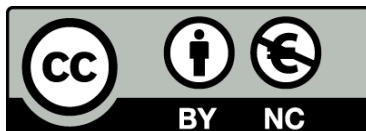




# De la superfície d'energia potencial a la reactivitat química

Marc Caballero Puig



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0. Spain License.**

Programa de química teòrica i computacional

# De la superfície d'energia potencial a la reactivitat química

Marc Caballero Puig<sup>1,2</sup>

Director:

Josep Maria Bofill Villà<sup>1,3</sup>

Codirector:

Xavier Giménez Font<sup>1,2</sup>

1. Institut de química teòrica i computacional (IQTC-UB)
2. Departament de química física de la Universitat de Barcelona
3. Departament de química orgànica de la Universitat de Barcelona



*Ars longa, vita brevis*

Hipòcrates – segles V - IV a.C.

# Índex

1. Introducció	1
I. Motivació de la tesi doctoral	2
II. Alguns apunts sobre la història de la química teòrica	2
III. Aportacions de l'estructura electrònica	13
IV. Aportacions de la dinàmica	14
V. Preguntes i respostes: societat i món acadèmic	14
VI. Conclusions	21
2. Estructura electrònica	24
I. L'equació de Schrödinger	25
II. Solucions a l'equació de Schrödinger basades en la funció d'ona	29
III. Solucions a l'equació de Schrödinger basades en la teoria del funcional de la densitat	41
IV. Exemple d'aplicació: la reacció entre clústers d'aigua i el radical hidroxil	64
V. Conclusions	70
3. Teoria del camí de reacció	74
I. Camí de reacció	75
II. Coordenada de reacció intrínseca (IRC)	78
III. Gradients extremals	88
IV. Trajectòries de l'ascens gradual	100
V. Trajectòries newtonianes	114
VI. Conclusions	123

4. Dinàmica	126
I. Dinàmica quàntica	127
II. Hamiltonià del camí de reacció	140
III. Assignació d'estats quàntics mitjançant trajectòries clàssiques	147
IV. Conclusions	159
5. Conclusions generals	163
Agraïments	166
Apèndix i articles	168

# Capítol 1

Introducció

## I. Motivació de la tesi doctoral

Gran part de la motivació de l'escriptura d'aquesta tesi amb el plantejament que té ve donada per la perplexitat que provoca a un nouvingut al món de la recerca la gran divisió de la química teòrica i computacional en disciplines o subdisciplines. Les principals disciplines dins la química teòrica i computacional que s'han tractat al llarg d'aquesta tesi han estat l'estructura electrònica, la dinàmica (clàssica i quàntica) i la teoria de camins de reacció.

Al marge del fet de que a nivell personal és molt satisfactori poder conèixer diverses àrees de coneixement ja que proporciona una gran oportunitat d'expandir els coneixements i competències, resulta quelcom sorprenent el dedicar mesos a tractar un problema determinat mitjançant una disciplina i després descobrir que des d'un altre àmbit acadèmic el mateix problema es tracta amb una disciplina diferent obtenint resultats propis d'aquella disciplina. Encara més sorprenent resulta tot plegat quan això es viu portes endins: sovint ha sorgit la pregunta de quina de les disciplines que s'han tractat és la més indicada per tractar un problema donat.

Per tant, l'enfocament de l'escriptura d'aquesta tesi doctoral tindrà un caràcter impregnat per aquest interrogant: quina disciplina emprem quan emprem l'estudi teòric d'un sistema químic i fins a quin punt connectem els nostres resultats amb la reactivitat del sistema.

## II. Alguns apunts sobre la història de la química teòrica

Hom parla de la química teòrica amb naturalitat com a branca disciplinar dins la química. Per tant, abans de poder enraonar sobre què entenem per química teòrica cal establir què entenem per química.

La química no sorgeix del no res. És l'evolució d'una disciplina més antiga de la mà de l'avenç conjunt que viuen una sèrie de disciplines - com la física, les



matemàtiques o la filosofia - durant una època concreta de la història de la humanitat, la Il·lustració; en el cas concret de la química, aquesta transformació es sol associar a un nom propi: Antoine-Laurent de Lavoisier. Aquella disciplina que és un precedent per la química s'anomenava alquímia.

L'alquímia era un tipus de coneixement en molts casos més proper a la simbologia i la metafísica que al que avui dia coneixem com a química. El mot alquímia té arrels àrabs (al-kimia); al seu torn, aquest mot té arrels en la llengua grega (χημία) i aquest mot podria alhora tenir orígens egipcis. Som davant un coneixement que comença en algun moment de la trajectòria d'una de les civilitzacions més antigues, l'egípcia (abans del 2000 a.C.), i arriba fins a l'actualitat. Com és natural, tot i que hi ha un fil conductor que es manifesta etimològicament en el manteniment de l'arrel del mot, el que s'entén quan es parla d'aquesta disciplina varia força durant la història de la humanitat.



