3) se transforma a:

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{ji}^{(mult)} &= -\frac{1}{2} \left\{ G_{rr} \left[\Lambda_{ji}^r \Lambda_{ji}^r + \frac{\partial \Lambda_{ji}^r}{\partial r} \right] + \frac{\partial G_{rr}}{\partial r} \Lambda_{ji}^r + G_{RR} \left[\Lambda_{ji}^R \Lambda_{ji}^R + \frac{\partial \Lambda_{ji}^R}{\partial R} \right] + \frac{\partial G_{RR}}{\partial R} \Lambda_{ji}^R \right. \\ &+ \left. G_{rR} \left[\Lambda_{ji}^r \Lambda_{ji}^R + \Lambda_{ji}^R \Lambda_{ji}^r + \frac{\partial \Lambda_{ji}^R}{\partial r} + \frac{\partial \Lambda_{ji}^r}{\partial R} \right] + \frac{\partial G_{rR}}{\partial r} \Lambda_{ji}^R + \frac{\partial G_{rR}}{\partial R} \Lambda_{ji}^r \right\} \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$(4.5)$$

Así que, T_{sup} y T_{inf} son listas con $n(n-1)/2$ miembros que contienen a las matrices $\mathcal{T}_{ji}^{(mult)}$ para cada una de las triangulares de la matriz de energía cinética. T_{sup} se refiere a la triangular superior y sus elementos deben estar dados en el siguiente orden:

- a) Elementos con $j = 1$ e $i = 2, 3, \dots, n$
- b) Elementos con $j = 2$ e $i = 3, 4, \dots, n$
- c) Elementos con $j = m$ e $i = m + 1, m + 2, \dots, n$ para todos los $2 < m < n - 1$ y, finalmente
- d) El elemento $j = n - 1$ e $i = n$

Mientras tanto, T_{inf} contiene a los elementos de la triangular inferior, los cuales deben estar dados en el siguiente orden:

- a) Elementos con $j = n$ e $i = 1, 2, \dots, n-1$
- b) Elementos con $j = n-1$ e $i = 1, 2, \dots, n-2$
- c) Elementos con $j = m$ e $i = 1, 2, \dots, m-1$ para todos los $n-1 > m > 2$ y, finalmente
- d) El elemento $j = 2$ e $i = 1$

Por ejemplo, en el caso en el que $n=4$:

$$T_{sup} = [\mathcal{T}_{12}^{(mult)}, \mathcal{T}_{13}^{(mult)}, \mathcal{T}_{14}^{(mult)}, \mathcal{T}_{23}^{(mult)}, \mathcal{T}_{24}^{(mult)}, \mathcal{T}_{34}^{(mult)}]$$

$$T_{inf} = [\mathcal{T}_{41}^{(mult)}, \mathcal{T}_{42}^{(mult)}, \mathcal{T}_{43}^{(mult)}, \mathcal{T}_{31}^{(mult)}, \mathcal{T}_{32}^{(mult)}, \mathcal{T}_{21}^{(mult)}].$$

Nótese que en las últimas líneas del código se lleva a cabo una renormalización de la función de onda. Esta se realiza ya que la norma no se conserva al aproximar el operador de evolución temporal mediante una expansión polinomial. Debido al intervalo ortogonal de los polinomios de Chebyshev, la desviación de la norma obtenida respecto a 1.0 es una medida del error del método numérico.

La rutina `cheb_prop_internal_nl_nacme_H` mostrada anteriormente está escrita para el caso en el que el cálculo se realice en arquitectura de CPUs. Para evaluarlo en función de GPUs los únicos cambios a realizar son los siguientes:

- Sustituir el uso de la librería Numpy por Cupy. Esto no sólo implica sustituir la librería en las operaciones, sino también adaptar los datos para que Cupy los pueda trabajar.
- En vez de operar a K_r , K_R , D_R y D_r únicamente como multiplicaciones de matrices, realizar la operación `cp.fft.ifft(TF*cp.fft.fft(psi))` cada vez que se evalúe la acción de alguno de ellos. En este paso puede ser necesario realizar trasposiciones de las ψ_i para que el operador actúe en el grado de libertad que le corresponde y para que se conserven las dimensiones de la función de onda sobre la que se trabaja.

En la figura 4.2 se muestra un diagrama de flujo que describe al algoritmo global que es necesario seguir al utilizar a QDynLH.

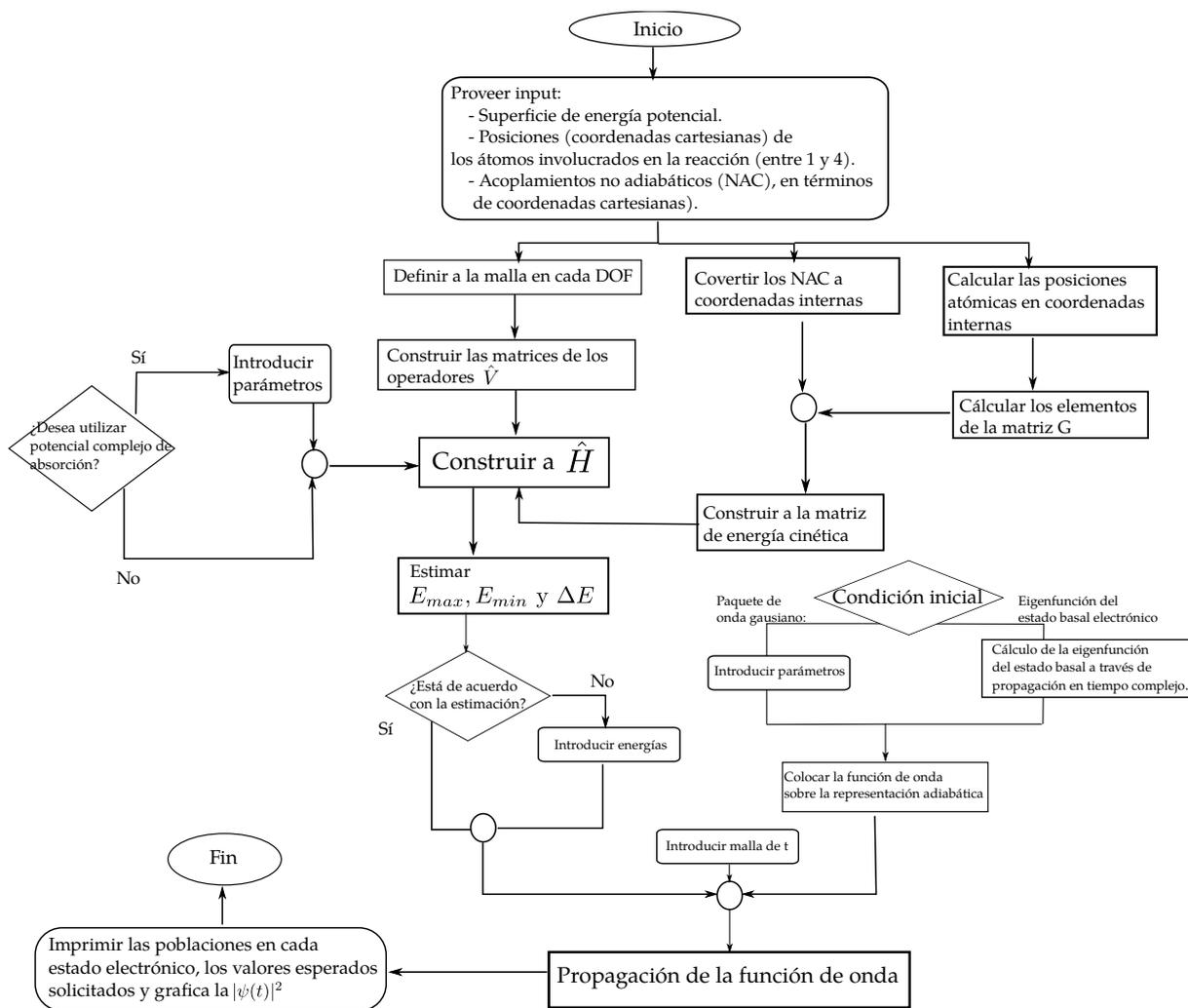


Figura 4.2 – Algoritmo para realizar cálculos con QDynLH.

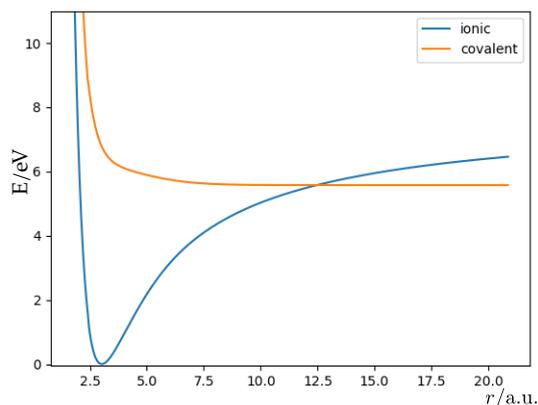


Figura 4.3 – Curvas de energía potencial del LiF, en la representación diabática. En azul se muestra al estado de naturaleza iónica, que es el basal alrededor del estado de equilibrio y en naranja se muestra al estado de naturaleza covalente, que es el estado basal en la disociación.

4.2. Sistemas de prueba

Se estudiaron distintos sistemas de prueba en la etapa de implementación de QDynLH. Esto se realizó para verificar que la rutina de propagación de la función de onda por expansión en polinomios de Chebyshev estuviera operando correctamente. El primer proceso analizado fue la de disociación fotoinducida del LiF, cuya dinámica cuántica había sido simulada previamente en nuestro grupo de investigación[1]. El segundo sistema que se utilizó para probar al programa fue la reacción de ecisión de anillo de 1,3-ciclohexadieno para dar (3Z) 1,3,5-hexatrieno. En esta sección se muestran los resultados para la dinámica sobre S_1 , que se pueden comparar con los resultados teóricos de [2], mientras que en el capítulo 6 se muestra el estudio de la dinámica que involucra tres estados electrónicos de manera simultánea, los cuales no han sido reportados en la literatura (hasta donde la autora ha podido encontrar).

4.2.1. Fotodisociación de LiF

La fotodisociación del fluoruro de litio ha sido ampliamente estudiada, tanto experimental como teóricamente[1, 3, 4]. Las disociaciones de haluros de metales alcalinos (MX), como lo es el LiF, han sido fundamentales para comprender las consecuencias físicas que

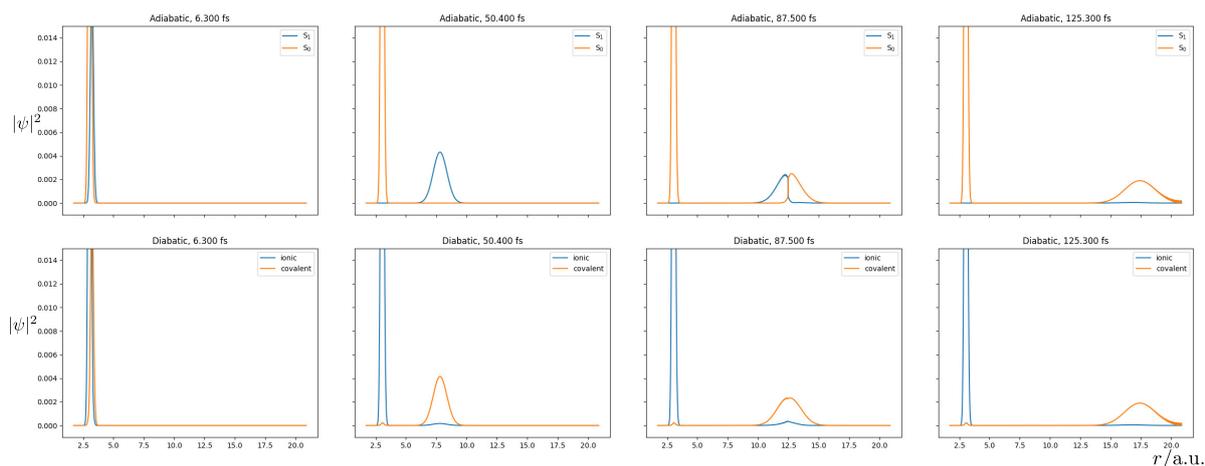


Figura 4.4 – Instantes seleccionados de la dinámica cuántica de disociación del LiF. El estado inicial está constituido por un paquete de onda para el que 25 % del estado basal se excitó al S_1 .

conllevan las transiciones no adiabáticas. Asimismo, estas reacciones han servido para diseñar metodologías experimentales de espectroscopia ultrarrápida, que han ayudado a caracterizar la naturaleza de los estados excitados involucrados en la disociación.[5] LiF se puede usar como sistema modelo gracias a que presenta las características que distinguen a este tipo de fotodisociaciones, aunque es el más pequeño de los MX. Dichas propiedades aparecen al estudiar a las curvas de energía potencial, en función de la separación entre átomos, las cuales se muestran en la figura 4.3. Éstas fueron construidas con el nivel de teoría 2SA-MRCI/aug-cc-pVTZ, con un espacio activo de seis electrones en seis orbitales. En la representación adiabática, donde la función de onda electrónica es función propia del operador de energía potencial, se observa que cuando r tiende a la posición del mínimo en el estado basal, S_0 es de naturaleza iónica, ya que hay una transferencia de carga entre el Li y el F. Mientras tanto, la configuración electrónica de S_1 corresponde a un estado de naturaleza covalente. Por otra parte, en la disociación S_0 es covalente, mientras que S_1 es iónico.[1, 4] Lo anterior quiere decir que, en algunas regiones de la curva, la naturaleza del sistema está mejor descrita como una superposición de ambas configuraciones electrónicas. Cuando $r = 12.9$ a.u. se presenta un fenómeno conocido como cruce evitado, que es cuando es menos posible diferenciar qué tipo de naturaleza tiene el LiF, ya que las probabilidades de estar en la configuración iónica o covalente tienden a ser iguales.

A pesar de que el programa desarrollado en este proyecto fue programado pensando para ser siempre utilizado con la representación adiabática en este caso se realizó una diabaticización, para poder comparar con los datos dinámicos reportados en la literatura. Dicha transformación se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Werner[4], que utiliza a la matriz de rotación que diagonaliza al operador de momento dipolar para hacer que la función de onda ya no dependa de las posiciones nucleares y que así $\Lambda_{12} = 0$. La transformación de la representación adiabática a la diabática diagonaliza al operador de energía cinética, pero ocasiona que el operador de energía potencial tenga bloques que describen a los acoplamientos, \mathcal{V}_{ij} . Así, para que se pudiera simular a la dinámica cuántica, se hicieron leves modificaciones en la parte del programa que lee los datos de los input, mas no se modificó ninguna de las rutinas principales, descritas previamente en esta sección. Además, el input `energ_s.txt` contenía los valores de los elementos fuera de la diagonal de la matriz de energía potencial, en la última columna. Una vez tomadas en cuenta estas consideraciones, se procedió a evaluar a la dinámica cuántica, para una condición inicial que simulaba la excitación hacia S_1 del 25 % del paquete de onda en el equilibrio en S_0 . En la figura 4.4 se muestra a los paquetes de onda en cada uno de los estados, en ambas representaciones. Debido a que el estado excitado es repulsivo, el paquete de onda sobre éste avanza directamente hacia la disociación, hasta que en ≈ 74 fs alcanza la región del cruce evitado. En la representación adiabática, se observa que la porción del paquete de onda que alcanza dicha región transita $S_1 \rightarrow S_0$ aproximadamente 50 fs después de alcanzar el cruce evitado. Mientras tanto, en la representación diabática no se observa ninguna transición. Lo anterior quiere decir que, bajo estas condiciones, no hay cambio en la naturaleza del paquete de onda que alcanza la región del cruce. Es decir que, cuando se excita un 25 % del paquete de onda en equilibrio desde S_0 hacia S_1 , el sistema se disocia covalentemente en 130 fs. Esto concuerda con lo esperado teóricamente por la relación de Landau-Zener[6], la cual dice que para que el paquete de onda tuviera probabilidad de mantenerse en el mismo estado adiabático, es decir, que su naturaleza cambiara, debería moverse más lentamente, al momento de atravesar el cruce evitado. Cabe destacar cómo estos resultados coinciden con los previamente reportados[1].

4.2.2. Fotoquímica del 1,3-ciclohexadieno sobre la PES S_1

Se realizó la comparación entre los resultados de la dinámica cuántica de la fotoisomerización del 1,3-ciclohexadieno con los reportados en el estudio teórico realizado por Hofmann y de Vivie[2] y fuentes ahí citadas. En el artículo se modela la evolución temporal del paquete de onda sobre la superficie S_1 y cómo ésta se puede ver afectada según la definición de la función de onda en $t = 0$ fs. Se reporta una superficie S_1 calculada con un nivel de teoría 3SA-CASSCF con un espacio activo de (6e,6o) y una base 6-31G, en términos de coordenadas ahí definidas. En los cálculos realizados en esta tesis, la PES S_1 se construyó en términos de las coordenadas internas r y τ , señaladas en la figura 4.5, para aplicar directamente al programa QDynLH. Asimismo, se empleó el nivel de teoría 3SA-CASPT2/def2-tZVP, por razones que se nombrarán a continuación. La primera es que las autoras de [2] no reportan completamente las estructuras con las que generaron las PES, a través de interpolación con splines. Dichas geometrías les fueron provistas por Olivucci y Gavarelli, quienes las calcularon según se describe en [7, 8]. Por lo tanto, aquí se siguen esos artículos para encontrar a los puntos relevantes sobre la PES, sin embargo, éstas presentan distintas topografías, a pesar de usar a los mismos intermediarios y puntos críticos, debido a que se desconoce qué otras estructuras fueron utilizadas para explorar al espacio de configuraciones. Por otra parte, en [2] utilizaron la base 6-31G, mientras que aquí se utiliza a def2-tZVP. La razón de esta diferencia, además de la de mejorar al nivel de teoría, es que en este proyecto los cálculos de estructura electrónica fueron realizados con el programa BAGEL[9], el cual recurre el método de ajuste de la densidad para evaluar a las integrales de cuatro centros, lo que requiere de una base auxiliar. Por lo tanto, se hizo uso de una base de tipo def2 ya que, a diferencia de las de Pople, éstas tienen un conjunto auxiliar optimizado. El programa BAGEL permitió evaluar a los acoplamientos no adiabáticos a nivel CASPT2, como se reporta en el capítulo 6. A pesar de las discrepancias anteriores, el estudio [2] está referido a datos experimentales, por lo que sigue siendo posible hacer la prueba del programa, a través de comparar con los tiempos teóricos y experimentales.

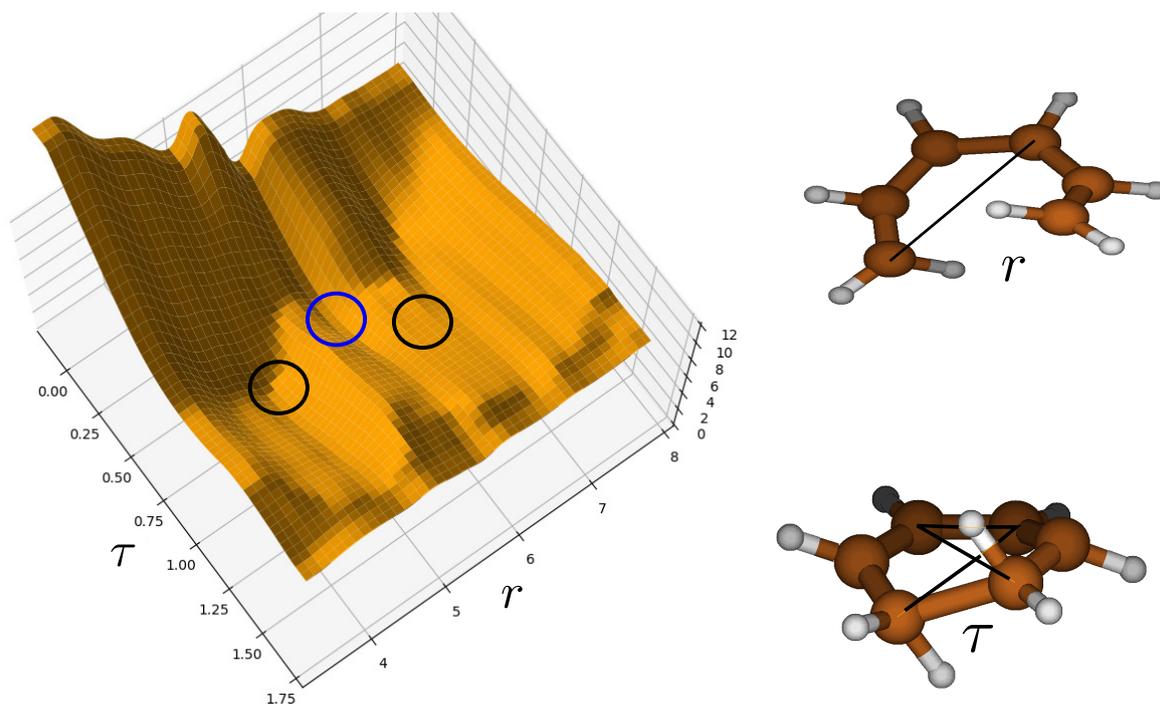


Figura 4.5 – Superficie de energía potencial del estado electrónico S_1 para el proceso de isomerización $\text{CHD} \rightarrow \text{HT}$, en función de las coordenadas internas r y τ . Los átomos involucrados en la definición de dichas coordenadas se muestran en el lado derecho de la figura. Se señalan las proyecciones en S_1 de los mínimos en S_0 , en negro los correspondientes a HT y en azul el de CHD.

Según reportan Hofmann y de Vivie[2], S_2 es el estado brillante y S_1 el oscuro y una intersección cónica (CoIn) S_2/S_1 se encuentra muy cercana estructuralmente a la región de Franck-Condon en S_2 . Debido a lo anterior, consideran que la población total de S_1 proviene de transiciones no adiabáticas que ocurren a través de dicha CoIn. Por lo tanto, se toma al paquete de onda inicial como un paquete de onda gaussiano, centrado alrededor de la posición de dicha intersección. En el estudio consideran al tiempo que le toma al paquete de onda llegar desde el estado inicial hasta a la intersección cónica S_0/S_1 como referencia para el tiempo de vida en el estado excitado. Encuentran que, según la condición inicial utilizada, el paquete llegaba a la CoIn en mínimo 10 y máximo 30 fs. Cabe destacar que, ésta no es la mejor aproximación al tiempo de vida, ya que las transiciones no adiabáticas ocurren con la misma rapidez o más lentamente que el desplazamiento de los paquetes de onda sobre las PES, al ser contribuciones a la energía cinética nuclear. Sin embargo, con la información que tienen las autoras, es la única aproximación que pueden hacer, lo cual destaca la importancia de considerar a más de un estado electrónico, de manera

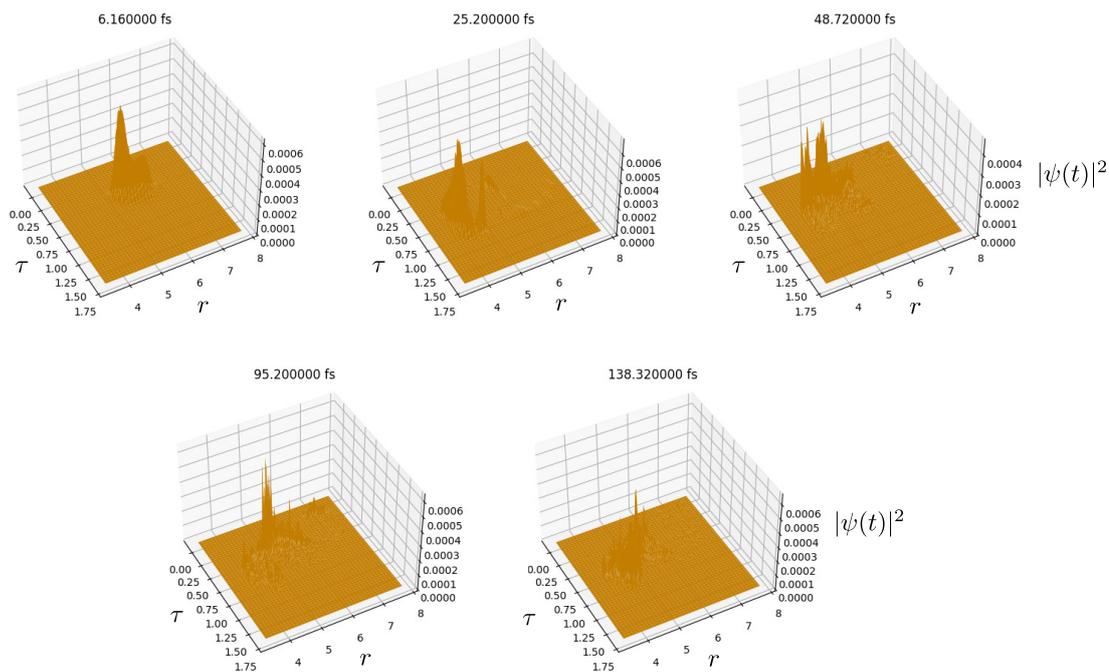


Figura 4.6 – Algunos instantes de la dinámica del paquete de onda sobre la PES S_1 , en la que se consideró a un estado inicial centrado en la intersección cónica S_2/S_1 .

simultánea.

En la figura 4.5 se muestra a la correspondiente PES S_1 , sobre la que avanza el paquete de onda, con estructuras relevantes señaladas sobre ella. Los resultados de la dinámica sobre dicha superficie se muestran en la figura 4.6. Se puede observar que el paquete de onda llega a la región de costura de la intersección S_1/S_0 aproximadamente en 25 fs. A los ≈ 31 fs el paquete de onda oscila en un pozo vecino a dicha región de costura, el cual abarca geometrías que en S_0 corresponderían al hexatrieno. Debido a la energía del sistema, determinada por la condición inicial, el paquete de onda sale de esta región aproximadamente a los 80 fs. Entre este tiempo y los 100 fs el paquete de onda alcanza un pozo que corresponde a la región de Franck-Condon del 1,3-ciclohexadieno. A tiempos más largos, el sistema se distribuye entre estas dos regiones. Es decir, la concordancia entre los tiempos reportados y los obtenidos aquí es buena, considerando a las diferentes topografías de las PES. Asimismo, los resultados aquí reportados están más cercanos a los experimentales, de entre 130 y 200 fs [2, 10].

Referencias

- [1] R. Chávez-Calvillo y J. Hernández-Trujillo. «Quantum Molecular Dynamics of the Topological Properties of the Electron Density: Charge Transfer in H₃⁺ and LiF». En: *J Phys Chem A* 115 (2011), págs. 13036-13044. DOI: [dx.doi.org/10.1021/jp205003y](https://doi.org/10.1021/jp205003y).
- [2] A. Hofmann y R. de Vivie-Riedle. «Quantum dynamics of photoexcited cyclohexadiene introducing reactive coordinates.» En: *J Chem Phys* 112 (2000), págs. 5054-5061.
- [3] M. Abu-samha y L. B. Madsen. «Photoelectron angular distributions from polar molecules probed by intense femtosecond lasers». En: *Phys. Rev. A* 82 (4 oct. de 2010), pág. 043413. DOI: [10.1103/PhysRevA.82.043413](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.82.043413).
- [4] Hans-Joachim Werner y Wilfried Meyer. «MCSCF study of the avoided curve crossing of the two lowest 1⁺ states of LiF». En: *The Journal of Chemical Physics* 74.10 (mayo de 1981), págs. 5802-5807. DOI: [10.1063/1.440893](https://doi.org/10.1063/1.440893).
- [5] J.L. Herek, A. Materny y A.H. Zewail. «Femtosecond control of an elementary unimolecular reaction from the transition-state region». En: *Chem Physics Letters* 228 (1994), págs. 15-25.
- [6] David J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics. A Time-Dependent Perspective*. California, USA: University Science Books, 2007.
- [7] Paolo Celani, Fernando Bernardi, Michael A. Robb y Massimo Olivucci. «Do Photochemical Ring-Openings Occur in the Spectroscopic State? 1B₂ Pathways for the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion». En: *The Journal of Physical Chemistry* 100.50 (1996), págs. 19364-19366. DOI: [10.1021/jp9622061](https://doi.org/10.1021/jp9622061).
- [8] Marco Garavelli, Paolo Celani, Monica Fato, Michael J. Bearpark, Barry R. Smith, Massimo Olivucci y Michael A. Robb. «Relaxation Paths from a Conical Intersection: The Mechanism of Product Formation in the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 101.11 (1997), págs. 2023-2032. DOI: [10.1021/jp961554k](https://doi.org/10.1021/jp961554k).

- [9] Toru Shiozaki. «BAGEL: Brilliantly Advanced General Electronic-structure Library». En: *WIREs Computational Molecular Science* 8.1 (2018), e1331. DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.1331>.
- [10] Hiroyuki Tamura, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida e Hiroki Nakamura. «Laser control of reactions of photoswitching functional molecules». En: *The Journal of Chemical Physics* 125.3 (jul. de 2006), pág. 034307. DOI: [10.1063/1.2213963](https://doi.org/10.1063/1.2213963).

Parte III

Resultados II: Nanouniones de derivados
de bifenilo.

*Estudio de la dinámica cuántica en
nanojuntas moleculares de derivados
de bifenilo.*

5.1. Introducción

Se forman circuitos eléctricos en la escala nanométrica al unir dos electrodos de metales o semiconductores mediante una molécula, que puede ser orgánica, un hilo de átomos metálicos, etc. A este tipo de dispositivos se les conoce como nanojuntas moleculares[1-3]. En los últimos años ha aumentado el número de estudios centrados en este tipo de compuestos, debido a que ha sido demostrado que pueden utilizarse en distintas aplicaciones de interés tecnológico, a través de la modificación de su centro molecular[4-6]. Las heterojuntas moleculares han sido utilizadas como diodos, transistores o interruptores en diversos tipos de circuitos[7-9]. El estudio y entendimiento de los mecanismos con los que

se pueden controlar las propiedades de transporte de electrones dentro de las nanojuntas es de gran importancia para su diseño eficaz.[10]

La conducción electrónica ocurre a través de los orbitales de la molécula con la que se unen los electrodos[1, 2, 7]. Por lo anterior, los compuestos aromáticos han sido ampliamente utilizadas para unir a los electrodos en las heterojuntas, debido a que la deslocalización orbital puede generar varios caminos de transporte. En especial, el bifenilo y sus derivados son atractivos gracias a su versatilidad química y conformacional[11-13]. Se ha encontrado empíricamente que la conductancia, G , de estos compuestos sigue una relación lineal con el coseno cuadrado del ángulo que se forma entre sus anillos de fenilo, τ . Este ángulo puede ser modificado al enlazar sustituyentes en las posiciones 2 y 2' de los anillos aromáticos. Distintos grupos funcionales, además de introducir impedimento estérico, pueden cambiar las propiedades electrónicas de la molécula y ambos efectos se ven reflejados en la magnitud del ángulo de torsión[14]. Así que la relación entre G y $\cos^2(\tau)$ ha sido una guía importante para diseñar a las nanojuntas de derivados de bifenilo, según la aplicación deseada.

Una fuente importante de resistencia eléctrica en las nanojuntas moleculares son los grupos con los que se une a la molécula orgánica con los electrodos metálicos, conocidos como grupos de anclaje. La disminución de G se debe a que la energía de los niveles de conducción en los electrodos es continua, mientras que en la molécula es discreta, lo que disminuye considerablemente la probabilidad de transmisión electrónica[2]. Por lo anterior, se deben buscar grupos de anclaje que formen un enlace químico con los electrodos, para disminuir la diferencia de energía entre la banda de conducción del electrodo y la energía del orbital molecular más cercano al nivel de Fermi[1]. La eficiencia de los electrodos de oro ha sido probada experimentalmente en la formación de nanojuntas de derivados de bifenilo. Debido a la fuerza del enlace Au-S, el tipo de grupos de anclaje más comúnmente utilizado ha sido el de los derivados del tiol, -SH[13, 15]. Sin embargo, por los electrones de valencia del azufre y el tamaño y conformación de los oros en estado sólido, el metal y el grupo de anclaje se pueden enlazar en distintas configuraciones. Lo anterior, aunado a que la fuerza del enlace Au-Au es menor a la fuerza del enlace Au-S, provoca

que la conductancia medida experimentalmente tenga variaciones que abarquen múltiples órdenes de magnitud[11, 16]. Grupos de anclaje que contienen nitrógeno han demostrado tener resultados prometedores en la reducción de la variación en la conductancia de las nanojuntas de bifenilo, debido a que el enlace químico Au-N es de menor energía que el Au-Au. Cabe destacar al grupo -CN, que por su estructura tiene una sola forma de enlazarse con el oro metálico.

Otra fuente de cambios en la conductancia son las variaciones conformacionales dependientes del tiempo, en los derivados de bifenilo. Estos efectos han sido estudiados a través de dinámica molecular semiclásica en un número restringido de sistemas. [12, 17, 18] En general, en dichos trabajos se analizan los cambios estructurales de las moléculas respecto al tiempo, considerando que los desplazamientos nucleares están regidos por la segunda ley de Newton. Una vez muestreado el espacio de configuraciones, se calcula a la conductancia de manera estática, a través de tomar geometrías en instantes específicos. Hinreiner *et al.*[18] estudiaron la influencia de los campos electrodinámicos sobre las conformaciones de la porción bifenilica y qué efectos tienen sobre la conductancia de las nanojuntas moleculares. Mishchenko *et al.*[12] llevaron a cabo dinámicas moleculares en 4,4'-dicianobifenilos, sin considerar a los electrodos de oro, para estimar cómo la distribución térmica de los ángulos diedros afectaba a la conductancia, utilizando la relación de $\cos^2(\tau)$. Por otra parte Topolnicki *et al.*[17] realizaron un muestreo estadístico de la conductancia de una nanojunta de 4,4'-bifenilditiol, a partir de conformaciones moleculares recuperadas mediante QM/MM. El muestreo se realizó con el objetivo de cuantificar el efecto de las fluctuaciones térmicas en los valores de conductancia medibles y así poder hacer una mejor predicción teórica de su valor promedio. Los estudios de semiclásicos de dinámica molecular proveen información sobre las propiedades de transporte de electrones que refleja mejor el comportamiento experimental de las nanojuntas de bifenilo que los estudios estáticos. Sin embargo, resolver las ecuaciones de Newton sobre la superficie de energía potencial desestima a la naturaleza dual onda-partícula del sistema y cómo los fenómenos cuánticos, como el efecto túnel, afectan a las propiedades de transporte de

electrones, por lo que es de interés llevar a cabo estudios completamente cuánticos de la evolución temporal del sistema, bajo distintas condiciones.

En el presente trabajo se estudia la dinámica cuántica de nanojuntas moleculares formadas con derivados de bifenilo. En específico, se analiza al efecto que tienen los cambios conformacionales dependientes del tiempo en las propiedades de transporte electrónico del circuito molecular. Estos efectos se pueden ver afectados por el grupo que ancla a la molécula a los electrodos, así como por el tamaño, posición y propiedades químicas de los sustituyentes enlazados al bifenilo[16]. Por lo tanto, se consideró a -CN y a -SH como grupos de anclaje, además de a los sustituyentes -F, -NH₂ y -CH₃ en distintas posiciones. Para realizar el estudio, se resolvió la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo de los núcleos, considerando superficies de energía potencial calculadas en función del ángulo de torsión entre anillos. Se siguió a la evolución temporal de G y τ , a partir de obtener sus valores esperados sobre la PES de trabajo, para observar cómo afecta el comportamiento dinámico del sistema a la correlación entre G y $\cos^2 \tau$. Los resultados de este estudio se encuentran publicados en *J. Chem. Phys.* 7 August 2023; 159 (5): 054702.[19]

5.2. Objetivos e Hipótesis

5.2.1. Hipótesis

Las variaciones conformacionales dependientes del tiempo en nanojuntas moleculares, unidas por derivados de bifenilo a través de distintos grupos de anclaje, generarán diferencias significativas en los valores recuperados de la conductancia y en sus tendencias, respecto a los valores calculados de forma estática. A su vez, el efecto túnel será uno de los efectos que rijan los movimientos de torsión molecular. Esto se podrá relacionar con observaciones experimentales. Por lo tanto, será relevante seguir la dinámica cuántica molecular en heterojuntas moleculares basadas en bifenilos.

5.2.2. Objetivos

Objetivo general

Observar el efecto de distintos grupos funcionales y de anclaje en el comportamiento temporal de la distribución de probabilidad de distintas nanojuntas moleculares unidas por derivados del bifenilo. Cuantificar cómo afecta dicha distribución a los valores esperados asociados a las propiedades físicas de ángulo entre anillos (τ) y de conductancia (G). Comparar con resultados experimentales, en especial con la relación entre el promedio de G y el coseno cuadrado del promedio de τ .

Objetivos específicos

- Estudiar los efectos que tiene enlazar sustituyentes de distintos tamaños y propiedades electrónicas en la conductancia de las nanojuntas moleculares.
- Identificar la diferencia que ocasiona el variar el grupo de anclaje en las propiedades de la heterojunta, en derivados en los que lo único que cambia es el grupo de unión.
- Cuantificar cómo los fenómenos cuánticos afectan al movimiento de vibración sobre el ángulo de torsión entre anillos y las consecuencias que esto tiene en la conductancia.
- Analizar tendencias generales de la conductancia dependiente del tiempo, sus valores promedio y de sus relaciones con la estructura molecular.
- Comparar los resultados teóricos con los experimentales, para comprender mejor las mediciones.

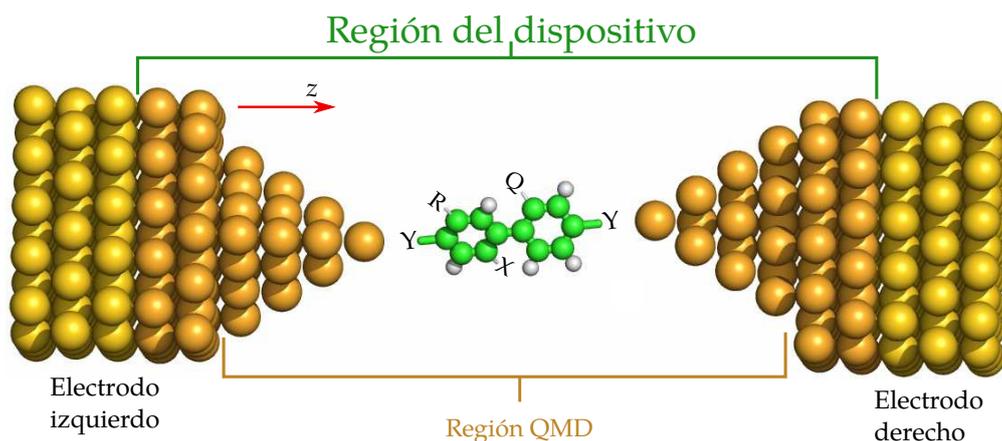


Figura 5.1 – Estructura modelo de una heterojunta molecular en la que el transporte ocurre en la dirección z . Los átomos de oro en los electrodos y en la región del dispositivo tienen estructura cristalina de Au(111). Los electrodos izquierdo y derecho se muestran en color amarillo. La región del dispositivo está constituida por dos capas de Au(111), que representan a la porción interactuante del electrodo y están señaladas en color dorado, y la denominada región QMD. La región QMD está constituida por los cúmulos de oro y algún derivado de bifenilo con R,Q,X=H,-F, -CH₃ o -NH₂ así como los grupos de anclaje Y=-CN o -SH.

5.3. Metodología

Se estudiaron heterojuntas moleculares en las que derivados del 4,4'-dicianobifenil y 4,4'-bifenilditiol conectaban a un par de electrodos de oro. Un esquema general del modelo de trabajo se muestra en la figura 5.1. Como moléculas de unión, se utilizaron los siguientes derivados de bifenilo: (1) 4,4'-dicianobifenil, (2) 2,2'-dimetil-4,4'-dicianobifenil, (3) 2-amin-4,4'-diciano-5-flúor-bifenil, (4) 2-amin-2'-flúor-4,4'-dicianobifenil, (5) 4,4'-bifenilditiol, (6) 2,2'-dimetil-4,4'-bifenilditiol, (7) 2-amin-4,4'-ditiol-5-flúor-bifenil, (8) 2-amin-2'-flúor-4,4'-bifenilditiol. El operador de energía potencial fue construido en función del ángulo diedro entre anillos τ . Se utilizó el nivel de teoría PBE/def2-SVP, en conjunto con el pseudopotencial def2 para los átomos de oro, utilizando el programa Gaussian16[20]. Las curvas de $\mathcal{V}(\tau)$ fueron calculadas a través de realizar un barrido relajado en un intervalo de $\tau \in [-180^\circ, 0^\circ]$, para la “región QMD”, señalada en la figura 5.1. Dicha región está constituida por el correspondiente derivado de bifenilo y dos cúmulos de 20 átomos de oro cada uno. Los cúmulos tienen un arreglo tetraédrico, análogo a la estructura Au(111)

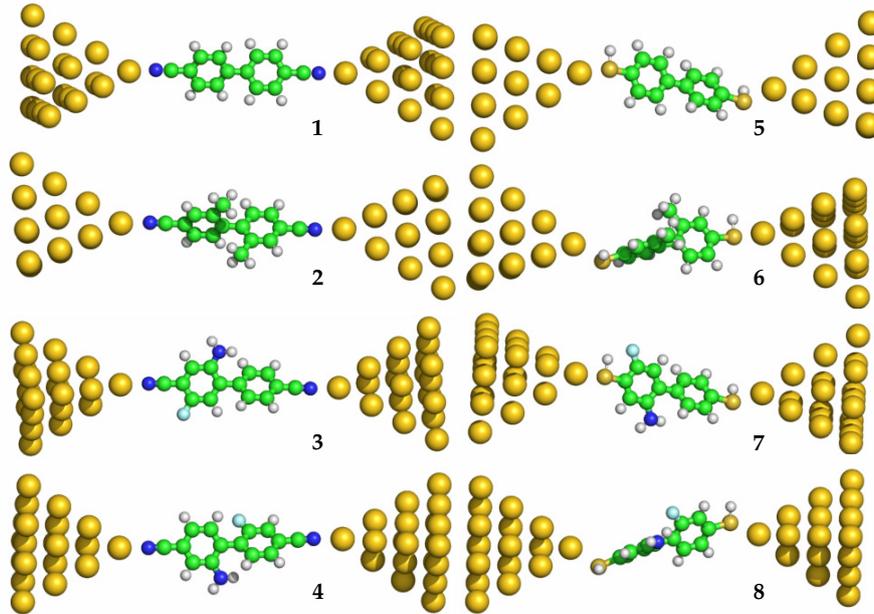


Figura 5.2 – Estructuras de mínima energía de la región QMD, región que fue utilizada para construir al operador $\hat{V}(\tau)$.

utilizada en los electrodos. En el barrido se hace la restricción de que las dos últimas capas del cúmulo permanecen en posiciones fijas. Estructuras de equilibrio de cada una de las regiones QMD que fueron estudiadas se muestran en la figura 5.2. $G(\tau)$ se calcula a través de realizar cálculos de transporte de electrones a través de las nanojuntas formadas por electrodos de oro y geometrías seleccionadas sobre las curvas $\mathcal{V}(\tau)$ de cada uno de los derivados.

Se calcularon las propiedades de transporte electrónico de los sistemas utilizando el formalismo de funciones de Green fuera del equilibrio (NEGF)[1, 21]. Este formalismo estudia a un sistema cuántico abierto en el que se transmiten electrones a través de distintas porciones: las de los electrodos y la de la molécula. Los electrodos se extienden de forma infinita en las direcciones perpendiculares a la de transporte y de forma semi infinita en la de transporte, por lo que dentro de ellos se pueden identificar dos secciones. La primera sección, que es la que está alejada de la molécula orgánica, se comporta como metal de bulto. La segunda sección es adyacente a la terminación del electrodo y su estructura electrónica se ve afectada por la presencia de la interfase y porque interactúa con la

molécula orgánica[22]. Asimismo, el esparcimiento cuántico ¹ de los electrones a través de los orbitales moleculares se ve afectado por la presencia de los electrodos, los cuales representan un campo adicional de energía potencial. De forma global, las características del sistema son descritas mediante una función de Green, que cumple con la ecuación[2, 22]:

$$[\varepsilon^+ S - \mathcal{H}] \mathcal{G} = \mathcal{J} \quad (5.1)$$

$\varepsilon^+ = E - i\eta$, donde E es la energía del sistema y $\eta \rightarrow 0$, se utiliza para incorporar las condiciones a la frontera de la ecuación diferencial. \mathcal{H} es el operador Hamiltoniano de la nanojunta, \mathcal{G} es la función de Green y \mathcal{J} es la matriz de identidad. La función de Green se puede expresar a través de la matriz de bloques:

$$\mathcal{G} = \begin{pmatrix} g_L & \mathcal{G}_{LD} & 0 \\ \mathcal{G}_{DL} & \mathcal{G}_D & \mathcal{G}_{DR} \\ 0 & \mathcal{G}_{RD} & g_R \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

donde se considera que la interacción entre electrodos ocurre únicamente a través del dispositivo. \mathcal{G}_D es el bloque de la función de Green para una región llamada de dispositivo, que incluye a la molécula de unión y a la porción del electrodo que interactúa con ella. La transmisión de electrones entre las guías metálicas ocurre a través de esta región. $\mathcal{G}_{XD} = \mathcal{G}_{DX}^\dagger$ es el bloque de interacción entre el electrodo y el dispositivo, dependiente de las matrices de densidad de ambas regiones. g_X , $X = L, R$ representa a la matriz de la función de Green del electrodo izquierdo (L) o derecho (R). Éstas son las matrices de la función de Green del metal en estado sólido, en bulto, las cuales se pueden encontrar de forma analítica, según la aproximación que se utilice. Para que las g_X sean iguales a las matrices del metal aislado, la sección del dispositivo debe abarcar suficientes capas del electrodo, como para que los átomos en g_X ya no sientan la presencia ni de la interfase ni de la molécula. La función de Green de la región del dispositivo se encuentra a partir de

¹Del inglés *scattering*, a veces traducido como dispersión. Se decidió utilizar la palabra esparcimiento para diferenciarlo del fenómeno ondulatorio en el que las fases de un paquete de onda se mueven a distintas velocidades, según su energía, que en inglés es llamado *dispersion*.

resolver la siguiente ecuación[2, 22]:

$$[\varepsilon^+ S_D - H_D - \Sigma_L - \Sigma_R] \mathcal{G}_D = \mathcal{J}_D \quad (5.3)$$

donde H_D es el hamiltoniano que describe a esta porción del sistema y se construye mediante teoría de funcionales de la densidad. S_D es la función de traslape, en términos del conjunto de base atómica, Σ_X son conocidas como autoenergías y representan al campo de energía potencial del electrodo, en el espacio del dispositivo. Su parte imaginaria, $\Gamma_X = i[\Sigma_X - \Sigma_X^\dagger]$, ayuda a describir las vías de esparcimiento electrónico que se generan en esta región, influenciadas por la presencia de las guías metálicas. Las Γ_X se conocen como funciones de ensanchamiento.

La función de transmisión, que describe la probabilidad de que un electrón atraviese de un electrodo a otro a través del dispositivo, se encuentra a partir de \mathcal{G}_D :

$$T(E) = \text{Tr} \left\{ \Gamma_L \mathcal{G}_D^\dagger \Gamma_R \mathcal{G}_D \right\} \quad (5.4)$$

Esta función permite calcular las propiedades de transporte del sistema. En específico, la conductancia se obtiene a través de considerar la probabilidad de que los electrones disponibles en cada nivel energético atraviesen por el dispositivo, dado un voltaje impuesto al sistema:

$$G = \frac{2e^2}{h} \int dE \frac{\partial f_F(\mathcal{V}, \mathcal{T})}{\partial E} T(E) \quad (5.5)$$

donde $f_F(\mathcal{V}, \mathcal{T})$ es la función de distribución de Fermi evaluado en el potencial eléctrico \mathcal{V} y temperatura \mathcal{T} . Se define a la unidad fundamental de conductancia como $G_0 = \frac{2e^2}{h}$. En el límite en el que \mathcal{V} y \mathcal{T} tienden a cero, $\frac{\partial f_F(\mathcal{V}, \mathcal{T})}{\partial E} \rightarrow \delta(E - E_F)$, con E_F siendo la energía de Fermi, se obtiene la conocida como ecuación de Landauer[2]:

$$G = G_0 T(E_F) \quad (5.6)$$

Las conductancias calculadas con el formalismo NEGF, en conjunto con DFT Kohn-Sham,

son un par órdenes de magnitud mayores que las experimentales, sistemáticamente. Este error se ha atribuido, entre otros motivos, a que, al utilizar funcionales aproximados, no se considera completamente a la correlación estática y a que las funciones de Green se plantean para partículas no interactuantes[23]. Sin embargo, en este estudio se busca analizar el comportamiento de la conductancia y qué tendencias sigue, en vez de predecir valores exactos.

La función de Green fue obtenida para una nanojunta comprendida por las siguientes partes:

- Electrodo de oro, con z como dirección semi infinita de transporte, separados por una distancia fija. Cada electrodo está constituido por tres capas de Au(111), apiladas en la dirección z (véase la figura 5.1
- Región de dispositivo, la cual está formada por:
 - Dos capas de 30 átomos de Au(111), contiguas a cada uno de los electrodos.
 - Región QMD de cada uno de los ocho derivados de bifenilo. Para construir al $G(\tau)$ de los sistemas, se tomaron geometrías optimizadas para $\Delta\tau = 10^\circ$.

Los cálculos de transporte se llevaron a cabo mediante los métodos de SIESTA/TRANSIESTA en sus correspondientes paqueterías computacionales[24-26] utilizando el funcional PBE y una base doble zeta con polarización[24, 27]. Se utilizó una malla de Monkhorst-Pack cúbica de $3 \times 3 \times 1$ puntos en el espacio k , ya que probó ser la que más eficiente en términos de convergencia energética. La temperatura electrónica utilizada fue de $\mathcal{T} = 100$ K y se realizaron las simulaciones en ausencia de voltaje impuesto, por lo que se cumple con la aproximación de Landauer. Asimismo, se utilizó al programa TBTRANS[25, 26], incluido en la paquetería de SIESTA, para calcular a la función de transmisión y las matrices de autoenergía. TBTRANS imprime a las Σ_X como archivos binarios, por lo que para poder extraer sus valores numéricos, la herramienta de post-procesamiento SISL[28] fue necesaria. Esta herramienta está disponible como librería de Python3. Los valores promedio de Γ_X se calcularon a partir de los eigenvalores de las matrices de autoenergía.

Una vez que los operadores $\mathcal{V}(\tau)$ y $G(\tau)$ fueron calculados, se procedió a completar a la malla de Fourier. Ésta constó de 500 puntos equidistantes, en el intervalo de $\tau \in [-180^\circ, 180^\circ]$ para las moléculas **2** y **5** y de $\tau \in [-270^\circ, 270^\circ]$. Para hacer este tipo de extensión del intervalo en τ , se utilizó la condición periódica a la frontera de las curvas de energía potencial, $\mathcal{V}(\tau) = \mathcal{V}(\tau + \pi)$, la cual fue corroborada con cálculos de estructura electrónica. Una vez realizadas las replicas, se empleó el método de interpolación por splines cúbicos, para cumplir con la condición de $\Delta\tau$ constante, de las mallas de Fourier. Los intervalos se eligieron de manera tal que hubiera barreras de potencial en los límites de la malla, para asegurar la eliminación del *aliasing*.

Para poder resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, se definieron los paquetes de onda iniciales, con la forma:

$$\psi(\tau, t = 0) = \sum_{i=1}^l \exp\left(-\frac{(\tau - \tau_0)^2}{2\sigma_\tau^2}\right) \exp(ip_i(\tau - \tau_0)) \quad i = 1, 2 \quad (5.7)$$

donde τ_0 es la posición alrededor de la cual se centra el paquete de onda inicial, que en este caso corresponde a los ángulos de torsión de equilibrio. Distintas condiciones iniciales fueron utilizadas, para evaluar cómo afectaban a las propiedades de transporte de las nanojuntas. Se consideraron funciones con $i = 1$, con números de onda $p_1 = \pm|p_1|$, así como superposiciones de dos gaussianas, $i = 2$. En la última se considera la superposición de paquetes gaussianos con $|p_1| = |p_2|$, pero cada componente tiene distinto signo. Las condiciones iniciales se definieron de manera tal que σ_τ sea similar a la del ancho de la PES alrededor de τ_0 . Se ajustó al momento lineal para que la energía total, \mathcal{E} , del sistema tuviera un valor esperado de $k_B\Theta$, siendo k_B la constante de Boltzmann y Θ la temperatura vibracional. Se utilizaron $\langle E \rangle = 0.026, 0.034$ y 0.043 eV, que corresponden a $\Theta = 300, 400$ y 500 K, respectivamente. Cabe destacar que estos valores de temperatura se utilizan solamente como referencias, para calibrar a la energía total del sistema. No pueden tomarse como valores físicos de temperatura ya que se estudian sistemas de una sola molécula.

La ecuación de Schrödinger nuclear fue resuelta con los métodos descritos en la partes I y II. Una vez encontrada $\psi(\tau, t_l)$ para todos los l en la malla, se procedieron a calcular los valores esperados de $G(\tau)$ y τ , de la forma:

$$\langle O(\tau) \rangle (t_l) = \sum_{m=1}^s |\psi(\tau_m, t_l)|^2 O(\tau_m) \quad (5.8)$$

donde O denota la propiedad física a calcular. También se calcularon los promedios temporales de las propiedades físicas mediante:

$$O_{\text{prom}} = \frac{\sum_l^{\mathcal{M}} \langle O(\tau) \rangle t_l}{\mathcal{M}} \quad (5.9)$$

donde \mathcal{M} es el número de puntos en la malla temporal. Además, se calcularon la desviación estándar (SDV) y la raíz cuadrada de las desviaciones medias cuadráticas (RMSD²), de cada uno de los sistemas, como herramientas en el análisis de la extensión de los paquetes de onda sobre las superficies. El RMSD se calculó respecto a los valores al equilibrio, τ_0 y G_0 , que a la vez son las condiciones iniciales, y la desviación estándar respecto a los valores promedio.

5.4. Resultados y Análisis

5.4.1. Análisis estático de las nanojuntas moleculares.

Se observan distintas tendencias en las curvas de energía potencial calculadas mediante un barrido relajado en función del ángulo diedro τ , dependiendo de los sustituyentes enlazados a los anillos aromáticos del bifenilo. Se ha demostrado que los principales factores que afectan a estas tendencias son la repulsión debida al impedimento estérico y la estabilización debida a la deslocalización electrónica. [29] Así, se clasifica a las curvas en tres diferentes tipos, cuyas características se pueden explicar según el balance de los

²Del inglés *root-mean squared deviations*.

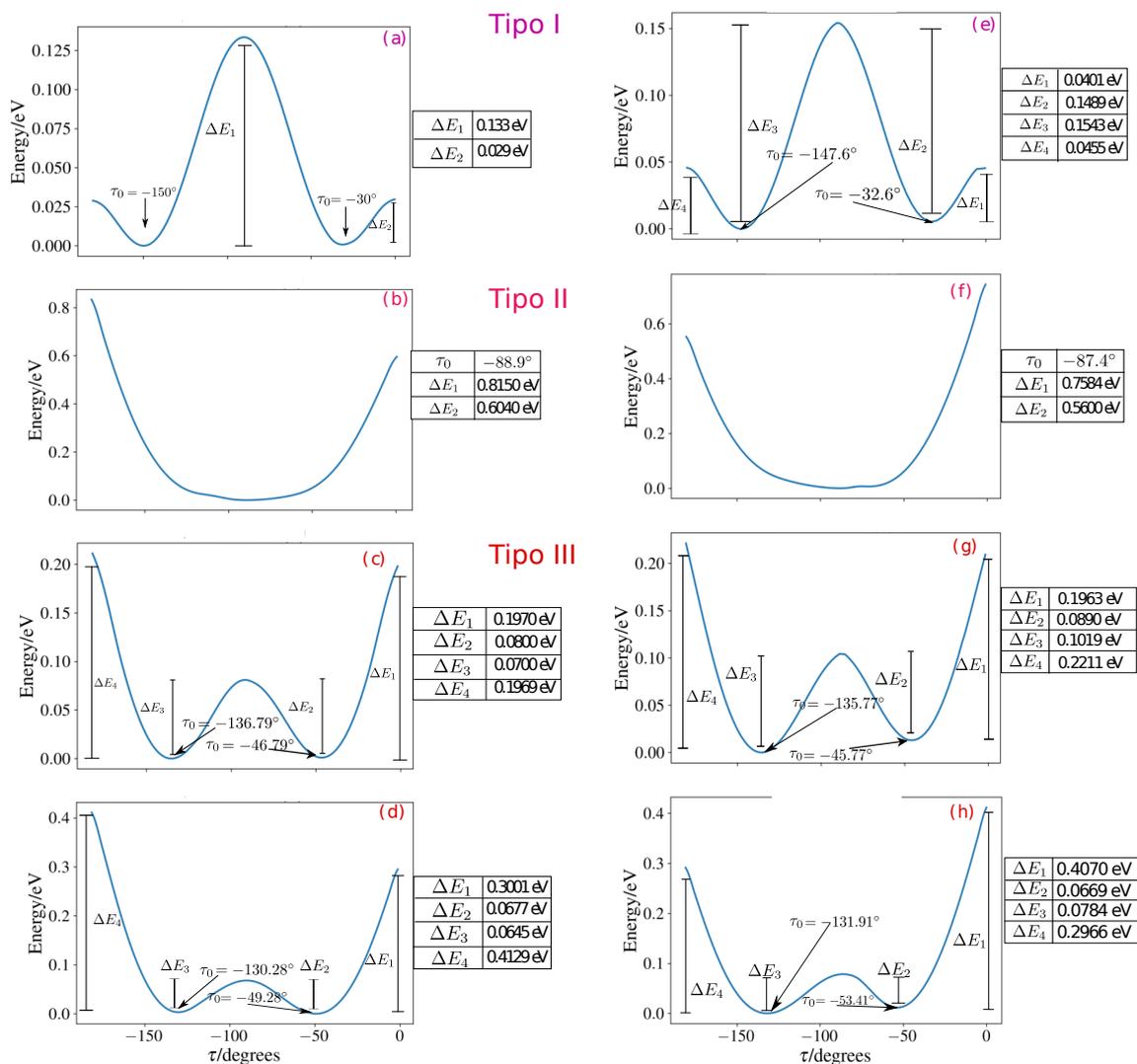


Figura 5.3 – Curvas de energía potencial de (a) **1** 4,4'-dicianobifenil, (b) **2** 2,2'-dimetil-4,4'-dicianobifenil, (c) **3** 2-amin-4,4'-diciano-5-flúor-bifenil, (d) **4** 2-amin-2'-flúor-4,4'-dicianobifenil, (e) **5** 4,4'-bifenilditiol, (f) **6** 2,2'-dimetil-4,4'-bifenilditiol, (g) **7** 2-amin-4,4'-ditiol-5-flúor-bifenil, (h) **8** 2-amin-2'-flúor-4,4'-bifenilditiol. Sobre cada curva se muestran las alturas de las barreras y las posiciones de las estructuras de mínima energía.

efectos que actúan sobre los anillos del bifenilo. El Tipo I incluye a las nanojuntas **1** y **5**, derivados cuyos únicos sustituyentes son los grupos de anclaje. Este tipo de curvas presenta barreras energéticas en $|\tau| = 0^\circ, 90^\circ$ y 180° . Las barreras en las que los anillos se encuentran perpendiculares entre ellos son de mayor altura que las de las estructuras planas, lo cual se debe a que, en estos sistemas, es mayor el efecto de estabilización por la conjugación de orbitales π que el de desestabilización por repulsión estérica. El Tipo II abarca a las nanojuntas **2** y **6**, las cuales tienen grupos voluminosos enlazados en las posiciones 2,2'. Por lo anterior, la energía varía poco mientras los metilos están alejados entre ellos pero, al acercarse a la coplanaridad, las interacciones repulsivas estéricas dominan en $\mathcal{V}(\tau)$, generando altas barreras. Finalmente, el Tipo III abarca a las moléculas **3**, **4**, **7** y **8**. En estas moléculas la barrera de menor altura esta en $\tau = -90^\circ$. Si bien el colocar al flúor en la posición 5 o en la 2' afecta a la magnitud del ángulo diedro en el equilibrio, $|\tau_0|$, la diferencia entre τ_0 al pasar de **3(7)** a **4(8)** es mucho menor que al cambiar de Tipo I a Tipo III, en especial para los derivados de 4,4'-dicianobifenilo. Esto se debe principalmente a que el átomo de flúor tiene un radio covalente pequeño, de 0.6 Å, por lo que produce menos repulsión que los grupos voluminosos metil y amino. Las curvas de energía potencial se muestran en la figura 5.3, donde se señalan las posiciones de las estructuras de mínima energía y los valores de ΔE para las distintas barreras. Cabe destacar que, a pesar de que las heterojuntas con distintos grupos de anclaje se puedan agrupar en un mismo tipo, se observan dos mínimos equivalentes sobre las curvas **1**, **3** y **4** y dos mínimos de distinta profundidad en **5**, **7** y **8**, en el intervalo $\tau \in [-180^\circ, 0^\circ]$, para ambos casos. Esto se debe a que el -SH se enlaza con el oro formando un ángulo -C-S-Au- menor a 180° , que varía según el derivado de estudio, lo que ocasiona que el S precese alrededor de Au, al rotar alrededor de τ , diferenciando así a las geometrías de mínima energía, en este intervalo. Para el -CN no se observa este efecto, ya que el arreglo -C-N-Au- tiende a ser lineal.

Las conductancias como función del ángulo entre anillos y de $\cos^2(\tau)$, para cada una de las nanojuntas, se muestran en las figuras 5.4 y 5.5. Nótese que G es de un orden de magnitud

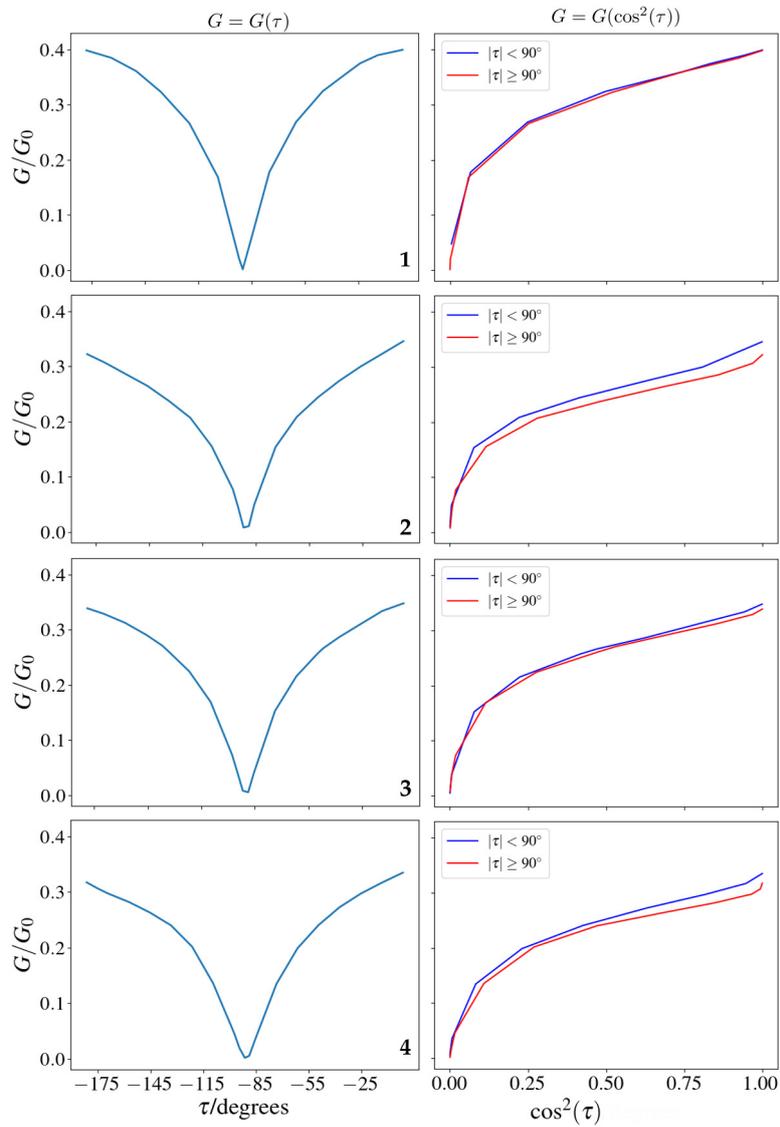


Figura 5.4 – Curvas de $G = G(\tau)$ y $G = G(\cos^2(\tau))$ para cada una de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN. Dentro de las imágenes se señala a qué estructura pertenecen.

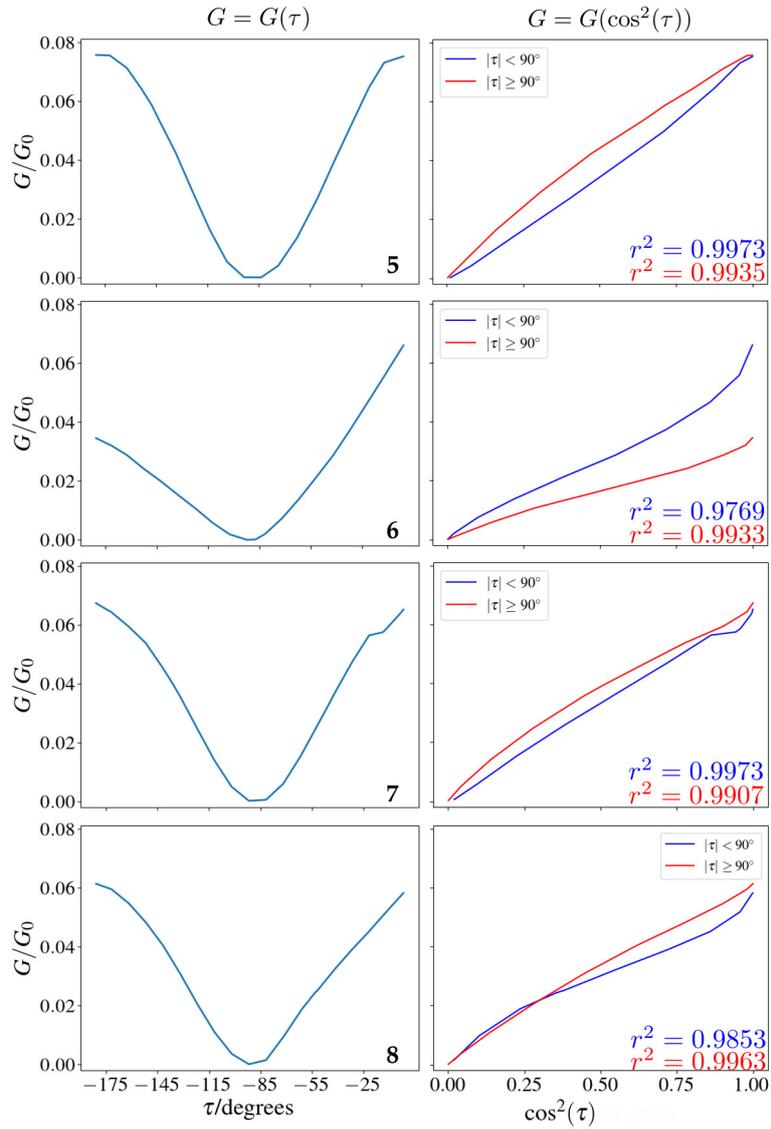


Figura 5.5 – Curvas de $G = G(\tau)$ y $G = G(\cos^2(\tau))$ para cada una de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN. Dentro de las imágenes se señala a qué estructura pertenecen.

mayor para los derivados de 4,4'-dicianobifenilo que para los derivados de 4,4'-bifenilditiol. Dentro de una misma heterojunta, únicamente las conductancias de las que tienen grupo de anclaje -SH (es decir, las de menor magnitud) siguen una relación lineal con el coseno cuadrado del ángulo, con r^2 de al menos 0.9769, para todos los casos. Además, la no equivalencia entre las estructuras sobre estas curvas se ve reflejada en la conductancia, para la que las pendientes (m) obtenidas en la correlación de G como función de $\cos^2(\tau)$ toman distintos valores si $|\tau| > 90^\circ$ que si $|\tau| < 90^\circ$.

Se correlacionaron los valores estáticos de $G(\tau_0)$ con los $\cos^2(\tau_0)$, en analogía con las mediciones experimentales, en las que se varía al ángulo diedro de equilibrio a través de funcionalizar a los anillos de bifenilo. Las gráficas obtenidas se muestran en la figura 5.6(a) y 5.6(c). Asimismo, se tomaron los valores para ambas estructuras de equilibrio de los derivados de 4,4'-bifenilditiol, ya que no es posible ser selectivo sobre cuál se adoptará durante la formación de la nanojunta. Se obtuvieron relaciones lineales entre G y $\cos^2(\tau_0)$, como era de esperarse. Para las juntas con grupo de anclaje -CN se obtuvo un valor de $r^2 = 0.9870$, mientras que para las que tienen grupo de anclaje -SH, $r^2 = 0.9799$. Los valores de m y la ordenada al origen, b se ven afectados por las magnitudes de G para cada grupo de unión. Este análisis se tomará como punto de comparación para las correlaciones obtenidas a través de la dinámica cuántica.

5.4.2. Dinámica cuántica molecular de las nanojuntas moleculares

Se evaluó la dinámica cuántica molecular sobre las curvas de energía potencial de las nanojuntas **1-8**, con las distintas condiciones iniciales descritas en la sección de metodología, por la ecuación (5.7). El caso en el que $i = 1$ se evaluó únicamente para las energías $\mathcal{E} = 0.026$ eV, ya que se seguían tendencias similares a $i = 2$ pero en el segundo caso se obtiene más información respecto a los fenómenos cuánticos que sufren los sistemas. Las simulaciones se llevaron a cabo hasta que los valores promedio (O_{prom}) fueran constantes

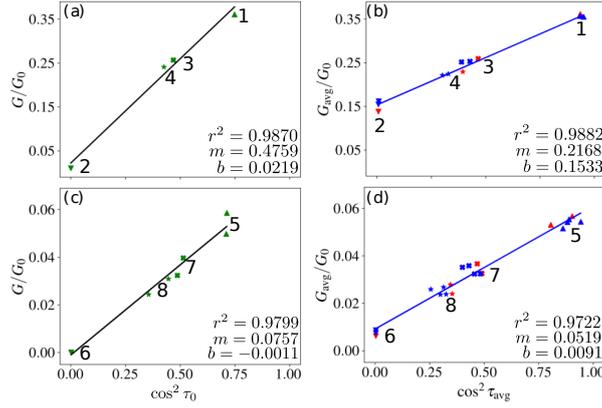


Figura 5.6 – Correlación lineal entre G y $\cos^2 \tau_0$ para las nanojuntas de derivados de bifenilo con grupos de anclaje (a) -CN y (c) -SH. Correlación lineal entre G_{prom} y $\cos^2 \tau_{\text{prom}}$ a partir de los promedios obtenidos en las distintas dinámicas cuánticas. En cada una de las figuras se muestra a los parámetros del ajuste por mínimos cuadrados así como a qué nanojunta corresponden los puntos en cada región. Los marcadores rojos señalan a los resultados de las dinámicas con $\mathcal{E} = 0.026$ eV, mientras que los azules señalan a los promedios para mayores energías de nanojunta.

o que oscilaran de forma periódica. Esta equilibración se alcanzó en 70 ps para todas las nanojuntas excepto para las de **5**, que necesitaron 300 ps de simulación. El paso temporal utilizado en todos los casos fue de 0.3629 fs. Cabe destacar que el método numérico utilizado mostró ser estable en todos los cálculos. La escala de tiempo experimental en la que se determina la conductancia es mucho mayor a la utilizada en estas simulaciones, de entre micro y milisegundos de duración. Sin embargo, los promedios recuperados no cambian si se continúa la dinámica por más tiempo, por lo tanto, los valores aquí obtenidos se pueden considerar como la contribución molecular a los valores medidos.

Los resultados de $\langle \tau(t) \rangle$ cuando se considera a $i = 1$ en la ecuación (5.7) se muestran en las figuras 5.7, 5.8 y 5.9, mientras que sus valores promedio aparecen en la tabla 5.1. Además, instantes selectos de la dinámica sobre las PES de **5**, **2** y **7**, los cuales se toman como prototípicos de las curvas Tipo I, II y III, respectivamente, se muestran en la figura 5.10. A pesar de que se evaluaron los casos de $\pm p_1$ por separado, sólo se reportan los resultados de uno de los signos. Esto ya que después de suficiente tiempo, las oscilaciones en los valores esperados siguen el mismo comportamiento, independientemente del signo de p utilizado inicialmente. De las dinámicas con una sola gaussiana cabe destacar que el intervalo de

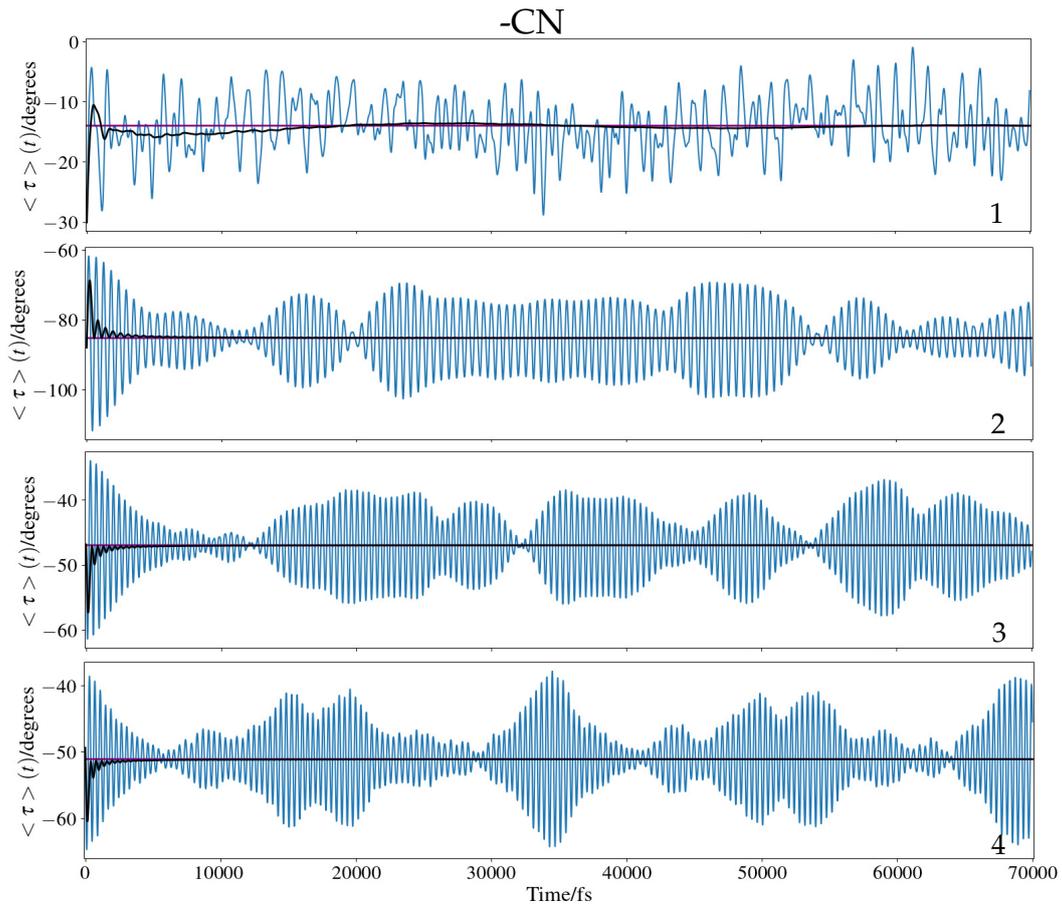


Figura 5.7 – $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

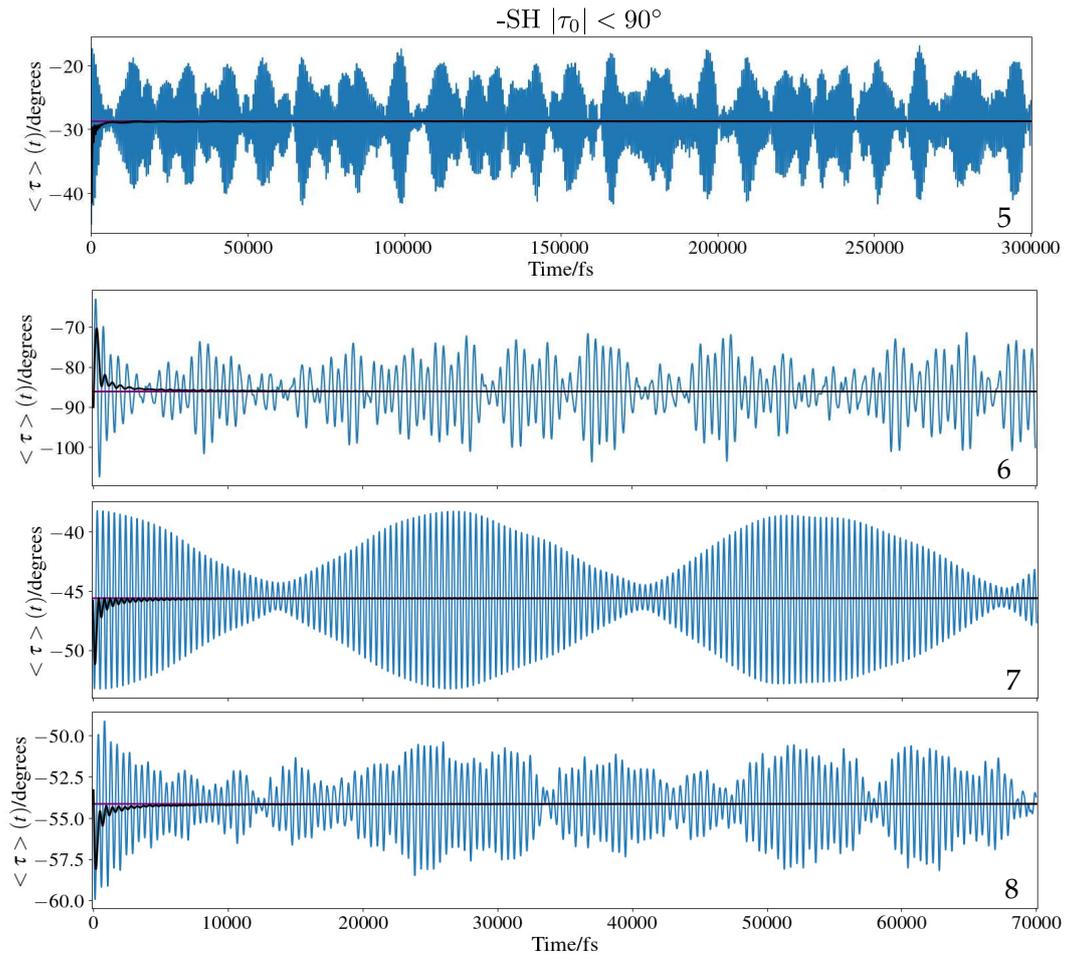


Figura 5.8 – $\langle \tau \rangle(t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| < 90^\circ$ e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

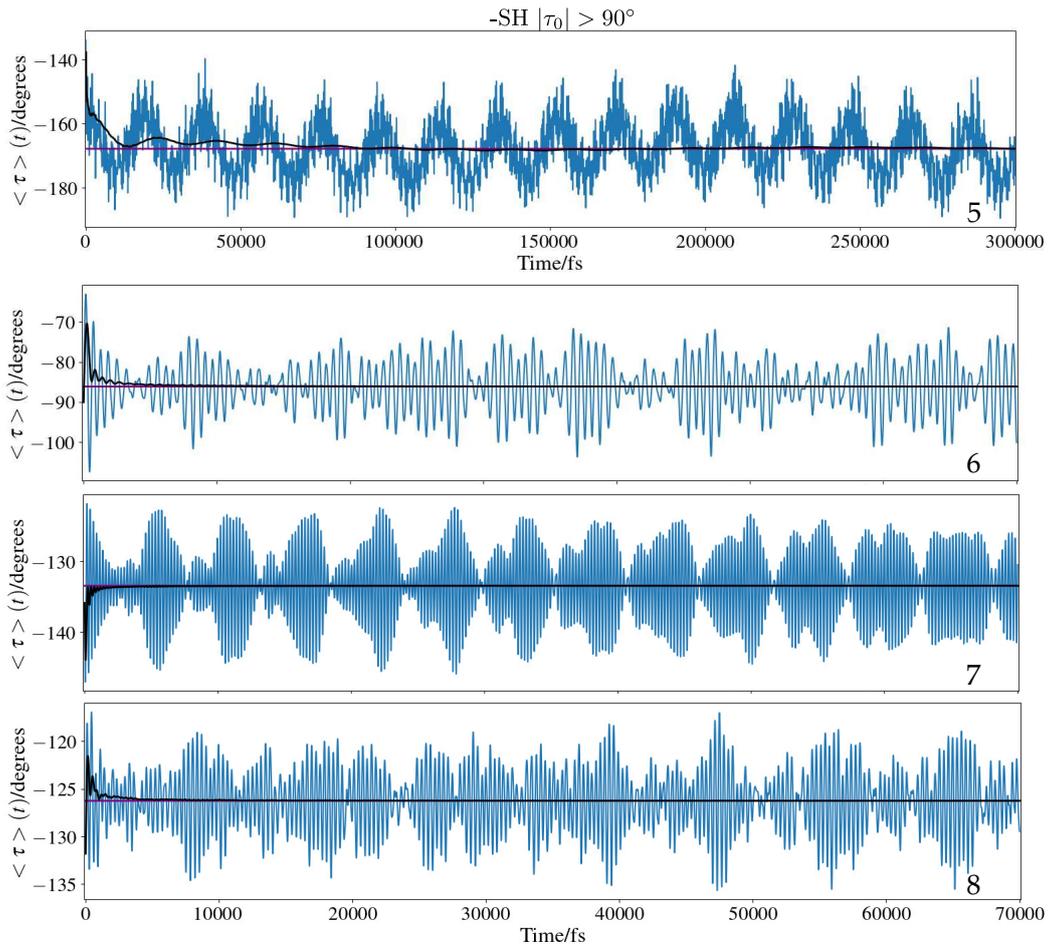


Figura 5.9 – $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| > 90^\circ$ e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

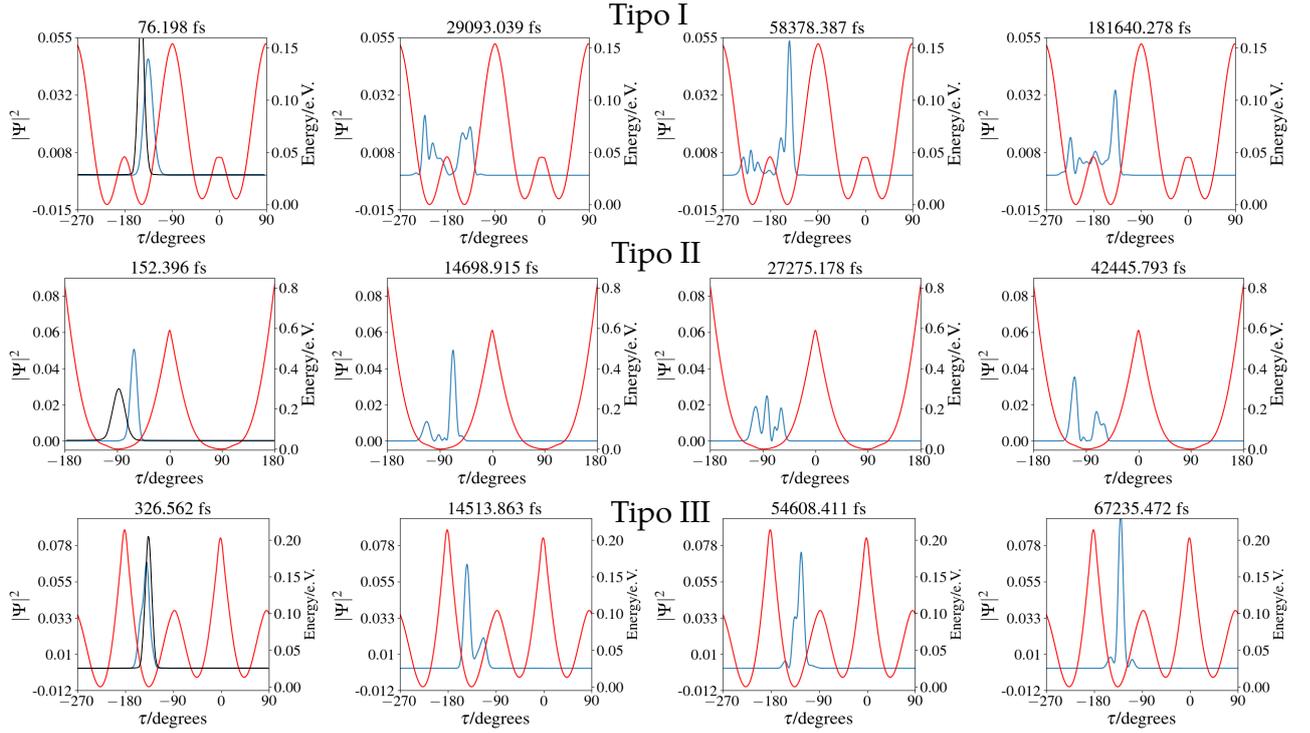


Figura 5.10 – Instantes selectos de la dinámica cuántica molecular en cada uno de los tipos de curvas de energía potencial, en el caso en el que $i = 1$ en la ecuación 5.7. En color rojo se señalan las curvas de energía potencial, en azul los paquetes de onda en el instante correspondiente y en negro el paquete de onda inicial.

oscilación de los valores esperados es mayor que en el caso de la combinación lineal de gaussianas, ya que en ésta ocurren interferencias destructivas que aumentan la localización del paquete de onda.