Figura 1.1. Imatge d'un tractat sobre alquímia escrit per Ramon Llull.

Què és doncs el que es conserva juntament amb l'arrel lingüística i que perdura com a interès per a l'home durant ja fa més de quatre mil anys? El que ha estat una constant durant tot aquest temps per a les persones que s'han dedicat a l'estudi de la χημία / al-kimia / química és l'interès per a comprendre la naturalesa de les transformacions en la matèria; un interès que ha transcendit fins i tot el fet de que el propi concepte de 'matèria' ha anat variant durant tots aquests mil·lennis, com és ben sabut. És a dir, el filòsof / alquimista / químic ha mantingut interès per les transformacions de la matèria sigui aquesta una manifestació de quelcom que

---

transcendeix el món més cognoscible, sigui un ens continu, sigui un ens divisible en entitats discretes; la naturalesa de la matèria és únicament necessari entendre-la com a subjecte del canvi per a poder articular una disciplina com la que ens ocupa i donar-li una continuïtat mil·lenària.

La química que vàrem heretar de Lavoisier ens és ja molt propera. En una Europa il·lustrada de la mà de personatges com Kant, Newton, Leibniz, Voltaire, Lagrange, Euler i D'Alembert la matematització de la física porta aquesta disciplina germana a enlluernar el món amb un poder de predicció i un rigor que fan considerar obsoleta la manera d'abordar el coneixement practicada amb anterioritat. L'èxit aviat va traslladar-se a la química, per la via de sistematitzar la química de la mateixa manera que s'havia sistematitzat la física, tot i que no va ser immediat (Newton encara practicava l'alquímia). El fet de que totes dues disciplines ara beguessin de les mateixes aigües en el seu camí cap a la consolidació en una nova era d'èxit tecnològic i prestigi fa que sigui previsible que avui haguem acabat parlant de físicoquímica o química física en moltes ocasions; en molts casos tenim problemes que es poden abordar des de la química o des de la física, i el fet de que ambdues es reconeixin en els mateixos paradigmes gràcies a la nova aproximació a la ciència que neix de la Il·lustració afavoreix la creació d'àrees interdisciplinàries.

Aquesta nova mirada sobre el problema químic per excel·lència des d'una òptica físicoquímica ens proporciona ja una nova manera d'acostar-nos al canvi químic i que anirà madurant en els segles posteriors: es tractarà de la comprensió primer de la naturalesa de la fenomenologia microscòpica a nivell atòmic i molecular; i després la inferència partir d'aquest coneixement de com ha de ser el canvi a nivell macroscòpic. D'aquí sorgirà el que anomenarem química teòrica (i també la física molecular).

Pocs anys després de la publicació de l'equació de Schrödinger (1926), naixerà el mètode Hartree – Fock (1935) utilitzat encara avui dia com a primera aproximació dins la química teòrica; de manera que veiem com de nou un avenç en el camp de la física (la mecànica quàntica) es tradueix en una nova manera d'enfocar problemes químics, engendrant una disciplina quimicofísica com és la

química teòrica. Ràpidament van sorgir dues maneres noves d'entendre àtoms i molècules: la teoria d'enllaç valència (en anglès Valence Bond, VB) creada i/o desenvolupada per Slater, Pauling, Van Vleck, Heitler, London i Eyring (anomenada, de fet, inicialment, Heitler-London-Slater-Pauling, HLSP); i la teoria d'orbitals moleculars (en anglès Molecular Orbitals, MO) creada i/o desenvolupada per Hund, Mulliken, Hückel, Coulson, Lennard-Jones i Slater. També resta la vessant més estadística basada en teories de Maxwell i Boltzmann, així com la interpretació basada en la mecànica clàssica; ambdues molt utilitzades en dinàmica encara avui dia.