La evolución temporal de los sistemas en los que la condición inicial era una superposición se puede describir de manera general con las nanojuntas **5** ($|\tau_0| > 90^\circ$), **2** y **7** ($|\tau_0| > 90^\circ$), representativas de los tipos I a III, respectivamente. Análisis análogos a los descritos a continuación se pueden realizar para cualquiera de las demás condiciones estudiadas. El avance temporal de los valores esperados $\langle \tau \rangle (t)$ para sistemas con $\Theta = 300$ K e $i = 2$ se muestra en las figuras 5.11 a 5.13. Mientras tanto, en la figura 5.14 se muestran imágenes de instantes seleccionados de la simulación. En la tabla 5.2 se muestran los valores de τ_{prom} y G_{prom} , así como sus respectivos RMSDs y desviaciones estándar, obtenidas para todas las energías que se siguieron. El efecto túnel ocurre en medida de la relación entre la energía del sistema y de la barrera que se tenga que atravesar. Dependiendo de esta relación, puede ocurrir desde que el sistema abarque regiones clásicamente prohibidas, hasta que

Tabla 5.1 – Ángulos de torsión (τ_0) y conductancias ($G(\tau_0)$) en las conformaciones al equilibrio de la región QMD para las nanojuntas **1-8**. Valores promedio del ángulo de torsión (τ_{prom}) y de la conductancia (G_{avg}) calculadas a partir de las simulaciones de la dinámica cuántica con $\mathcal{E} = 0.026$ eV e $i = 1$ en la ecuación (5.7). Desviación estándar (SDV) del valor promedio y raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSD) respecto a τ_0 .

Molécula	τ_0	τ_{avg} (RMSD,SDV)	$G(\tau_0)$	G_{avg} (RMSD,SDV)/ G_0
1	-30.1°	-14.0° (16.7°, 4.4°)	0.361	0.362 (0.007, 0.007)
2	-88.9°	-85.3° (8.3°, 7.8°)	0.010	0.139 (0.066, 0.020)
3	-46.7°	-47.0° (4.5°, 4.5°)	0.266	0.259 (0.014, 0.013)
4	-49.3°	-51.1° (4.8°, 4.5°)	0.241	0.229 (0.018, 0.015)
5	-32.6°	-28.8° (6.1°, 4.7°)	0.050	0.053 (0.007, 0.006)
	-147.6°	-167.3° (21.3°, 8.1°)	0.058	0.058 (0.004, 0.004)
6	-87.4°	-86.1° (7.3°, 6.2°)	2×10^{-4}	0.007 (0.006, 0.002)
7	-45.8°	-45.6° (3.6°, 3.6°)	0.032	0.033 (0.004,0.004)
	-135.8°	-133.5° (5.4°, 4.8°)	0.040	0.037 (0.005, 0.005)
8	-53.4°	-54.1° (1.9°, 1.7°)	0.024	0.024 (0.001,0.001)
	-131.9°	-126.3° (6.4°, 3.3°)	0.031	0.028 (0.004, 0.003)

alcance nuevas estructuras de equilibrio. En el caso de las dinámicas de las nanojuntas Tipo I se observa que una porción significativa del paquete de onda atraviesa la barrera para alcanzar un mínimo equivalente al inicial, centrado en $\tau_0 < 180^\circ$. La ubicación de este mínimo destaca la necesidad de utilizar las réplicas de $\mathcal{V}(\tau)$. De no considerarlas, el paquete de onda se envolvería alrededor de la malla de Fourier y aparecería en regiones donde $\tau \rightarrow 0$, en las que el potencial tiene un comportamiento distinto. La interferencia entre distintas porciones del paquete de onda es un fenómeno relacionado con la naturaleza ondulatoria de las nanojuntas que también se observa en la dinámica sobre las PES de Tipo I. Las interferencias ocurren cuando contribuciones a la función de onda que alcanzaron el pozo en $|\tau| < 180^\circ$ atraviesan hacia donde se encuentra oscilando la contribución principal, centrada en τ_0 . En el caso de **5** la diferencia entre la energía del sistema y el máximo de la barrera (ΔE_4) es de 0.019 eV. Para esta diferencia, la combinación entre efecto túnel e interferencias ondulatorias del sistema ocasiona que $\langle \tau \rangle (t)$ evolucione de forma oscilatoria, con periodos de 0.41 y 2.13 ps³. Estas oscilaciones están a su vez acopladas con una de periodo largo, de 150 ps. Gracias a la distribución del paquete de onda sobre un amplio

³Calculados mediante transformada rápida de Fourier, con un programa escrito en Mathematica.

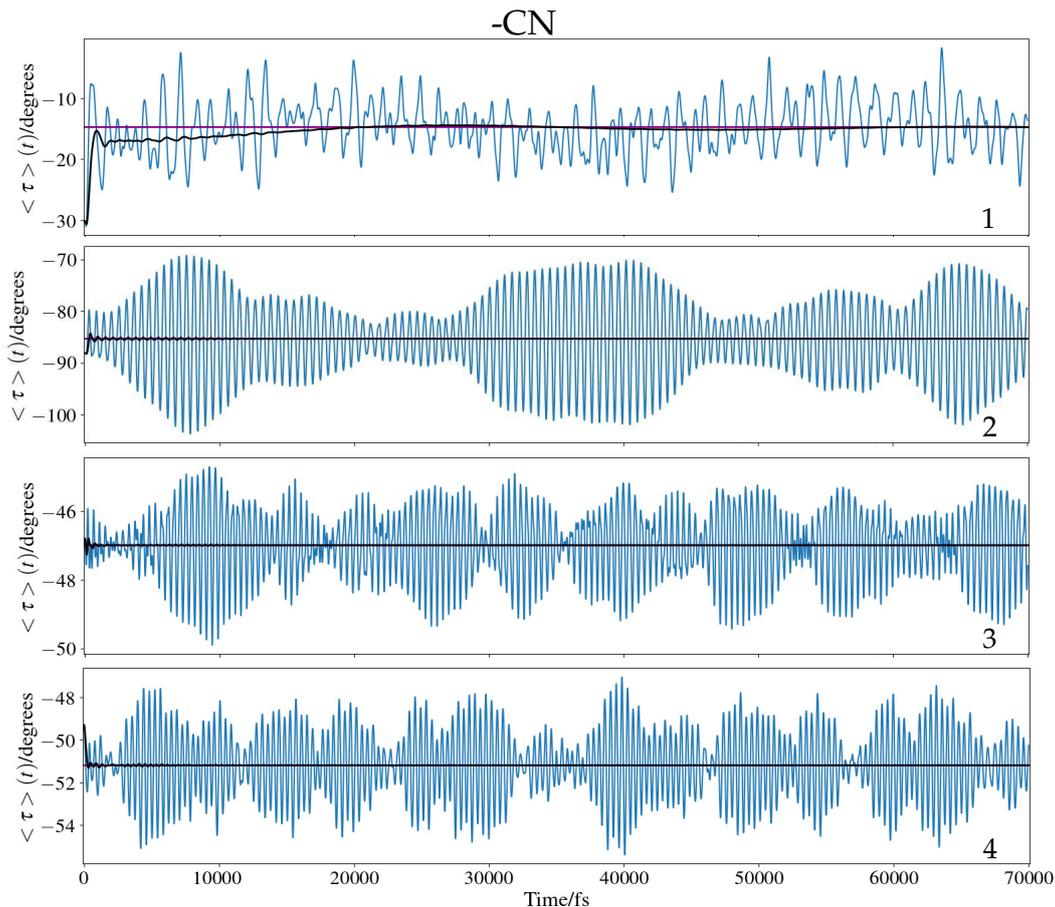


Figura 5.11 – $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

intervalo de estructuras, propiciada por fenómenos cuánticos, se obtienen RMSD y SDV de 15.1° y 5.3° , respectivamente, y el promedio del ángulo diedro se desplaza de $|\tau_0| = 147.6^\circ$ al inicio de la simulación, a $|\tau_{\text{prom}}| = 161.9^\circ$, una vez que alcanza el equilibrio. En las moléculas **1** (todas las condiciones) y **5**, $\Theta > 300$ K es decir, al acercar la energía del sistema a la energía de la barrera, el comportamiento dinámico del sistema comienza a parecerse a un esparcimiento cuántico, en el que se desvía el movimiento del paquete de onda, debido a la presencia de la barrera.

Sobre las PES Tipo II se observa una meseta en la energía potencial en un amplio intervalo alrededor de τ_0 . En el caso de **2**, la barrera energética de menor altura relativa a la energía del sistema es de 0.578 eV. Así, a través del tiempo, el paquete de onda se ensancha sobre la meseta hasta alcanzar a las barreras, de manera tal que se obtiene un RMSD de 7.9° y

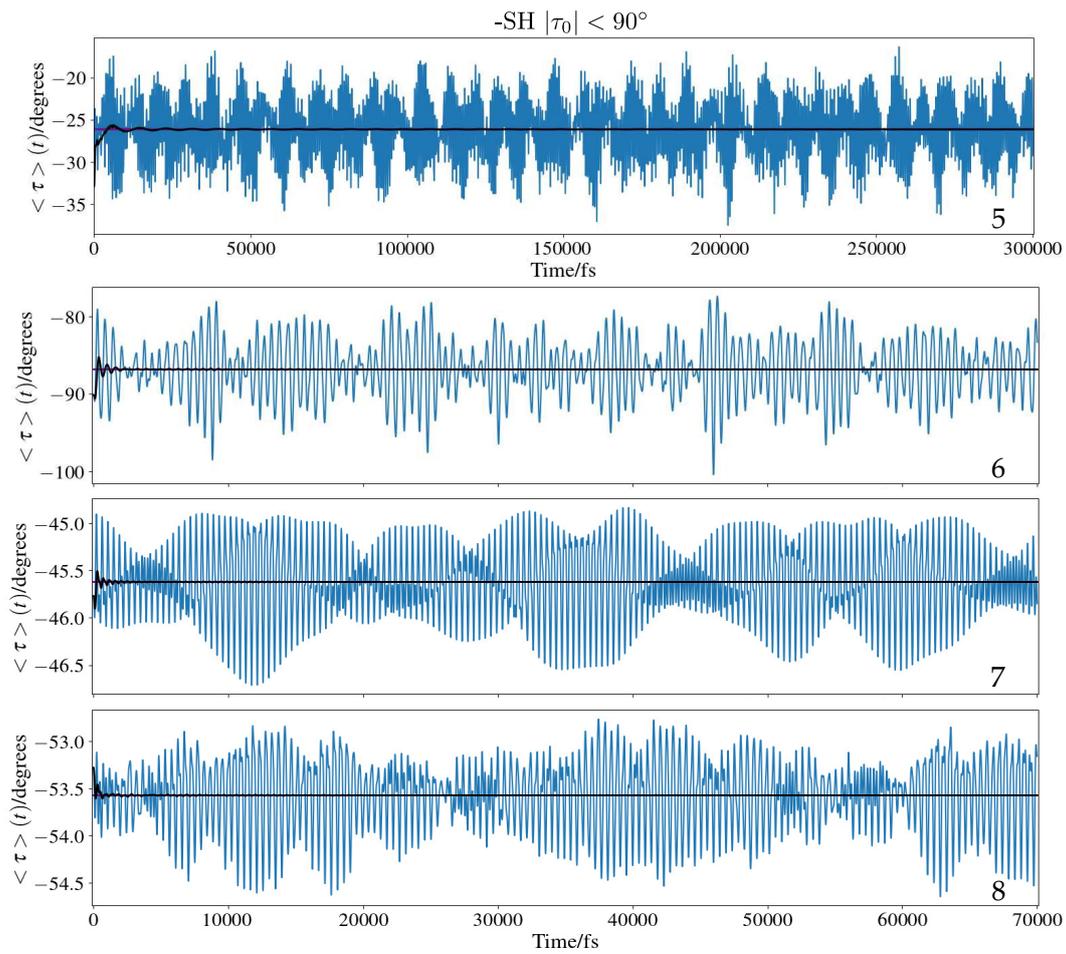


Figura 5.12 – $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| < 90^\circ$ e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

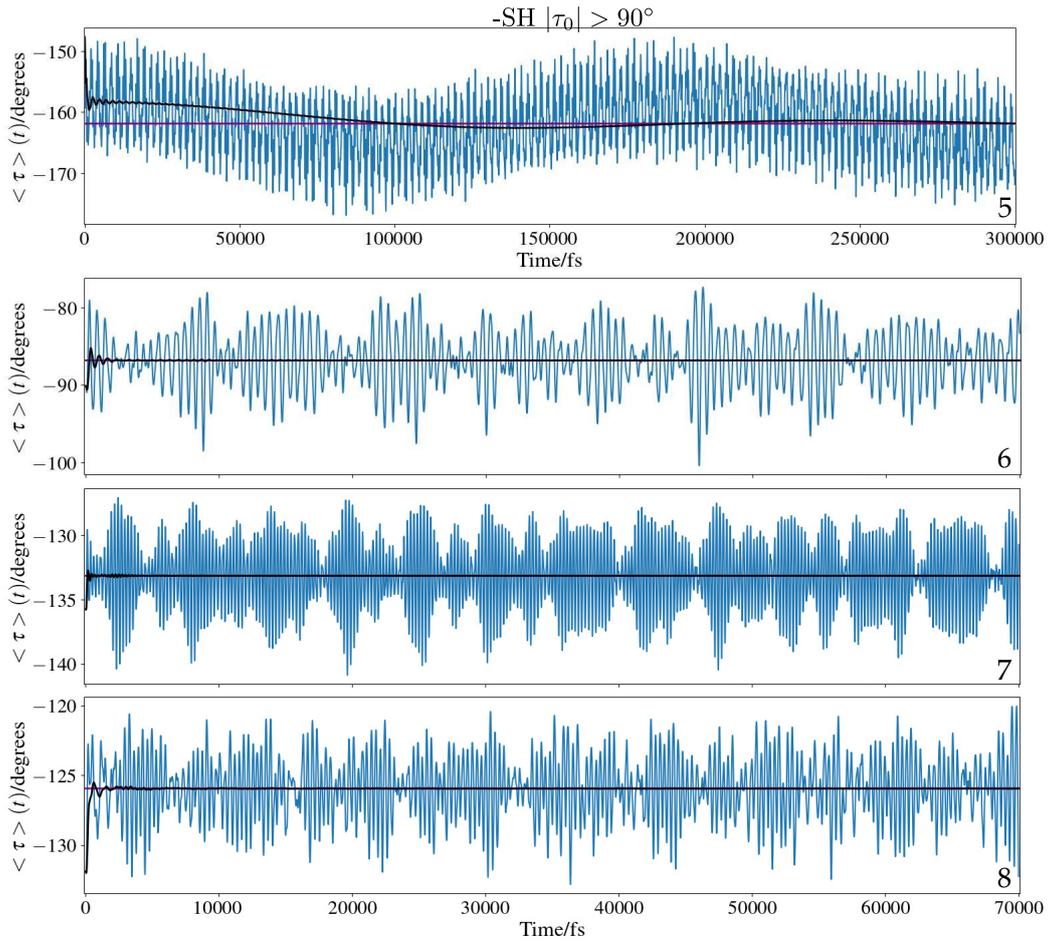


Figura 5.13 – $\langle \tau \rangle (t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| > 90^\circ$ e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

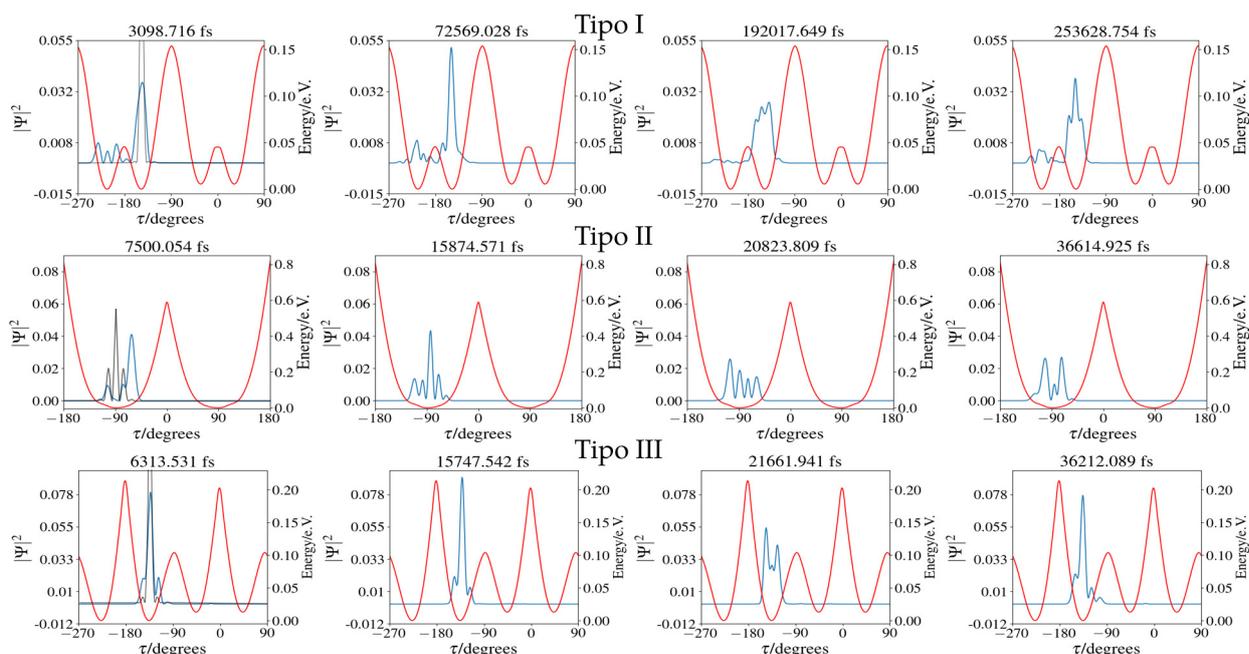


Figura 5.14 – Instantes selectos de la dinámica cuántica molecular en cada uno de los tipos de curvas de energía potencial, en el caso en el que $i = 2$ en la ecuación (5.7). En color rojo se señalan las curvas de energía potencial, en azul los paquetes de onda en el instante correspondiente y en negro el paquete de onda inicial.

SDV de 7.4° . El periodo de oscilación del valor esperado del ángulo diedro es de 0.57 ps. Cabe destacar que distintas porciones de la onda se propagan sobre la PES con distintas rapideces, dependiendo de qué tan cercanas se encuentren al centro de la envoltura, es decir que también se observa al fenómeno de dispersión. Al aumentar a la energía, no se observan cambios muy significativos en el comportamiento de la dinámica cuántica debido a que la altura de las barreras es al menos un orden de magnitud mayor a la de cualquiera de las condiciones estudiadas.

Tabla 5.2 – Ángulos de torsión, τ_0 , y conductancias, $G(\tau_0)$, en la conformación de equilibrio de la región QMD de las nanojuntas **1-8**. Ángulos de torsión promedio y conductancias calculadas a partir de la dinámica cuántica, con $i = 2$ en la ecuación (5.7). Raíz cuadrada de las desviaciones medias cuadradas (RMSD) a partir de los valores al equilibrio y desviaciones estándar (SDV) a partir de los valores promedio.

Molécula	Θ/K	τ_0	τ_{avg} (RMSD,SDV)	$G(\tau_0)$	G_{avg} (RMSD,SDV)/ G_0
1	300	-30.1°	-14.7° (15.9°, 4.2°)	0.361	0.362 (0.005, 0.005)
	400	-30.1°	-14.7° (15.8°, 3.7°)	0.361	0.354 (0.008, 0.004)
	500	-30.1°	-12.1° (18.5°, 4.3°)	0.361	0.350 (0.012, 0.004)
2	300	-88.9°	-85.3° (7.9°, 7.4°)	0.010	0.138 (0.069, 0.020)
	400	-88.9°	-85.4° (9.4°, 9.0°)	0.010	0.155 (0.061, 0.019)
	500	-88.9°	-85.0° (8.3°, 7.8°)	0.010	0.162 (0.089, 0.021)
3	300	-46.7°	-47.0° (1.0°, 1.0°)	0.266	0.259 (0.006, 0.004)
	400	-46.7°	-49.2° (2.8°, 1.5°)	0.266	0.253 (0.012, 0.005)
	500	-46.7°	-50.4° (4.1°, 1.9°)	0.266	0.252 (0.014, 0.005)
4	300	-49.3°	-51.2° (2.5°, 1.6°)	0.241	0.229 (0.012, 0.006)
	400	-49.3°	-55.1° (6.1°, 1.8°)	0.241	0.229 (0.016, 0.005)
	500	-49.3°	-56.7° (7.8°, 2.3°)	0.241	0.221 (0.020, 0.006)
5	300	-32.6°	-26.2° (7.4°, 3.5°)	0.050	0.053 (0.005, 0.004)
	400	-32.6°	-21.9° (11.1°, 2.7°)	0.050	0.052 (0.003, 0.002)
	500	-32.6°	-13.8° (19.6°, 5.5°)	0.050	0.054 (0.006, 0.004)
	300	-147.6°	-161.9° (15.1°, 5.3°)	0.058	0.057 (0.002, 0.001)
	400	-147.6°	-160.5° (13.9°, 5.5°)	0.058	0.055 (0.003, 0.001)
	500	-147.6°	-159.9° (13.6°, 6.0°)	0.058	0.054 (0.004, 0.002)
	500	-147.6°	-159.9° (13.6°, 6.0°)	0.058	0.054 (0.004, 0.002)
6	300	-87.4°	-86.8° (4.9°, 3.7°)	2×10^{-4}	0.006 (0.006, 0.001)
	400	-87.4°	-86.9° (5.0°, 3.8°)	2×10^{-4}	0.007 (0.007, 0.002)
	500	-87.4°	-86.1° (7.3°, 6.2°)	2×10^{-4}	0.009 (0.008, 0.002)
7	300	-45.8°	-45.6° (0.4°, 0.4°)	0.032	0.033 (4×10^{-4} , 4×10^{-4})
	400	-45.8°	-46.0° (1.0°, 1.0°)	0.032	0.032 (0.001,0.001)
	500	-45.8°	-47.4° (2.1°, 1.3°)	0.032	0.032 (0.001,0.001)
	300	-135.8°	-133.2° (3.7°, 2.6°)	0.040	0.037 (0.004, 0.002)
	400	-135.8°	-130.7° (5.8°, 3.0°)	0.040	0.036 (0.005, 0.003)
	500	-135.8°	-128.8° (7.8°, 3.5°)	0.040	0.035 (0.005, 0.003)
	500	-135.8°	-128.8° (7.8°, 3.5°)	0.040	0.035 (0.005, 0.003)
8	300	-53.4°	-53.6° (0.5°, 0.4°)	0.024	0.024 (4×10^{-4} , 3×10^{-4})
	400	-53.4°	-55.2° (2.1°, 0.7°)	0.024	0.024 (0.000,0.001)
	500	-53.4°	-56.9° (3.8°, 1.2°)	0.024	0.024 (0.001,0.001)
	300	-131.9°	-126.0° (6.4°, 2.3°)	0.031	0.028 (0.004, 0.002)
	400	-131.9°	-124.0° (8.6°, 3.3°)	0.031	0.027 (0.005, 0.003)
	500	-131.9°	-120.3° (12.3°, 3.9°)	0.031	0.026 (0.006, 0.003)
	500	-131.9°	-120.3° (12.3°, 3.9°)	0.031	0.026 (0.006, 0.003)

A los sistemas Tipo III les cuesta menos energía desplazarse hacia estructuras con los anillos más perpendiculares entre ellos, al contrario de a los sistemas Tipo I. Si $\mathcal{E} = 0.026$ eV, una pequeña porción del paquete de onda alcanza regiones clásicamente prohibidas pero se extingue dentro de la barrera, incluso antes de alcanzar $\tau = -90^\circ$. La diferencia entre la

altura de la barrera y la energía del sistema es la que ocasiona el rápido decaimiento en la probabilidad de que los anillos alcancen ángulos perpendiculares. En el caso de **7**, el máximo de las PES en $\tau = -90^\circ$ se encuentra 0.052 eV por encima en energía que el paquete de onda. El periodo de oscilación del paquete dentro del pozo es de 0.26 ps y se obtiene un RMSD de 3.7° y una SDV de 2.6° , es decir menores que para los otros prototipos de dinámica estudiados. Al aumentar la energía del sistema la probabilidad de que porciones del paquete de onda atraviesen la barrera aumentan, en analogía a las dinámicas Tipo I. Sin embargo, cuando los sistemas Tipo III atraviesan sus barreras energéticas por efecto túnel, estos alcanzan mínimos no equivalentes.

5.4.3. Evolución temporal de la conductancia.

Se tomó como aproximación que las nanojuntas de derivados de bifenilo cumplen con la aproximación de Born-Oppenheimer, para poder desacoplar al desplazamiento de los electrones a través de la nanojunta de los desplazamientos vibracionales en la región de dispositivo. Se analizaron las rapidezces de los movimientos electrónicos y nucleares, así como el tiempo característico de tunelaje electrónico, para justificar la validez de esta aproximación. El último fenómeno se asocia con el periodo de transmisión del electrón a través del circuito. En la literatura se reporta que las rapidezces de movimiento electrónico de sistemas modelo, cables metálicos o semiconductores se encuentran en el intervalo de 10^5 a 10^6 m/s. Mientras tanto, para los núcleos de las nanojuntas se calculó que la máxima rapidez de desplazamiento se encuentra entre 10^2 y 10^3 m/s; es decir, una diferencia de entre dos y tres órdenes de magnitud. La rapidez máxima de los núcleos, v_{mn} , se estimó considerando a \mathcal{E} como la energía cinética del sistema, aplicando la relación $v_{mn} = \sqrt{2M_\tau \mathcal{E}}/M_\tau$, donde M_τ es la masa asociada al grado de libertad ángulo de torsión, que se utiliza en el cálculo del correspondiente elemento de la matriz G (ecuaciones (3.59), (3.60)). Con esto, es válido suponer que la corriente electrónica es estacionaria respecto al movimiento nuclear. Por otra parte, el tiempo característico de tunelaje de los electrones, estimado como $t_\Gamma = \frac{\hbar}{(\Gamma_L + \Gamma_R)}$, alrededor de la energía de Fermi de la nanojunta, se comparó

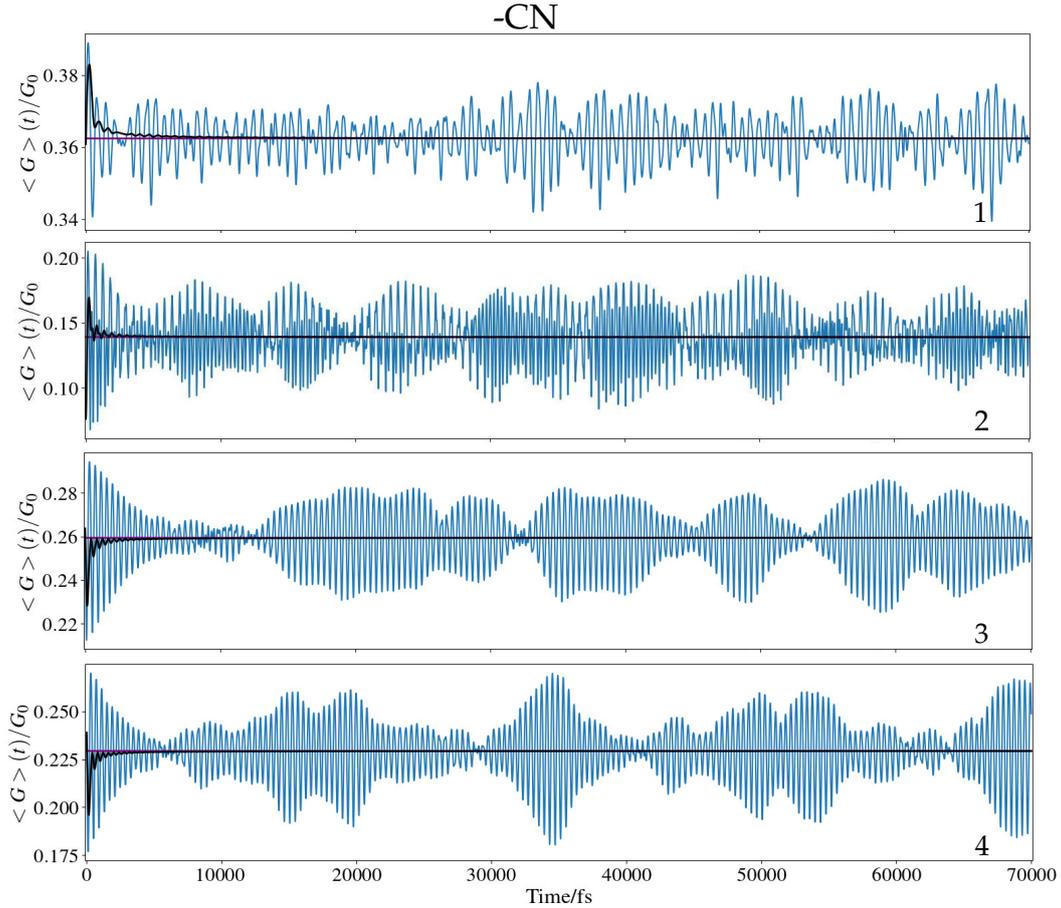


Figura 5.15 – $\langle G(\tau) \rangle(t)$ obtenidos a partir de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

con el tiempo de oscilación del modo normal correspondiente al ángulo de torsión entre los anillos del bifenilo. Los tiempos característicos del efecto túnel electrónico son de $t_T = 0.0013$ fs, para todos los derivados estudiados, mientras que el promedio del periodo vibracional es de 65.9 ± 3.4 fs. Así, se considera que es válido asumir que la transmisión electrónica ocurre de forma desacoplada al movimiento nuclear.

Se procede, entonces, a analizar cómo el movimiento nuclear afecta a la conducción de electrones a través de los sistemas con anillos aromáticos oscilantes. Las variaciones temporales observadas en los valores esperados de la conductancia, en una escala de tiempo de decenas de picosegundos, se calcularon con la ecuación (5.8). Las figuras 5.15-5.17 muestran el comportamiento de dichos valores, en los casos en los que $i = 1$ y las figuras 5.11, 5.12 y 5.13 muestran al avance de la dinámica cuando $i = 2$. Mientras tanto, se

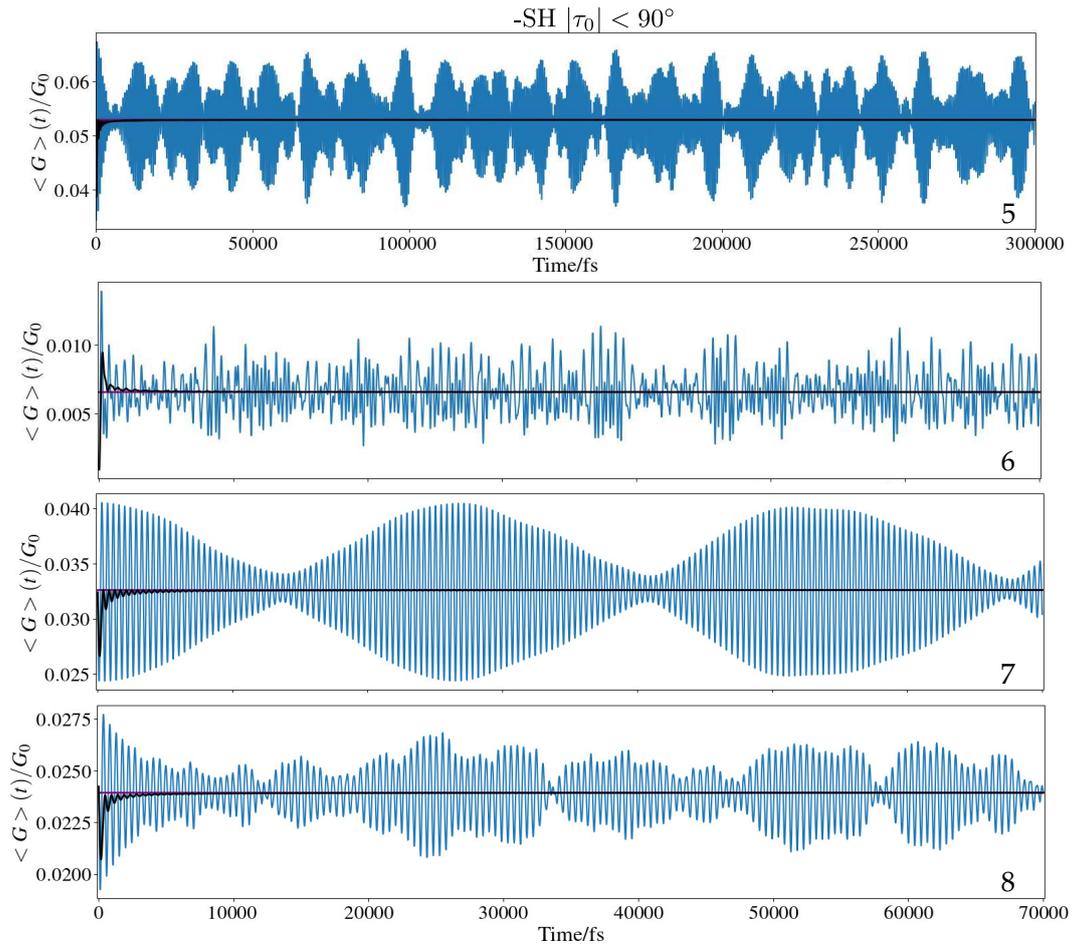


Figura 5.16 – $\langle G(\tau) \rangle(t)$ obtenidos a partir de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| < 90^\circ$ e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

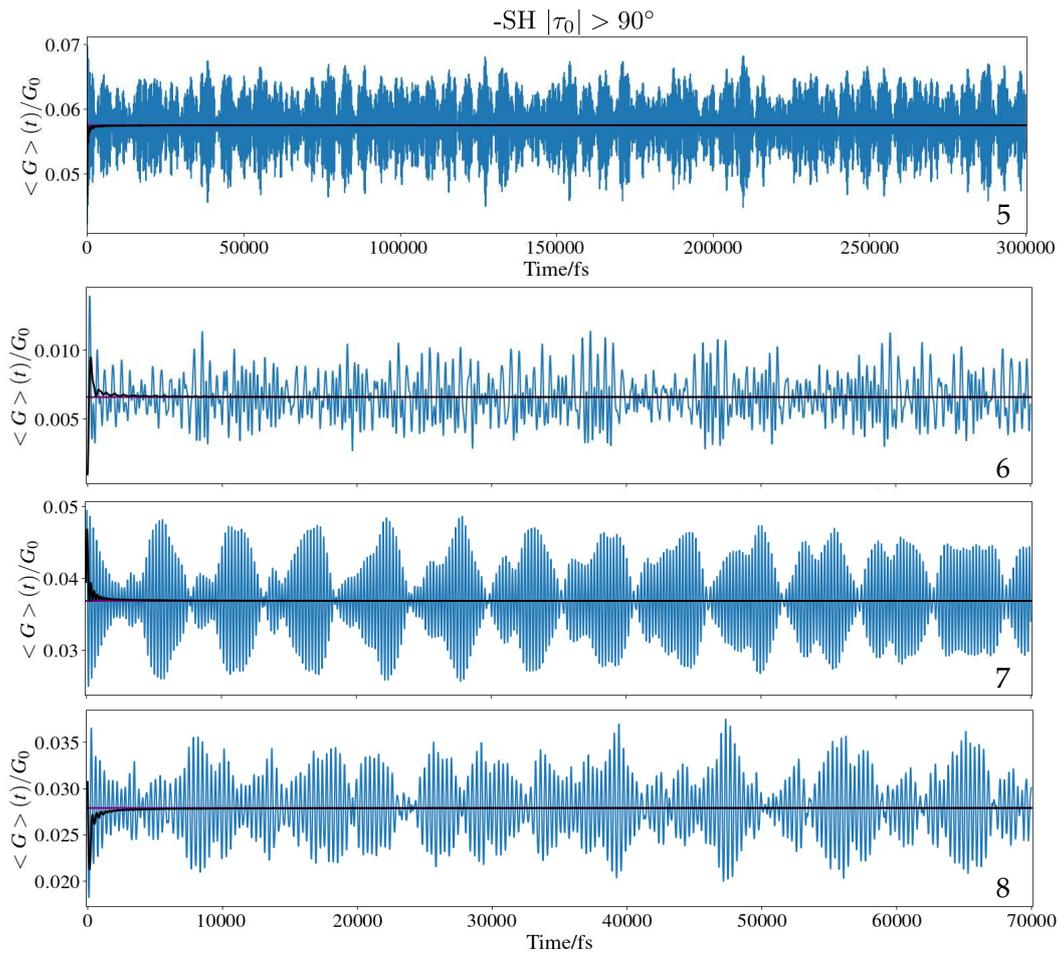


Figura 5.17 – $\langle G(\tau) \rangle(t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| > 90^\circ$ e $i = 1$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

considera a su valor promedio, obtenido con la ecuación (5.9), como representativo para la medición de la conductancia. La tabla 5.1 muestran los valores promedio, sus RMSD y SDV calculadas en el caso de $i = 1$ y la tabla 5.2 muestra a los correspondientes valores en los casos en los que $i = 2$. De forma correspondiente al análisis realizado para las oscilaciones estructurales dependientes del tiempo, se describen las observaciones para las conductancias de los sistemas **5**, **2** y **7**. En el caso de las conductancias de los sistemas Tipo I, cuando $\Theta = 300$ K, $\langle G(\tau) \rangle (t)$ oscila alrededor de $G(\tau_0)$, gracias a que el paquete de onda alcanza al pozo de una estructura equivalente a la inicial. Sobre estas curvas, la conductancia tarda más en estabilizarse alrededor de G_{prom} , en especial para **5**. A pesar de que $G_{\text{prom}} \approx G(\tau_0)$, las RMSD y SDV en estos sistemas son las de mayor magnitud, respecto a los demás sistemas, reflejando su comportamiento dinámico. Las conductancias promedio de los sistemas Tipo II tienen valores al menos un orden de magnitud mayores a las de $G(\tau_0)$, debido a la extensión de estructuras que abarca el paquete de onda. En específico, G_{prom} es 14 veces mayor a $G(\tau_0)$ para **2** y 30 veces mayor a $G(\tau_0)$ para **5**. Por otra parte, en los sistemas Tipo III la $\langle G(\tau) \rangle (t)$ se comporta de forma similar a $\langle \tau \rangle (t)$, debido a que el paquete de onda permanece oscilando alrededor de τ_0 . Asimismo, se puede diferenciar la magnitud de G_{prom} de la de $G(\tau_0)$, gracias al ancho del paquete de onda, que hace que abarque estructuras con distintas contribuciones a $\langle G(\tau) \rangle (t)$.

Una vez completada la dinámica, se realizó un muestreo de las conductancias simuladas, para construir histogramas con las trazas de la contribución de una sola molécula a la conductancia. El muestreo se realizó tomando el 10% del número total de datos de $\langle G(\tau) \rangle (t)$ de forma aleatoria y el intervalo de conductancia se dividió en 93 trazas para todos los casos, el cual era el menor número de barras que se podía utilizar para obtener una distribución invariante. Los G_{prom} calculados utilizando los datos muestreados aleatoriamente para el histograma alrededor de un solo mínimo de τ_0 tienen los mismos valores que los reportados en las tablas 5.1 y 5.2, en todos los casos. En la figura 5.21 se reportan los histogramas calculados considerando a ambos $|\tau_0|$ iniciales. Cabe destacar que las nanojuntas **4**, **5**, **7** y **8** muestran dos máximos en sus histogramas a $\mathcal{E} = 0.026$ eV. La forma

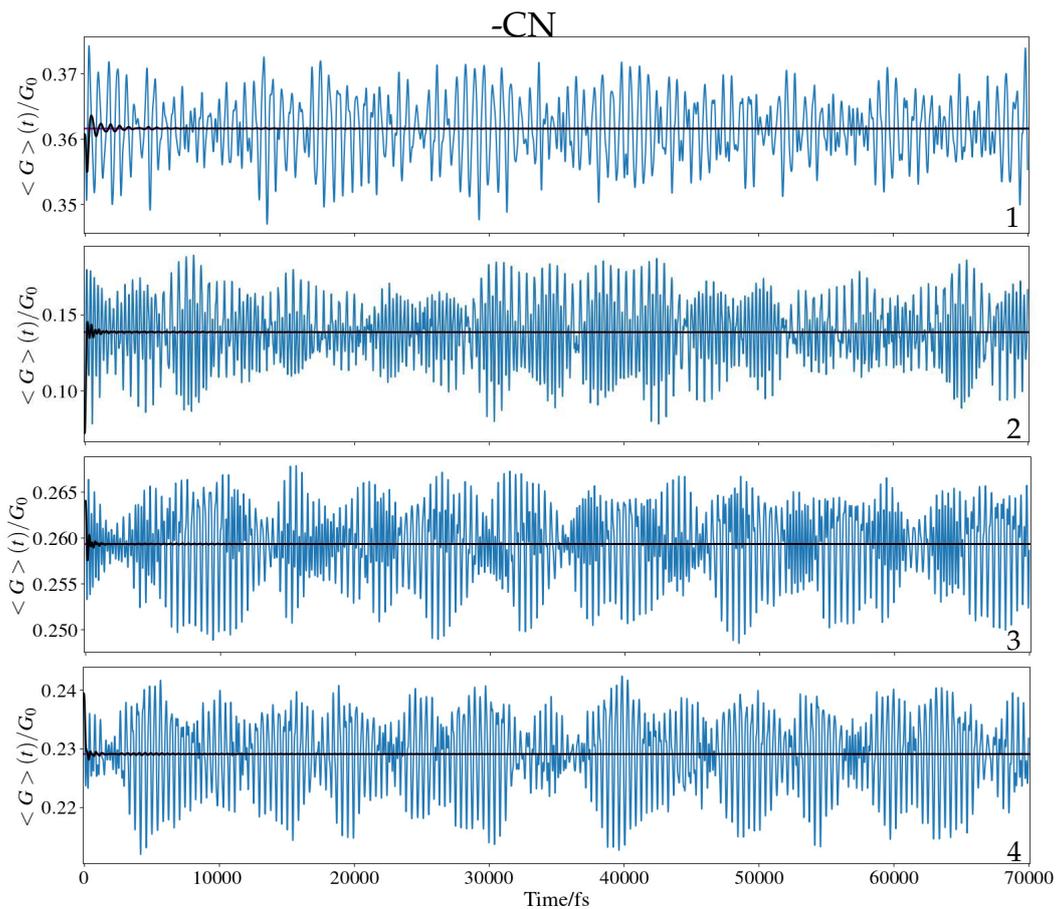


Figura 5.18 – $\langle G(\tau) \rangle(t)$ obtenidos a partir de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -CN e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

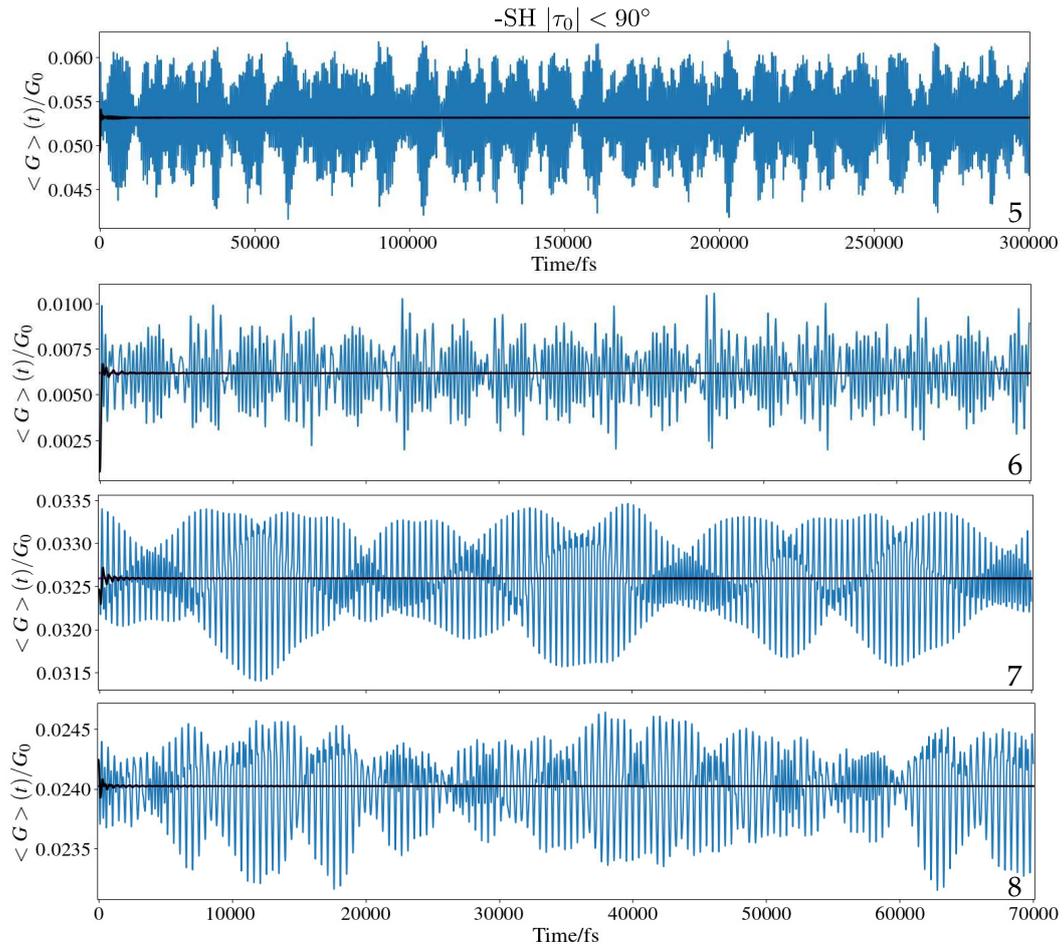


Figura 5.19 – $\langle G(\tau) \rangle(t)$ obtenidos a partir de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| < 90^\circ$ e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

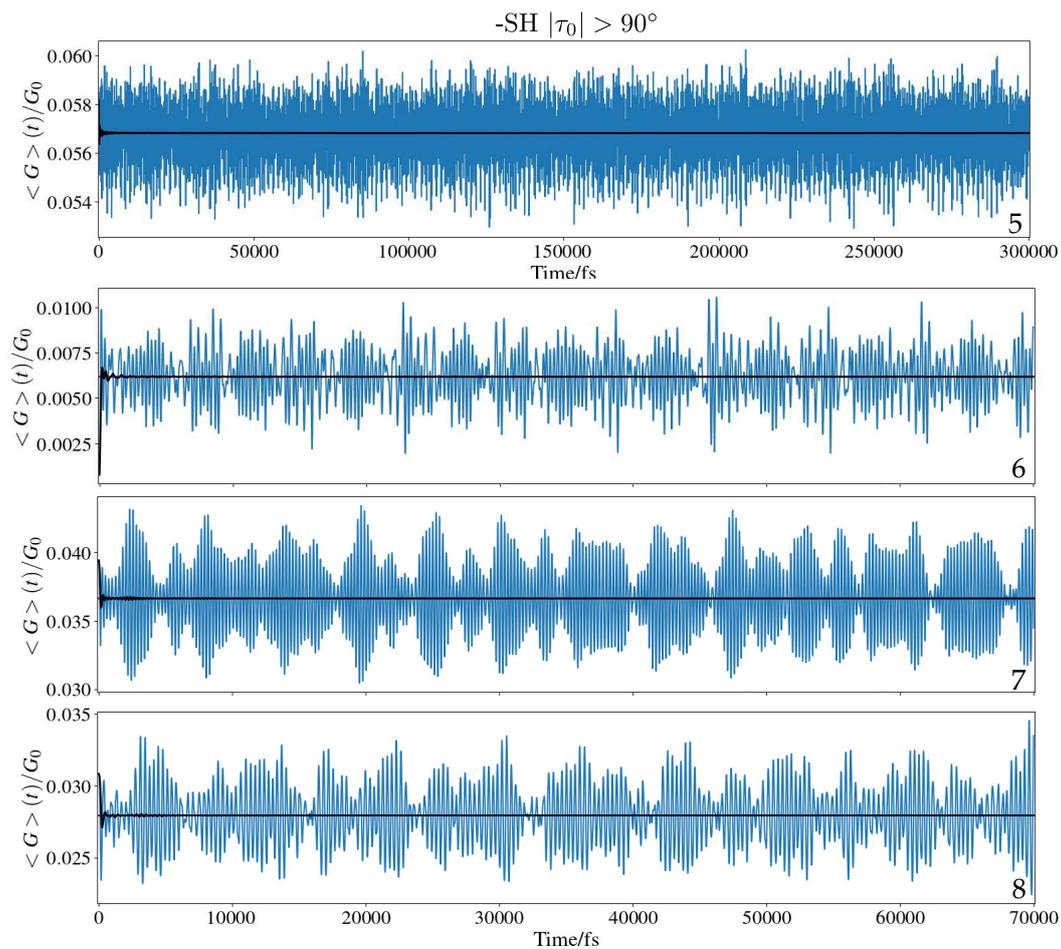


Figura 5.20 – $\langle G(\tau) \rangle(t)$ obtenidos de la dinámica cuántica de las nanojuntas con grupo de anclaje -SH, $|\tau_0| > 90^\circ$ e $i = 2$ en la ecuación (5.7), con la condición de que $\mathcal{E} = 0.026$ eV. En cada gráfica se muestra a qué nanojunta pertenece.

particular que tienen **7** y **8** se debe a que es posible visualizar cuentas de contribuciones al paquete de onda que están dentro de los pozos de energía potencial pero están alejadas de su centro, cuyas trazas corresponden a las de mayor magnitud de $G(\tau)$ pero menor probabilidad. Esta distribución, además, ayuda a explicar los relativamente altos valores de RMSD y SDV que se obtienen para estas dinámicas. Construir histogramas es útil cuando el comportamiento de los datos dificulta la determinación de una densidad de probabilidad. En el caso de la dinámica cuántica, aún teniendo a la densidad de probabilidad, $|\psi(t)|^2$, es posible generar a estos instrumentos estadísticos para realizar una comparación directa con los histogramas experimentales, si estuvieran disponibles para los sistemas aquí estudiados, con una diferencia de potencial de 0 V. La información experimental más cercana que se encontró fue la reportada en el material suplementario de la Ref[12], en la que se reportan los histogramas contruidos a partir de las mediciones de conductancia de **1**, con un bias de 65 y 100 mV. Aún así, es posible explicar ciertas características de los histogramas de conductancia. Por ejemplo, la observación de un solo máximo en las distribuciones teóricas y experimentales se puede explicar con que, a pesar de que en las curvas Tipo I hay efecto túnel, el paquete de onda alcanza pozos de estructuras equivalentes a la inicial, es decir, con los mismos valores de conductancia. El análisis de las propiedades dinámicas de las nanojuntas y los histogramas que éstas generan, puede ser valioso para interpretar resultados experimentales, en la escala molecular. Su valor radica en que estas herramientas reflejan las consecuencias que tienen los fenómenos dinámico cuánticos sobre las conductancias observadas en heterojuntas moleculares, información que no es posible obtener abordando al sistema únicamente de forma estática, a partir de geometrías de equilibrio.

Asimismo, se utilizaron los promedios recuperados de las dinámicas para calcular correlaciones lineales entre G_{prom} y $\cos^2 \tau_{\text{prom}}$, para las familias de heterojuntas con -CN o -SH como grupos de anclaje a los electrodos, en analogía a las relaciones que se establecen experimentalmente. Las gráficas se construyeron utilizando los resultados de las dinámicas cuánticas con $i = 2$, para todas las temperaturas y, en el caso de -SH, se consideraron

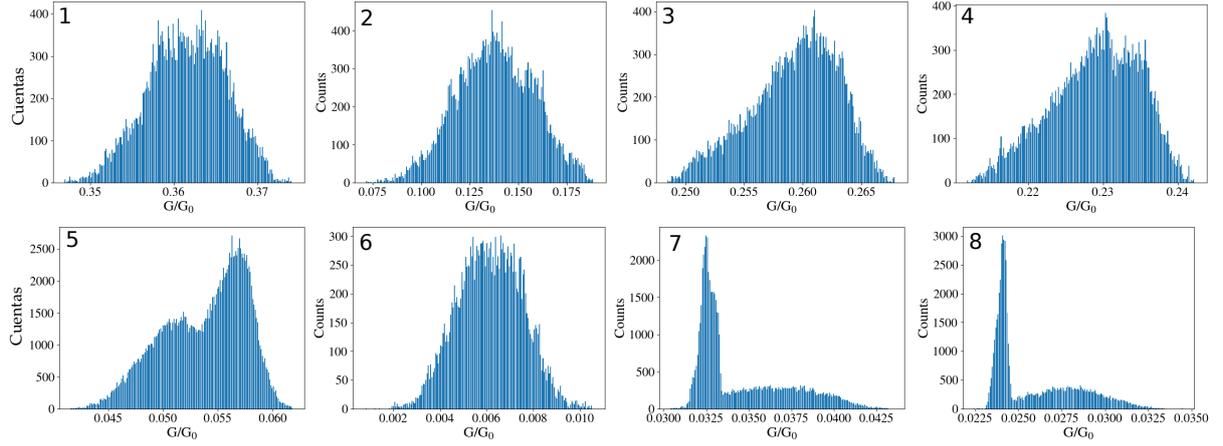


Figura 5.21 – Histogramas de conductancia para las heterojuntas moleculares obtenidos a partir de las simulaciones de dinámica cuántica molecular con $\Theta = 300$ K. En el caso de **5**, **7** y **8** se consideraron datos tanto de la dinámica con $|\tau_0| > 90^\circ$ como con $|\tau_0| < 90^\circ$, debido a que experimentalmente es difícil seleccionar a uno de los posibles τ_0 .

los resultados centrados en los dos distintos τ_0 ; se muestran en la figura 5.6. Tendencias lineales son observadas para ambas familias, con valores de r^2 similares a los estáticos. Sin embargo, se obtienen líneas con pendientes de menor magnitud y ordenadas al origen de mayor magnitud, debido principalmente al gran aumento en G_{prom} respecto a $G(\tau_0)$ para las nanojuntas de Tipo II. En la dinámica cuántica este cambio se debe a que el sistema abarca estructuras más planas sobre la PES, sin embargo, también ha sido observado en ajustes experimentales de G con $\cos^2 \tau$ que hay acoplamientos $\sigma - \pi$ entre los anillos del bifenilo, que son relevantes para sistemas con sustituyentes voluminosos en 2,2' (o incluso 6,6') con conformaciones al equilibrio casi perpendiculares.

Al aumentar la energía del sistema, G_{prom} tiene un menor cambio que τ_{prom} . En el caso de Tipo I, la menor sensibilidad de G_{prom} se debe al aumento en la probabilidad de alcanzar estructuras equivalentes a la inicial. Mientras tanto, en el caso de Tipo III, se puede asociar a la menor sensibilidad con que, aunque puede alcanzar un mínimo con conductancia equivalente, lo más probable que ocurra es que contribuciones del sistema alcancen estructuras con $\tau \rightarrow -90^\circ$, cuyas contribuciones a $\langle G(\tau) \rangle(t)$ son órdenes de magnitud menores a las contribuciones para estructuras más planas. Nótese cómo, aun cuando las dinámicas cuánticas se comportan de manera distinta, las magnitudes de los valores representativos de la conductancia se pueden comportar de forma similar, lo que

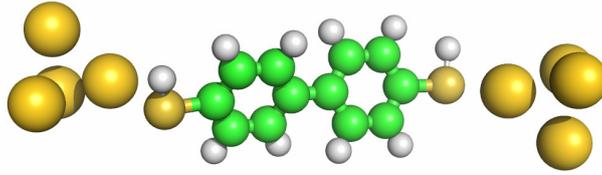


Figura 5.22 – Porción de la región QMD utilizada para simular a la dinámica molecular de forma clásica.

resalta el valor de realizar los análisis dependientes del tiempo de forma conjunta.

Comparación con las conductancias obtenidas mediante dinámicas clásicas.

Finalmente, se llevó a cabo una comparación entre la dinámica cuántica de **5** ($\tau_0 = -147.6^\circ$) y una dinámica clásica sobre el potencial *ab initio* de un modelo molecular de esta nanojunta. La dinámica clásica se llevó a cabo en la paquetería de estructura electrónica Terachem, con una porción de la región QMD que consta de 4,4'-bifenilditiol y dos clúster de Au₄, cuya estructura se muestra en la figura 5.22. En este tipo de dinámicas el potencial electrónico como función de los grados de libertad nucleares se calcula al vuelo con el nivel de teoría PBE/LANL2DZ. Llevar a cabo cálculos al vuelo significa que, tras realizar un desplazamiento nuclear promovido por las fuerzas intramoleculares, se calcula la energía potencial para la nueva estructura obtenida. Las trayectorias nucleares se obtuvieron a través de resolver las ecuaciones de movimiento de Newton, utilizando el ensamble NVT con el termostato de Bussi-Parrinello-Langevin. El sistema se equilibró mediante enfriamiento (del inglés *quenching*) de 500 K a 100 K, en 6 ps. Después de completar el proceso de equilibración, se corrió la dinámica molecular a temperatura constante de 100 K, durante 60 ps. Con las estructuras que se abarcaron sobre las trayectorias moleculares se procedió a calcular la distribución de las τ , con la que se obtuvo $G(\tau)$ mediante interpolación por splines cúbicos de las funciones mostradas en las gráficas 5.4 y 5.5, en vez de con las ecuaciones (5.8) y (5.9), utilizadas en la dinámica cuántica. Se muestreó el 20 % del total de configuraciones, de manera aleatoria. Estos datos se depositaron en un histograma con barras de ancho $0.007 G_0$ para la conductancia y 0.6° para el ángulo diedro. Las distribuciones obtenidas en cada caso se muestran en la figura 5.23(a).

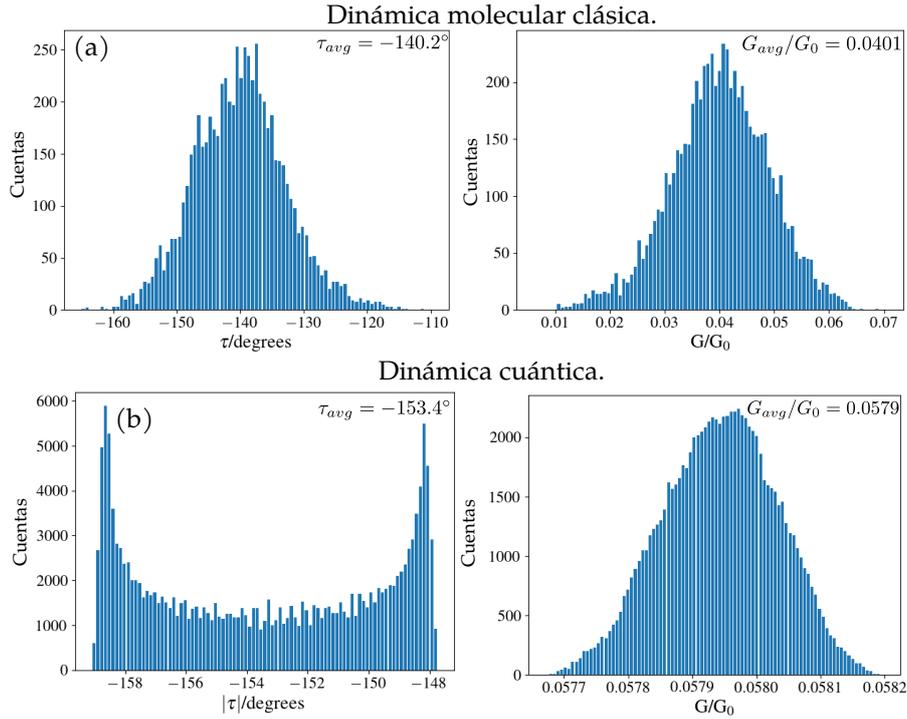


Figura 5.23 – (a) Histogramas que muestran a las distribuciones de τ y G , calculadas a partir de los resultados de una dinámica clásica molecular. (b) Histogramas que muestran a las distribuciones de τ y G , calculadas a partir de los resultados de una dinámica cuántica con $\mathcal{E} = 0.009$ eV ($\Theta = 100$ K). En este caso se consideró únicamente a las ramas en las que $|\tau_0| > 90^\circ$.

Para poder comparar los resultados obtenidos cuando se considera al movimiento nuclear clásico con los de considerar al cuántico, se resolvió la TDSE para la nanojunta **5**, con la condición inicial de $\Theta = 100$ K ($\mathcal{E} = 0.09$ eV), durante 300 ps. Sus correspondientes distribuciones se muestran en la figura 5.23(b).

Cuando se considera a las trayectorias determinadas por las ecuaciones de Newton, los núcleos en la fracción bifénlica se desplazan hacia adoptar configuraciones en las que los anillos alcanzan orientaciones más perpendiculares, en vez de más planos como en la dinámica cuántica. Esto es un indicio de que cuando solamente se considera a la naturaleza corpuscular de las partículas, la contribución a la fuerza del impedimento estérico eclipsa a la contribución de la deslocalización entre orbitales π , que tendería a atraer a los anillos hacia configuraciones más planas. Así, en la dinámica *ab-initio* de **5**, con $\tau_0 = -147^\circ$ el valor promedio de $\tau = -140.2^\circ$, lo que ocasiona que conductancia disminuya de $G(\tau_0) = 0.058G_0$ a $G(\tau)_{\text{prom}} = 0.040G_0$. Mientras tanto, en la dinámica cuántica con

$\mathcal{E} = 0.009$ eV el paquete de onda oscila dentro del pozo del τ_0 y únicamente una pequeña contribución atraviesa la barrera para llegar a un mínimo equivalente. Como consecuencia, la distribución de τ muestra dos máximos, uno que corresponde a $\tau_0 = -147.6^\circ$ y otro que corresponde al promedio de los τ mínimos en cada uno de los pozos equivalentes, ponderado por la probabilidad de encontrar a la molécula en la correspondiente región. En esta simulación $\tau_{\text{prom}} = -153.4^\circ$ y $G_{\text{prom}} = 0.058G_0$. Así, cuando se determinan las ecuaciones de movimiento nucleares de manera mecánico cuántica, la deslocalización de los orbitales π estabiliza al sistema, gracias a que el paquete de onda puede atravesar, por efecto túnel nuclear, hacia estructuras más planas a través de regiones clásicamente prohibidas.

5.5. Conclusiones

Se siguió al avance temporal de las estructuras y de las conductancias de nanojuntas de derivados de 4,4'-dicianobifenilo y 4,4'-bifenilditiol mediante la simulación de su dinámica cuántica. Se observa que la evolución temporal del sistema está regida tanto por las fuerzas determinadas por $\mathcal{V}(\tau)$ como por fenómenos de interferencia, esparcimiento cuántico y efecto túnel. No sería posible observar a los últimos tres efectos si únicamente se siguiera a la dinámica del sistema mediante las ecuaciones de movimiento clásicas. Por lo tanto, la distribución de probabilidad de encontrar al sistema en alguna región, determinada por la amplitud del paquete de onda solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, provee información única y relevante sobre los mecanismos de evolución de las propiedades dinámicas del sistema.

Las características de las superficies de energía potencial, y por lo tanto las de la dinámica de los paquetes de onda, se ven afectadas por los sustituyentes a los anillos de bifenilo. Estos sustituyentes pueden ser los grupos de unión con los que se ancla a la fracción orgánica a los electrodos, -CN o -SH, o los grupos con los que se varía la conjugación orbital y el impedimento estérico, -F, -CH₃ o -NH₂. El comportamiento dinámico del sistema genera

variaciones en los valores representativos de τ respecto a τ_0 , en los distintos tipos de derivados de estudio. Dichas variaciones no siempre se ven reflejadas en cambios considerables de las magnitudes de G_{prom} respecto a las de $G(\tau_0)$, debido a la combinación de distintos factores, según el tipo de sistema. Este desacoplamiento de los cambios estructurales y los de la conductancia es a su vez relevante porque es consecuencia de ponderar a los valores esperados con la densidad de probabilidad $|\psi(\tau, t)|^2$. Las mayores desviaciones en τ_{prom} se observan para las nanojuntas de Tipo I, es decir, en las que los anillos no tienen sustituyentes adicionales a los grupos de anclaje. La dinámica sobre las superficies de estas heterojuntas se ve muy afectada por el efecto túnel, el cual a su vez ocasiona que G_{prom} permanezca similar a $G(\tau_0)$, ya que el sistema llega a estructuras equivalentes, al atravesar la barrera de la estructura plana. De forma contrastante, cuando los voluminosos $-\text{CH}_3$ están enlazados en las posiciones 2,2' es cuando se observa la mayor desviación de G_{prom} respecto a $G(\tau_0)$. Las mesetas que presentan estas superficies de energía potencial alrededor de $\tau = -90^\circ$ generan que las conductancias promedio sean un orden de magnitud mayores que las conductancias al equilibrio, debido a que el paquete de onda oscila en un amplio intervalo de conformaciones. Los sistemas con barreras energéticas altas en configuraciones planas y bajas en configuraciones perpendiculares se comportan de manera intermedia a los dos previamente mencionados. En estos casos, tanto las conductancias como los ángulos diédrico promedio permanecen cercanos a los valores de equilibrio.

A pesar de que amplias desviaciones en los valores promedio de los ángulos de torsión no se traducen en grandes cambios en los valores de conductancia calculada para la dinámica cuántica, la relación lineal empírica entre G y $\cos^2 \tau$ se recupera. La diferencia entre los resultados obtenidos y los calculados de forma estática, que son los más comúnmente reportados, radica en que, debido al desacoplamiento entre las variaciones de G_{prom} y τ_{prom} se obtienen correlaciones lineales con pendientes de menores magnitudes y ordenadas al origen de mayores.

La presente metodología permite simular el efecto que tiene la torsión entre anillos sobre los valores promedio de la conductancia. Esto se realiza considerando efectos cuánticos

como el efecto túnel, interferencias y esparcimiento, que afectan significativamente a la evolución temporal del sistema. Estos resultados ayudan a explicar observaciones experimentales y sirven como complemento del análisis estático tradicional, realizado en términos de los valores para las geometrías de equilibrio.

Referencias

- [1] Juan Carlos Cuevas y Elke Scheer. *Molecular Electronics*. 2nd. WORLD SCIENTIFIC, 2017. DOI: 10.1142/10598.
- [2] S. Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. 1.^a ed. Cambridge University Press, 1995.
- [3] Abraham Nitzan. «ELECTRON TRANSMISSION THROUGH MOLECULES AND MOLECULAR INTERFACES». En: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52.1 (2001), págs. 681-750. DOI: 10.1146/annurev.physchem.52.1.681.
- [4] Michael Thoss y Ferdinand Evers. «Perspective: Theory of quantum transport in molecular junctions». En: *J. Chem. Phys.* 148 (2018), pág. 030901. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5003306>.
- [5] Ferdinand Evers, Richard Korytár, Sumit Tewari y Jan M. van Ruitenbeek. «Advances and challenges in single-molecule electron transport». En: *Rev. Mod. Phys.* 92 (3 2020), pág. 035001. DOI: 10.1103/RevModPhys.92.035001.
- [6] Santiago Martin, Wolfgang Haiss, Simon J. Higgins y Richard J. Nichols. «The Impact of E-Z Photo-Isomerization on Single Molecular Conductance». En: *Nano Lett.* 10.6 (2010), págs. 2019-2023. DOI: 10.1021/nl9042455.
- [7] Ryo Yamada, Ken Albrecht, Tatsuhiko Ohto, Keigo Minode, Kimihisa Yamamoto e Hirokazu Tada. «Single-molecule rectifiers based on voltage-dependent deformation of molecular orbitals in carbazole oligomers». En: *Nanoscale* 10 (42 2018), págs. 19818-19824. DOI: 10.1039/C8NR06049E.
- [8] Ismael Díez-Pérez, Joshua Hihath, Youngu Lee, Luping Yu, Lyudmyla Adamska, Mortko A. Kozhushner, Ivan I. Oleynik y Nongjian Tao. «Rectification and stability of a single molecular diode with controlled orientation». En: *Nat. Chem.* 1 (8 2009), págs. 635-641. DOI: <https://doi.org/10.1038/nchem.392>.

- [9] Hyunwook Song, Youngsang Kim, Yun Hee Jang, Heejun Jeong, Mark A. Reed y Takhee Lee. «Observation of molecular orbital gating». En: *Nature* 462 (2009), págs. 1039-1043. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature08639>.
- [10] Zhenyu Li y Daniel S. Kosov. «Orbital Interaction Mechanisms of Conductance Enhancement and Rectification by Dithiocarboxylate Anchoring Group». En: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), págs. 19116-19120. DOI: [10.1021/jp065120t](https://doi.org/10.1021/jp065120t).
- [11] Latha Venkataraman, Jennifer E. Klare, Colin Nuckolls, Mark S. Hybertsen y Michael L. Steigerwald. «Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation». En: *Nature* 442 (2006), págs. 904-907. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature0503>.
- [12] Artem Mishchenko, Linda A. Zotti, David Vonlanthen, Marius Bürkle, Fabian Pauly, Juan Carlos Cuevas, Marcel Mayor y Thomas Wandlowski. «Single-Molecule Junctions Based on Nitrile-Terminated Biphenyls: A Promising New Anchoring Group». En: *J. Am. Chem. Soc.* 133.2 (2011), págs. 184-187. DOI: [10.1021/ja107340t](https://doi.org/10.1021/ja107340t).
- [13] Artem Mishchenko, David Vonlanthen, Velimir Meded, Marius Bürkle, Chen Li, Ilya V. Pobelov, Alexei Bagrets, Janne K. Viljas, Fabian Pauly, Ferdinand Evers, Marcel Mayor y Thomas Wandlowski. «Influence of Conformation on Conductance of Biphenyl-Dithiol Single-Molecule Contacts». En: *Nano Lett.* 10.1 (2010), págs. 156-163. DOI: [10.1021/nl903084b](https://doi.org/10.1021/nl903084b).
- [14] Martin E. Zoloff Michoff, M. Ezequiel Castillo y Ezequiel P. M. Leiva. «Mechanical Effects on the Electronic Properties of a Biphenyl-Based Molecular Switch». En: *J. Phys. Chem. C* 119.9 (2015), págs. 5090-5097. DOI: [10.1021/jp510697a](https://doi.org/10.1021/jp510697a).
- [15] F. Pauly, J. K. Viljas, J. C. Cuevas y Gerd Schön. «Density-functional study of tilt-angle and temperature-dependent conductance in biphenyl dithiol single-molecule junctions». En: *Phys. Rev. B* 77 (15 2008), pág. 155312. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.155312](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155312).
- [16] Latha Venkataraman, Jennifer E. Klare, Iris W. Tam, Colin Nuckolls, Mark S. Hybertsen y Michael L. Steigerwald. «Single-Molecule Circuits with Well-Defined Mo-

- lecular Conductance». En: *Nano Lett.* 6.3 (2006), págs. 458-462. DOI: 10.1021/nl052373+.
- [17] Rafal Topolnicki, Robert Kucharczyk y Wojciech Kamiński. «Combining Multiscale MD Simulations and Machine Learning Methods to Study Electronic Transport in Molecular Junctions at Finite Temperatures». En: *J. Phys. Chem. C* 125.36 (2021), págs. 19961-19968. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03210.
- [18] Matthias Hinreiner, Dmitry A. Ryndyk, Denis Usvyat, Thomas Merz, Martin Schütz y Klaus Richter. «Influencing the conductance in biphenyl-like molecular junctions with THz radiation». En: *physica status solidi (b)* 250.11 (2013), págs. 2408-2416.
- [19] Edith Leal-Sánchez y Jesús Hernández-Trujillo. «Quantum dynamics of the internal motion of biphenyl-based molecular junctions». En: *The Journal of Chemical Physics* 159.5 (ago. de 2023), pág. 054702.
- [20] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman y D. J. Fox. *Gaussian16 Revision C.01*. Gaussian Inc. Wallingford CT. 2016.
- [21] Guy Cohen y Michael Galperin. «Green's function methods for single molecule junctions». En: *J. Chem. Phys.* 152.9 (2020), pág. 090901. DOI: 10.1063/1.5145210.
- [22] A.R. Rocha y *et.al.* «Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes». En: *Phys. Rev. B* 73 (2006), pág. 085414.

- [23] Mathias Wagner. «Expansions of nonequilibrium Green's functions». En: *Phys. Rev. B* 44 (12 sep. de 1991), págs. 6104-6117. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.6104.
- [24] J.M. Soler y *et.al.* «The SIESTA method for *ab initio* order- N materials simulation». En: *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002), pág. 2745.
- [25] M. Brandbyge, J-L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor y K. Stokbro. «Density-functional methods for nonequilibrium electron transport.» En: *New J. Phys.* 10 (2008), pág. 125019.
- [26] N. Papior, N. Lorente, T. Frederiksen, A. García y M. Brandbyge. «Improvements on non-equilibrium and transport Green function techniques: The next generation TRANSIESTA.» En: *Computer Physics Communications* 212 (2017), págs. 8-24.
- [27] John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. «Generalized Gradient Approximation Made Simple». En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), págs. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [28] A.H. Kole, N. Papior, N. Wittemeier, P. Febrer y T. Frederiksen. *sisl: v0.13.0*. 2022. DOI: 10.5281/zenodo.597181.
- [29] Kilian Jutglar Lozano, Raul Santiago, Jordi Ribas-Arino y Stefan T. Bromley. «Twistable dipolar aryl rings as electric field actuated conformational molecular switches». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23.6 (2021), págs. 3844-3855. DOI: 10.1039/d0cp06549h.

Parte IV

Resultados III: Sistemas de interés fotoquímico

Fotoisomerización del ciclohexadieno

6.1. Introducción

La reacción de apertura del anillo de 1,3-ciclohexadieno (CHD) a (3Z)-1,3,5-hexatrieno (HT) promovida por luz ha sido una reacción ampliamente estudiada, debido a que está presente en distintos sistemas de interés. Por ejemplo, está involucrada en la síntesis biológica de la vitamina D₃ en la piel. Además, se ha usado como porción activa en moléculas que funcionan como fotointerruptores en circuitos nanométricos. [1-4] Se ha seguido su escisión a través de espectroscopia resuelta en el tiempo y se ha observado que la isomerización produce un rendimiento cuántico de aproximadamente 0.5, con una duración de entre 53 y 130 fs, dependiendo de las características del pulso de luz con el que se haya realizado la medición.[2, 4] Se ha interpretado que la relajación, del estado excitado al basal, ocurre a través de transiciones no adiabáticas, debido a que se observa que el estado oscuro S₁(π, π^*), que no está correlacionado con HT, está involucrado en el proceso. No estar correlacionado quiere decir que, entre otras propiedades, en la región de Franck-

Condon (FC) de HT el estado electrónico S_1 tiene una configuración electrónica distinta a la de S_0 en regiones de la PES que el paquete de onda fotoexcitado desde CHD puede alcanzar. Por lo tanto, la reacción debe estar facilitada por transiciones no adiabáticas entre distintos estados electrónicos.[3, 4]

Una multitud de estudios teóricos, tanto estáticos como dinámicos, se ha enfocado en identificar a los estados electrónicos involucrados y cuánto tiempo vive el sistema en cada uno de ellos. Con los estáticos se han encontrado las estructuras de los correspondientes intermediarios, estados de transición e intersecciones cónicas y se ha caracterizado su naturaleza.[4-7] A partir de la exploración de la superficie de energía potencial se han podido asociar a las señales experimentales con los estados electrónicos que las generan. En la región de Franck-Condon del CHD, la estructura pertenece al grupo puntual C_2 y S_0 tiene naturaleza 1^1A , mientras que S_1 tiene naturaleza 1^1B y al estado S_2 se le asocia el término espectroscópico 2^1A . La transición con mayor probabilidad es la $S_0 \rightarrow S_1$. [1, 2, 8] Tras la excitación inicial es más difícil asignar a qué fenómeno se debe la desaparición o aparición de alguna señal espectroscópica. Por lo tanto, para determinar al mecanismo de reacción de manera no ambigua, así como posibles mecanismos alternos, es necesario llevar a cabo cálculos dinámicos, a partir de las superficies de energía potencial calculadas de forma independiente del tiempo.

Con los estudios dinámicos sobre el proceso de escisión del ciclohexadieno es posible identificar qué geometrías puede alcanzar el sistema, qué naturaleza tienen y en qué tiempo lo hacen. Asimismo, las simulaciones dependientes del tiempo permiten distinguir rutas alternas de reacción y cómo alcanzarlas. Así, se ha determinado precisamente al mecanismo de isomerización del ciclohexadieno. Se comienza el proceso ($t = 0$ fs) cuando ocurre la fotoexcitación hacia $S_1(1^1B)$, en la región FC. Pequeños desplazamientos sobre la PES ocasionan que se llegue a una región de intersección cónica S_2/S_1 . Cuando el paquete de onda llega a dicha región desde S_1 éste puede conservar su naturaleza, transitando hacia S_2 , o permanecer en el mismo estado adiabático. Como se observa una desaparición de la señal espectroscópica en 53 fs se concluye que el sistema cambió su naturaleza,

permaneciendo en la misma PES. En $t = 130$ fs ocurre un decaimiento no radiativo $S_1 \rightarrow S_0$, en el que el sistema tiene una estructura que le permite avanzar hacia CHD o HT con aproximadamente la misma probabilidad. Finalmente, después de desplazarse sobre la superficie del estado basal, el paquete de onda puede llegar a abarcar la estructura CHD o HT en 200 fs, con aproximadamente la misma probabilidad.[3, 5, 8]

Se ha utilizado una variedad de metodologías de dinámica molecular, con modelos que pueden ser desde semiclásicos hasta completamente cuánticos, para identificar al mecanismo de reacción y también para saber cómo modificarlo.[1, 3, 5] Estudios de dinámica cuántica que utilizan métodos de mallas de puntos para resolver numéricamente la TDSE han sido utilizados. En especial se mencionan los resultados relevantes de tres estudios. El primero se enfoca en identificar a las posibles rutas que puede tomar el paquete de onda que se propaga sobre S_1 , desde la intersección con 1^1A . A través del muestreo de distintas condiciones iniciales exploran qué rutas puede alcanzar el paquete de onda y cómo éstas podrían modificar al producto de la reacción, según en dónde se encuentren respecto a la geometría de CHD o HT[9]. El segundo estudio se puede describir, a grandes rasgos, de la misma manera que el primero, con la diferencia de que en éste consideran explícitamente las transiciones entre S_1 y S_0 , a través de potenciales complejos de absorción, colocados en la posición de la intersección cónica (CoIn).[8] En el tercer estudio, se utiliza a la dinámica cuántica de los estados acoplados S_0/S_1 , para proponer formas de modificar el rendimiento de reacción a través de la optimización de envolturas de campos electrodinámicos clásicos[3, 4]. En general, los tiempos de vida encontrados por este tipo de estudios concuerdan muy bien con los tiempos de vida reportados de las señales experimentales. Por lo tanto, los análisis de dinámica cuántica molecular son de la mayor relevancia para recuperar información que conlleve a la profunda comprensión de los mecanismos involucrados en la reacción de fotoisomerización del CHD. Además, con esa información ha sido posible diseñar metodologías que aprovechen las características de algunos de los estados electrónicos involucrados, para así poder manipular el rendimiento, generar productos de reacción alternos, entre otras cosas.[3]

En este proyecto se decidió utilizar a la reacción de fotoisomerización del ciclohexadieno, a pesar de que su dinámica cuántica ya ha sido reportada, como parte de la validación de QDynLH. Sin embargo, debido a las capacidades del programa, en especial la de considerar un número arbitrario de estados electrónicos acoplados, es posible ir más allá que los estudios de referencia, que no toman en cuenta, por completo, al efecto de los acoplamientos no adiabáticos. Al realizar la simulación considerando a los tres estados electrónicos acoplados de manera simultánea, se abre la posibilidad de explorar, por ejemplo, a las posibles rutas de reacción que sufre el paquete de onda al atravesar desde S_2 en la intersección S_1/S_2 , qué efectos tiene la coherencia que se presenta entre los estados electrónicos acoplados, cómo interfieren las porciones que transitan a distintos tiempos con porciones que se encuentran oscilando sobre alguna de las superficies y qué efectos tiene todo lo anterior en el rendimiento de la reacción.

6.2. Objetivos e Hipótesis

6.2.1. Hipótesis

Las transiciones no adiabáticas, en especial las que ocurran a través de intersecciones cónicas, determinarán al mecanismo de la reacción. Asimismo, fenómenos cuánticos asociados a dichas transiciones, como la interferencia y la coherencia entre las porciones del paquete de onda que se encuentran en los distintos estados electrónicos, modificarán a las regiones que puede alcanzar el paquete de onda. Por lo tanto, se espera una buena concordancia entre los tiempos de vida calculados para los distintos estados electrónicos y los resultados teóricos y experimentales reportados en la literatura, gracias a que se considera a la naturaleza cuántica de la reacción, la cual juega un papel fundamental en el proceso.

6.2.2. Objetivos

Objetivo general

Observar los efectos que tiene sobre la evolución temporal del paquete de onda, en específico en los tiempos de vida y posibles productos de reacción, el hecho de que haya distintas superficies de energía potencial acopladas, involucradas en el proceso de escisión del anillo de 1,3-ciclohexadieno. En especial analizar cómo afecta a la distribución de probabilidad la presencia de distintas regiones de intersección cónica cercanas entre ellas.

Objetivos específicos

- Encontrar en qué tiempos el paquete de onda abarca una región específica sobre la PES de algún estado electrónico, para así cuantificar el tiempo de vida de las distintas señales espectroscópicas.
- Ubicar los momentos de la reacción fotoquímica en los que estén involucrados distintos fenómenos cuánticos, asociados a la naturaleza ondulatoria del sistema.
- Hacer una comparación entre los resultados obtenidos con los reportados de forma teórica y experimental.

6.3. Métodos computacionales

Se construyeron superficies de energía potencial en función de una distancia r y un ángulo diedro τ , los cuales se señalan en la figura 6.1. Para calcularlas, primero se hizo una exploración estática utilizando trayectorias de mínima energía (MEP) e IRCs a partir de las geometrías de las regiones de Franck-Condon tanto de CHD como de HT, de los estados de transición de cada estado electrónico y de las intersecciones cónicas de mínima energía. Se seleccionaron geometrías sobre estas trayectorias, así como las estructuras de

los intermediarios, mínimos y CoIn, para hacer barridos rígidos en términos del ángulo τ . Respecto a las geometrías seleccionadas, se prefirieron aquéllas que estuvieran cerca de intersecciones entre las MEP (IRC) y regiones de costuras de CoIn. Con este procedimiento se buscaba incorporar de forma directa en las PES a intermediarios que se ha identificado participan en el mecanismo de reacción. Las exploraciones de superficies se realizaron a nivel 3SA-CASPT2/def2-tZVP, mientras que las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo con el nivel de teoría 3SA-CASSCF/def2-tZVP, en ambos casos utilizando el programa BAGEL[10]. Los acoplamientos no adiabáticos también fueron calculados con el nivel CASPT2. Una vez explorado el intervalo completo, $r \in [3.6, 7.6]$ a.u. y $\tau \in [0^\circ, 90^\circ]$, se procedió a realizar una interpolación por splines, con la que se generó una superficie de 256 puntos en r y 590 en τ . Las superficies de $\mathcal{V}(r, \tau)$ obtenidas para cada uno de los estados electrónicos se muestran en la figura 6.1. Se ajustaron parámetros del IAP que minimizaran el *aliasing*, para poder llevar a cabo el cálculo de la dinámica cuántica sin generar transiciones espurias entre estados electrónicos y asegurándose de no propagar porciones reflejadas. Con lo anterior, se procedió a propagar a paquetes de onda en una multitud de condiciones iniciales, para encontrar resultados que expliquen a las observaciones experimentales y propongan vías de manipulación del rendimiento cuántico de reacción. A continuación se muestran los resultados más relevantes.

6.4. Resultados y análisis

En la tabla 6.1 se muestran las energías de los mínimos, estados de transición (TS) e intersecciones cónicas de mínima energía sobre las distintas PES, de las estructuras involucradas en el mecanismo de reacción. Además, se exhiben los valores de los parámetros estructurales involucrados en la definición de r y τ , de las correspondientes geometrías.

Se construyeron las superficies de energía potencial correspondientes a los tres primeros estados electrónicos, haciendo variaciones en r y τ . Asimismo, se extendió la malla 0.4 a.u. por borde en r y 10° en τ , para incluir al potencial complejo de absorción. Tanto

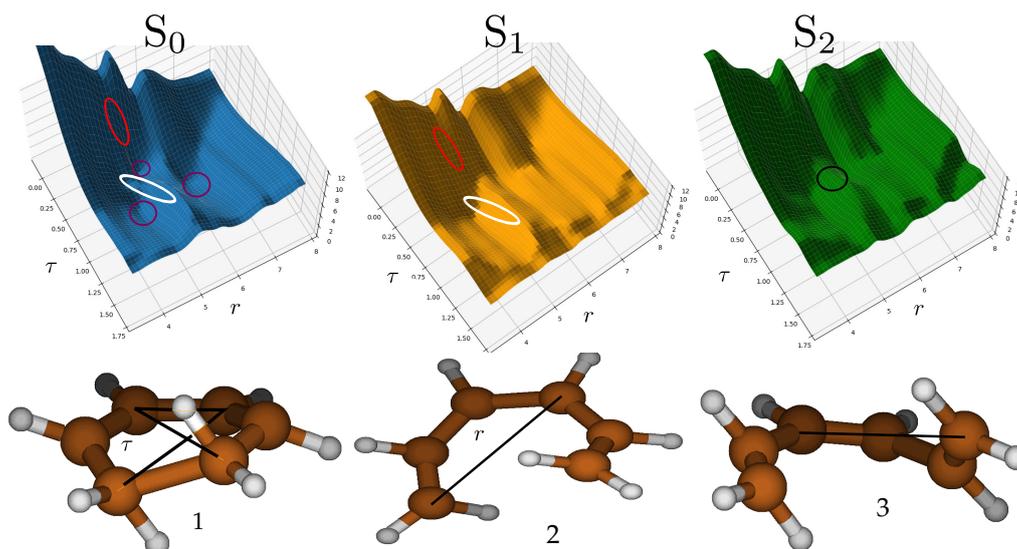


Figura 6.1 – Superficies de energía potencial de los tres estados electrónicos involucrados en el proceso de fotoisomerización del 1,3-ciclohexadieno. En morado se señalan los pozos de los mínimos en S_0 , 1,3-ciclohexadieno y (3Z) 1,3,5-hexatrieno. En rojo se señala la CoIn Uno S_0/S_1 , en blanco la costura de Dos S_0/S_1 y en negro las CoIn S_1/S_2 . Se muestran a las estructuras optimizadas de 1) 1,3-ciclohexadieno 2) CoIn S_1/S_2 , que se encuentra sobre la costura señalada en negro, y 3) (3Z) 1,3,5-hexatrieno. Se señalan las coordenadas r y τ , las cuales se utilizaron para construir a la PES.

las superficies como las coordenadas internas de las que dependen, se muestran en la figura 6.1. En negro se señala a la posición de la CoIn S_2/S_1 , en rojo a las costuras de las intersección cónica Uno S_1/S_0 y en blanco la de Dos S_1/S_0 . A su vez, los círculos morados señalan a las estructuras de CHD y las dos estructuras HT que se encontraron en el barrido rígido con el que se construyó a la superficie. Aparecen dos pozos de HT, con topografías distintas, a pesar de que las estructuras de mínima energía son imágenes especulares entre ellas. La diferencia en los pozos se debe a cómo se construyó la PES, a partir de barridos rígidos de las geometrías relevantes y de algunas de las geometrías sobre los IRC que derivan de esas estructuras. En la figura 6.1 se puede observar que las costuras de las intersecciones cónicas S_0/S_1 se extienden de manera tal que se encuentran cercanas entre ellas, pero no se intersectan, y que una porción de las costuras S_0/S_1 se encuentra cercana a las S_1/S_2 . Por lo tanto, la dirección de propagación del paquete de onda determinará por cuál de las dos CoIn va a transitar. Además, se requiere al estudio dinámico para evaluar si la presencia de la costura de la CoIn Uno S_0/S_1 afecta a la dinámica de la transición a través de la costura de la CoIn Dos S_0/S_1 y viceversa, así

como el efecto que tiene pasar por las CoIn S_1/S_2 sobre qué intersección S_0/S_1 se podrá alcanzar.