A continuació s'ofereix un breu resum d'alguns dels moments més destacats en el desenvolupament de les bases de la química teòrica durant el segle XX.<sup>[1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]</sup>

Any	Estructura electrònica	Dinàmica
1916-1920	Lewis proposa el seu model estructural.	Teoria de la col·lisió en fase gas, Lewis, Herzfeld, Polanyi (I més tard (1937) Hinshelwood)
1925	Primera publicació de Heisenberg sobre mecànica quàntica	
1926	Equació de Schrödinger Camp Autoconsistent (SCF), Hartree Teoria d'Enllaç València	Schrödinger utilitza el concepte de paquet d'ones per connectar la mecànica clàssica i la quàntica.
1927	Aproximació Born-Oppenheimer Model de Thomas - Fermi	
1928	Concepte de ressonància, Pauling	
1929	Combinació Lineal d'Orbitals Atòmics (LCAO), Lennard –	

---

	Jones	
	Determinants en el tractament de la funció d'ona, Slater	
1930	Concepte d'hibridació, Pauling	
	Teoria d'Orbitals Moleculars	
	Teoria del Camp Cristal·lí (Crystal Field Theory), Bethe, Van Vleck	
1931	Sistemes pi, Hückel	S'estableixen les bases de la dinàmica quàntica, Wigner, Stone, Hahn i Hellinger
1934	Aplicació de la teoria de perturbacions de Schrödinger i Rayleigh sobre la funció d'ona (metodologia MP), Møller i Plesset	Dinàmica no adiabàtica (transicions Landau – Zener), Stueckelberg, Landau, i Zener
1935		Teoria de l'estat de transició, Eyring, Evans i Polanyi; amb contribucions de Wigner i Marcelin.
1938	Publicació de “The Nature of the chemical bond”, Pauling	
	Primer càlcul acurat en la molècula d'hidrogen, Coulson	
Finals 40	Representació de determinants de Slater com a combinació lineal de funcions gaussianes, Boys	
	Dewar publica el seu model de perturbacions d'orbitals moleculars	

- 
- 1950 Pople millora l'aportació de Boys, establint el tipus de funcions de base utilitzades avui dia
- 1951 Combinació Lineal d'Orbitals Atòmics tal i com la coneixem avui, Roothan i Hall
- 1952 Coulson publica el llibre "Valence" Teoria RRKM (Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus), Marcus
- 1953 Diagrames de correlació, Walsh, Woodward, Hoffman
- 1954 Mètode UHF (originàriament DODS, Different Orbital for Different Spins), Pople, Nesbet, Berthier
- Avenços importants en la consolidació físicomatemàtica de la química quàntica, Löwdin, McWeeny, Roothan i Hall
- Teoria coneguda en anglès com a Coupled Cluster (CC), Fritz Coester i Hermann Kümmel
- 1955 Primers càlculs ab initio per a un sistema gran, la molècula de nitrogen, Scherr
- 1960 Mètode ROHF, Roothan Teoria variacional de l'estat de transició, Keck. Truhlar la desenvoluparà.
- 1964 Teoremes de Hohenberg i Kohn

- 
- 1965 Model i equacions DFT de Kohn i Sham i aproximació local de la densitat (en anglès Local Density Approximation, LDA) de Kohn i Sham  
Mètode CNDO, Pople
- 1966 Jiří Čížek i Josef Paldus traslladen el mètode CC al càlcul de correlació electrònica en àtoms i molècules
- 1967 Primeres propagacions de paquets gaussians, Goldberg.
- 1968 Pulay publica derivades analítiques per a tota mena de funcionals
- 1969 Us de camps de força per optimitzar conformacions proteiques, Levitt i Liffson
- 1973 Neix el Protein Data Bank  
Primer càlcul d'interacció de configuracions multireferencial (en anglès, Multireference Configuration Interaction, MRCI), Liu. El mètode havia estat dissenyat per Peyerimhoff
- '70s Separació de nivells (en anglès, Level Shift), Saunders, Hillier, Mitin
- 1975 Mètode de diagonalització de Davidson
- 1976 Mètode mecànica molecular /

---

	mecànica quàntica (en anglès, molecular mechanics/ quantum mechanics, QM/MM) , Warshell i Levitt	
1977		Primer estudi amb dinàmica molecular d'una proteïna, Karplus
1980	Mètode CASSCF, Roos. Basat en una contribució anterior de Ruedenberg (el FORS, Full Optimized Reaction Space, espai de reacció completament optimitzat)	
	Inversió directa de l'espai iteratiu (en anglès, Direct Inversion of the Iterative Space, DIIS), Pulay	
1981		Neix el camp de força AMBER, Kollman
1982		Neix el docking, Kuntz
1986	Aproximació generalitzada del gradient al funcional de la densitat (en anglès Generalized Gradient Approximation, GGA), Perdew	
1990		Mètode Hartree dependent del temps multiconfiguracional (en anglès Multiconfigurational Time Dependent Hartree, MCTDH), Meyer

---

1993      Funcionals DFT híbrids, Becke

En aquesta breu descripció d'uns quants dels capítols més destacats sobre l'evolució de la química teòrica durant el segle XX s'han dividit els avenços en dues categories. Una correspon al tractament de la teoria electrònica en àtoms i molècules, les noves consideracions sobre l'energia i com es van consolidant mètodes diferents per tractar la correlació. La segona, anomenada dinàmica, tracta sobre teories d'origen estadístic i la integració d'equacions de moviment.