Tabla 6.1 – Estructuras de mínima energía sobre las distintas superficies de energía potencial y sobre las costuras de intersección cónica. Estados de transición en cada uno de los estados electrónicos. En general se muestra únicamente a la energía del estado electrónico en el que se encuentra el punto crítico, excepto en el caso de las estructuras de 1,3-ciclohexadieno y de (3Z) 1,3,5-hexatrieno, en las que se reporta la energía de los tres estados electrónicos. Las energías están referidas a la del estado basal de 1,3-ciclohexadieno. Además, se muestran los parámetros estructurales que están relacionados con las matrices \mathcal{G} del sistema de estudio.

Estructura	Energía/eV	$r/\text{\AA}$	$r_2/\text{\AA}$	ϕ_2	$r_3/\text{\AA}$	ϕ_3	τ
CHD	0.00 (4.87,5.64)	2.87	1.47	60.1°	2.87	60.3°	15.8°
HT	1.06 (7.19,9.13)	3.25	1.33	46.1°	3.23	46.7°	45.9°
Mín S_1	3.97	3.01	1.42	55.9°	3.01	55.9°	33.1°
Mín S_2	4.15	2.95	1.43	56.4°	2.95	56.4°	31.0°
Mín S_2 HT	4.18	2.91	1.40	57.6°	2.91	57.5°	27.9°
TS S_0	2.34	2.91	1.44	57.3°	2.91	57.3°	28.9°
TS S_1 HT	3.97	3.01	1.42	56.0°	3.01	56.0°	33.4°
TS S_1	4.35	2.92	1.43	60.2°	2.92	60.2°	15.8°
TS S_2	4.18	2.91	1.40	57.6°	2.91	57.5°	27.86°
CoIn Uno S_0/S_1	4.17	3.17	1.40	52.4°	2.75	68.6°	5.12°
CoIn Dos S_0/S_1	3.58	2.62	1.42	63.4°	3.10	55.4°	32.9°
CoIn Uno S_1/S_2	4.18	2.91	1.43	57.3°	2.91	57.3°	28.9°
CoIn Dos S_1/S_2	5.20	2.97	1.33	54.4°	2.97	54.4°	35.8°

Las regiones de mayor energía sobre las PES de los estados excitados corresponden a las estructuras cercanas a la región de Franck-Condon de HT (véase la tabla 6.1 y la figura 6.5). Esto se origina gracias a la falta de correlación entre estados 2^1A y 1^1B y el estado basal del (3Z) 1,3,5-ciclohexatrieno.[2] Así, aunque se ha reportado que se puede inducir a la reacción en el sentido $HT \rightarrow CHD$ [1], los grados de libertad aquí utilizados para explorar a la PES, r y τ , no abarcan a las regiones que llevan desde HT hasta CHD, sino únicamente aquéllas que llevan de CHD a HT. Es decir, que la reacción de unión $HT \rightarrow CHD$ ocurre por un mecanismo distinto al que se incluye en las PES presentadas en la figura 6.1.

Con los valores de los parámetros mostrados en la tabla 6.1, se observa que la CoIn Uno S_0/S_1 se encuentra estructuralmente entre HT y CHD (véase fig 6.1), además de que en

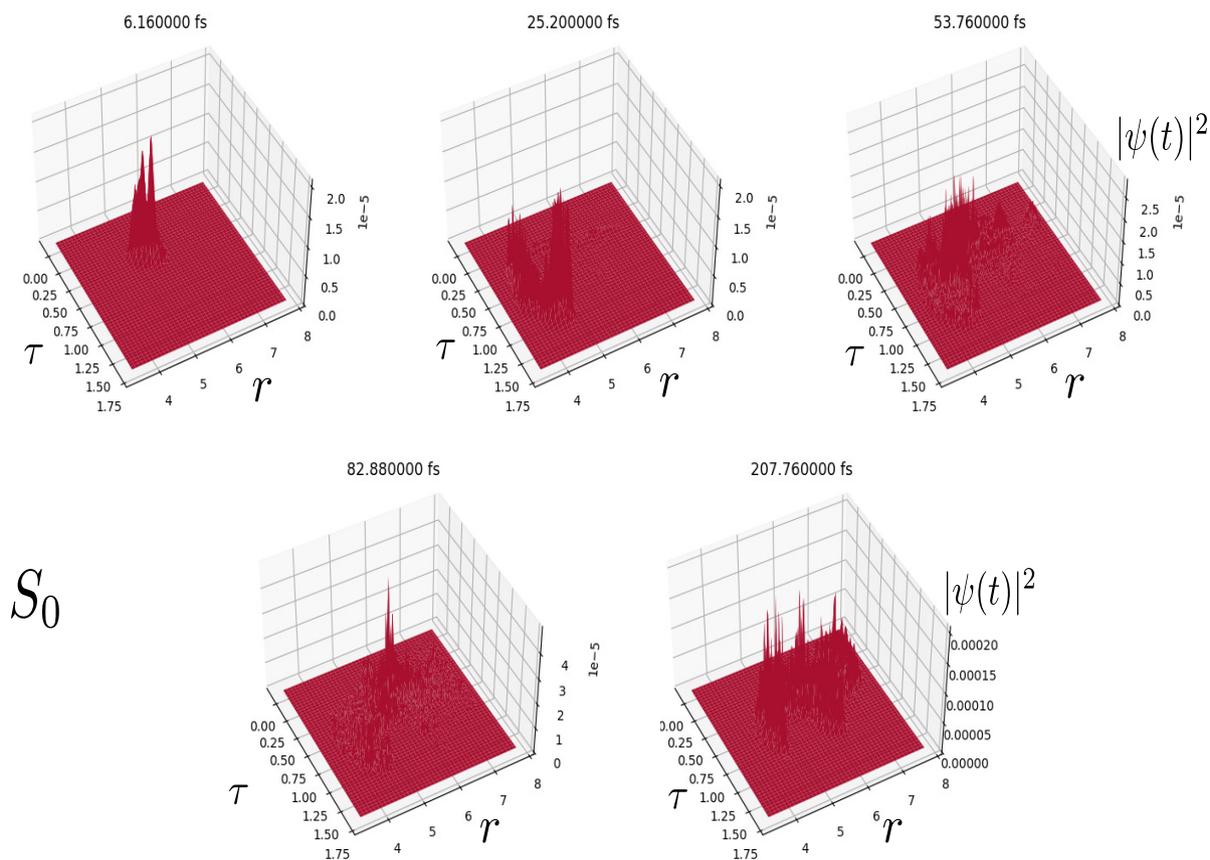


Figura 6.2 – Momentos relevantes de la dinámica cuántica molecular para la apertura del anillo de ciclohexadieno del paquete de onda sobre S_0 . El estado inicial se centró en la CoIn S_1/S_2 .

S_0 está 4.17 eV por encima del mínimo CHD y 3.11 eV del mínimo HT. Mientras tanto, la región FC en S_1 tiene una energía 0.7 eV superior que Uno S_0/S_1 y no hay barrera entre las estructuras. Por lo tanto, esta intersección cónica es accesible para el paquete de onda fotoexcitado tanto energética como estructuralmente. La ubicación de la CoIn Uno S_0/S_1 sobre la PES comienza a explicar por qué el rendimiento cuántico experimental es aprox. 0.5[2, 9], ya que se encuentra intermedia entre CHD y HT. Se puede utilizar a la dinámica cuántica para corroborar cómo influye la dirección de propagación del paquete de onda en el mínimo que el sistema preferirá alcanzar. Por otra parte, la geometría de la CoIn Dos S_0/S_1 es más parecida a la del mínimo HT, por lo que será más fácil para los paquetes de onda que atraviesen por esta CoIn llegar a HT. Respecto a las intersecciones cónicas S_1/S_2 , en la tabla 6.1 se describen dos estructuras que están geoméricamente cercanas, pero separadas entre ellas por una $\Delta E \approx 1$ eV. Estas corresponden a dos mínimos distintos sobre una misma región de costura, es decir que forman parte de una misma intersección cónica. La región de costura se señala en negro, en la figura 6.1.

Como referencia dinámica, se muestreó la relajación con la condición inicial centrada en las estructuras S_1/S_2 y sin momento lineal inicial, sobre la superficie de S_1 , para evaluar cómo se comportan las porciones del paquete de onda que lleguen a dicha región. En la figuras 6.2, 6.3 y 6.4 se muestran imágenes de algunos instantes del proceso, sobre las tres superficies involucradas. En tiempos menores a 10 fs se observa que hay una transferencia de población entre S_1 y S_2 , ocasionada por colocar al paquete de onda en la degeneración de los estados. Esta transferencia genera que el paquete de onda comience a oscilar en regiones que corresponden a la proyección de la oscilación alrededor del pozo de Mín S_2 , en los tres estados excitados. Esta oscilación únicamente es estable para S_2 , por lo que en S_1 y S_0 su presencia se atribuye a la coherencia entre paquetes de onda que se desplazan en estados electrónicos acoplados. Aunque el momento lineal inicial en ambos grados de libertad sea cero, a tiempos cortos la porción principal del paquete de onda en S_1 se desplaza preferencialmente hacia Mín S_1 , lo que hace que atraviese a S_0 a través de Dos S_0/S_1 . Se observa que los paquetes de onda pueden llegar a abarcar regiones clásicamente

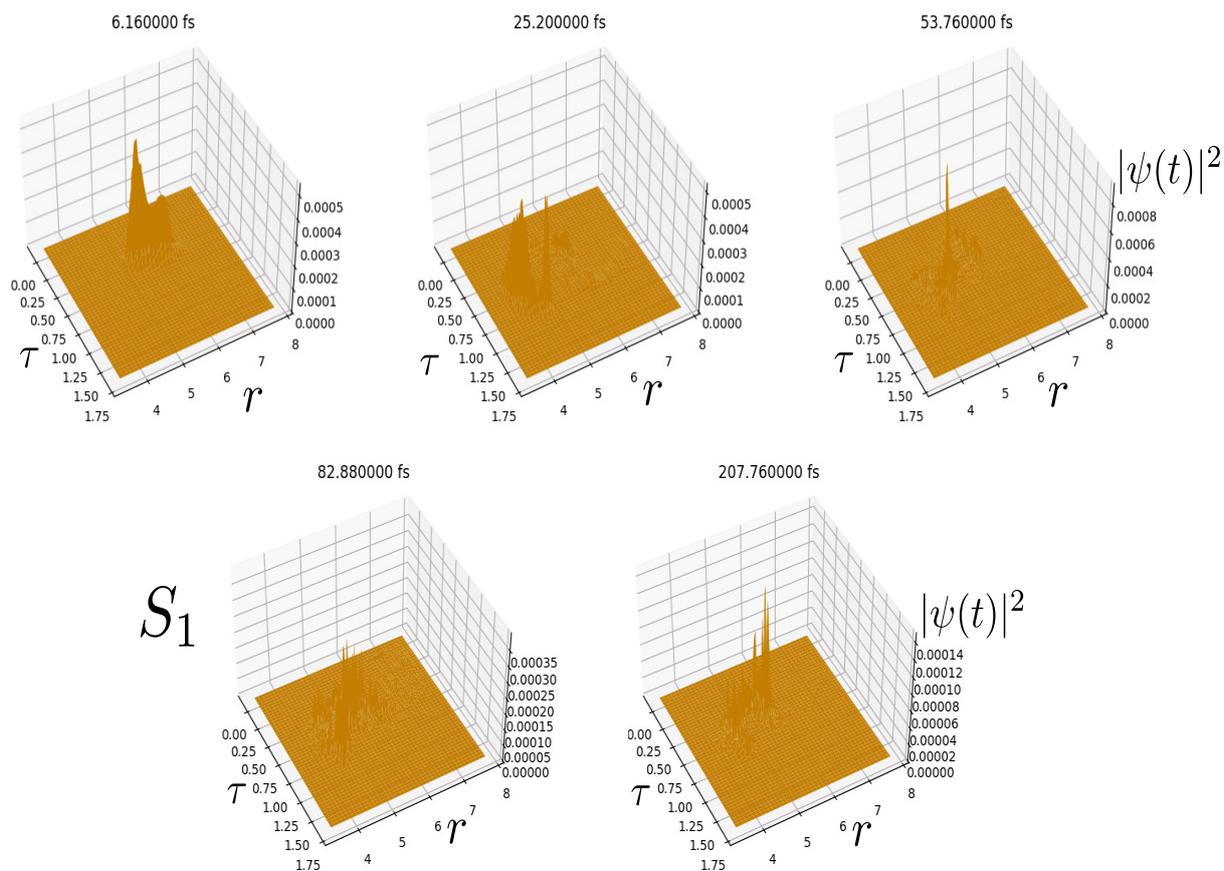


Figura 6.3 – Momentos relevantes de la dinámica cuántica molecular para la apertura del anillo de ciclohexadieno del paquete de onda sobre S_1 . El estado inicial se centró en la CoIn S_1/S_2 .

prohibidas en las superficies de estados acoplados, lo cual se puede atribuir tanto al efecto túnel, promovido por la energía vibracional del paquete de onda, como a las coherencias entre los estados fuertemente acoplados. En conjunto, estos fenómenos ocasionan que HT S_0 se comience a poblar en aproximadamente 25 fs. Tras una oscilación en el pozo Mín S_1 , el paquete de onda regresa hacia estar cercano a su condición inicial y con esta dirección de propagación es capaz de alcanzar al mínimo correspondiente a CHD, en aproximadamente 80 fs (desde $t=0$ fs). Posteriormente, en tiempos de entre 80 y 100 fs el paquete de onda alcanza a ambos pozos de HT. La mayor transferencia de población ocurre a $t \geq 150$ fs; en estos tiempos los efectos de las coherencias son relativamente menores y cada paquete de onda se mueve siguiendo la topografía de su superficie. En el caso de S_0 se observa que hay aproximadamente la misma probabilidad de distribuirse alrededor de HT o de CHD. Debido a que la simulación comienza en la intersección cónica S_1/S_2 en vez de en la región FC de S_1 , los tiempos de vida calculados, de entre 80 y 150 fs, son ligeramente mayores a los reportados en la literatura, de entre 53 y 130 fs. Esto puede deberse a que el cálculo es de un sistema aislado, lo que hace que no se consideren disipaciones energéticas, las cuales aceleran las transiciones entre estados electrónicos. En la figura 6.5 se muestra la población de cada una de las superficies de energía potencial en función del tiempo.

La dinámica cuántica bajo esta condición inicial parece indicar que la transición a través de una CoIn S_0/S_1 no ejerce efecto sobre la otra. Esto se infiere ya que se puede observar que las dos transiciones ocurren por separado, a tiempos cortos, y no se pudieron distinguir interferencias entre las porciones que transitaban en las distintas regiones. Sin embargo, es necesario revisar distintas condiciones iniciales para ver si esto depende de la dirección de propagación del paquete de onda o se observa en general en todos los casos. Respecto a la selectividad de la transición, aunque el paquete de onda es atraído primero a transitar sobre Dos S_0/S_1 , éste alcanza a oscilar fuera del pozo inicial y, finalmente, llegar hacia las dos estructuras en S_0 .

Cabe destacar que, a pesar de que los resultados dinámicos concuerdan con los tiempo de vida experimentales (población de los mínimos de S_0 en aprox. 200 fs), se observó que

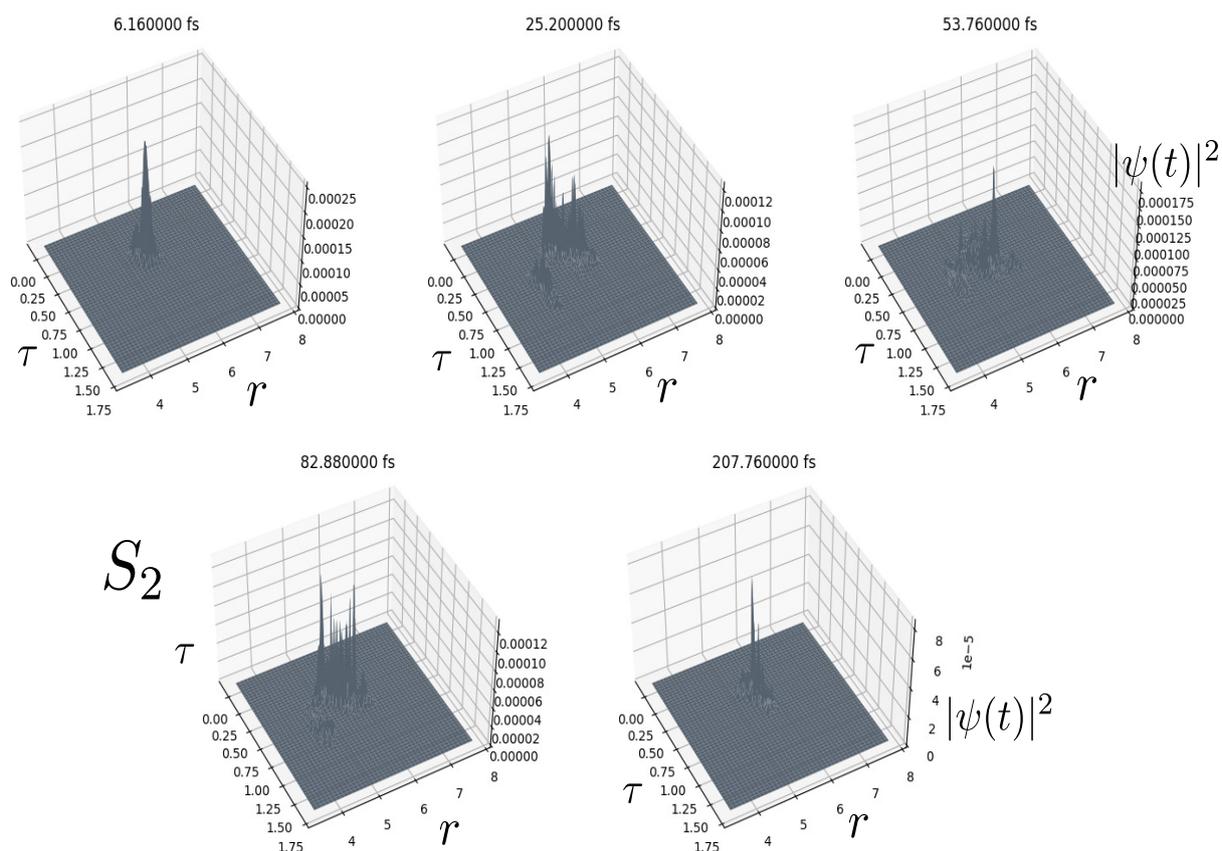


Figura 6.4 – Momentos relevantes de la dinámica cuántica molecular para la apertura del anillo de ciclohexadieno del paquete de onda sobre S_0 . El estado inicial se centró en la CoIn S_1/S_2 .

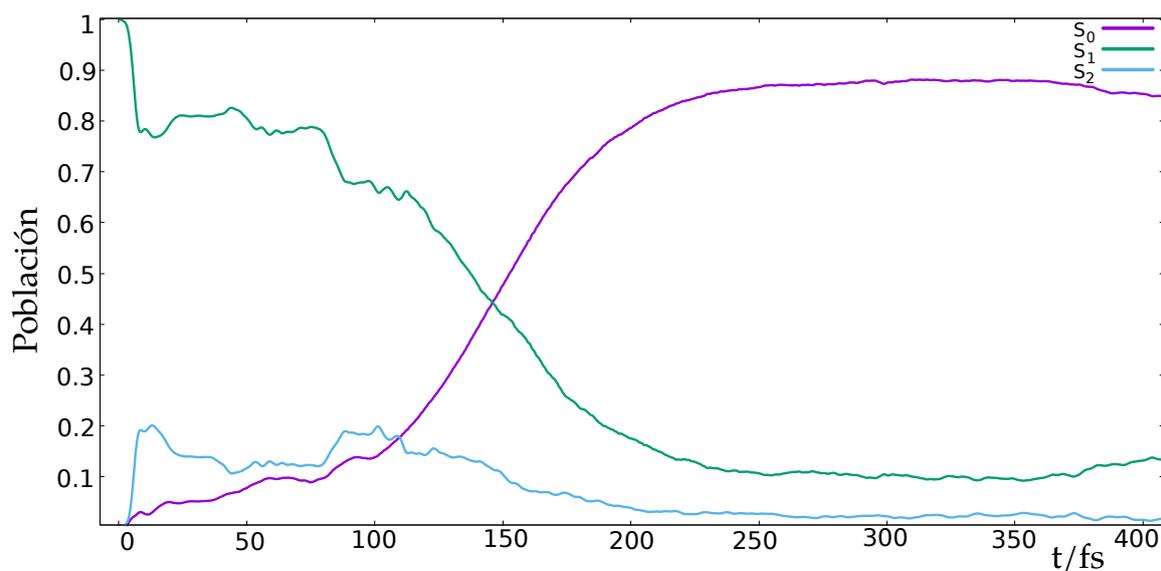


Figura 6.5 – Población como función del tiempo en cada uno de los estados electrónicos involucrados en el proceso.

se requiere un mayor número de puntos de malla para paquetes de onda con direcciones de propagación inicial distinta de cero. Esto debido a que, en general, los paquetes de onda con momento lineal inicial distinto de cero tienen mayor energía que aquéllos a los que no se les asignó dirección de propagación inicial y a que el límite de banda de la representación numérica es proporcional al número de puntos de malla. Lo anterior ocasionó que se generara una cantidad de reflexiones espurias tal que interferían con los paquetes de onda originales, en los sistemas en los que se variaba la condición inicial de momento lineal. Por lo tanto, para disminuir al aliasing se aumentó al número de puntos de malla. Sin embargo, no fue posible encontrar una combinación de números de puntos de malla, ΔE del desarrollo Chebyshev y magnitud del potencial complejo de absorción con la que se pudiera estabilizar al método numérico. Así, para completar al estudio dinámico de la escisión del anillo de ciclohexadieno, se continúa buscando al número óptimo de puntos de malla con los que se pueda evaluar un cálculo confiable y estable.

6.5. Conclusiones

Se siguió al proceso de escisión del anillo de 1,3-ciclohexadieno, el cual involucra a tres estados electrónicos. A pesar de que la reacción es reversible, $\mathcal{V}(r, \tau)$ abarca únicamente a la transformación CHD \rightarrow HT. Se identificaron tres intersecciones cónicas involucradas en el proceso de reacción, dos S_0/S_1 y una S_1/S_2 . Comparando con lo reportado en la literatura[9], la CoIn Dos S_0/S_1 está asociada con la relajación hacia CHD y HT, mientras que la CoIn Uno está asociada con promover la formación de HT. Analizando a los resultados estáticos, se encontró que, para el sistema proveniente de S_1/S_2 es igualmente difícil alcanzar cualquiera de las dos intersecciones cónicas, en términos energéticos y estructurales.

A partir de realizar una dinámica con la condición inicial centrada en S_1/S_2 , se encontró que los productos se comienzan a formar en 80 fs y la transferencia de población ocurre en 150 fs; además de que no se obtienen productos selectivos en la reacción. Es decir que, a

pesar de que hay transición a través de la CoIn Uno S_0/S_1 no se observa preferencia por el producto HT. Lo anterior debido a que una mayor población transita a través de la CoIn Dos S_0/S_1 porque el proceso ocurre más rápidamente. Los productos y poblaciones para la reacción simulada coinciden con el rendimiento experimental, mientras que el tiempo de vida es ligeramente mayor, lo cual puede deberse a que se modela un sistema molecular aislado, por lo que no hay disipaciones de energía que aceleren la transición entre estados. Cabe destacar la importancia de considerar a más de un estado electrónico acoplado en la determinación de los tiempos de vida, ya que la transición entre estados no ocurre inmediatamente después de llegar a la región de intersección cónica. Además, considerando a más de un estado electrónico simultáneamente es posible describir a los cambios que ocurren en la dinámica del sistema, como consecuencia de los acoplamientos no adiabáticos.

Los resultados parecen indicar que las transiciones no adiabáticas a través de las intersecciones cónicas S_0/S_1 no están correlacionadas. Sin embargo, se requiere evaluar a un mayor número de condiciones iniciales para corroborar esta observación, sin embargo, no se han podido llevar a cabo debido a que el cambio en las condiciones potenciaba al aliasing, de manera tal que el método numérico divergía. Se están explorando formas de estabilizar al cálculo.

Referencias

- [1] David J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics. A Time-Dependent Perspective*. California, USA: University Science Books, 2007.
- [2] Shutaro Karashima, Alexander Humeniuk, Ryuta Uenishi, Takuya Horio, Manabu Kanno, Tetsuro Ohta, Junichi Nishitani, Roland Mitrić y Toshinori Suzuki. «Ultrafast Ring-Opening Reaction of 1,3-Cyclohexadiene: Identification of Nonadiabatic Pathway via Doubly Excited State». En: *Journal of the American Chemical Society* 143.21 (2021). PMID: 34027664, págs. 8034-8045. DOI: 10.1021/jacs.1c01896.

- [3] Hiroyuki Tamura, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida e Hiroki Nakamura. «Laser control of reactions of photoswitching functional molecules». En: *The Journal of Chemical Physics* 125.3 (jul. de 2006), pág. 034307. DOI: 10.1063/1.2213963.
- [4] Hiroyuki Tamura, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida e Hiroki Nakamura. «Ab initio nonadiabatic quantum dynamics of cyclohexadiene/hexatriene ultrafast photoisomerization». En: *The Journal of Chemical Physics* 124.8 (feb. de 2006), pág. 084313. DOI: 10.1063/1.2171688.
- [5] Jaehee Kim, Hongli Tao, Todd J Martinez y Phil Bucksbaum. «Ab initio multiple spawning on laser-dressed states: a study of 1,3-cyclohexadiene photoisomerization via light-induced conical intersections». En: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 48.16 (2015), pág. 164003. DOI: 10.1088/0953-4075/48/16/164003.
- [6] Paolo Celani, Fernando Bernardi, Michael A. Robb y Massimo Olivucci. «Do Photochemical Ring-Openings Occur in the Spectroscopic State? 1B2 Pathways for the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion». En: *The Journal of Physical Chemistry* 100.50 (1996), págs. 19364-19366. DOI: 10.1021/jp9622061.
- [7] Marco Garavelli, Paolo Celani, Monica Fato, Michael J. Bearpark, Barry R. Smith, Massimo Olivucci y Michael A. Robb. «Relaxation Paths from a Conical Intersection: The Mechanism of Product Formation in the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 101.11 (1997), págs. 2023-2032. DOI: 10.1021/jp961554k.
- [8] J. B. Schoenborn, J. Sielk y B. Hartke. «Photochemical Ring-Opening of Cyclohexadiene: Quantum Wavepacket Dynamics on a Global Ab Initio Potential Energy Surface». En: *J. Phys Chem A*. 114.12 (2010), págs. 4036-4044. DOI: 10.1021/jp909362c.
- [9] A. Hofmann y R. de Vivie-Riedle. «Quantum dynamics of photoexcited cyclohexadiene introducing reactive coordinates.» En: *J Chem Phys* 112 (2000), págs. 5054-5061.

- [10] Toru Shiozaki. «BAGEL: Brilliantly Advanced General Electronic-structure Library». En: *WIREs Computational Molecular Science* 8.1 (2018), e1331. DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.1331>.

Fotoisomerización cis-trans del azobenceno

Los grupos azo (-N=N-), así como los alquenos, pueden sufrir isomerizaciones *cis* → *trans* promovidas por luz. En ellos se pueden identificar dos tipos de mecanismos de reacción, el de inversión debida a la apertura del ángulo de enlace θ_{CNN} y el de rotación alrededor del ángulo diedro τ_{CNNC} . [1-3] En la figura 7.1 se señalan los desplazamientos que conllevan dichos grados de libertad. El estudio de la fotoisomerización reversible del azobenceno ha sido de gran interés, debido a que viola la regla de Kasha.¹ Esta ruptura se manifiesta como una disminución del rendimiento cuántico de reacción al excitar hacia S_2 , respecto al de la excitación hacia S_1 . Además, distintos estudios experimentales señalan distintos tiempos de vida para señales que aparecen en las mismas regiones del espectro.[4-7] Por lo tanto, la determinación del mecanismo de fotoisomerización para el azobenceno ha generado controversias en la asignación de los estados electrónicos involucrados en el

¹La regla de Kasha es una regla cinética que dice que las relajaciones hacia el estado basal ocurren desde el primer excitado. Esto se explica con que la rapidez de las transiciones entre estados excitados generalmente es mayor que las $S_1 \rightarrow S_0$.

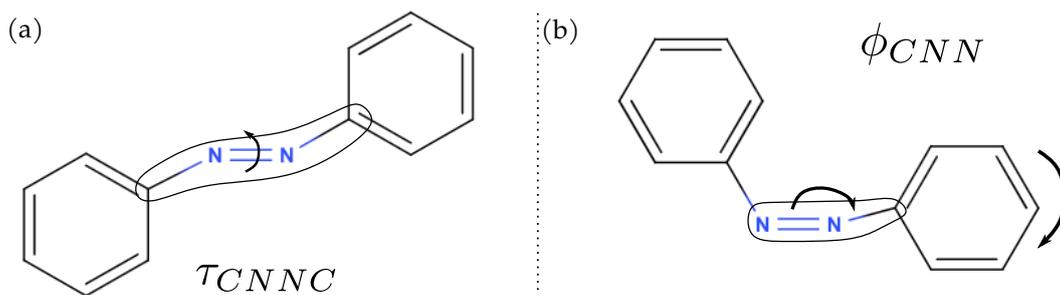


Figura 7.1 – Grados de libertad involucrados en la fotoisomerización *cis-trans* del azobenceno. Desplazamientos únicamente en τ_{CNNC} generan al mecanismo de torsión, mientras que respecto a ϕ_{CNN} generan al mecanismo de inversión. Actualmente es aceptado que el mecanismo ocurre a través de una “torsión asistida por inversión”, es decir, para que la molécula reaccione, es necesario que haya desplazamientos en ambos grados de libertad.

proceso, qué señal generan cada uno y a qué tiempo, según el isómero inicial, así cómo en cuál es el modo vibracional que predomina en los cambios estructurales. [5, 6, 8-11]

Actualmente, ha sido relativamente aceptado que al desplazarse de las regiones de Franck-Condon son tres los estados electrónicos involucrados: S_0 , el estado oscuro $S_1(n\pi^*)$ y el brillante $S_2(\pi\pi^*)$. [12] Asimismo, se ha señalado que la reacción ocurre por una torsión asistida por inversión y que entre más se desplace el sistema por el grado de inversión, menor será el rendimiento de reacción. [11] Cabe destacar que todas las observaciones, tanto teóricas como experimentales, apuntan a que hay más de una intersección cónica involucrada en este proceso. [4, 5, 13] Por lo tanto, a pesar de que se han realizado una multitud de estudios teóricos de la dinámica de reacción, las simulaciones completamente cuánticas podrían aportar información más detallada respecto a cuántas intersecciones están involucradas, de qué naturaleza son y cómo el sistema puede alcanzarlas, para acceder a las distintas vías de relajación que ellas promueven.

Gracias a la gran cantidad de estudios teóricos, tanto estáticos como dinámicos, es que se ha llegado a aceptar algunas interpretaciones de las observaciones experimentales. En específico, se señalan dos artículos, los únicos que se encontraron que estudian la evolución temporal de la reacción mediante métodos cuánticos. En [12] Martínez y colaboradores utilizan la metodología de *ab-initio Multiple Spawning* para estudiar la fotoisomerización de t-AZB. Esta metodología pertenece al tipo de métodos conocidos como cuántico-clásicos,

ya que sigue la dinámica de paquetes de onda gaussianos de ancho restringido, regida por aproximaciones a las leyes de Ehrenfest.[14] Con esta metodología se caracterizaron distintos intermediarios involucrados en las vías de relajación reactivas o no reactivas. Se observa que las vías reactivas se alcanzan cuando hay desplazamientos tanto en el grado de torsión como en el de inversión asimétrica, es decir, en uno solo de los ϕ_{CNN} . Mientras tanto, las vías no reactivas se alcanzan cuando el sistema se desplaza únicamente en el grado de inversión. Además, el estudio propone estructuras para las intersecciones cónicas S_2/S_1 y S_1/S_0 , involucradas en las distintas vías de relajación. Si la excitación inicial ocurre hacia S_1 , se reporta que toma entre 5 y 7 ps volver a poblar al estado basal y se encuentran trayectorias que llegan tanto a la estructura de *cis*-azobenceno como de *trans*-azobenceno. Si se excita inicialmente hacia S_2 , la relajación $S_2 \rightarrow S_1$ ocurre en aprox. 250 fs y el estado basal se vuelve a poblar en ≈ 600 fs, con la mayoría de las trayectorias llegando hacia el mínimo *trans*. Por otra parte, Rouxel, et.al.[15, 16] reportan dinámica completamente cuántica de un paquete de onda gaussiano, inicialmente localizado en la región FC del *cis*-azobenceno (c-AZB) sobre S_1 , que se isomeriza a t-AZB de forma ultrarrápida gracias a una transición no adiabática. La superficie de energía potencial que construyeron Rouxel y colaboradores es función únicamente de τ_{CNNC} y uno de los ϕ_{CNN} . Se observa que la reacción ocurre a través de una torsión asistida por inversión, ya que los desplazamientos en ϕ_{CNN} son los que permiten que el paquete llegue a la intersección cónica. Así, los autores identifican las especies asociadas a algunas señales de la cinética de relajación de la reacción, utilizando tanto los resultados de la dinámica cuántica molecular, como espectros teóricos de difracción ultrarrápida de electrones, calculados en el estudio.

A pesar de que estudios dinámico cuánticos ya han sido realizados, aún queda mucha información que obtener sobre el proceso de isomerización del azobenceno, incluso considerando únicamente a los tres primeros estados excitados y a superficies de energía potencial construidas en función de τ_{CNNC} y ϕ_{CNN} . Por ejemplo, hace falta identificar cuáles intersecciones cónicas son las que están involucradas en la relajación desde *trans*- S_2 y cuáles

están involucradas en la relajación *cis-trans*, para ambos estados electrónicos. Además, no hay estudios que realicen la simulación de la dinámica completamente cuántica para los tres estados involucrados de manera simultánea, por lo que hace falta cuantificar el efecto que tienen los acoplamientos no adiabáticos en la dinámica del paquete de onda. Por lo tanto, en este proyecto se buscó estudiar a la dinámica cuántica de fotoisomerización reversible del azobenceno, con el objetivo de identificar a las especies involucradas en la reacción, con especial énfasis el papel que tienen las intersecciones cónicas en el resultado de la reacción. Sin embargo, debido a dificultades numéricas, no se han podido llevar a cabo simulaciones completas, que expliquen fenómenos experimentales. A continuación se describirán los resultados con los que se cuenta hasta el momento y se proveerán las hipótesis de por qué no se ha podido concluir el estudio.

7.1. Objetivos e hipótesis

7.1.1. Hipótesis

Las transiciones no adiabáticas a través de intersecciones cónicas, en conjunto con fenómenos cuánticos asociados como coherencias e interferencias, jugarán un papel fundamental en el resultado de la reacción de fotoisomerización del azobenceno. Fluctuaciones estadísticas en las direcciones de propagación y en las posiciones centrales de los paquetes de onda excitados determinarán la geometría de relajación del sistema.

7.1.2. Objetivos

Objetivo general

Caracterizar al mecanismo de fotoisomerización *cis-trans*, reversible de azobenceno, involucrando a tres estados electrónicos acoplados. Proveer explicaciones respecto a la disminución del rendimiento cuántico de reacción con la longitud de onda de excitación, a través

de identificar el papel de las intersecciones cónicas, y los fenómenos cuánticos asociados a éstas, en la evolución temporal del proceso químico.

Objetivos específicos

- Ubicar intersecciones cónicas entre los tres primeros estados electrónicos del sistema, así como estados de transición e intermediarios de reacción sobre la PES en función de τ_{CNNC} y ϕ_{CNN} .
- Analizar el efecto que tienen distintas condiciones iniciales en las posibles regiones de costura de CoIn alcanzables para el sistema.
- Observar las consecuencias de distintos fenómenos cuánticos en el tiempo de vida de los estados electrónicos y en el mecanismo de reacción global.

7.2. Metodología

Dos tipos de superficies de energía potencial fueron construidas, en función de los ángulos τ_{CNNC} y ϕ_{CNN} . Desplazamiento de los núcleos sobre τ_{CNNC} generan al mecanismo de torsión y sobre ϕ_{CNN} generan al de inversión. El primer tipo se construyó a través de realizar barridos relajados en función de τ_{CNNC} y ϕ_{CNN} . Esta superficie, denotada como PES-RS, se encontró mediante optimizaciones parciales de los demás grados de libertad del sistema, ante desplazamientos equidistantes en ϕ_{CNN} y τ_{CNNC} . Estas superficies no incluían la mayoría de las intersecciones cónicas, en especial no contemplaban a aquellas alrededor de la región FC de t-AZB, las cuales se ha demostrado están relacionadas con la violación de la regla de Kasha. Así que, el segundo tipo de superficies, llamadas PES-TPS, se construyó mediante la interpolación por splines cúbicos en ϕ_{CNN} de barridos rígidos en τ_{CNNC} explorados a partir de las estructuras de distintos puntos relevantes sobre la PES. Estos puntos incluyen distintos tipos de mínimos y puntos de silla sobre cada uno de los estados electrónicos involucrados en el proceso, así como las estructuras

de intersecciones cónicas de mínima energía. Todos los cálculos de estructura electrónica fueron llevados a cabo con el nivel de teoría 3SA-CASSCF/def2-SVP, con un espacio activo de 6 electrones en 6 orbitales. Con las superficies de energía potencial, se construyó a $\mathcal{V}(\tau_{CNNC}, \phi_{CNN})$ realizando interpolaciones por splines cúbicos para tener una malla de puntos lo suficientemente densa para abarcar el intervalo de energía cinética del sistema de estados electrónicos acoplados, con la metodología FGH.

7.3. Resultados y análisis

Antes de llevar a cabo el análisis de la dinámica cuántica de fotoisomerización del azobenceno, se discutirán algunas de las características de las PES calculadas, para tener al análisis estático como marco de referencia. En la tabla 7.1 se presentan mínimos sobre las superficies de los tres estados electrónicos involucrados en este proceso, incluidas a las estructuras de mínima energía sobre las costuras de intersección cónica. Cabe destacar que otras regiones de costura fueron encontradas y, por lo tanto se consideraron en la construcción de PES-TPS, sin embargo, no se muestran en la tabla porque no se encontraron estructuras de mínima energía sobre ellas, debido a lo planas que son. Nótese cómo todos los intermediarios y CoIn reportadas están por debajo en energía que las regiones de Franck-Condon, por lo que será de mayor relevancia determinar cómo afectan las condiciones iniciales del paquete de onda a la cinética de reacción, en vez de estudiar las diferencias en la estabilidad de las estructuras involucradas. Se ha identificado, en los distintos estudios teóricos, que para que el sistema pueda alcanzar una estructura distinta a la inicial, debe llegar primero a una CoIn con $\tau_{CNNC} \approx 270^\circ$ y $\phi_{NNC} \approx 140^\circ$, independientemente del isómero en el que estuviera centrado la condición inicial.[17] En el nivel de teoría utilizado en este análisis, la estructura de esta CoIn corresponde a la de Dos S_0/S_1 , reportada en la tabla 7.1. Por otra parte, la CoIn Uno S_0/S_1 ayuda en la explicación de por qué esta reacción no cumple con la regla de Kasha para la isomerización desde t-AZB, ya que si el sistema se relaja $S_2 \rightarrow S_1$ por las intersecciones Uno o

Dos S_1/S_2 , cercanas a la región FC, puede acceder más fácilmente a la CoIn Uno S_0/S_1 y generar estados vibracionales calientes de la estructura *trans*, antes de que ocurra rotación sobre τ_{CNNC} . Este proceso de relajación fue observado por Nenov, *et al.*[11], en el que detectaron experimentalmente a los estados calientes en menos de 100 fs.

Estructura	Energía/e.V.	$r_{NN}/\text{Å}$	$r_{CN}/\text{Å}$	ϕ_{CNN}	$r_{NC}/\text{Å}$	ϕ_{NNC}	τ_{CNNC}
<i>trans</i> -AZB	0 (3.34, 5.70)	1.211	1.423	124.6	1.426	125.1	352.8
<i>cis</i> -AZB	1.21 (4.43,6.77)	1.211	1.421	116.6	1.421	116.6	180.0
Mín S_1	2.96	1.222	1.387	129.2	1.387	129.2	235.5
<i>trans</i> S_1	3.60	1.223	1.378	131.5	1.348	131.9	180.0
Mín S_2	3.90	1.224	1.382	128.7	1.380	128.3	266.4
<i>trans</i> S_2	4.68	1.195	1.356	147.1	1.295	152.9	180.0
Uno S_0/S_1	3.13	1.195	1.356	147.1	1.295	152.9	180.0
Uno S_1/S_2	5.36	1.239	1.357	132.2	1.395	122.7	180.0
Dos S_1/S_2	5.03	1.318	1.360	111.9	1.360	111.9	180.2
Dos S_0/S_1	2.55	1.221	1.397	122.2	1.366	140.3	267.1
Tres S_1/S_2	6.13	1.416	1.270	129.5	1.417	113.5	360.0
Cuatro S_1/S_2	5.80	1.215	1.373	141.1	1.397	130.9	360.0

Tabla 7.1 – Características de las estructuras de mínima energía, tanto sobre la PES en general como sobre costuras de intersección cónica. Las energías están referidas a la energía de *trans*-azobenceno. Únicamente se reporta la energía correspondiente al estado electrónico señalado en la tabla, excepto en el caso de t-AZB y c-AZB, donde entre paréntesis se muestran las energías de sus regiones de Franck-Condon en S_1 y S_2 . Además, se muestran los parámetros estructurales involucrados en la definición del ángulo diedro τ_{CNNC} . Los cálculos fueron realizados a nivel CASSCF, por lo que las ΔE reportadas y, en general a lo largo del estudio, no consideran a la correlación dinámica.