Al marge dels tipus i complexitat de les diferents aportacions que fan créixer la química teòrica (i cada cop més computacional) al llarg del segle XX podem adonar-nos d'un fet: a començaments de segle els noms i cognoms associats al desenvolupament de de tota la teoria (ja sigui estàtica o dinàmica) són sempre els mateixos. Això està molt en la línia del que havíem esmentat amb anterioritat: procedim de disciplines diferents que s'han reunit sota paradigmes idèntics i per tant hem passat de tenir especialistes en física per una banda, matemàtics per una altra i químics per una tercera a tenir científics que a través d'una base comuna poden comprendre i abastar moltes disciplines. La tendència a finals de segle torna a ser la inversa tot i que no pels mateixos motius: una persona capdavantera d'un camp determinat sacrifica la seva capacitat de ser multidisciplinar per poder assolir un coneixement especialitzat en algun sector i així poder-lo fer avançar.

És immediat observar que això és una necessitat acadèmica: si un científic ha de fer avançar un camp determinat tot el temps que estigui formant-se en altres camps no serà productiu, en principi, per tal de dur a terme aquesta tasca. No obstant, aquest fet té diverses contrapartides: per exemple, no serà capaç d'importar metodologies d'altres camps que podrien ser útils en el seu propi camp; però per altra tenim una conseqüència que crida molt l'atenció: a l'hora d'afrontar un problema físic, la resposta vindrà donada per una metodologia que alhora dependrà de la formació i trajectòria de la persona que vulgui resoldre el problema. Caldria esperar que la resposta fora sempre la mateixa: hem estat parlant de diferents disciplines que han confluït en uns paradigmes fisicomatemàtics que les



unifiquen totes. No obstant, una ullada a la literatura ens permet adonar-nos que diferents disciplines aporten una mirada diferent sobre un mateix problema; i aquest problema es considera 'resolt' un cop les eines metodològiques corresponents a cada disciplina hi han estat aplicades. Tenim diverses respostes i totes són vàlides en el sentit de que són legítimament considerades com a vàlides per diferents disciplines.



Figura 1.2. Alguns dels protagonistes del món acadèmic de començaments del segle XX apareguts a la taula precedent.

Posem per cas que s'estudia una donada reacció química. Analitzem les diferents aproximacions que poden fer tres persones diferents a aquesta reacció, entenent com a aproximació la mena d'estudi que durà a terme i mirarà de publicar. Una persona especialitzada en estructura i correlació electrònica donarà per resolt el problema oferint com a resposta la caracterització de reactius, productes i estats de transició a un nivell de càlcul i teoria que consideri adients. Una persona especialitzada en modelització i dinàmica quàntica resoldrà el mateix problema oferint un model simplificat que sigui representatiu de la reacció i a continuació

---

donant dades sobre la reactivitat del sistema de dimensionalitat reduïda, per exemple un diagrama de probabilitat en funció de l'energia. Una persona especialitzada en dinàmica clàssica podria presentar unes seccions eficaces calculades fent estadística d'una sèrie de trajectòries, suficients com per a ser estadísticament significatives; o bé una aproximació a la constant de velocitat. Són tres respostes molt vàlides i possiblement serien acceptades sense problemes per la comunitat i publicades.

Veiem doncs com la química teòrica i computacional ha après a donar respostes molt complertes; fins i tot s'ha ramificat fins a tal punt que és capaç de donar respostes diferents, ja que n'han sorgit disciplines diferents. D'aquestes respostes hom n'espera una sèrie de característiques, en relació les unes amb les altres.

La més important és que no siguin contradictòries. Això ve assegurat pel fet de que totes les àrees dins la química teòrica tenen les mateixes arrels teòriques, tant físiques com matemàtiques. Fins i tot encara que en l'exemple anterior una dinàmica clàssica i una de quàntica donin resultats qualitativament diferents, aquesta diferència s'accepta com a normal pel fet de que la mecànica quàntica dóna informació que la clàssica no pot donar degut a que és un model diferent i que descriu de manera incompleta els sistemes microscòpics. També podem obtenir respostes diferents segons el grau d'aproximació que fem per tal de fer possible un càlcul, per exemple a l'hora de decidir com de gran és la base mitjançant la qual propagarem un paquet d'ones o fins a quin nombre de dimensions reduïm el nostre problema. Aquestes respostes diferents simplement indicarien que s'ha escapat massa el càlcul, produint resultats que no són representatius; tampoc és el cas que ens ocupa. El que ens ocupa és mirar d'esbrinar per què caracteritzar acceptablement un sistema químic no és quelcom unívoc.

Una altra característica tracta sobre quina mena de relació tenen a part de la no contradicció. Són complementàries? Són interpretacions d'un mateix sistema físic totalment independents? Per exemple, tornant a la dinàmica clàssica i la quàntica: No té sentit mirar de comparar una funció de probabilitat en funció de l'energia amb els resultats clàssics; en física clàssica la probabilitat només és zero o u. No

obstant la superfície d'energia potencial obtinguda a través de l'estructura electrònica més que complementària és essencial per tal de poder fer una o l'altra dinàmica.

Per esclarir aquesta qüestió val la pena mirar d'aprofundir en les respostes que dóna cada visió. Ens centrarem en la química molecular.

### III. Aportacions de l'estructura electrònica

S'han escrit moltes reflexions sobre les aportacions de l'estructura electrònica. Si prenem com a exemple concret aquest compendi d'un autor experimentat<sup>[8]</sup> veiem que a mitjans dels noranta es destaquen dues vessants de l'estructura electrònica en quant a la seva capacitat de predicció (aquesta separació no neix en aquest compendi): per una banda la d'estructures d'equilibri, verificables mitjançant espectroscòpia, i per l'altra la de diferències energètiques (entalpies, barreres de reacció, canvi de conformació, dissociació...). També es parla de moments dipolars i espectres d'infraroig.

A més d'això, també es poden predir nombrosos espectres: RMN<sup>[9]</sup>, UV i d'altres que queden més lluny de la química convencional com poden ser els Auger<sup>[10]</sup>.

Més enllà de la predicció d'estructures que hom pot associar a punts estacionaris dins una superfície d'energia potencial, la teoria de camins de reacció<sup>[11]</sup> permet explorar corbes sobre la superfície que poden arribar a donar una idea aproximada sobre l'evolució d'una reacció química.<sup>[12]</sup>

En el camp dels mètodes semiempírics en el context dels camps de força s'ha pogut arribar al càlcul d'energia de les macromolècules. Fins, per a part del sistema, s'incorpora metodologia quàntica (metodologia QM/MM)<sup>[7]</sup>.

## IV. Aportacions de la dinàmica

Si fem models com el RRKM per predir el comportament d'un sistema, parlem de dinàmica *teòrica*. Aquesta dinàmica, arrelada fortament a la física estadística de Maxwell i Boltzmann i que arrenca amb l'equació d'Arrhenius, connecta el coneixement teòric d'un sistema químic amb la vessant més cinètica de l'experiment. La informació que n'extraurem seran constants de velocitat; però també temps de vida de molècules, distribució d'energia dins una molècula o la reactivitat de canals reactius. Aquesta vessant de la dinàmica s'ha fet moltes vegades imprescindible per tal de poder interpretar experiments.<sup>[13]</sup>

Quan integrem equacions de moviment (clàssiques o quàntiques) i en seguim l'evolució sobre una superfície d'energia potencial seguim dins el camp de la dinàmica però hom es refereix a aquesta vessant com a *computacional*. Fent això, obtenim la visió més profunda sobre la reactivitat que la química teòrica pot oferir donat que seguim les molècules una a una en el seu trànsit per la superfície d'energia potencial. Podem acumular trajectòries clàssiques per tal de fer estadístiques que ens apropin a resultats experimentals pel que fa a constants de velocitat, transferència intramolecular o extramolecular d'energia o seccions eficaces. El baix cost computacional d'aquestes trajectòries ens permet abastar també el camp de la dinàmica de macromolècules, incorporant fins i tot dissolvent. Utilitzant les aproximacions pertinents també podem utilitzar trajectòries clàssiques per tal d'estudiar dinàmiques no adiabàtiques. Si les trajectòries són quàntiques, obtenim directament la magnitud d'efectes propis d'aquest model com poden ser l'efecte túnel o ressonàncies. Entrant en el paradigma quàntic, també tenim dinàmiques electròniques per tal de comprendre els bescanvis d'energia entre diferents estats d'una molècula involucrada en processos d'emissió o absorció d'energia; així mateix, és vital per tal d'entendre la femtoquímica.<sup>[14]</sup>

## V. Preguntes i respostes: societat i món acadèmic

Ens trobem davant de dues maneres d'enfocar la química teòrica. Responent a

la pregunta plantejada amb anterioritat, la informació que ofereix cada aproximació és més complementària que no pas excloent. En alguns casos, una informació dinàmica pot resultar redundant respecte al que aporta ja l'estructura electrònica. D'altres, pot aportar informació addicional. Aquesta informació de més pot tenir rellevància o no.