Para construir la PES-RS se realizó el barrido en los intervalos $\phi_{NNC} \in [110^\circ, 160^\circ]$ y $\tau_{CNNC} \in [180^\circ, 360^\circ]$. El primer intervalo se extendió a $\phi_{NNC} \in [102^\circ, 168^\circ]$ de manera tal que los ángulos en los intervalos $\phi_{NNC} \in [102^\circ, 110^\circ) \cup (160^\circ, 168^\circ]$ se utilizaran para colocar al potencial complejo de absorción. Asimismo, en el ángulo diedro se repitió al potencial hasta $\tau_{CNNC} \in [-115^\circ, 475^\circ]$, donde $\tau_{CNNC} \in [-90^\circ, 450^\circ]$ es el intervalo de trabajo y $\tau_{CNNC} \in [-115^\circ, -90^\circ) \cup (450^\circ, 475^\circ]$ es el intervalo extendido que se utiliza para adicionar al potencial complejo de absorción. Cabe destacar que, a pesar de que el grado τ_{CNNC} sea simétrico, debido al acoplamiento entre los grados de libertad de la malla rectangular de coordenadas internas, es necesario colocar potenciales imaginarios de absorción en ambas dimensiones. Una extensión análoga se realizó para PES-TPS. Las

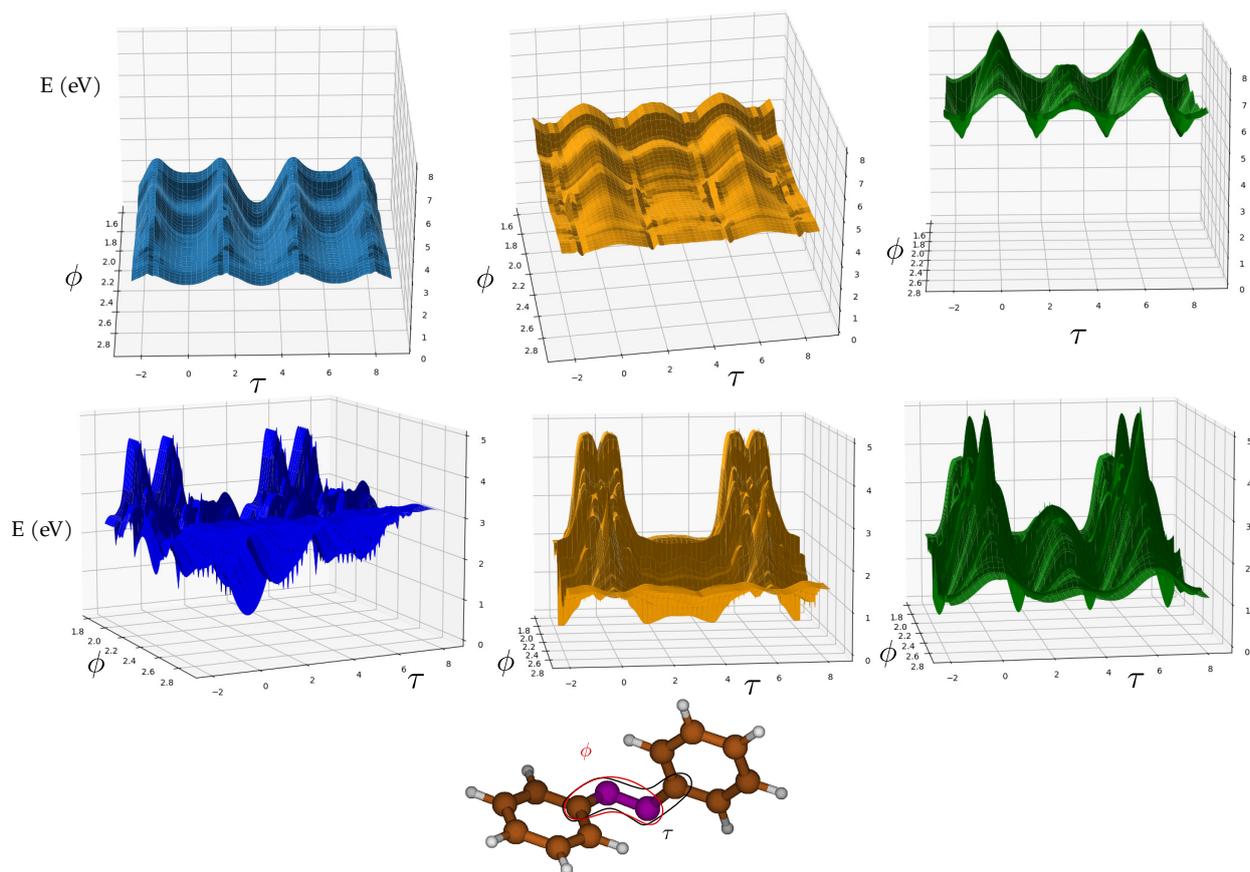


Figura 7.2 – En la parte superior se muestran las PES-RS para los tres primeros estados electrónicos del azobenceno. En la parte inferior se muestran las PES-TPS.

superficies se muestran en la figura 7.2. A pesar de que las PES-TPS presentan mayores ΔE sobre un único estado electrónico, las diferencias de energía entre diferentes estados son menores que las que se observan para PES-RS. Así, se observa que las PES-TPS incluyen regiones de costura de algunas de las CoIn utilizadas para construirla. Por otra parte, la única intersección cónica que se encontró en la superficie que incluye estructuras optimizadas, PES-RS, es la Dos S_0/S_1 , recalcando la importancia de contemplar a ambas superficies para contribuir con la explicación de observaciones experimentalmente.

Las intersecciones cónicas ocasionan una gran cantidad de fenómenos dinámicos, los cuales abarcan desde la modificación de caminos de relajación, hasta el conocido como efecto de la fase geométrica[18]. Este efecto altera a las interferencias y coherencias entre estados electrónicos y, por lo tanto, ocasiona cambios cuantitativos en las transferencias de población. La molécula de azobenceno presenta un número inusualmente grande de

intersecciones cónicas, además de que sus costuras pueden llegar a estar cercanas entre ellas, según la superficie en la que se encuentren. Esto, en contraste con otros sistemas fotoquímicos, en los que las intersecciones cónicas son escasas y no se suelen intersectar. Así, se puede comenzar a explicar por qué estudios experimentales realizados en condiciones similares, reportan que algunas señales asociadas a estados de la misma naturaleza tienen tanto longitudes de onda de transición como tiempos de vida distintos, ya que fluctuaciones en las condiciones iniciales del paquete de onda provocan que el sistema alcance distintas regiones sobre la costura, o incluso alguna otra intersección cónica. Para simular estas observaciones, es necesario utilizar a la PES-TPS ya que por construcción incluye a las regiones de costura que están más cercanas en energía entre ellas, mientras que la PES-RS únicamente incluye a la intersección cónica Dos S_1/S_0 . Por su parte, las simulaciones dinámicas sobre PES-RS serán de utilidad para observar las vías de relajación más estables para el paquete de onda y que llevarán hacia cualquiera de los mínimos en S_0 , simulando que alcanzó a la intersección Dos S_0/S_1 . Cabe destacar que, si el paquete de onda no llega a ésta intersección, no ocurre la isomerización geométrica.[5, 17] Es decir, tomar en cuenta a la CoIn Dos S_0/S_1 como condición inicial sirve para encontrar al mecanismo de reacción, mientras que la simulación en la PES-TPS es útil para saber cómo puede llegar el paquete de onda fotoexcitado desde las regiones FC hasta dicha intersección cónica.

Se realizaron simulaciones de dinámica cuántica, haciendo un sondeo variado de condiciones iniciales. Esto, con el objetivo de cuantificar cómo afectan las fluctuaciones en las direcciones de propagación y en la distribución de posiciones que abarcan los paquetes de onda a los productos de relajación al resultado de la reacción. Asimismo, se deseaba observar el efecto de las relaciones de fase en la cantidad de población que se transfería entre estados electrónicos. Sin embargo, no fue posible obtener resultados en los que la dinámica cuántica fuera a la vez estable y con resultados físicamente posibles. En las figuras 7.3-7.5 se muestran algunos instantes de la simulación que será utilizada como prototipo de análisis. En este caso, debido a que la simulación se realizó sobre la PES-RS, la única

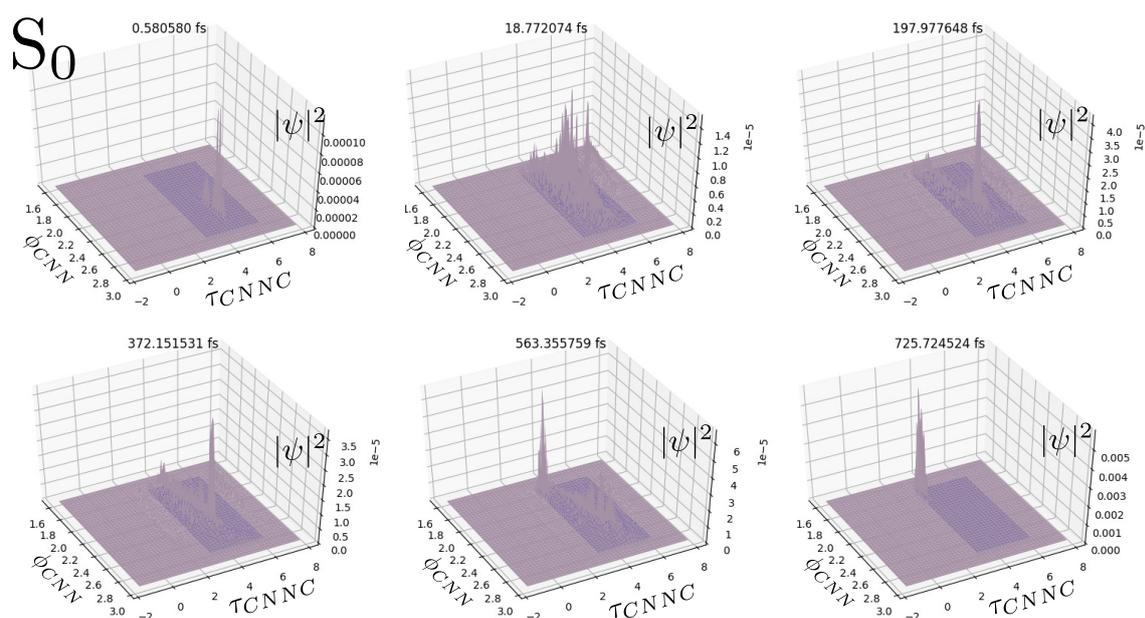


Figura 7.3 – Simulación de la dinámica cuántica molecular sobre el estado S_0 , para la fotoisomerización inicial del azobenceno, con la condición inicial centrada en la intersección cónica S_1/S_0 sobre PES-RS de S_1 .

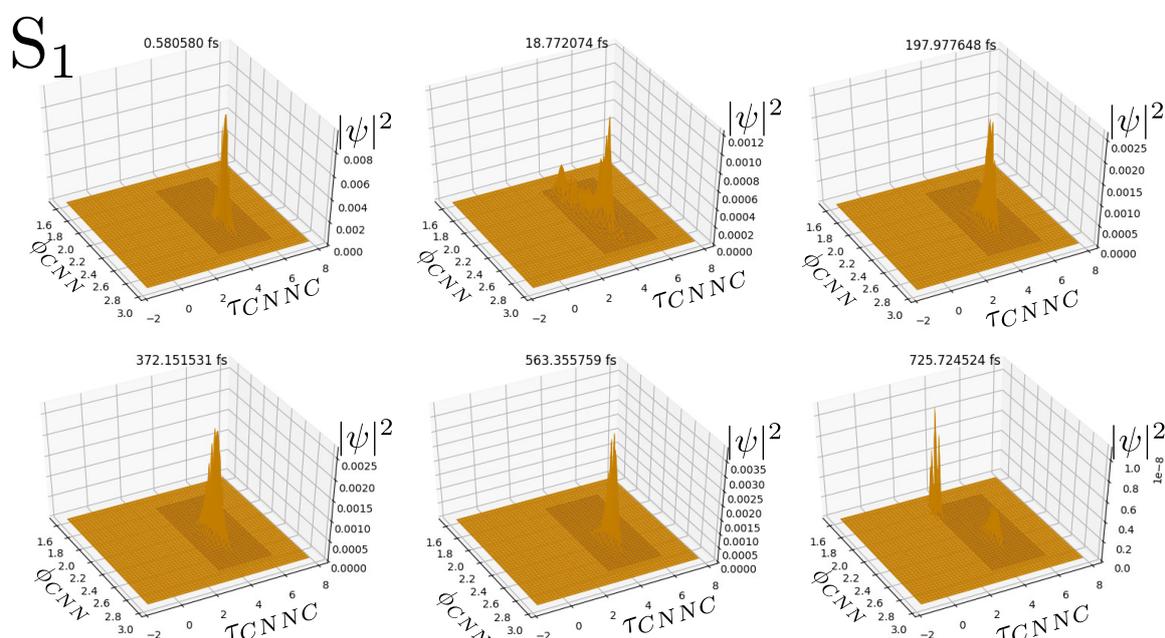


Figura 7.4 – Simulación de la dinámica cuántica molecular sobre el estado S_1 , para la fotoisomerización inicial del azobenceno, con la condición inicial centrada en la intersección cónica S_1/S_0 sobre PES-RS de S_1 .

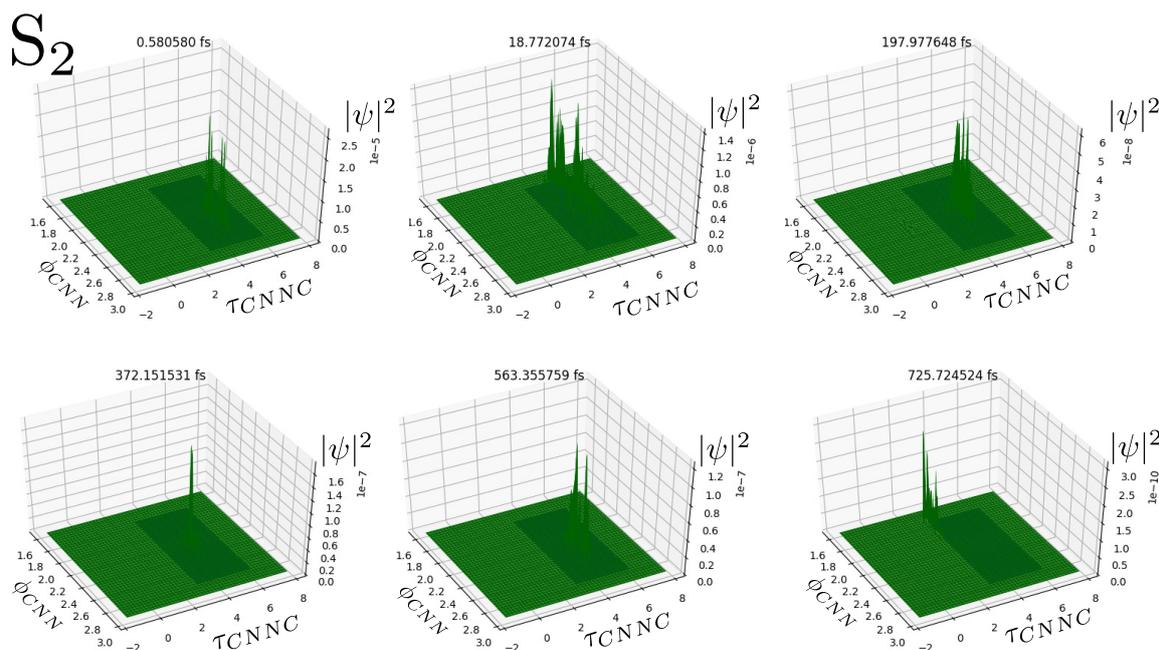


Figura 7.5 – Simulación de la dinámica cuántica molecular sobre el estado S_2 , para la fotoisomerización inicial del azobenceno, con la condición inicial centrada en la intersección cónica S_1/S_0 sobre PES-RS de S_1 .

intersección cónica a la que se incluye es la CoIn Dos S_0/S_1 . De acuerdo con los resultados experimentales y los previamente reportados, [12, 15-17] en tiempos menores a 500 fs es poca la población que transita desde S_1 hacia S_0 . Debido a que la magnitud de los acoplamientos es relativamente baja, las porciones que transitan evolucionan temporalmente de forma prácticamente desacoplada, poblando regiones energéticamente disponibles para el sistema, en la correspondiente superficie y oscilando independientemente. En la figura 7.4 se observa que sobre el estado S_1 el paquete de onda permanece alrededor del mínimo cercano a la intersección, mientras que en S_0 se divide, como se puede ver en la figura 7.3. La mayor parte de la población en el estado basal alcanza estructuras correspondientes a *trans*-AZB, mientras que una pequeña contribución llega hacia estructuras correspondientes *cis*-AZB, también en concordancia con los resultados experimentales.[17] El problema de la simulación comienza en tiempos mayores a 500 fs, en los que comienzan a ocurrir pérdidas energéticas, debido a la magnitud del IAP utilizado, el cual contribuye como $\propto \exp(-|V_{io}|)$ al operador de evolución temporal. Además de la magnitud del potencial imaginario, los mínimos a los que llega el paquete de onda se encuentran en posiciones

cercanas a los límites de la malla, por lo que éste interactúa más con el potencial complejo de absorción que si se encontrara en regiones más céntricas de la PES, lo que lo hace más susceptible a dichas pérdidas. Aunque se hicieron réplicas del potencial en τ_{CNNC} para evitar este problema, no es posible desplazar a la malla en ϕ_{CNN} con alguna constante, para que el paquete de onda no llegue hacia estructuras en los límites de la PES, debido a que en $\phi_{CNN} = 180^\circ$ ocurre una indefinición en los elementos de la matriz G necesarios para construir a la matriz del operador de energía cinética. La disminución espuria en la energía del sistema ocasiona que el paquete de onda llegue al pozo de *trans*-azobenceno, pero no oscile dentro de él. Esto se puede explicar en analogía con el método propuesto por Kosloff y Tal-Ezer para encontrar eigenfunciones de los hamiltonianos moleculares.[19] En este método se propaga a la función de onda por un tiempo imaginario, lo que hace que el sistema decaiga al estado basal. Después de aprox. 600 fs, el sistema simulado tiende a ser dicho estado estacionario, bajo las condiciones en las que se realizó la simulación. Cabe destacar que se probó utilizar potenciales complejos de absorción de menor magnitud pero el *aliasing* que ocurría era tan grande que, además de que el paquete de onda llegaba a regiones que no le eran físicamente accesibles, el método numérico se desestabilizaba en tiempos mucho menores a los 600 fs que se podían simular en presencia del IAP. También se llevaron a cabo simulaciones sobre la PES-TPS, sin embargo, debido a la magnitud de sus acoplamientos y a la ubicación de los puntos relevantes sobre la PES no fue posible minimizar al *aliasing* por el suficiente tiempo como para observar la dinámica cuántica de la reacción, en la superficie que abarcaba más estructuras accesibles para el paquete de onda.

La desviación del método respecto a los resultados físicamente esperados se puede atribuir a muchos factores, entre los que se encuentran:

- Acción de las contribuciones fuera de la diagonal de la matriz Hamiltoniana en la representación adiabática sobre distintas porciones del paquete de onda y cómo estos afectan al valor de ΔE_{grid} .
- *Aliasing* y la correspondiente dinámica de paquetes reflejados. Los elementos fuera

de la diagonal de la matriz Hamiltoniana hacen que se incremente la reflexión espuria. No es posible absorber a las porciones reflejadas debido a los \mathcal{H}_{ij} , $i \neq j$ ya que el IAP sólo se comporta como $\exp(-i|V_{io}|)$ cuando se añade a la diagonal de la matriz Hamiltoniana.

- En general, calibración de la magnitud de ΔE_{grid} y convergencia de la expansión Chebyshev.
- Número de pasos de propagación necesarios para explicar las observaciones experimentales.

Cabe destacar que también puede haber errores en la implementación computacional, sin embargo, los resultados obtenidos para los demás sistemas hacen creer que dichos errores, de estar presentes, no serían la principal causa de que el método numérico diverja o se vuelva estacionario. Asimismo, aunque el nivel de teoría no es el que mejor describe a la PES, en sí la falta de concordancia de $\mathcal{V}(\phi_{NNC}, \tau_{CNNC})$ con el potencial experimental no ocasiona inestabilidad numérica. A pesar de que se tienen identificados algunos de los factores que hacen que el método no converja, solucionarlos no es trivial, debido a que están fuertemente correlacionados entre ellos y a que, incluso, pueden requerir implementación de nuevas rutinas dentro de QDynLH. Se siguen buscando metodologías numéricas que ayuden a resolver la dinámica de este sistema. La única forma con la que se pudo estabilizar al cálculo fue la de introducir un IAP de magnitud considerable, sin embargo, esto ocasionaba que la energía del sistema se disipara en cada paso de la dinámica y que el paquete de ondas regresara al estado de menor energía, como resultado de la implementación numérica y no por las características físicas del sistema. Esto probó ser suficiente para simular 600 fs de la reacción, sin embargo, a tiempos mayores en vez de un paquete de onda dinámico, la solución a la TDSE se vuelve un estado estacionario, debido a la contribución del IAP.

7.4. Conclusiones

Se caracterizó un número inusualmente grande de intersecciones cónicas sobre la PES del azobenceno y se encontró que algunas regiones de costura se encuentran lo suficientemente cercanas como para estar correlacionadas entre ellas. Esto comienza a explicar las variaciones en las observaciones experimentales, sin embargo, no se pudo cuantificar directamente el efecto que tienen en la dinámica cuántica, debido a que no se pudo estabilizar al método numérico el suficiente tiempo como para hacer estas observaciones. Las magnitudes de los acoplamientos no adiabáticos, los cuales son elementos fuera de la diagonal de la matriz de hamiltoniana del sistema, han probado ser de las principales razones por las que no se puede llevar a cabo el cálculo, ya que pueden ocasionar aliasing que no es posible eliminar con el IAP, además de que es difícil cuantificar su contribución al intervalo energético de la malla numérica. Otras fuentes importantes de errores numéricos son las posiciones de *cis* y *trans* azobenceno, que se encuentran cercanas a los límites de la malla en ϕ_{CNN} . Esto promueve la interacción entre el paquete de onda y el IAP, lo que en tiempos largos ocasiona que la función de onda se vuelva un estado estacionario del hamiltoniano del sistema. Por lo tanto, se están buscando metodologías numéricas que ayuden a resolver o minimizar a los problemas identificados, para así estabilizar a la rutina principal.

Referencias

- [1] Y. Ootani, K Satoh, A. Nakayama, T. Noro y T. Taketsugu. «*Ab initio* molecular dynamics simulation of photoisomerization in azobenzene in the $n\pi^*$ state.» En: *J Chem Phys* 131 (2009), págs. 194306-10.
- [2] I.K. Lednev, T-Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Foggi, F.V.R. Neuwahl, S. Umaphathy, R.E. Hester y J.N. Moore. «Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene: dependence on excitation wavelength.» En: *Chem Phys Lett* 290 (1998), págs. 68-74.

- [3] T. Ishikawa, T. Noro y T. Shoda. «Theoretical study on the photoisomerization of azobenzene.» En: *J Chem Phys* 115 (2001), págs. 7503-7512.
- [4] C. Xu, L. and Yu y C Long G Zhu. «Probing the $n \rightarrow \pi^*$ photoisomerization mechanism of *trans*-azobenzene by multi-state *ab-initio* on-the-fly trajectory dynamics simulation.» En: *Phys. Chem. Chem. Phys* 20 (2018), págs. 23885-23897.
- [5] T. Nagele, R. Hoche, W. Zinth y J. Wachtveitl. «Femtosecond photoisomerization of *cis*-azobencene.» En: *Chem Phys Let* 272 (1997), págs. 489-495.
- [6] M. Quick y *et.al.* «Photoisomerization dynamics and pathways of *trans*- and *cis*-Azobenzene in solution from broadband femtosecond spectroscopies and calculations.» En: *J Phys Chem B* 118 (2014), págs. 8756-8771.
- [7] F. Aleotti y *et.al.* «Multidimensional potential energy surfaces resolved at the RASPT2 lever for accurate photoinduced isomerization dynamics of azobenzene.» En: *J Chem Theory Compt.* 15 (2019), págs. 6813-6823.
- [8] J.K. Yu, C. Bannwarth, R. Liang, E.G. Hohenstein y T.J. Martínez. «Nonadiabatic dynamics simulation of the wavelength-dependent photochemistry of azobencene excited to the $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ excited states.» En: *J Am Chem Soc* 149.10 (2020), págs. 20680-20690.
- [9] T. Schultz y *et.al.* «Mechanism and dynamics of azobenzene photoisomerization-». En: *J Am Chem Soc* 125 (2003), págs. 87098-8099.
- [10] H. Satzger, S. Spörlein, C. Root, J. Wachtveitl, W. Zinth y P. Gilch. «Fluorescence spectra of *trans*- and *cis*-azobencene- emission form the Franck-Condon state.» En: *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003), págs. 216-223.
- [11] A. Nenov y *et.al.* «UV-Light-Induced vibrational coherences: the key to understand Kasha rule violation in *trans*-azobenzene.» En: *J Phys Chem Let* 9 (2018), págs. 1534-1541.
- [12] B.G. Levine, J.D. Coe y Martínez T.J. «Optimizing conical intersections without derivative coupling vectors: Application to multistate multireference second-order perturbation theory (MS-CASPT2)». En: *J Phys Chem B* 112 (2008), págs. 405-413.

- [13] L. Yu, C. Xu y C Zhu. «Probing the $\pi \rightarrow \pi^*$ photoisomerization mechanism of *cis*-azobenzene by multi-state *ab-initio* on-the-fly trajectory dynamics simulation.» En: *Phys. Chem. Chem. Phys* 17 (2015), págs. 17646-17660.
- [14] Leticia González y Roland Lindh. *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States: Methods and Applications*. 1.^a ed. USA: John Wiley & Sons Ltd., 2020.
- [15] Jérémy R. Rouxel, Daniel Keefer, Flavia Aleotti, Artur Nenov, Marco Garavelli y Shaul Mukamel. «Coupled Electronic and Nuclear Motions during Azobenzene Photoisomerization Monitored by Ultrafast Electron Diffraction». En: *Journal of Chemical Theory and Computation* 18.2 (2022). PMID: 35073085, págs. 605-613. DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00792.
- [16] Daniel Keefer, Flavia Aleotti, Jérémy R. Rouxel, Francesco Segatta, Bing Gu, Artur Nenov, Marco Garavelli y Shaul Mukamel. «Imaging conical intersection dynamics during azobenzene photoisomerization by ultrafast X-ray diffraction». En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118.3 (2021), e2022037118. DOI: 10.1073/pnas.2022037118.
- [17] H.M. Dhammika Bandara y S.C. Burdette. «Photoisomerization in different classes of azobenzene.» En: *Chem Soc Rev* 41 (2012), págs. 1809-1825.
- [18] L. Joubert-Doriol, J. Sivasubramaniam, Ryabinkin I.G. y A.F. Izmaylov. «Topologically Correct Quantum Nonadiabatic Formalism for On-the-Fly Dynamics.» En: *J Phys Chem Let* 8 (2017), págs. 452-456. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02660>.
- [19] R. Kosloff y H. Tal-Ezer. «A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the schrödinger equation on a grid». En: *Chemical Physics Letters* 127.3 (1986), págs. 223-230. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)80262-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)80262-7).

Esquemas preeliminarios de control coherente.

8.1. Introducción

Se estudiaron las reacciones de $\text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2$ y la de fotodisociación de LiH, involucrando a los estados S_0 y S_1 , en cada caso. Se tomaron a estos sistemas pequeños como modelos para realizar simulaciones de dinámica cuántica en las que se considerara explícitamente al término de interacción radiación-materia. En esos casos, el operador hamiltoniano de los sistemas se expresa de la siguiente manera[1]:

$$\hat{\mathcal{H}}'(t) = \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mu} \cdot \vec{\epsilon}(t), \quad (8.1)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ describe al sistema perturbado, $\hat{\mathcal{H}}$ es el hamiltoniano del sistema sin perturbar, $\hat{\mu}$ es el operador de momento dipolar y $\vec{\epsilon}(t)$ es el vector de campo eléctrico.

En la ecuación 8.1 se aproximó al campo como un campo electrodinámico clásico. En la mayoría de las excitaciones de moléculas se utiliza luz monocromática, con frecuencia en el intervalo UV-Visible. Por la diferencia en las escalas de la longitud de onda, λ , y la molecular, se puede hacer la aproximación de que cada molécula individual percibe una λ constante. Además, en el área de la femtoquímica, las excitaciones se realizan con pulsos de duración ultrarrápida de luz coherente. Entonces, suponiendo que el campo se propaga en la dirección z (del sistema coordenado fijado en el espacio), $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ se puede expresar en la representación adiabática como[1-3]:

$$\mathcal{H}'_{ij}(t) = \mathcal{H}_{ij} - \mu_{ij}^z \epsilon(t) \cos(\omega t + \varpi), \quad (8.2)$$

donde $\epsilon(t)$ es la envoltura del campo, ω es su frecuencia de la radiación y ϖ es su fase; mientras que μ_{ij}^z es la componente z del operador de momento dipolar. Nótese que las matrices de $\hat{\mathcal{H}}'$ y $\hat{\mu}$ se expresan en la representación adiabática, es decir, que $\mathcal{H}_{ij} = \langle \zeta_j | \hat{\mathcal{H}} | \zeta_i \rangle$. A pesar de que el Hamiltoniano depende del tiempo, para resolver numéricamente la TDSE, se hace la aproximación de que, con pasos de tiempo muy cortos, $[\hat{\mathcal{H}}'(t_1), \hat{\mathcal{H}}'(t_2)] \approx 0$, por lo que el operador de evolución temporal se puede desarrollar de la misma forma que se hace para el caso de \mathcal{H} independiente del tiempo.

Un área de mucho interés dentro de la femtoquímica, debido a sus potenciales aplicaciones, es la del control cuántico[4, 5]. Las técnicas de control se basan en irradiar dos o más pulsos de ultracorta duración en una celda de reacción. Al incidir el primer pulso sobre el sistema ocurre una transferencia de población hacia el estado excitado y cada una de las porciones avanza en el tiempo según su correspondiente superficie de energía potencial. Al incidir a los pulsos subsecuentes pueden ocurrir tanto absorciones que aumenten la población en los estados excitados como emisiones estimuladas. Estos procesos se dan mediante interferencias entre las contribuciones de cada estado y el pulso, por lo que la dirección en la que ocurra la transferencia de población dependerá de las relaciones entre fases. Por lo tanto, el hecho de que distintas contribuciones al paquete de onda se distribuyan sobre distintas geometrías según el estado electrónico en el que se encuentren se puede

aprovechar para obtener productos de reacción inaccesibles en el estado basal, a través de provocar transiciones entre estados, cuando algún paquete de onda se distribuya en una región de interés. Así que se busca optimizar a los parámetros de los pulsos con los que se generan las transiciones, $\epsilon(t)$, ω , así como el tiempo de retraso que tienen entre ellos y sus fases, para obtener, o impedir la obtención, de algún producto de reacción[6-8]. Se han desarrollado técnicas tanto teóricas como experimentales para optimizar dichos parámetros[4]. En este proyecto, se probaron dos metodologías distintas para diseñar el haz de luz incidente, los cuales se aplicaron en las reacciones de fotodisociación del H_3^+ y LiH. A continuación se presentarán los métodos utilizados y los resultados obtenidos.

8.2. Objetivos

8.2.1. Objetivo general

Generar secuencias de pulsos electrodinámicos que ocasionen la disociación en el estado S_0 de H_3^+ y en el S_1 de LiH.

8.2.2. Objetivos particulares

- Considerar hamiltonianos dependientes del tiempo en la expansión del operador de evolución temporal en términos de polinomios de Chebyshev.
- Disociar a H_3^+ en una sola de las dos posibles coordenadas por las que es posible separar a los átomos.
- Implementar la metodología iterativa de control cuántico óptimo, que permita optimizar la secuencia del pulso electrodinámico para disociar al LiH.

8.3. H_3^+ .

Se siguió al proceso de disociación de algún protón de la molécula de H_3^+ , para formar H_2 y H^+ , tomando en cuenta a los estados S_0 y S_1 . Se considera que los átomos en la porción H_2 están separados por una distancia r , mientras que el protón se aleja del H_2 , con una separación al centro de masa (de H_2), R , y un ángulo de $\theta = 90^\circ$. Las coordenadas (r, R, θ) se conocen como coordenadas de Jacobi (véase figura 8.1). Las PES fueron construidas a través de variaciones equidistantes de r y R , formando una malla de Fourier de 350×350 puntos. Cada punto sobre la malla representó un cálculo de estructura electrónica, llevado a cabo en el programa Molpro[9], con el nivel de teoría 2SA-MRCI/def2-tZVP utilizando una función de referencia CASSCF, con espacio activo de 2 electrones en 3 orbitales. Se observaron dos canales distintos de disociación en el estado basal, uno sobre la coordenada r y otro sobre R ; mientras que la PES en S_1 es siempre repulsiva. Las superficies de energía potencial y sus contornos se muestran en la figura 8.1. Cabe destacar que, en este caso, disociar a la molécula por r o R recupera los mismos productos, sin embargo, se utilizó a esta reacción como prototipo para el estudio de reacciones conocidas como de “esparcimiento reactivo” (*reactive scattering*). Dicho tipo de procesos involucra tres distintos átomos, moléculas o porciones de una molécula, A , B y C . Las porciones A y B están separadas por la distancia r y C está separada del centro de masa de $A - B$ por la distancia R . Se pueden obtener, como productos de la disociación a $AB + C$ en el canal R y $AC + B$ en el canal r . Por lo tanto, ejercer un control coherente puede propiciar que el sistema se disocie por una vía en específico, controlando así al producto de reacción. En esta sección se considera el caso específico en el que las porciones A , B y C corresponden a átomos de hidrógeno.

El operador \hat{T} en función de las coordenadas de Jacobi está dado por,

$$\hat{T} = -\frac{1}{2M_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2M_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}. \quad (8.3)$$

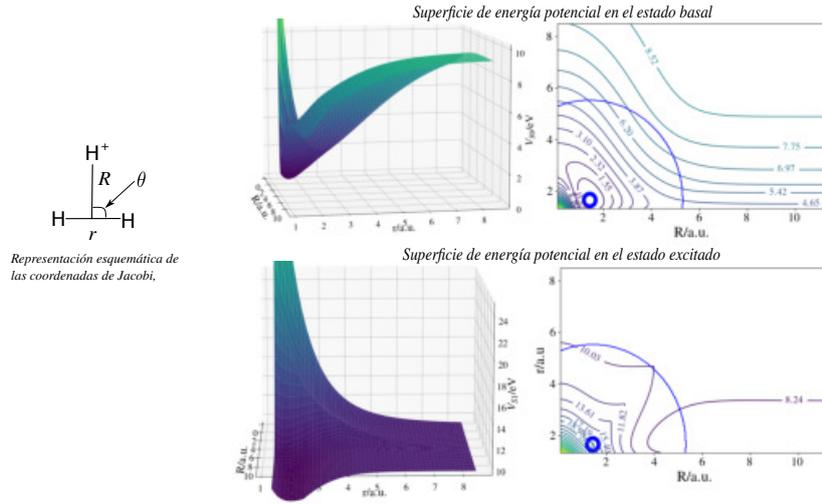


Figura 8.1 – Superficies de energía potencial y sus respectivos contornos. En color azul, se muestran los contornos del paquete de onda gaussiano centrado en el mínimo de la energía potencial, superpuesto a la gráfica de contornos de la PES. La energía de disociación del estado basal, con respecto a los tres hidrógenos separados (es decir, cuando $(r, R) = (8, 10)$ es de 8.98 eV), en el canal r es de 6.80 eV y en el canal R de 2.71 eV. Del lado izquierdo de la imagen se muestra un esquema de las coordenadas de Jacobi.

En este sistema, los acoplamientos no adiabáticos, $\Lambda_{01} \rightarrow 0$ por lo que no ocurren transiciones ultrarrápidas entre estados de manera espontánea. Asimismo, se necesitan aproximadamente 200 kcal/mol para disociar a la molécula por cualquiera de los dos canales (r o R) en S_0 . Entonces, se utilizó a la molécula de H_3^+ como sistema de prueba para el diseño de pulsos de láser con los que obtener la disociación sobre la PES S_0 .

Las simulaciones de dinámica cuántica se evaluaron durante 75 fs, con un paso temporal de 7.5×10^{-3} fs. Se utilizó como estado inicial a un paquete de onda gaussiano de la forma:

$$\psi(r, R, t = 0) = \mathfrak{N} \exp\left(-\frac{(r - r_0)^2}{2\sigma_r^2}\right) \exp\left(-\frac{(R - R_0)^2}{2\sigma_R^2}\right), \quad (8.4)$$

donde r_0 (σ_r) y R_0 (σ_R) son las posiciones (desviaciones estándar) donde está centrado el paquete de onda inicial, en su respectivo grado de libertad y \mathfrak{N} es la constante de normalización. Como punto de comparación, se llevaron a cabo dinámicas en S_0 y S_1 desacoplados, con un paquete de onda centrado en el mínimo de la superficie S_0 , es decir en $(r, R) = (1.65, 1.44)$ a.u. En el estado basal, el paquete de onda pierde su forma gaussiana para oscilar de forma anarmónica dentro del intervalo que abarca el pozo. Se llega al

punto clásico de retorno en 5.02 fs y el desplazamiento del paquete de onda ligeramente mayor en la dirección de r . Mientras tanto, porciones del paquete de onda sobre S_1 se disocian en ambos canales a tiempos menores de 10 fs. Las características observadas de estas dinámicas se utilizaron para seleccionar a los parámetros del campo de radiación, los cuales se estimaron considerando generar pulsos parecidos a esquemas reportados en la literatura [1]. En general, se utilizaron distintas condiciones iniciales para propiciar la disociación preferente en alguno de los canales.

El primer esquema que se consideró para provocar la disociación del H_3^+ en distintos canales, fue el de “bombeo y desecho” (del inglés *pump-dump*[10]). Éste consiste en excitar al estado basal con un pulso de envoltura gaussiana, dejar que transcurra la dinámica en el estado excitado y provocar una emisión estimulada, cuando se alcance la posición deseada. El potencial dependiente del tiempo que se utilizó para dicho procedimiento fue

$$\begin{aligned}
 V_{ij}(t) = -\mu_{ij}\epsilon(t) &= -0.125 \exp\left(-\frac{(t-t_1)^2}{2 \times 10^2}\right) \cos(\omega_{01}^a \times (t-t_1)) \\
 &- 0.125 \exp\left(-\frac{(t-t_2)^2}{2 \times 10^2}\right) \cos(\omega_{01}^b \times (t-t_2)), \quad (8.5)
 \end{aligned}$$

donde las energías de transición $S_0 \rightarrow S_1$, ω_{01}^a y ω_{01}^b son distintas debido a que la separación energética entre estados depende de las coordenadas de la PES. t_1 fue de 0.24 fs, mientras que t_2 se eligió según la rapidez con la que el paquete de onda llegaba a la disociación en el estado excitado a las distintas condiciones iniciales empleadas. $\omega_{01}^a = 241$ kcal/mol, es la diferencia entre los estados alrededor del mínimo del estado basal, mientras que ω_{01}^b fue de entre 100-160 kcal/mol, dependiendo del valor de t_2

Se probaron distintas condiciones iniciales en el estudio de la fotodisociación de H_3^+ con el pulso de la ecuación 8.5. En el caso en el que la condición inicial estaba centrada en el mínimo, se utilizó un $t_2 = 6.45$ fs. Se logra la disociación en ambos canales, aproximadamente en la misma proporción, a los 8.45 fs para r y 10.95 fs para R . La transferencia de población entre estados después del segundo pulso es baja. Esto ocurre debido a que el paquete de onda avanza tan rápido y se encuentra en una región de la PES tal que

cuando se termina la duración del pulso (anchura a media altura, FWHM=0.5 fs) la frecuencia de resonancia entre estados, ω_{01}^b no es igual a la diferencia de energía entre los estados para el paquete de onda completo, lo que hace que disminuya considerablemente el rendimiento de la emisión estimulada. Esto se debe a que se tomó un valor fijo para la frecuencia del pulso de radiación, mientras que la diferencia de energía varía con la posición y, como el paquete de onda está distribuido sobre la PES, se necesitaría una frecuencia de oscilación que varíe con la posición. Sin embargo, no es sencillo ajustar esa frecuencia, por la rapidez con la que el paquete de onda puede abarcar distintas regiones sobre la superficie. Al fenómeno en el que la frecuencia de oscilación del láser es distinta a la de resonancia de la molécula se le conoce como “desafinación” (del inglés *detuning*. Véase el Capítulo 14 de la referencia [1] para mayor información). Algunos instantes de la fotodisociación se muestran en la figura 8.2. Para promover el canal R , la condición inicial fue (2.4,3.1) a.u.. Después de aplicar el primer pulso, el paquete de onda transita hacia S_1 , con un rendimiento menor a 1. La porción excitada avanza sobre la PES S_1 y, ante la aplicación del segundo pulso a $t_2 = 11.40$ fs, una porción del sistema logra disociarse, mayoritariamente por el canal R , en 16.93 fs. Sin embargo, la transferencia de población propiciada por el segundo pulso no fue significativa, obteniendo poblaciones, $P_{S_0} < 0.1$ y $P_{S_1} > 0.9$. Para el canal r , la condición inicial se centró en (3.1, 1.5). Con un $t_2 = 6.45$ fs se logró que una porción del sistema se disociara selectivamente en el canal deseado a 17.25 fs. De la misma manera que en los casos anteriores, se observa el fenómeno de desafinación. Con estas observaciones se puede decir que para disociar sobre algún canal al H_3^+ es necesario desviar al paquete de onda hacia alguno de los canales accesibles y mejorar los parámetros del segundo pulso, para mejorar el rendimiento de la transición $S_1 \rightarrow S_0$.