Hem estat parlant durant les seccions que precedeixen aquesta sobre “respostes”. Hom entén que el paper d'una disciplina com la química teòrica i qualsevol de les disciplines que aquesta engloba és oferir precisament això, respostes. Després de reflexionar un instant sobre la mena de resposta que podem obtenir es fa cada cop més imminent començar-nos a preguntar pel que realment és el quid de la qüestió: davant de tanta resposta, quina era la pregunta?

Expressament, durant la discussió anterior s'ha plantejat la qüestió *posem per cas que s'estudia una reacció química* de manera que esquivéssim aquest dilema fonamental fins arribar a aquest punt. Plantejar una discussió sobre quina disciplina ha d'afrontar l'estudi d'una reacció química donada analitzant la mena de respostes que poden donar les diverses aproximacions que podem emprar per a fer-ho és impossible: ja hem dit que des del punt de vista fonamental tots són vàlids i no es poden contradir; i també hem constatat que des del punt de vista de les aplicacions de cadascun i fent un brevíssim cop d'ull a la bibliografia la informació que aporta cadascun no és excloent envers la informació que aporten els altres. Així doncs la reflexió sobre quina és la millor disciplina per tal d'estudiar una reacció química concreta ha de raure en la reacció química en sí. Es coneixen moltes reaccions químiques: algunes han estat estudiades exhaustivament; d'altres només parcialment; algunes no han estat estudiades, potser perquè encara no es coneixen. Triar una reacció química a l'atzar d'entre aquestes tres categories i realitzar un estudi donat dins d'alguna de les disciplines que s'han esmentat i descrit anteriorment és el que implica l'enunciat *posem per cas que s'estudia una reacció química*. Des del punt de vista acadèmic això no és extravagant. Quan hom publica un article, s'inclou un apartat d'introducció que inclou contextualització, precedents i objectius; però sovint aquesta no és la part que més atrau l'atenció del lector que com a especialista busca directament les conclusions o la formulació o

---

metodologia que permet arribar-hi.

Des del punt de vista de la utilitat de mantenir costoses infraestructures de recerca i desenvolupament per part de la societat, en canvi, fora desitjable que l'elecció del problema que s'ha d'estudiar no sigui aleatòria: s'espera que la inversió que la societat fa envers el món acadèmic tingui efectes beneficiosos per a la pròpia societat a curt, mig o llarg termini; la recerca ha de resoldre problemes o dilemes per a la societat. Si això ha de ser així, no podem plantejar que *posem per cas que s'estudia una reacció química* sinó que més aviat s'estudiarà una reacció química com a part d'un procés d'ampliació dels límits del coneixement de l'ésser humà. Aquest estudi serà un punt dins una línia, per tant amb un punt que el precedeix i un punt que el succeeix; essent aquesta línia connectada amb altres línies, obtenint efectivament una xarxa que expandeix els seus límits gràcies a la recerca i que ulteriorment reporta beneficis a la societat. Podem sintetitzar aquesta constatació enunciant la necessitat de teleologia en la planificació de la recerca. Això no és incompatible amb el fet de que el propi món acadèmic suggereixi l'ampliació de la pròpia xarxa ja sigui cap a fora, suggerint noves àrees de coneixement o cap endins, amb interconnexions que relacionin línies diferents permetent així un enteniment més global.

Tenim per tant dos llocs dels quals poden sorgir els problemes que el món acadèmic ha de resoldre mitjançant la recerca: la societat i el propi món acadèmic.

Ara convé analitzar amb més profunditat què entenem quan diem que una disciplina interpreta un problema i hi dóna resposta. Per tal de fer-ho, recorrerem a la teoria de conjunts. Elaborarem un model molt simple i l'aplicarem a la relació entre les disciplines i els problemes, així com a la relació entre les diverses disciplines entre elles. També mirarem d'analitzar com evolucionen les diverses disciplines segons la funció que tingui cadascuna, i la necessitat de que es creïn noves disciplines especialitzades

Suposem que es pot definir un problema o dilema donat com a un conjunt d'elements que l'integren i són necessaris per a la seva completa comprensió, tant causes com efectes. Per exemple, el canvi climàtic podria ser un conjunt integrat

per elements com la pèrdua d'ozó, l'increment del diòxid de carboni o la migració d'espècies animals. Anomenarem aquests conjunts 'Prob'.

Utilitzem disciplines per entendre aquesta problemàtica. Suposem que una disciplina donada es pot definir com el conjunt d'elements que aquesta disciplina és capaç de reconèixer com a propis. Per exemple, la química podria constar de la descomposició de l'ozó o l'oxidació d'un metall, però no la migració d'espècies animals. Anomenarem aquests conjunts 'Disc'

Per tal de copsar totalment una problemàtica, una disciplina ha de contenir tots els elements que la caracteritzen. En teoria de conjunts, això equival a dir que la problemàtica haurà de ser un subconjunt dins el conjunt disciplina; això es pot expressar dient que la intersecció entre la disciplina i la problemàtica hauran de ser iguals a la problemàtica de nou.

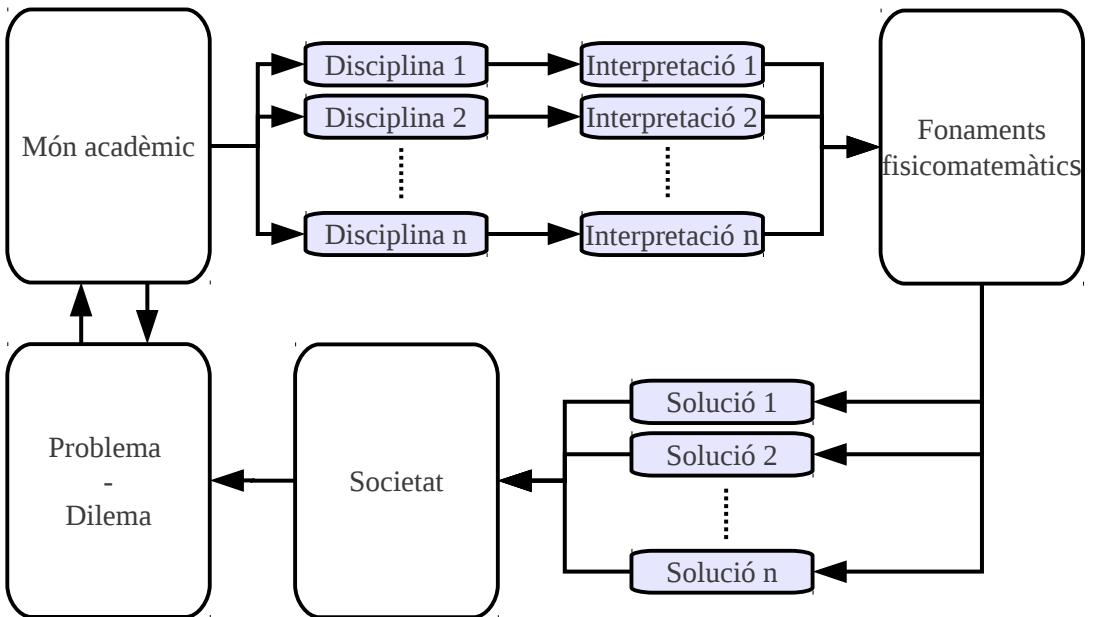


Figura 1.3. Es mostra una síntesi del que s'ha esmentat als darrers paràgrafs. El món acadèmic ha de resoldre problemes plantejats des de la societat o proposats per ell mateix. A través de disciplines diferents es fan interpretacions diferents. Són compatibles perquè passen a través d'un mateix paradigma físicomatemàtic. Cada interpretació condueix a una solució diferent. I la solució torna per recaure a la societat.

$$Disc \cap Prob = Prob$$

En aquest model això equivaldria a dir que la problemàtica està resolta en el marc d'aquella disciplina.

Analitzem un cas més general. Tenim dues disciplines numerades 1 i 2; i una problemàtica etiquetada x. Tenim una intersecció donada entre les disciplines i la problemàtica.

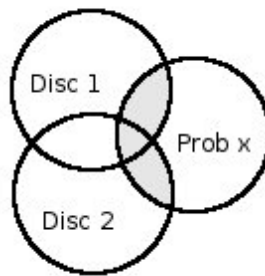


Figura 1.4

A la figura 1.4 s'ha marcat amb gris la zona en la que hi ha intersecció entre alguna disciplina i la problemàtica. Segons el present model, aquesta zona gris és la part de la problemàtica que quedaria resolta per la disciplina amb la qual té intersecció no nul·la; o per totes dues disciplines. El que és més destacable d'aquesta figura és que la manera de resoldre la màxima part possible d'aquesta problemàtica és no utilitzar únicament una de les dues disciplines sinó utilitzar la unió d'ambdues,  $Disc_1 \cup Disc_2$ . Per tant, en general una visió el més multidisciplinària possible aportarà comprensió més generalitzada sobre una problemàtica i també en donarà respostes que tinguin en compte més elements de la mateixa problemàtica.