Se procedió a utilizar una secuencia de pulsos en el esquema de amarre de fotón (del inglés *photon-locking*)[10]. Dicho método consiste en excitar parte de la población hacia S_1 , con un pulso de envoltura cuadrada. Posteriormente, se aplica un pulso cuya relación de fase con el primero es de $\frac{\pi}{2}$, para mantener a la población en el estado excitado, sin que haya interferencia global entre poblaciones, ya que la relación entre las fases de la

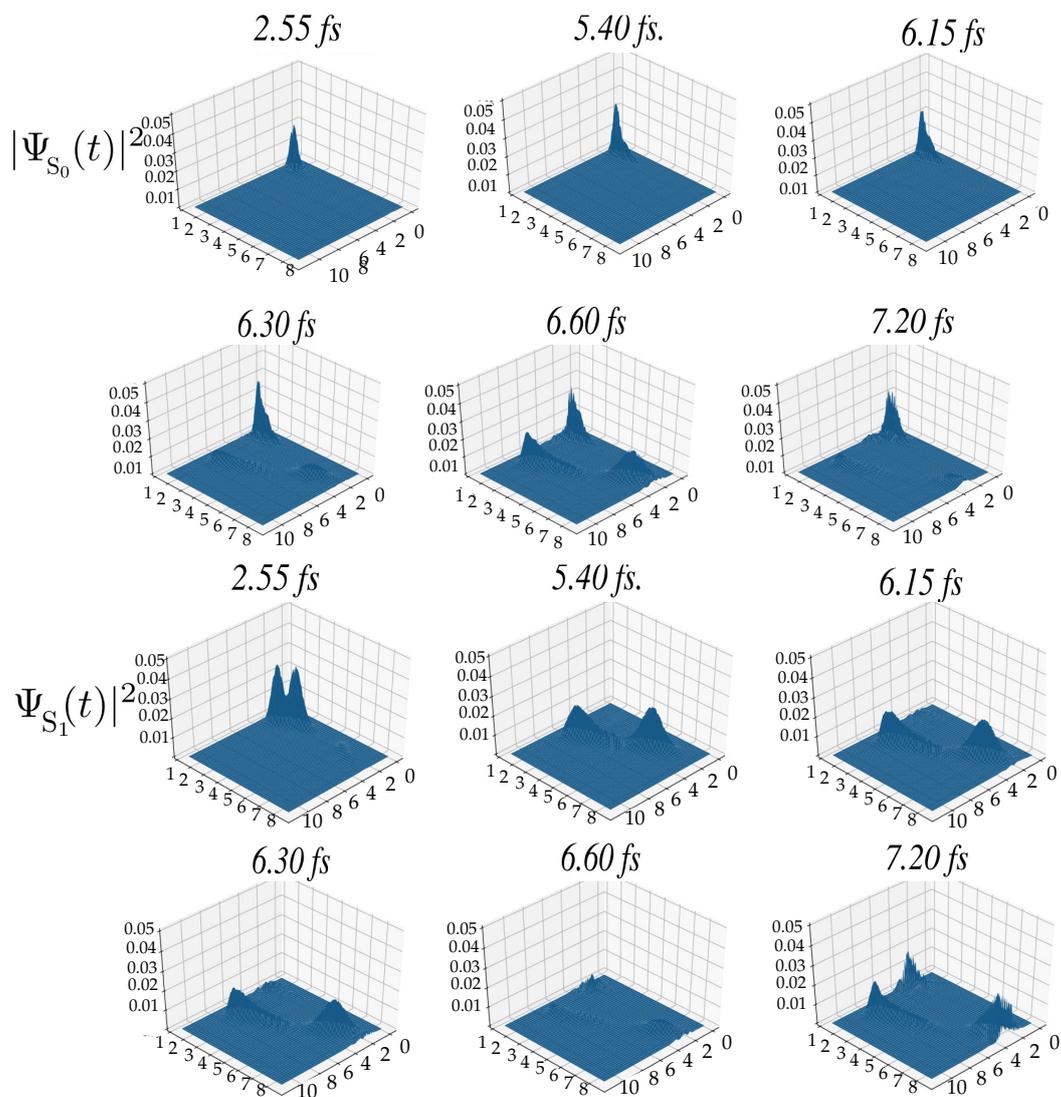


Figura 8.2 – Dinámica cuántica molecular de la fotodisociación de H_3^+ , inducida por una secuencia de pulsos determinada bajo el método de bombeo y desecho, con la condición inicial centrada en el mínimo de la PES S_0 . La disociación no es selectiva.

porción excitada inicialmente y la excitada con el pulso- $\frac{\pi}{2}$ está definida por un número complejo. Finalmente, se aplica un pulso gaussiano con la frecuencia resonante necesaria para estimular la emisión de la población. Un potencial con la técnica de amarre de fotón que se encontró genera disociación selectiva en r tiene la siguiente forma:

$$V_{ij}(t) = \mu_{ij}\epsilon(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 5.02\text{fs} \\ -0.1116 \cos(\omega_{01}(r, R)t) & \text{si } t \in [5.02, 6.77] \text{ fs} \\ -0.1116 \cos(\omega_{01}(r, R)t + \frac{\pi}{2}) & \text{si } t \in (6.77, 15.72] \text{ fs} \\ -0.1116 \exp\left(-\frac{(t-t_2)^2}{2\sigma_{pl}}\right) \cos(\omega_{0,1}(r, R) \times (t - t_2)) & \text{si } t > 15.72 \text{ fs} \end{cases} \quad (8.6)$$

donde $t_2 = 15.72$ y $\omega_{0,1}(r, R)$ es la frecuencia del pulso, la cual es dependiente de las posiciones. $\omega_{01}(r, R) \in [150, 400]$ kcal/mol. El FWHM del pulso es de 10 fs sin embargo, por cómo está definida la función por partes, el sistema sólo interactúa con el pulso por la mitad de su tiempo de duración.

En este esquema de interacción con el campo de radiación, el paquete de ondas avanza más lentamente sobre la superficie del estado excitado a causa de las transiciones desfasadas entre ambos estados, que ocurren durante toda la duración del campo de radiación. Cabe destacar que las transferencias de población ocurren tanto en el sentido de la excitación como en el de la emisión estimulada, lo que contribuye a la ralentización del proceso. Cuando el paquete de onda llega a $r = 5.2$ a.u., la mayor parte tiende a regresar hacia la posición de equilibrio. A tiempos largos, el sistema permanece oscilando entre 1.65 y 5.2 a.u. Es decir, en general, se logra que el paquete de onda oscile más allá del punto clásico de retorno (1.93 a.u.) gracias a la interacción con la secuencia de pulsos mostrada en la ecuación (8.6). La dinámica de este mecanismo, sobre ambos estados se muestra en la figura 8.3.

Se puede decir que el control coherente y su diseño teórico puede ser de utilidad para generar productos de reacción poco probables. Por ejemplo, en el caso de la fotodisociación del H_3 se logra que la molécula, que es muy estable en el estado basal, se disocie exclusivamente en uno solo de los dos canales accesibles.

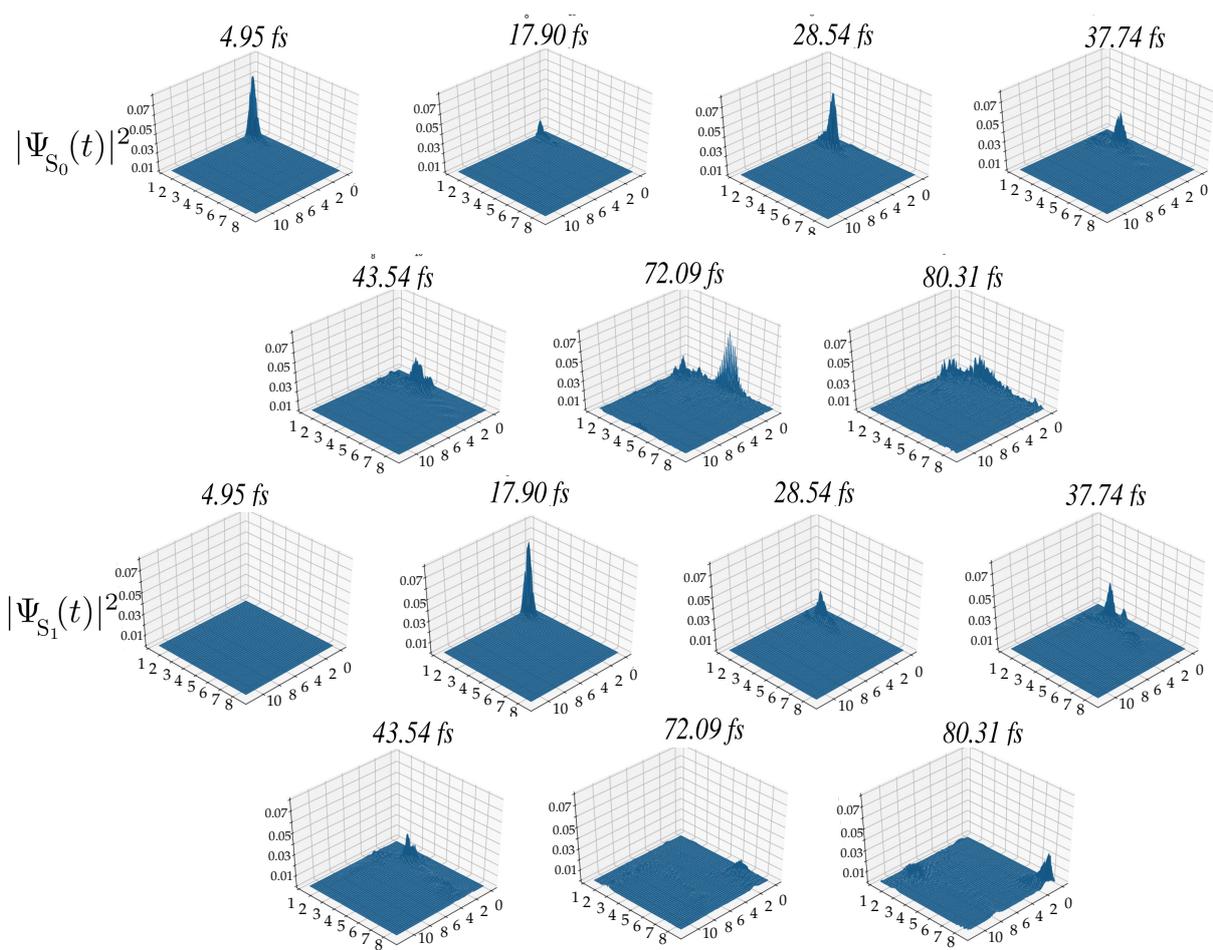


Figura 8.3 – Dinámica cuántica molecular de la fotodisociación de H_3^+ , inducida por una secuencia de pulsos determinada bajo el método de amarre de fotón, con la condición inicial centrada en el mínimo de la PES S_0 . La disociación es selectiva al canal r .

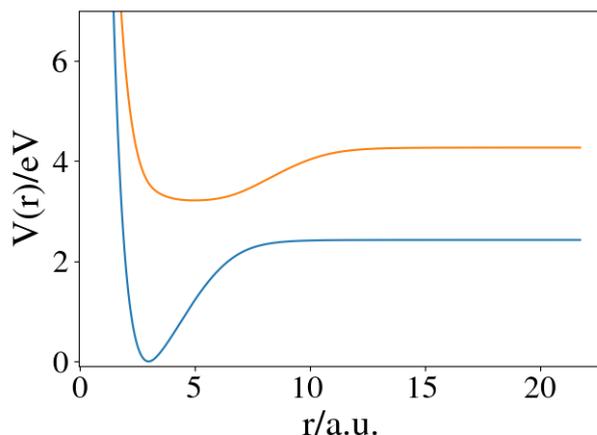


Figura 8.4 – Curvas de energía potencial en función de la separación internuclear del LiH. En azul se muestra la curva S_0 y en naranja la S_1 .

8.3.1. LiH

Se estudió la disociación del LiH, inducida mediante una secuencia optimizada de campo de luz. Cabe destacar que, aunque este sistema tiene acoplamientos no adiabáticos no despreciables, estos no se consideraron para poder utilizar al esquema de optimización del pulso de luz de QOCT (véase más adelante). Para realizar las simulaciones, se calcularon las curvas de energía potencial del LiH, en los estados S_0 y S_1 . Se construyó una malla de 367 puntos equidistantes de $V(r)$, donde r es la separación interatómica, al nivel de teoría MRCI/aug-cc-pVDZ, utilizando una función de referencia CASSCF con espacio activo de 4 electrones en 7 orbitales. Se encontraron mínimos en ambos estados electrónicos, en $r = 2.97$ a.u. para el estado basal y $r = 4.95$ a.u. para el excitado. Las curvas de energía potencial se muestran en la figura 8.4.

Si se propicia la transición del estado basal vibracional de S_0 hacia S_1 , el paquete de onda avanza hasta aproximadamente 8 a.u. sobre la curva del estado excitado y regresa hacia el pozo de mínima energía, sin que ninguna porción se disocie. Se decidió utilizar la teoría de control cuántico óptimo (QOCT)[6-8] para encontrar a la función $\epsilon(t)$ con la que sea posible inducir la disociación en el S_1 (disociación en el canal A). Se hicieron optimizaciones del funcional designado como J para obtener dos objetivos ($|\chi(t)\rangle$) distintos: uno en el que a 218 fs el paquete de onda se disociara ($r = 12.23$ a.u.) sobre el estado excitado

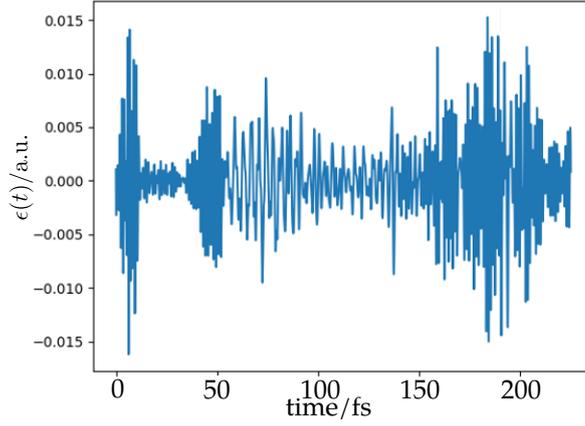


Figura 8.5 – Secuencia optimizada de pulso láser.

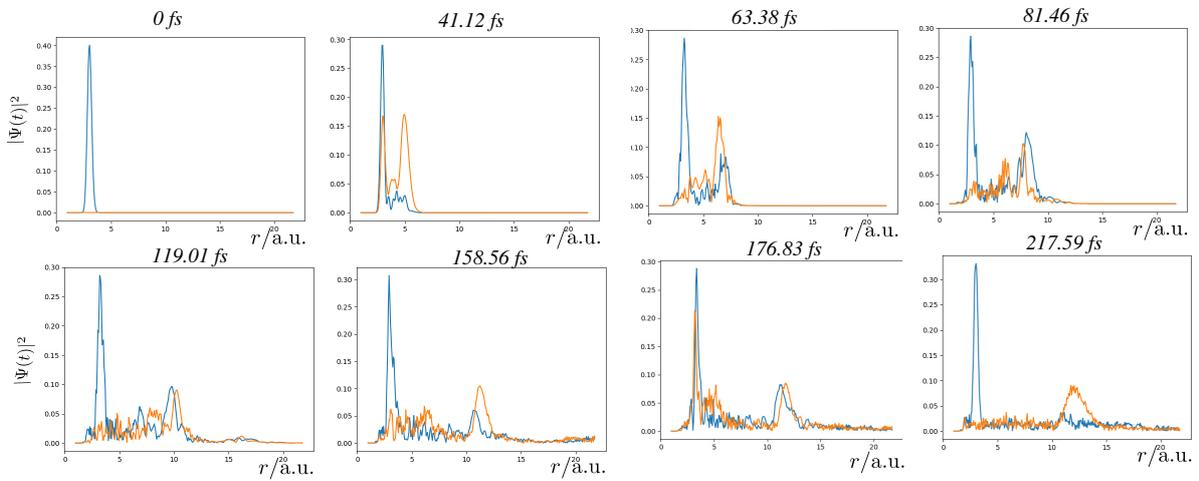


Figura 8.6 – Funciones en estado basal (azul) y excitado (naranja) en distintos instantes de la dinámica.

con rendimiento igual a 1 y otro en el que el objetivo fuera llegar a la misma separación en el mismo tiempo, pero con un rendimiento menor que 1. En el caso de rendimiento igual a 1, el traslape entre la función de onda obtenida y la objetivo, $\langle \psi(t) | \chi(t) \rangle$, fue de 0.56; mientras que para el caso con rendimiento menor que 1 el traslape fue de 0.79. Es decir que, en el último caso, el producto obtenido coincidía mejor con el objetivo propuesto. Se discutirá la dinámica del segundo caso.

Para computar a este esquema de control se utilizaron pasos de tiempo de 6×10^{-3} fs. Se llegó a la convergencia en J después de 47 ciclos de iteración. La secuencia optimizada de pulsos se puede observar en la figura 8.5. De esta secuencia cabe destacar al periodo de entre 50 y 133 fs (aproximadamente), en el que se observa que el pulso es de menor

frecuencia que en las demás regiones de tiempo y que se puede identificar una envoltura gaussiana sesgada. A los pulsos que tienen esta forma se les conoce como pulsos modulados en frecuencia (Del inglés *chirped pulses*), que son los que tienen una envoltura $f(t) = \epsilon_0 \exp \left[-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma_t^2} - ic\frac{(t-t_0)^2}{2} \right]$. A la región del pulso que se analiza se le puede identificar con una envoltura chirrido (c) positivo, lo que ocasiona que primero se exciten los estados de menor energía (mayor periodo)[1]. Los pulsos modulados en frecuencia con $c > 0$ se utilizan para promover una mayor transferencia de población hacia el estado excitado. Además, en inicio de la envoltura sesgada coincide con la llegada del paquete de onda excitado a la región de menor separación entre estados. Así, esta porción de la envoltura promueve que una fracción del sistema sea capaz de disociarse al llegar al punto clásico de retorno en la PES excitada, mientras que otra fracción regresa hacia la región de menor energía. $\epsilon(t)$ deja de comportarse como un pulso modulado en frecuencia cuando hay una probabilidad no nula de que la distancia internuclear sea mayor a 10 a.u., es decir, cuando aumenta la separación entre superficies de energía potencial. En la figura 8.6 se muestran algunos instantes de la dinámica cuántica de reacción.

Con el esquema iterativo se obtuvo una secuencia de láser cuyo diseño no es trivial. Aunque en el pulso se combinan distintas envolturas, cuyas formas no son del todo claras, existen métodos experimentales, llamados métodos de retroalimentación, con los que es posible darles formas muy complejas a pulsos interactuantes con la muestra. En conjunto, estas herramientas son la manera óptima de obtener un producto final arbitrario dado un estado inicial del sistema.

8.4. Conclusiones

Es posible realizar simulaciones de la dinámica cuántica de la reacción, considerando al término de interacción radiación materia para sistemas pequeños, sin hacer modificaciones a las subrutinas que conforman el código principal. La mayor aproximación que se realiza para poder realizar la simulación en esas condiciones es la de que $[\hat{\mathcal{H}}'(t_1), \hat{\mathcal{H}}'(t_2)] \approx 0$,

por lo que no se requiere operador de ordenamiento temporal. Así, fue posible ajustar dos distintos tipos de secuencias de láser para que el H_3^+ se disociara selectivamente en uno de los posibles canales. En específico, cuando se utiliza al esquema de tipo “amarre de fotón” se obtiene que el paquete de onda oscila aproximadamente 4 a.u. más allá del punto clásico de retorno, exclusivamente en el grado de libertad r , en el estado basal. Por otra parte, para el LiH se optimizó una secuencia de campo de radiación utilizando teoría de control cuántico óptimo. Con ella se generó una disociación del paquete de onda en S_1 que concordaba un 79% con el objetivo inicial de la optimización.

Referencias

- [1] David J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics. A Time-Dependent Perspective*. California, USA: University Science Books, 2007.
- [2] Shaul Mukamel. *Principles of nonlinear optical spectroscopy*. New York: Oxford University Press, 1995.
- [3] J J Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. 1.^a ed. USA: Addison-Wesley, 1994.
- [4] TC Weinacht y PH Bucksbaum. «Using feedback for coherent control of quantum systems». En: *J Opt B: Quantum Semiclass Opt* 4 (2002), págs. 35-52.
- [5] M. Dantus y V.V. Lozovoy. «Experimental Coherent Laser Control of Physicochemical Processes». En: *Chem Rev* 104.4 (2004), págs. 1813-1859. DOI: 10.1021/cr020668r.
- [6] Werschnik J y Gross E K U. «Quantum optimal control theory». En: *J Phys B: At Mol Opt Phys* 40 (2007), págs. 175-211. DOI: doi:10.1088/0953-4075/40/18/R01.
- [7] J. Somló, V.A. Kazakov y D.J. Tannor. «Controlled dissociation of I_2 via optical transitions between the X and B electronic states». En: *Chem Phys* 172 (1993), págs. 85-98.

- [8] R. Kosloff, S.A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni y D.J Tannor. «Wavepacket dancing: Achieving chemical selectivity by shaping light pulses». En: *Chem Phys* 139 (1989), págs. 201-220.
- [9] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györffy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, S. J. Bennie, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, S. J. R. Lee, Y. Liu, A. W. Lloyd, Q. Ma, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, T. F. Miller III, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang y M. Welborn. *MOLPRO, version 2019.2, a package of ab initio programs*. see <https://www.molpro.net>. Cardiff, UK, 2019.
- [10] D.J. Tannor, R. Kosloff y S.A. Rice. «Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations». En: *J Chem Phys* 85.10 (1986), pág. 5805. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.451542>.

Parte V

Conclusiones y artículos

Conclusiones globales

- Se implementó un programa que resuelve a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo utilizando métodos de malla numérica. Con el programa se puede encontrar a la dinámica de paquetes de onda sobre un número arbitrario de estados electrónicos acoplados de manera no adiabática. Asimismo, para mejorar la descripción de procesos de interés químico, el programa es capaz de resolver a la TDSE en términos de una o dos coordenadas internas.
- Además de incluir metodologías descritas en la literatura, el programa incluye una rutina que transforma a los acoplamientos no adiabáticos de coordenadas cartesianas a coordenadas internas, que fue desarrollada durante este proyecto.
- Fue posible estudiar de manera completamente cuántica a procesos de interés, tanto en el ámbito de la fotoquímica como en el de transporte de electrones a través de circuitos nanométricos. Fue posible identificar el papel que los fenómenos cuánticos, como efecto túnel, coherencia e interferencias entre las fases del paquete de onda, tenían en los resultados de la reacción, en cada uno de los casos de estudio.

- Se siguió al avance temporal de los ángulos de torsión y de las conductancias de nanojuntas moleculares unidas por derivados de 4,4'-dicianobifenilo y 4,4'-bifenilditiol. Con lo anterior se observó cómo los fenómenos cuánticos de interferencia y efecto túnel afectan a la distribución de $\langle \tau \rangle (t)$, a la de $\langle G(\tau) \rangle (t)$ y a los correspondientes valores promedio. Al variar el tamaño y la naturaleza electrónica de los sustituyentes enlazados a los anillos, se afectan las características de las superficies de energía potencial de las nanojuntas. Para las moléculas analizadas, los cambios que generan los sustituyentes sobre las PES hacen que éstas se puedan agrupar en tres distintos grupos, los cuales presentan sus propias tendencias dinámicas. Las dinámicas cuánticas del Tipo I están regidas por interferencias entre porciones de paquete de onda que se mueven en pozos equivalentes de la PES, los cuales son alcanzables para el sistema gracias al efecto túnel. En las Tipo II, la deslocalización de los paquetes de onda sobre la meseta de las PES hace que G_{prom} sea aprox. un orden de magnitud mayor que $G(\tau_0)$. Mientras tanto, los sistemas en las superficies Tipo III tienen una alta probabilidad de permanecer oscilando alrededor del pozo inicial. Se observa que, los valores de $\langle G \rangle (t)$ y su correspondiente G_{prom} se desvían menos de $G(\tau_0)$ que $\langle \tau \rangle (t)$ y τ_{prom} , respecto a τ_0 . Esto ocasiona cambios en los parámetros de la correlación lineal entre G y $\cos^2 \tau$ pero la linealidad se mantiene, con $r^2 \geq 0.98$. Se observó al fenómeno de esparcimiento cuántico nuclear en las superficies Tipo I, al aumentar la energía de los sistemas. La dinámica cuántica molecular recupera información sobre las propiedades de transporte de las nanojuntas de bifenilo que no es posible recuperar por otros métodos teóricos, por lo que hace que se comprendan mejor de los procesos involucrados en la conducción de electrones.
- Se estudió la reacción de escisión de anillo de 1,3-ciclohexadieno (CHD), para obtener (3Z) 1,3,5-hexatrieno (HT). Se encontraron dos intersecciones cónicas S_0/S_1 y una S_1/S_2 involucradas en el proceso de reacción. A partir del análisis de la PES se encontró que, para el sistema proveniente de S_1/S_2 es igualmente difícil alcanzar cualquiera de las dos intersecciones cónicas S_0/S_1 , en términos energéticos y estruc-

turales. Cuando se tomó a la posición de la CoIn S_1/S_2 en S_1 como estado inicial, se observa que a tiempos cortos, la dinámica sobre las tres superficies ocurre de forma coherente, mientras que a tiempos largos tienden a desacoplarse, debido a la transición hacia el estado basal. La mayor transferencia de población hacia el estado basal ocurre en 150 fs y no se observa preferencia hacia alguno de los productos de reacción. La falta de selectividad se atribuye a que, aun cuando ocurre relajación a través de ambas CoIn, la mayor parte de la población se transfiere por la CoIn Dos S_0/S_1 , ya que es un proceso más rápido. El tiempo de vida teórico es ligeramente mayor al experimental, lo cual puede deberse a que se simula al sistema de manera aislada, por lo que las transiciones ocurren más lentamente. Los resultados parecen indicar que las transiciones no adiabáticas a través de las intersecciones cónicas S_0/S_1 no interfieren entre ellos. Sin embargo, se requiere evaluar a un mayor número de condiciones iniciales para corroborar esta observación, las cuales no se pudieron llevar a cabo debido a que el cambio en las condiciones potenciaba al *aliasing* de manera tal que el método numérico divergía. Se están explorando formas de estabilizar al cálculo.

- Se estudió a la reacción de fotoisomerización geométrica del azobenceno. Se identificó un gran número de intersecciones cónicas, extendidas en amplias regiones de las PES, que pueden estar involucradas en el mecanismo de reacción. No fue posible completar ninguna simulación de dinámica cuántica del azobenceno, debido a que el método numérico deja de ser confiable antes de que sea posible observar a los procesos fotofísicos involucrados en la reacción de isomerización. Los errores de cálculo están relacionados con el *aliasing* y la forma de evitarlo. En el caso en el que se logró minimizar al *aliasing*, se dejó de simular la dinámica de reacción en aproximadamente 600 fs, para dar pie a un estado estacionario. Este fenómeno se debe a que la interacción entre el IAP y el paquete de onda ocasionan que disminuya la energía del sistema y que, por lo tanto, el sistema llegue al estado basal vibracional, que es el que decae más lentamente. La magnitud del IAP utilizada, así como la

ubicación de las estructuras de interés sobre la malla de Fourier y la definición de los elementos de la matriz G para ϕ_{CNN} , ocasionan que se aumente dicha interacción.

- Se estudiaron las reacciones de fotodisociación de H_3^+ y LiH, considerando explícitamente al término de interacción radiación-materia. H_3^+ se utilizó para diseñar secuencias de pulsos de luz que logran disociar a la molécula de manera selectiva. Se aplicaron las metodologías de bombeo y desecho y de amarre de fotones, análogas a las reportadas experimentalmente. Únicamente con la de amarre de fotones se logró disociar de forma selectiva por el canal r con un rendimiento apreciable. La excitación resonante de LiH hacia S_1 no ocasiona que la molécula se disocie. Así, este sistema se utilizó para diseñar secuencias de pulsos de radiación que generaran la disociación, utilizando el método iterativo planteado por teoría de control cuántico óptimo. Se plantearon dos objetivos de optimización, uno en el que LiH se disociaba completamente en estado excitado y otro en el que una porción permanecía alrededor del mínimo S_0 . El producto obtenido en el primer caso coincidió aprox. 56 % con el objetivo, mientras que el del segundo caso coincidió aprox. 79 %.

Parte VI

Artículos científicos

RESEARCH ARTICLE | AUGUST 01 2023

Quantum dynamics of the internal motion of biphenyl-based molecular junctions

Edith Leal-Sánchez  ; Jesús Hernández-Trujillo  

 Check for updates

J. Chem. Phys. 159, 054702 (2023)
<https://doi.org/10.1063/5.0158222>



CrossMark

Articles You May Be Interested In

Conformations and charge transport characteristics of biphenyldithiol self-assembled-monolayer molecular electronic devices: A multiscale computational study

J. Chem. Phys. (June 2005)

Vibronic absorption spectra of the biphenyl and biphenyl- d_{10} cations in solid argon

J. Chem. Phys. (April 1982)

The Solubility of Biphenyl in Non-Polar Solvents

J. Chem. Phys. (November 2004)

04 October 2023 19:04:15

500 kHz or 8.5 GHz?
And all the ranges in between.

Lock-in Amplifiers for your periodic signal measurements



Find out more



Quantum dynamics of the internal motion of biphenyl-based molecular junctions

Cite as: J. Chem. Phys. 159, 054702 (2023); doi: 10.1063/5.0158222

Submitted: 15 May 2023 • Accepted: 14 July 2023 •

Published Online: 1 August 2023



Edith Leal-Sánchez and Jesús Hernández-Trujillo

AFFILIATIONS

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Mexico City 04510, Mexico

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: jesusht@unam.mx

ABSTRACT

Single molecule junctions based on selected 4,4'-biphenyldithiol and 4,4'-dicyanobiphenyl derivatives bonded to gold electrodes are analyzed from a dynamical point of view. A fully quantum mechanical description of the internal rotation of the biphenyl moiety is carried out in terms of the nuclear wavepacket dynamics obtained by the solution of the time-dependent Schrödinger equation expressed in terms of the torsion angle between the phenyl rings. The required potential energy surfaces are computed using *ab initio* electronic structure methods. The nature and positions of the substituents on the phenyl rings determine the features of the potential energy surfaces. The effect of the initial conditions on the time propagation of the nuclear wavepackets and, as a consequence, on the evolution of the conformational distribution is also analyzed. In addition, the conductances at zero bias for the nanojunctions were computed for different conformations of the biphenyl fragments. Weighted by the wavepacket amplitudes, non-stationary conductance expectation values, and time-averaged torsion angles and conductances for the entire simulation are obtained. The consequences of using the time-averaged values to perform a linear regression between the conductance and the square of the cosine of the dihedral angle between the phenyl rings are analyzed and compared to the usual static approach based only on the information for equilibrium geometries. The study of the time dependent conformational variations of the biphenyl moieties in the nanojunctions allows for a better understanding of the quantum chemical phenomena that affect their transport properties.

© 2023 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). <https://doi.org/10.1063/5.0158222>

I. INTRODUCTION

Molecular electronics is an area of increasing interest because of its potential applications in the construction of electronic devices at the nanometric scale.^{1–3} Single molecule junctions (SMJ) are formed when one molecule bonds to a pair of metal or semiconductor electrodes, forming a circuit.⁴ Their molecular structures have been tailored to form junctions that perform as diodes, transistors, or switches.^{5–11} Thus, knowing the mechanism for determining their transport properties, such as the conductance, G , is important for their efficient design.

Experimentally, it has been found that the conductance of a SMJ depends on the molecular fragment linking the electrodes. In particular, biphenyl and its derivatives are attractive candidates as components of molecular junctions for specific applications due to their electronic and conformational properties. For this type of molecule, G follows a linear relationship with the square of the cosine of the dihedral angle, τ , between the phenyl rings, a fea-

ture that has been used as a guide for the design of SMJs.^{12–16} Typically, the torsion angle is increased by including substituents at the 2 or 2' positions, thus introducing steric hindrance. In addition, appropriate substitution with electron withdrawing or donating functional groups modifies the electronic properties of the molecule.^{17,18}

The nature of the electrodes and the functional groups linking them to the central molecule also affect the transport characteristics of a SMJ.^{15,19–23} Whereas gold electrodes have proven to be efficient, thiols are commonly used as anchoring groups because of the strength of the Au–S bond.²¹ However, the ability of sulfur to coordinate with more than one gold atom and the greater strength of the Au–S bond than the Au–Au bond cause large variations in the conductances measured in the break-junction experiments.²⁴ In the search for alternatives, nitrogenated functional groups, such as –CN and –NH₂, have been found to be as efficient as the thiol group, with narrower distributions of conductance values.^{15,16,21}

04 October 2023 19:04:15

Numerous reports have explored the transport mechanism in biphenylic nanojunctions.^{13–15,17,25–33} Theoretical models have been proposed to explain the empirical relationship of G with $\cos^2\tau$, often based on the π -orbital overlap between the phenyl groups in the planar conformation.^{8,26,27,34} The features of potential energy surfaces (PES) of isolated molecules have also been considered to understand and use this relationship from a time-independent (static) perspective. For example, Lozano *et al.* modified the PES of biphenyl derivatives by applying an external electric field in order to change the dihedral angle of the equilibrium structure; from their molecular results, they proposed ways of controlling the properties of a SMJ.³⁵

Little attention has been devoted to theoretically accounting for the changing molecular configuration over time in specific systems and how it affects the conductance values. Several studies have been carried out involving classical molecular dynamics (MD) simulations. Hinreiner *et al.* studied the influence of an external field on the conformation and conductances of biphenyl-like molecular junctions.³⁰ They investigated the time dependence of the torsional oscillations by solving Newton's equation of motion for a harmonic potential with a dissipative velocity contribution (parameterized from MD calculations) and a time-dependent driving force. Mishchenko *et al.* carried out classical MD simulations on nitrile substituted biphenyls with no gold electrodes to obtain angular distributions and test the squared cosine relationship with calculated conductance values.¹⁵ In addition, Topolnicki *et al.* carried out classical MD simulations of SMJs at finite temperatures to account for thermal effects on the conductance values.³⁶ Beyond the use of classical methods, Parker *et al.* analyzed the effect of stretching a molecule on the optical controllability of a model junction by means of quantum dynamics calculations using a Fourier expansion of the torsion potential, the polarizability anisotropy, and the moment of inertia.³⁷

In this article, the time evolution of the molecular conformation of biphenyl-based nanojunctions is studied using a fully quantum mechanical approach. The time-dependent Schrödinger equation involving *ab initio* potential energy surfaces obtained for each SMJ is solved for the nuclear motion of the organic fragment, including portions of gold electrodes. The development of the nuclear wavepackets is analyzed, considering several initial conditions. The $-\text{CN}$ and $-\text{SH}$ groups are used to link a central biphenyl moiety with two gold electrodes. In addition, $-\text{F}$, $-\text{NH}_2$, and $-\text{CH}_3$ are considered substituents on the phenyl rings. Using this methodology, the consequences of the nuclear dynamics on the conductance values because of their conformational dependence are studied. With this information, time-averaged dihedral angles of the biphenyl moiety and conductance values of the SMJs are obtained. The correlation between G and $\cos^2\tau$ is analyzed from a dynamic perspective and contrasted with the usual static approach.

II. THEORETICAL METHODS

A. Transport properties

The transport properties of the molecular junctions were calculated with the non-equilibrium Green's function (NEGF) formalism in the zero-bias regime.^{38,39} The model used for the computation comprises the electrodes and the device region. The specific array

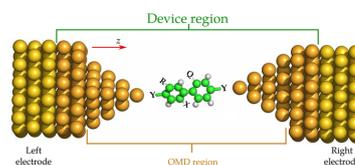


FIG. 1. Structure of a single molecule junction with transport in the z -direction. The gold atoms of the nanojunction have a crystalline Au(111) structure. The left and right electrodes are colored yellow. The QMD region includes the biphenyl moiety (R, Q, X = $-\text{H}$, $-\text{F}$, $-\text{CH}_3$ or $-\text{NH}_2$), the anchoring groups (Y = $-\text{CN}$ or $-\text{SH}$), and the pyramidal gold clusters. The device region includes the QMD region plus two layers of Au(111) on each side, which are displayed in orange.

considered is depicted in Fig. 1. The electrodes are gold leads infinite in all but the transport direction. The device encompasses the central molecule, the anchoring groups, gold clusters, and two layers of metal electrodes linked to each of the leads. The latter are considered explicitly to be a part of the device because they do not behave as bulk electrodes due to their proximity to the central molecule.^{40–42}

According to the NEGF method, the transmission function is given by

$$T(E) = \text{Tr} \{ \Gamma_L G_D^\dagger \Gamma_R G_D \}, \quad (1)$$

where G_D is the Green's function of the device,

$$G_D = [\epsilon^+ S_D - H_D - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1}. \quad (2)$$

In this expression, ϵ^+ is the complex energy $E - i\epsilon$, with $\epsilon \rightarrow 0$, whose imaginary part accounts for the boundary conditions for the Green's function, and S_D is the atomic basis-set overlap matrix. H_D is the Hamiltonian matrix for the system, which is commonly built by means of density functional theory (DFT). In addition, Σ_X represents the self-energies due to the left (L) or right (R) electrodes, and $\Gamma_X = i[\Sigma_X - \Sigma_X^\dagger]$ is the corresponding broadening function. In the zero bias regime at low temperatures (usually less than or equal to 100 K), the conductance is given by the Landauer equation,^{39,43}

$$G = G_0 T(E_F). \quad (3)$$

where $G_0 = 2e^2/h$ is the fundamental unit of conductance and E_F is the Fermi energy of the electrodes.

B. Quantum molecular dynamics

The nuclear dynamics of the QMD region of the SMJ, which comprises the biphenyl derivative and the pyramidal gold clusters (see Fig. 1), is analyzed in terms of the dihedral angle between the phenyl rings. The motion is governed by the time-dependent Schrödinger equation, which is given by⁴⁴

$$i \frac{\partial \Psi(\tau, t)}{\partial t} = - \frac{\mathcal{E}(\tau)}{2} \frac{\partial^2 \Psi(\tau, t)}{\partial \tau^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial \mathcal{E}(\tau)}{\partial \tau} \frac{\partial \Psi(\tau, t)}{\partial \tau} + V(\tau) \Psi(\tau, t), \quad (4)$$

where $\Psi(\tau, t)$ is the time-dependent nuclear wavepacket. $\mathcal{E}(\tau)$ is the transformation of the kinetic energy operator, defined by Wilson, from Cartesian coordinates to the internal coordinate τ .^{45,46}

The potential energy curves for the nuclear motion, $V(\tau)$, were obtained by means of electronic structure calculations as described in Sec. III.

The numerical solution of Eq. (4) is carried out with the Fourier Grid Hamiltonian (FGH) method, which maps the angular position space on a discrete, evenly spaced grid: $\tau_j = \tau_0 + j\Delta\tau$, $j = 1, 2, \dots, N$, where N is the total number of grid points.^{47,48} The kinetic energy operator elements are multiplicative in the momentum space, so a Fast Fourier transform is utilized in order to evaluate them. The kinetic energy contribution is recovered by doing the corresponding inverse transformation. This method is commonly used to describe the nuclear dynamics of molecular processes; see, for example, Refs. 49–51.

The FGH method is used in combination with an expansion of the time-evolution operator in terms of Chebyshev polynomials. As these are orthogonal in the interval $[-1, 1]$, the Hamiltonian needs to be normalized using an estimation of the total energy spanned on the grid. The expansion coefficients are evaluated analytically using Bessel functions because the time-evolution operator has an exponential form.^{44,52} The nuclear wavefunction is evaluated at discrete time steps $t_k = k\Delta t$ with $k = 1, 2, \dots, M$.

The expectation values for the desired properties O are computed over the $\{t_k\}$ grid as follows:

$$\langle O(\tau) \rangle(t_k) = \sum_{j=1}^N |\Psi(\tau_j, t_k)|^2 O(\tau_j). \quad (5)$$

The properties of interest in this work are the torsion angle and the conductance. Furthermore, the time average of each of these properties obtained from a simulation is calculated by means of

$$O_{\text{avg}} = \frac{\sum_{k=1}^M \langle O(\tau) \rangle(t_k)}{M}. \quad (6)$$

III. COMPUTATIONAL DETAILS

Single molecule junctions of 4,4'-biphenyldithiol and 4,4'-dicyanobiphenyl derivatives linking gold electrodes at zero bias were studied. In particular, the central molecules considered are as follows: (1) 4,4'-dicyanobiphenyl; (2) 2,2'-dimethyl-4,4'-dicyanobiphenyl; (3) 2-amin-4,4'-dicyano-5-fluor-biphenyl; (4) 2-amin-2'-fluor-4,4'-dicyanobiphenyl; (5) 4,4'-biphenyldithiol; (6) 2,2'-dimethyl-4,4'-biphenyldithiol; (7) 2-amin-4,4'-dithiol-5-fluor-biphenyl; and (8) 2-amin-2'-fluor-4,4'-biphenyldithiol.

The potential energy curve in terms of the torsion angle, $V(\tau)$, for each system was calculated by a relaxed scan under the Kohn–Sham (KS) approach, using the PBE density functional, the def2-SVP basis set for all the atoms, and the def2 pseudopotential for the gold atoms.^{53–55} This level of theory was selected to be as close as possible to the one required to compute the transport properties. The relaxed scan was carried out for all the atoms in the so-called QMD region depicted in Fig. 1, which involves the central biphenyl moiety, the anchoring groups, and two clusters of 20 gold atoms, each in tetrahedral arrangements analogous to the Au(111) structure used for the electrodes. The two furthest gold layers on each side of the molecular fragment were kept at fixed positions during the PES scan. Torsion angles in the interval $[-180^\circ, 0^\circ]$ were

used. The step size needed to converge the relaxed scan computations was system and torsion angle dependent with values ranging between 0.5° and 3° . These calculations were performed using the Gaussian16 program.⁵⁶

The conductances of the nanojunctions at zero bias were calculated using the SIESTA/TRANSIESTA methods with the corresponding computational packages.^{41,42,57,58} The calculations were carried out using the PBE density functional and a double zeta with polarization basis set. It is well known that the conductances obtained using the NEGF formalism combined with the KS method differ significantly from the experimental values.² Nevertheless, the aim of this work is to investigate general trends rather than values for specific systems. A molecular junction comprises two gold electrodes and the device region, as shown in Fig. 1. Each electrode includes 90 gold atoms in three layers with an Au(111) crystal structure, stacked in the z -direction. The device region is defined by the QMD region plus two extra gold Au(111) layers linked to the electrodes. The z axis is the semi-infinite transport direction. Several Monkhorst-Pack grids were compared for the whole junction. A $3 \times 3 \times 1$ cubic grid proved to be the most efficient one in terms of energy convergence for the calculation. The Green's functions were obtained at an electronic temperature of 100 K for molecular configurations on the potential energy curves with a 10° step size. The transmission function, Eq. (1), was computed using the post-processing tool TBTRANS, included in the SIESTA package. The Σ_X self-energy matrices for the electrodes were printed as a binary file using TBTRANS, from which the corresponding numerical values were calculated by means of the post-processing tool SISL,⁵⁹ available as a Python3 library. The average Γ_X values were calculated from the eigenvalues of the imaginary part of the self-energy matrices. The conductance was calculated using Eq. (3) for τ values spanning the conformational space of biphenyl in the QMD region, keeping the distance between the electrodes fixed in each case.

The quantum wavepacket dynamics was studied with a program coded in the Python 3⁶⁰ language in our group using molecular internal coordinates as degrees of freedom. The vibrational wavefunctions of the Harmonic oscillator, which involve Hermite polynomials and Gaussian functions, are a standard choice to simulate the envelope of the initial state in molecular quantum dynamics.^{44,50,51,61} Separate test calculations using the three lowest harmonic functions for SMJ 5 were carried out. In addition, a sum of these functions, to simulate anharmonic behavior, was also utilized. These calculations yielded similar time propagation of the nuclear wavepackets to each other, as shown in Figs. S1 and S2 and Table S1 of the supplementary material. Therefore, Gaussian wavepackets of the form

$$\psi(\tau) = \sum_{\mu=1}^n \exp\left(-\frac{(\tau - \tau_0)^2}{2\sigma^2}\right) \exp(ip_\mu(\tau - \tau_0)), \quad n = 1, 2 \quad (7)$$

were employed as initial conditions for all the systems. τ_0 is the initial value for the dihedral angle, which in this case corresponds to the equilibrium geometry obtained from the KS calculations. Several choices of initial wavepackets were tested to assess the effect of initial conditions on the temporal evolution of the electronic properties of the nanojunctions. Single functions ($n = 1$) with either p or $-p$ angular momentum and a superposition of two Gaussians ($n = 2$) were considered. In the latter, the angular momenta

p_1 and p_2 have the same magnitude but opposite signs. The initial conditions were defined so that σ has a width similar to that of the PES around τ_0 and the total linear momentum is tuned to obtain an expectation energy $k_B\Theta$, being k_B the Boltzmann constant. Average energy values of $\mathcal{E} = 0.026, 0.034$, and 0.043 eV, which correspond to $\Theta = 300, 400$, and 500 K, respectively, were selected. It is worth noting that these temperatures are used only as reference values to define the average energy of the system throughout its non-stationary time evolution. They cannot be regarded as real temperatures because the $V(\tau)$ potentials used to construct the Hamiltonian of Eq. (4) were obtained from molecular calculations. The interval of τ values was extended to $[-180^\circ, 180^\circ]$ for molecules 2 and 6 and to $[-270^\circ, 270^\circ]$ for the other SMJs by replicating equivalent points from the electronic structure calculations. The torsional symmetry, $V(\tau) = V(\tau + \pi)$, of the PES of each SMJ was verified by means of *ab initio* calculations for selected τ values. This procedure was used to reduce the aliasing in the Fourier Grid Hamiltonian method by explicitly including periodic boundary conditions on the angular coordinate. A cubic splines interpolation of the potential energy and the properties analyzed was carried out in order to obtain the evenly spaced grid required by the method, leading to 500 τ points.

The relative time scales for the electronic and torsional motions in a nanojunction should be taken into account in order to assess the applicability of the Born–Oppenheimer approximation to the dynamic analysis of the conductances. Although there is no closed answer to this question so far, time-dependent quantum dynamics studies for model systems, metal wires, and semiconductors report electronic velocity values in the interval from 10^5 to 10^6 m/s.^{43,62–66} In contrast, the maximum nuclear velocities calculated for the SMJs in this contribution [estimated as $\sqrt{2\mu\mathcal{E}}/\mu$, being \mathcal{E} the energy given by the initial conditions and μ the reduced mass for the torsional degree of freedom, involved in $\mathcal{G}(\tau)$ of Eq. (4)] lie between 10^2 and 10^3 m/s. Therefore, a steady state electronic current and a dynamic conductance behavior governed by their dependence on the conformation of

the biphenyl moiety can be considered reasonable assumptions to support this methodology. Further details are presented in Subsection IV C.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Static analysis of single molecule junctions

The features of the potential energy curves associated with the QMD regions are determined by the nature and positions of the substituents in the phenyl rings as a consequence of electronic and steric factors. Therefore, it is convenient to classify the SMJs in terms of these characteristics. Type I includes the nanojunctions 1 and 5, in which the phenyl rings bear no substituents save the anchoring groups. Their equilibrium conformations are closer to planarity than in the other types of SMJs; their highest energy barriers are at $\tau = -90^\circ$ and the lowest at $\tau = 0^\circ$ or $\tau = -180^\circ$. Type II comprises nanojunctions 2 and 6. In this case, the phenyl rings are substituted at the 2 and 2' positions in nearly perpendicular equilibrium conformations; the corresponding PES have no energy barriers at $\tau = -90^\circ$. The Type III molecular junctions are 3, 4, 7, and 8, for which the lowest energy barriers are located at $\tau = -90^\circ$. It is worth noting that, even though moieties with different anchoring groups may have the same types of potential energy curves, the 4,4'-dicyanobiphenyl derivatives have two equivalent equilibrium conformers in the $\tau \in [-180^\circ, 0^\circ]$ interval, whereas the 4,4'-biphenyldithiol derivatives do not. The τ_0 values for the equilibrium structures of all the systems are shown in Table I; Fig. 2 displays the lowest energy molecular arrangements. In addition, representative examples of the potential energy curves obtained are shown in Fig. 3. Figure S3 of the supplementary material shows the entire set of curves with relevant energetic and geometric values.

The conductances at zero bias for the SMJs 1–8 were computed at selected points along their respective potential energy curves; their values for the minimum energy structures are shown in Table I.

TABLE I. Torsion angles, τ_0 , and conductances, $G(\tau_0)$, at the equilibrium conformation of the QMD region for the nanojunctions 1–8. Average torsion angles and conductances calculated from the quantum dynamics simulations with $\Theta = 300$ K and $n = 2$ in Eq. (7). Root mean squared deviations (RMSD) from τ_0 and standard deviations (SDV) from the average values.

Single molecule junction	τ_0	τ_{avg} (RMSD, SDV)	$G(\tau_0)$	G_{avg} (RMSD, SDV)/ G_0
1	-30.1°	-14.7° (15.9°, 4.2°)	0.361	0.362 (0.005, 0.005)
2	-88.9°	-85.3° (7.9°, 7.4°)	0.010	0.138 (0.069, 0.020)
3	-46.7°	-47.0° (1.0°, 1.0°)	0.266	0.259 (0.006, 0.004)
4	-49.3°	-51.2° (2.5°, 1.6°)	0.241	0.229 (0.012, 0.006)
5	-32.6°	-26.2° (7.4°, 3.5°)	0.050	0.053 (0.005, 0.004)
	-147.6°	-161.9° (15.1°, 5.3°)	0.058	0.057 (0.002, 0.001)
6	-87.4°	-86.8° (4.9°, 3.7°)	2×10^{-4}	0.006 (0.006, 0.001)
7	-45.8°	-45.6° (0.4°, 0.4°)	0.032	0.033 (4×10^{-4} , 4×10^{-4})
	-135.8°	-133.2° (3.7°, 2.6°)	0.040	0.037 (0.004, 0.002)
8	-53.4°	-53.6° (0.5°, 0.4°)	0.024	0.024 (4×10^{-4} , 3×10^{-4})
	-131.9°	-126.0° (6.4°, 2.3°)	0.031	0.028 (0.004, 0.002)

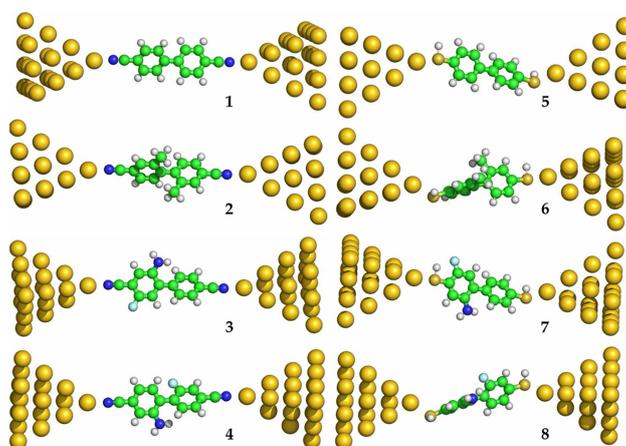


FIG. 2. Minimum energy structures of the QMD region of the SMJs used for the $V(\tau)$ calculations.

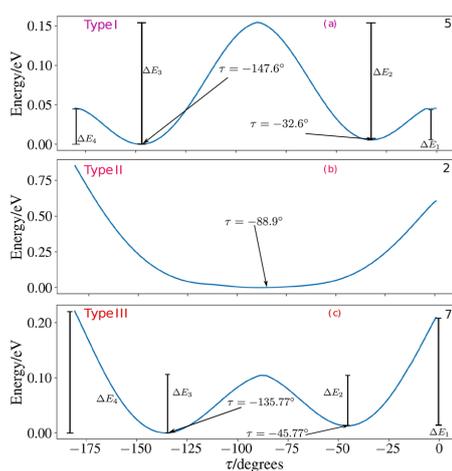


FIG. 3. Potential energy curves, $V(\tau)$, for representative single molecule junctions of types I–III: (a) 5, (b) 2, and (c) 7, respectively. The torsion angles of stable conformers are also shown. The corresponding energy barriers are reported in Fig. S3.

Graphical representations of G vs τ and $\cos^2\tau$ for the internal rotation of the phenyl groups in each case are displayed in Figs. S4 and S5 of the supplementary material. The linear trends of G vs $\cos^2\tau$ are

obtained only in the case of the nanojunctions where $-\text{SH}$ is used as an anchoring group (SMJs 5–8), as shown in Fig. S4. Although the sections with $|\tau| < 90^\circ$ and $|\tau| > 90^\circ$ have different slopes, their r^2 values are larger than 0.97 in all cases.

The static analysis (in contrast to the time dependent approach presented below) between the conductances and the torsion angles for the phenyl groups at their equilibrium conformations was also carried out. This is the type of analysis commonly presented in the literature. Figures 4(a) and 4(c) display the corresponding values for the molecular junctions with $-\text{CN}$ and $-\text{SH}$ anchoring groups, respectively. Separate representations are appropriate because of the different magnitudes of the conductance values spanned in each case. As expected, linear trends between G and $\cos^2\tau_0$ are observed in the two families, with r^2 values of 0.9870 and 0.9799, respectively.

B. Quantum molecular dynamics of single molecule junctions

Quantum molecular dynamics simulations of SMJs 1–8 were carried out under different initial conditions, as described in Subsection III. For a given initial energy, when one Gaussian function is used [$n = 1$ in Eq. (7)], the nuclear wavepackets of either initial direction of linear momentum propagate in the same manner after sufficient time has elapsed. Therefore, the expectation values of the properties analyzed show the same trends for both $\pm p$ values. Linear combinations of two Gaussian functions with opposing momenta were also propagated. This choice guarantees the non-harmonic nature of the wavepackets from the outset. The wavepacket dynamics were calculated for 70 ps with time steps of 0.3629 fs in all cases, with the exception of the simulations of the nanojunction 5, which required 300 ps of simulation. Under

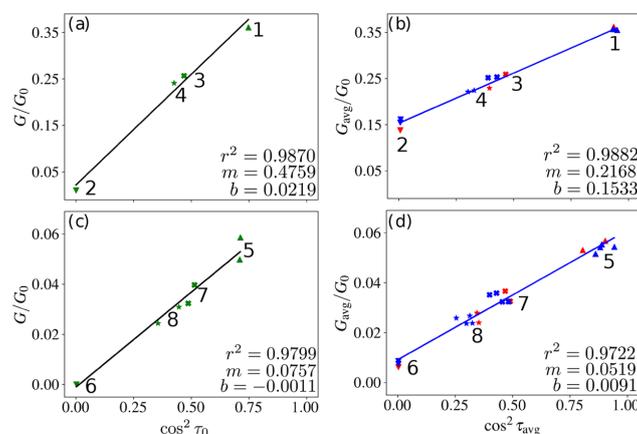


FIG. 4. G vs $\cos^2 \tau_0$ for single molecule junctions with (a) $-\text{CN}$ and (c) $-\text{SH}$ anchoring groups. G_{avg} vs $\cos^2 \tau_{\text{avg}}$ obtained from molecular quantum dynamics calculations (b) and (d), respectively. The molecular labels and least-squares fit parameters are also displayed in each case. Red and blue markers correspond to initial conditions of 0.026 eV and higher initial energies, respectively.

these conditions, near periodicity, or at least repeating trends, are observed in the oscillations of the expectation values of dihedral angles and conductances. Even though the time scale for the experimental determination of the conductance (which is typically of the order of microseconds) is larger than the one used for the quantum dynamics simulations, the time period selected is long enough to obtain representative values; a single trace in a conductance measurement would correspond to a thermal average over many of these representative values.¹⁴

Examples of time-evolution using a combination of two Gaussians ($n = 2$) and $\Theta = 300$ K as initial conditions are shown in Fig. 5 for nanojunctions 5, 2, and 7, as representative examples of Types I to III. The corresponding results for the remaining systems are presented in Figs. S6–S17 of the supplementary material. In addition, the τ_{avg} values obtained from the simulations using Eq. (6), their root-mean squared deviations (RMSD) with respect to τ_0 , and standard deviations (SDV) from the average values are reported in Table I. The snapshots of the wavepackets overimposed on the PES at selected times are also displayed in Fig. 5. In addition, the corresponding results using one Gaussian function with an energy of 0.026 eV are included in Table S2 of the supplementary material.

Tunneling takes place to an extent that depends on the barrier heights and the symmetry of the PES. For 5, the barrier for reaching the planar biphenyl moiety at $\tau = -180^\circ$ [ΔE_4 in Fig. 3(a)] is 0.019 eV higher in energy than the wavepacket. Thus, a significant portion of the wavepacket tunnels through the barrier to an equivalent well at $\tau < -180^\circ$. It subsequently oscillates and penetrates the barrier back, interfering with the main contribution centered at τ_0 . This causes the expectation value of the torsion angle to evolve in an oscillatory manner with periods of 0.41 and

2.13 ps.^{67,69} Therefore, as a consequence of tunneling and interference of the wavepacket contributions, the dihedral angle increases in magnitude from $|\tau_0| = 147.6^\circ$ to $|\tau_{\text{avg}}| = 161.9^\circ$, with associated RMSD and SDV values of 15.1° and 5.3° , respectively. An additional longer period of 150 ps, consistent with Fig. 5(a), is also observed. In the case of 2, the PES is characterized by a plateau around τ_0 with a lowest relative barrier height of 0.578 eV. The wavepacket widens until it reaches the barriers and oscillates with a period of 0.57 ps around $|\tau_{\text{avg}}| < |\tau_0|$, involving a small tunneling effect. This behavior yields RMSD and SDV values of 7.9° and 7.4° , respectively. In the case of 7, the maximum of the PES at $\tau = -90^\circ$ is 0.052 eV higher in energy than the wavepacket, which mostly oscillates around the equilibrium geometry (period of 0.26 ps) with only a small portion penetrating the barrier. This explains the smaller RMSD and SDV values (3.7° and 2.6°) than in the previous cases. The time evolution of the other systems can be analyzed in a similar way.

Higher energy initial conditions of 0.034 and 0.043 eV were also considered. The corresponding τ_{avg} , RMSD, and SDV values are given in Table S3 of the supplementary material. For Type I SMJs, the wavepackets either have larger portions penetrating the barriers or completely surpass them, depending on the energy values. As a consequence, the biphenyl group has a slightly larger probability of being around $\tau = -180^\circ$, decreasing the average and RMSD values. It also oscillates at larger intervals, which increases the SDV values. Type II nanojunctions behave similarly for the three energy values because of the large barrier heights. With higher energies, the wavepackets of Type III SMJs are able to penetrate the energy barrier, with a portion oscillating on the neighboring well, thus yielding average structures with the rings more perpendicular to each other.

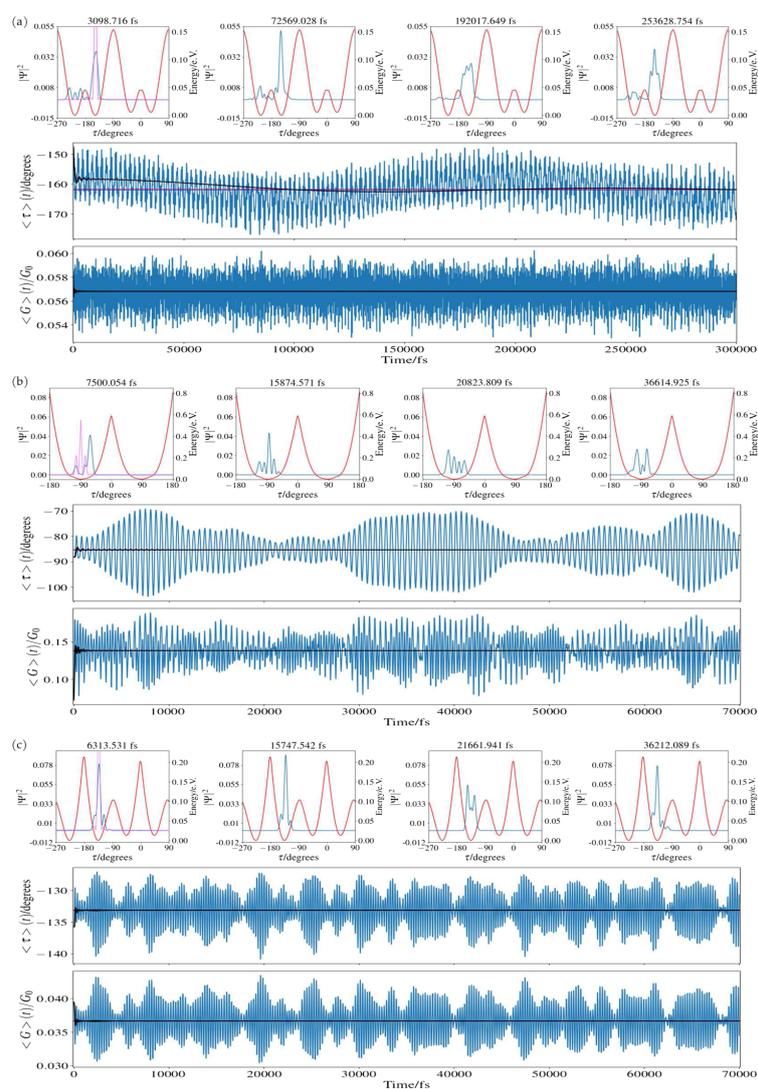


FIG. 5. Results for the quantum molecular dynamics calculations of single molecule junctions (a) 5, (b) 2, and (c) 7, representative of types I to III, respectively. The snapshots of the $|\Psi(t)|^2$ are shown for selected times, over imposed on the potential energy curves, and shifted 0.026 eV to graphically display the degree of tunneling. The initial conditions comprise a linear combination of two Gaussian wavepackets at $\Theta = 300$ K and are shown in pink in the first frame in each case. The black lines over each expectation value show the evolution of τ_{avg} and G_{avg} during the simulations; the corresponding final values, given in Table I, are represented by a horizontal purple line.

04 October 2023 19:04:15

C. Time evolution of conductance

We first compare the time scale for the electronic tunneling through the QMD region with that for the internal rotation of the biphenyl moiety in the SMJs 1–8. This assessment can be carried out in terms of the characteristic electronic tunneling times, estimated as $\hbar/(\Gamma_L + \Gamma_R)$ near the Fermi energy,³⁹ and the oscillation periods for the torsion angle between the phenyl rings. In all cases, the tunneling times are 0.0013 fs, and the average of the oscillation period is 65.9 ± 3.4 fs; these time scales differ by four orders of magnitude with respect to each other. In addition, the time steps for the nuclear dynamics simulations, 0.3629 fs, are clearly larger than the electronic tunneling times. Therefore, fast electronic tunneling and slow rotational motion can be considered valid assumptions.

The features of the wavepacket dynamics determine the time evolution of the properties of the nanojunctions. The expectation values of conductance, $\langle G \rangle(t)$, were calculated using Eq. (5). The procedure involves evaluating G on the grid of torsion angles, $\{\tau_j\}$, weighted by the corresponding wavepacket amplitudes at each time step t_k of the molecular dynamics simulations. In addition, time-average conductances, G_{avg} , were obtained by means of Eq. (6) for all of the nanojunctions. The results for the initial conditions consisting of a superposition of two Gaussian functions at $\Theta = 300$ K are shown in Table I. Table S3 of the supplementary material contains the corresponding values for the simulations using higher energy initial conditions. The time evolution of $\langle G \rangle(t)$ and the G_{avg} values of SMJs 5, 2, and 7 are displayed in Fig. 5. As expected, $\langle G \rangle(t)$ oscillates with periods and amplitudes affected by the explicit dependence of G on τ . Of all the systems, nanojunction 5 takes longer to stabilize. Only when the molecular structure stays near τ_0 , i.e., in the case of 7, is the behavior of $\langle G \rangle(t)$ similar to that of $\langle \tau \rangle(t)$. The deviation of G_{avg} from the static equilibrium value $G(\tau_0)$ in each case depends on the characteristics of the time evolution of the nuclear wavepackets during the entire dynamics, as described in

Subsection IV B. By accounting for the internal rotation of the biphenyl moiety over time, G_{avg} should provide a more accurate representation of the experimental trends observed than the static analysis in terms of $G(\tau_0)$ commonly resorted to in the literature. For example, the G_{avg} values of the nanojunctions of types I and II have the largest RMSDs and SDVs due to the tunneling effect in the first case and the flat PES in the latter. It is also worth noting that the G_{avg} values for the Type II nanojunctions 2 and 6 are 14 and 30 times larger than the corresponding $G(\tau_0)$, respectively, because of the spread of their wavepackets.

We also carried out a classical molecular dynamics simulation at 100 K for a molecular model of SMJ 5 in order to compare the results with those of the quantum dynamics study. The details of the methodology are provided in Sec. 5 of the supplementary material. Following the trajectories derived from the Newton's equations of motion, the biphenyl rings tend toward more perpendicular configurations instead of reaching a planar structure [see Fig. 3(a)]. This indicates that the steric hindrance overshadows the attractive π -orbital delocalization. As a result, the average conductance value diminishes to $0.040 G_0$ in comparison with $0.058 G_0$ for $\tau_0 = -147.6^\circ$. A quantum dynamics simulation of the nuclear motion was run at $E = 0.009$ eV, corresponding to $\Theta = 100$ K. In this case, the angular and conductance distributions differ from the classical approach. The corresponding classical and quantum histograms are shown in Fig. S19 of the supplementary material. In the quantum dynamics simulation, the wavepacket oscillates around its initial potential energy well, and a small portion of it crosses through the classically forbidden region toward an equivalent well. As a consequence, the dihedral angle distribution shows two maxima, one corresponding to $\tau_0 = -147.6^\circ$ and the other at the weighted average of two equivalent minima. Therefore, when the nuclear equations of motion are determined quantum mechanically because of tunneling through planar configurations, the π -orbital delocalization

04 October 2023 19:04:15

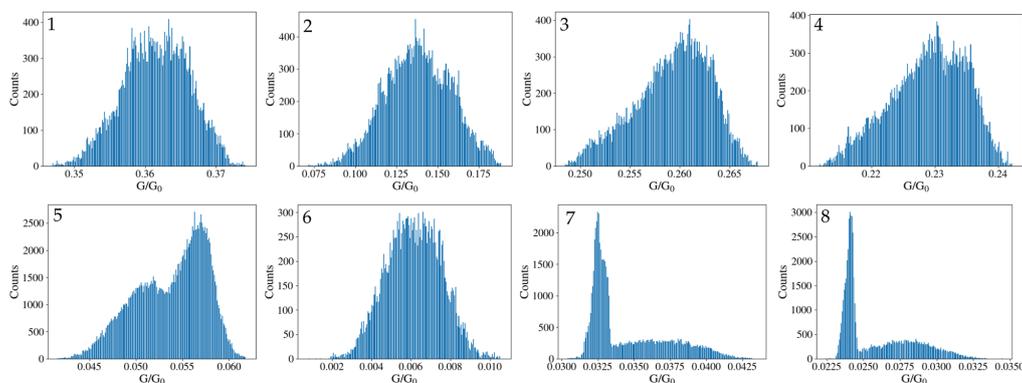


FIG. 6. Conductance histograms of the single molecule junctions obtained from the quantum dynamics simulations for $\Theta = 300$ K. For 5, 7, and 8, initial conditions for both $|\tau| < 90^\circ$ and $|\tau| > 90^\circ$ were included. Note that in the case of 2, a wider distribution is obtained because of the shallow potential energy curve around the minimum at 90° (see Fig. 3). The histograms were constructed from a random sampling of the dynamics as described in the supplementary material.

stabilizes the system. Thus, the average conductance value remains equal to $0.058 G_0$.

Figures 4(b) and 4(d) show G_{avg} vs $\cos^2 \tau_{\text{avg}}$ for the families of SMJs with $-\text{CN}$ or $-\text{SH}$ links to the electrodes, respectively. They present the results from the quantum dynamics simulations using a superposition of two Gaussian functions and the three energy values used as initial conditions. It can be seen that G_{avg} is less sensitive than τ_{avg} to an energy increase. This happens because the wavepackets cross the barriers toward equivalent wells centered at other dihedral angles with the same contributions to G_{avg} . Linear trends are obtained for both families, with similar r^2 values as in the static cases discussed in Subsection IV A [see Figs. 4(a) and 4(c)]. However, the straight lines for the values obtained from the dynamics have smaller slopes and higher intercepts compared to those obtained from the correlations considering only the equilibrium conformers; this is due mostly to the large increase of G_{avg} with respect to $G(\tau_0)$ for the Type II nanojunctions. The non-negligible values of the intercept on fitting experimental G values vs $\cos^2 \tau$ have been attributed to residual σ - π couplings between the phenyl rings, which are particularly relevant for crowded systems with nearly perpendicular conformations.^{14,68} The present results show that the fluctuations in the nuclear internal motion, accounted for by the spread of the wavepacket over the PES, yield an additional quantum mechanical contribution to the observed conductance values. It is worth noting how different behaviors in quantum molecular dynamics can lead to similar trends in the magnitudes of the representative values of the conductance.

Figure 6 shows the conductance histograms obtained from the quantum dynamics simulations for $\Theta = 300$ K. Note that SMJs 4, 5, 7, and 8 have two maxima in the number of counts. In principle, these results could be compared to their experimental counterparts if they were available. To our knowledge, the closest experimental example is system 1 (see the supplementary material of Ref. 15 for conductance measurements at 65 and 100 mV). Even though our results are at zero bias, some features of the experiment and calculation can still be compared. For example, in both cases a single maximum is observed in the conductance histograms. The quantum dynamics results show that it is due to the dominance of equivalent biphenyl conformations. Summarizing, the methodology presented provides G_{avg} (including the RMSD and SDV values) and histograms that could be of value for the microscopic interpretation of the experimental observations; they reflect the vibrational and tunneling effects on the observed conductances, information not available from the static approach based only on equilibrium geometry values.

V. CONCLUSIONS

The conductance of biphenyl-based molecular junctions is analyzed from a dynamical perspective. The temporal evolution of the molecular conformation of the organic fragment provides a distribution of torsion angles, τ , between the phenyl rings. This takes into account the contribution of the quantum mechanical tunneling of the nuclear motion on the time average of the angular distribution, an effect that cannot be accounted for with classical methods. The probability distribution is given by wavepacket amplitudes obtained from the solution of the nuclear time-dependent Schrödinger equa-

tion and determines the average non-stationary conductance values, G_{avg} , of the nanojunctions.

The nature and positions of the substituents in the phenyl rings ($-\text{F}$, $-\text{CH}_3$, or $-\text{NH}_2$) and the type of anchoring group to the electrodes ($-\text{CN}$ or $-\text{SH}$) influence the features of the corresponding potential energy surfaces and the wavepacket dynamics. From the structural point of view, the largest deviations of the average torsion angle, τ_{avg} , obtained from the simulations with respect to the equilibrium geometry values, τ_0 , are observed when the phenyl groups bear no substituents. The dynamics of these nanojunctions involve substantial tunneling through the potential energy barriers, although the associated G_{avg} values do not differ substantially from the conductances at the equilibrium conformations, $G(\tau_0)$. In contrast, large deviations of G_{avg} vs $G(\tau_0)$ are obtained for the molecules with methyl substitution at the 2, 2' positions. In these cases, the flat potential energy surfaces around the minima allow for large molecular oscillations and average conductances one order of magnitude larger than the equilibrium values, according to the distribution of conformations given by the time evolution of wavepacket amplitudes. An intermediate behavior is observed for those systems that have low and high potential energy barriers at perpendicular and planar conformations, respectively. In these cases, both the average conductances and dihedral angles remain similar to the equilibrium values.

Large deviations in the average torsion angles do not translate into large changes in the average conductance values. Nevertheless, the empirical linear relationship between G and $\cos^2 \tau$, usually analyzed in terms of static equilibrium geometry values, is also observed in the dynamic case. The main difference lies in the possibility of accounting for the weighted contributions (given by the wavepacket amplitudes) of the available molecular conformations to the G expectation values. This information causes the slope and intercept of the straight lines to have different values compared to those obtained in the static case.

The present methodology allows us to account for quantum mechanical tunneling and a variety of initial conditions to simulate the effect of internal vibration on the average conductance values, which could provide a fair comparison with the experimental results as a complement to the traditional static analysis in terms of values at equilibrium geometries.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The supplementary material contains (1) A preliminary choice of initial conditions for the nuclear wavepacket dynamics; (2) the potential energy curves for the biphenyl moieties, including relevant energetic and geometric values; (3) zero-bias conductances of the nanojunctions as a function of the torsion angle; (4) the time evolution of torsion angles and conductances using several initial conditions; (5) time averages, RMSD, and SDV values of torsion angles and conductances; and (6) a comparison of quantum and classical molecular dynamics simulations for nanojunction 5 at 100 K.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank DGTIC-UNAM for supercomputer resources (project Grant No. LANCAD-UNAM-DGTIC-103)

and financial support from UNAM-DGAPA (project Grant No. PAPIIT IN112821). E. L.-S. thanks Conacyt-México (scholarship Grant No. 994945) and J. H.-T. thanks PAIP Facultad de Química UNAM (Grant No. 5000-9004). The authors also thank José María Castillo-Robles for his invaluable technical help with the use of the program Siesta.

AUTHOR DECLARATIONS

Conflict of Interest

The authors have no conflicts to disclose.

Author Contributions

Edith Leal-Sánchez: Conceptualization (equal); Formal analysis (equal); Investigation (equal); Writing – original draft (supporting). **Jesús Hernández-Trujillo:** Conceptualization (equal); Formal analysis (equal); Funding acquisition (lead); Project administration (lead); Supervision (lead); Writing – original draft (lead); Writing – review & editing (lead).

DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

REFERENCES

- 1 P. T. Mathew and F. Fang, "Advances in molecular electronics: A brief review," *Engineering* **4**, 760–771 (2018).
- 2 F. Evers, R. Korytár, S. Tewari, and J. M. van Ruitenbeek, "Advances and challenges in single-molecule electron transport," *Rev. Mod. Phys.* **92**, 035001 (2020).
- 3 P. Li, L. Zhou, C. Zhao, H. Ju, Q. Gao, W. Si, L. Cheng, J. Hao, M. Li, Y. Chen, C. Jia, and X. Guo, "Single-molecule nano-optoelectronics: Insights from physics," *Rep. Prog. Phys.* **85**, 086401 (2022).
- 4 M. Thoss and F. Evers, "Perspective: Theory of quantum transport in molecular junctions," *J. Chem. Phys.* **148**, 030901 (2018).
- 5 I. Díez-Pérez, J. Hihath, Y. Lee, L. Yu, L. Adamska, M. A. Kozhushner, I. I. Oleynik, and N. Tao, "Rectification and stability of a single molecular diode with controlled orientation," *Nat. Chem.* **1**, 635–641 (2009).
- 6 R. Yamada, K. Albrecht, T. Ohto, K. Minode, K. Yamamoto, and H. Tada, "Single-molecule rectifiers based on voltage-dependent deformation of molecular orbitals in carbazole oligomers," *Nanoscale* **10**, 19818 (2018).
- 7 Z. Li and D. S. Kosov, "Orbital interaction mechanisms of conductance enhancement and rectification by dithiocarboxylate anchoring group," *J. Phys. Chem. B* **110**, 19116–19120 (2006).
- 8 A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular rectifiers," *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277–283 (1974).
- 9 H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed, and T. Lee, "Observation of molecular orbital gating," *Nature* **462**, 1039–1043 (2009).
- 10 M. E. Zoloff Michoff, M. E. Castillo, and E. P. M. Leiva, "Mechanical effects on the electronic properties of a biphenyl-based molecular switch," *J. Phys. Chem. C* **119**, 5090–5097 (2015).
- 11 S. Martin, W. Haiss, S. J. Higgins, and R. J. Nichols, "The impact of $E-Z$ photo-isomerization on single molecular conductance," *Nano Lett.* **10**, 2019–2023 (2010).
- 12 S. Weitellier, J. Launay, and C. Joachim, "The possibility of molecular switching: Theoretical study of $[(\text{NH}_3)_2\text{Ru}-4,4'\text{-bipy}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_2]^{5+}$," *Chem. Phys.* **131**, 481–488 (1989).

- 13 D. Vonlanthen, A. Mishchenko, M. Elbing, M. Neuberger, T. Wandlowski, and M. Mayor, "Chemically controlled conductivity: Torsion-angle dependence in a single-molecule biphenyldithiol junction," *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 8886–8890 (2009).
- 14 A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Bürkle, C. Li, I. V. Pobelov, A. Bagrets, J. K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor, and T. Wandlowski, "Influence of conformation on conductance of biphenyl-dithiol single-molecule contacts," *Nano Lett.* **10**, 156–163 (2010).
- 15 A. Mishchenko, L. A. Zotti, D. Vonlanthen, M. Bürkle, F. Pauly, J. C. Cuevas, M. Mayor, and T. Wandlowski, "Single-molecule junctions based on nitrile-terminated biphenyls: A promising new anchoring group," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 184–187 (2011).
- 16 L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, "Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation," *Nature* **442**, 904–907 (2006).
- 17 H. Kondo, J. Nara, H. Kino, and T. Ohno, "Dependence of the conduction of a single biphenyl dithiol molecule on the dihedral angle between the phenyl rings and its application to a nanorectifier," *J. Chem. Phys.* **128**, 064701 (2008).
- 18 B. Landeros-Rivera and J. Hernández-Trujillo, "Control of molecular conformation and crystal packing of biphenyl derivatives," *ChemPlusChem* **87**, e202100492 (2022).
- 19 S. Parashar and P. Srivastava, "A novel reverse rectifying effects and negative differential resistance in asymmetric X-biphenyl-X (X=Pt, Pd, Pb) molecular junctions," *Solid State Commun.* **231–232**, 10–13 (2016).
- 20 S. Parashar, P. Srivastava, and M. Pattanaik, "Electrode materials for biphenyl-based rectification devices," *J. Mol. Model.* **19**, 4467–4475 (2013).
- 21 L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, "Single-molecule circuits with well-defined molecular conductance," *Nano Lett.* **6**, 458–462 (2006).
- 22 H. Kondo, J. Nara, H. Kino, and T. Ohno, "Transport properties of a biphenyl-based molecular junction system—The electrode metal dependence," *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064220 (2009).
- 23 C.-J. Xia, C.-F. Fang, P. Zhao, S.-J. Xie, and D.-S. Liu, "Effect of torsion angle on electronic transport through different anchoring groups in molecular junction," *Phys. Lett. A* **373**, 3787–3794 (2009).
- 24 H. C. Nguyen, B. M. Szyja, and N. L. Doltsinis, "Electric conductance of a mechanically strained molecular junction from first principles: Crucial role of structural relaxation and conformation sampling," *Phys. Rev. B* **90**, 115440 (2014).
- 25 M. Gantenbein, X. Li, S. Sangtarash, J. Bai, G. Olsen, A. Alqorashi, W. Hong, C. J. Lambert, and M. R. Bryce, "Exploring antiaromaticity in single-molecule junctions formed from biphenylene derivatives," *Nanoscale* **11**, 20659–20666 (2019).
- 26 F. Pauly, J. K. Viljas, U. Huniar, M. Häfner, S. Wohlthat, M. Bürkle, J. C. Cuevas, and G. Schön, "Cluster-based density-functional approach to quantum transport through molecular and atomic contacts," *New J. Phys.* **10**, 125019 (2008).
- 27 F. Pauly, J. K. Viljas, J. C. Cuevas, and G. Schön, "Density-functional study of tilt-angle and temperature-dependent conductance in biphenyl dithiol single-molecule junctions," *Phys. Rev. B* **77**, 155312 (2008).
- 28 M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak, "Electronic conduction through organic molecules," *Phys. Rev. B* **53**, R7626 (1996).
- 29 P. M. Solomon and N. D. Lang, "The biphenyl molecule as a model transistor," *ACS Nano* **2**, 435–440 (2008).
- 30 M. Hinreiner, D. A. Ryndyk, D. Usvyat, T. Merz, M. Schütz, and K. Richter, "Influencing the conductance in biphenyl-like molecular junctions with THz radiation," *Phys. Status Solidi B* **250**, 2408–2416 (2013).
- 31 W. Haiss, C. Wang, R. Jitchati, I. Grace, S. Martín, A. S. Batsanov, S. J. Higgins, M. R. Bryce, C. J. Lambert, P. S. Jensen, and R. J. Nichols, "Variable contact gap single-molecule conductance determination for a series of conjugated molecular bridges," *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 374119 (2008).
- 32 N. D. Lang and P. M. Solomon, "Charge control in a model biphenyl molecular transistor," *Nano Lett.* **5**, 921–924 (2005).
- 33 J. Wang, G. Cooper, D. Tulumello, and A. P. Hitchcock, "Inner shell excitation spectroscopy of biphenyl and substituted biphenyls: Probing ring–ring delocalization," *J. Phys. Chem. A* **109**, 10886–10896 (2005).
- 34 M. Paulsson and M. Brandbyge, "Transmission eigenchannels from nonequilibrium Green's functions," *Phys. Rev. B* **76**, 115117 (2007).

- ³⁵K. J. Lozano, R. Santiago, J. Ribas-Arino, and S. T. Bromley, "Twistable dipolar aryl rings as electric field actuated conformational molecular switches," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 3844–3855 (2021).
- ³⁶R. Topolnicki, R. Kucharczyk, and W. Kamiński, "Combining multiscale MD simulations and machine learning methods to study electronic transport in molecular junctions at finite temperatures," *J. Phys. Chem. C* **125**, 19961–19968 (2021).
- ³⁷S. M. Parker, M. Smeu, I. Franco, M. A. Ratner, and T. Seideman, "Molecular junctions: Can pulling influence optical controllability?," *Nano Lett.* **14**, 4587–4591 (2014).
- ³⁸G. Cohen and M. Galperin, "Green's function methods for single molecule junctions," *J. Chem. Phys.* **152**, 090901 (2020).
- ³⁹S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, 1st ed. (Cambridge University Press, 1995).
- ⁴⁰A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, "Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes," *Phys. Rev. B* **73**, 085414 (2006).
- ⁴¹N. Papior, N. Lorente, T. Frederiksen, A. García, and M. Brandbyge, "Improvements on non-equilibrium and transport Green function techniques: The next-generation TRANSESTA," *Comput. Phys. Commun.* **212**, 8–24 (2017).
- ⁴²M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, "Density-functional method for nonequilibrium electron transport," *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002).
- ⁴³A. Nitzan, "Electron transmission through molecules and molecular interfaces," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681–750 (2001).
- ⁴⁴D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective* (University Science Books, CA, 2007).
- ⁴⁵E. Wilson, J. Decius, and P. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, 1st ed. (McGraw-Hill, 1955).
- ⁴⁶J. H. Frederick and C. Woywod, "General formulation of the vibrational kinetic energy operator in internal bond-angle coordinates," *J. Chem. Phys.* **111**, 7255–7271 (1999).
- ⁴⁷D. Kosloff and R. Kosloff, "A fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics," *J. Comput. Phys.* **52**, 35–53 (1983).
- ⁴⁸C. C. Marston and G. G. Balint-Kurti, "The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions," *J. Chem. Phys.* **91**, 3571–3576 (1989).
- ⁴⁹C. Cerjan, *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation* (Springer Science and Business Media, 1993), Vol. 412.
- ⁵⁰H. Guo, "Three-dimensional photodissociation dynamics of methyl iodide," *J. Chem. Phys.* **96**, 6629–6642 (1992).
- ⁵¹J. B. Schönborn, J. Sielk, and B. Hartke, "Photochemical ring-opening of cyclohexadiene: Quantum wavepacket dynamics on a global *ab initio* potential energy surface," *J. Phys. Chem. A* **114**, 4036–4044 (2010).
- ⁵²H. Tal-Ezer and R. Kosloff, "An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation," *J. Chem. Phys.* **81**, 3967–3971 (1984).
- ⁵³J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- ⁵⁴F. Weigend and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297–3305 (2005).
- ⁵⁵D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuß, "Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements," *Theor. Chim. Acta* **77**, 123–141 (1990).
- ⁵⁶M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian 16 Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016.
- ⁵⁷M. P. L. Sancho, J. M. L. Sancho, J. M. L. Sancho, and J. Rubio, "Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface Green functions," *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 851–858 (1985).
- ⁵⁸J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, "The SIESTA method for *ab initio* order-*N* materials simulation," *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745–2779 (2002).
- ⁵⁹A. Kole, N. Papior, N. Wittemeier, P. Febrer, and T. Frederiksen, sisl: v0.13.0, 2022.
- ⁶⁰G. Van Rossum and F. L. Drake, *Python 3 Reference Manual* (CreateSpace, Scotts Valley, CA, 2009).
- ⁶¹M. Kowalewski, J. Mikosch, R. Wester, and R. de Vivie-Riedle, "Nucleophilic substitution dynamics: Comparing wave packet calculations with experiment," *J. Phys. Chem. A* **118**, 4661–4669 (2014).
- ⁶²R. Tuovinen, E. Peretto, G. Stefanucci, and R. van Leeuwen, "Time-dependent Landauer-Büttiker formula: Application to transient dynamics in graphene nanoribbons," *Phys. Rev. B* **89**, 085131 (2014).
- ⁶³N. Sai, N. Bushong, R. Hatcher, and M. Di Ventra, "Microscopic current dynamics in nanoscale junctions," *Phys. Rev. B* **75**, 115410 (2007).
- ⁶⁴H. Wang, I. Pshenichnyuk, R. Härtle, and M. Thoss, "Numerically exact, time-dependent treatment of vibrationally coupled electron transport in single-molecule junctions," *J. Chem. Phys.* **135**, 244506 (2011).
- ⁶⁵J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics*, 2nd ed. (World Scientific, 2017).
- ⁶⁶M. A. Topinka, B. J. LeRoy, S. E. J. Shaw, E. J. Heller, R. M. Westervelt, K. D. Maranowski, and A. C. Gossard, "Imaging coherent electron flow from a quantum point contact," *Science* **289**, 2323–2326 (2000).
- ⁶⁷Values obtained by means of a discrete Fourier transform using the software Mathematica.⁶⁹
- ⁶⁸F. Pauly, J. K. Viljas, and J. C. Cuevas, "Length-dependent conductance and thermopower in single-molecule junctions of dithiolated oligophenylene derivatives: A density functional study," *Phys. Rev. B* **78**, 035315 (2008).
- ⁶⁹Wolfram Research, Inc., *Mathematica, Versión 13.0.0* (Wolfram Research, Inc., Champaign, IL, 2022), p. 2021.