Una alternativa al coneixement de múltiples disciplines és la creació d'una nova disciplina que anomenarem *especialitzada*. Es tractarà d'una disciplina que té com a objectiu la resolució de la problemàtica x. L'àmbit d'aquesta nova disciplina seria precisament la zona marcada amb gris: és per tant el conjunt més petit possible que abasta el màxim nombre d'elements de la problemàtica x. És a dir:



$$Disc_3 = (Disc_1 \cup Disc_2) \cap Prob_x$$

Per tal de diferenciar la naturalesa de la disciplina 3 que hem anomenat especialitzada de la naturalesa de la disciplina 1 i disciplina 2, anomenarem aquestes altres dues *fonamentals*. La diferència entre les disciplines especialitzades i les fonamentals es manifestarà en l'evolució de les disciplines. A l'espai proposat, una disciplina fonamental creixerà isotròpicament. Això és degut a que no té com a finalitat abastar un problema concret i per tant no hi ha cap direcció privilegiada en l'espai proposat. En canvi, una disciplina especialitzada haurà de créixer en tot

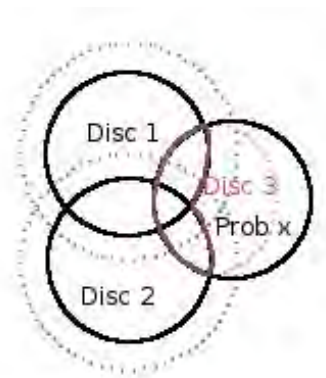


Figura 1.5

moment mantenint-se com a subconjunt de la problemàtica que estudia. És a dir, en tot moment es complirà que  $Disc_3 \cap Prob_x = Disc_3$ .

Per tant tenim dues maneres de fer front als problemes que no estan adscrits específicament dins un àmbit disciplinari concret: una és la multidisciplinarietat i l'altra és l'especialització.

L'especialització té l'avantatge de que per definició el seu creixement cobrirà sempre elements de la problemàtica sobre la qual està especialitzada. En canvi, les disciplines fonamentals (sempre dins el model present) creixent indiferentment en relació a una problemàtica donada. L'especialització també té l'avantatge afegit de que per tal d'assolir el domini d'aquesta disciplina es necessita el domini sobre menys elements que si s'ha d'assolir el domini de  $Disc_1 \cup Disc_2$ .

S'ha mencionat anteriorment d'on poden sorgir noves problemàtiques. Es suggereixen dos tipus de nova problemàtica que pot sorgir dins el model sota estudi. Un tipus és la nova problemàtica que sorgeix durant l'estudi d'una problemàtica ja coneguda, és a dir, sorgeix durant l'examen d'algun element o alguns elements de la problemàtica que s'estudiava i que formen part de  $Prob_y \cap Prob_x$ . Així la nova problemàtica y compleix:

$$Prob_y \cap Prob_x \neq \{ \emptyset \}$$

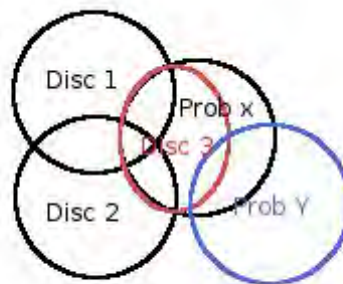


Figura 1.6

Ja que per imposició la disciplina 3 no pot abastar elements fora de la problemàtica x, tot i que aquesta ha estat probablement pionera a l'hora de descobrir els elements que han endegat l'estudi de la problemàtica y, aquesta no podrà estudiar elements de la problemàtica y que no estiguin en x:

$$Disc_3 \cap (Prob_y - Prob_x) = \{ \emptyset \}$$

Com a comentari addicional, no seria estrany que a partir de la disciplina 3 en sorgís una de nova per tal d'encetar la investigació de la problemàtica y, potser conjuntament amb alguna altra disciplina que també tingui elements en comú amb la nova problemàtica y. Però no aprofundirem més en aquest sentit.

Una situació oposada, és que la nova problemàtica no tingui elements en comú amb la problemàtica x. Això representaria una nova problemàtica que no apareix

durant la investigació d'una problemàtica coneguda com en el cas anterior sinó que ve des de fora: a la figura 3 equivaldria a que la societat proposi un problema nou al món acadèmic.

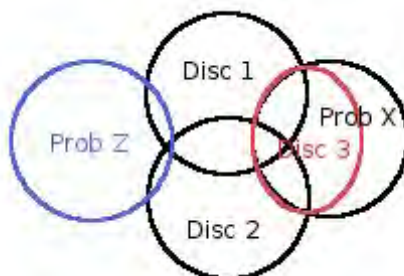


Figura 1.7

Ja que s'ha imposat que la nova problemàtica z no comparteix elements amb la problemàtica x, la disciplina 3 no pot estudiar-la en cap cas:

$$Prob_z \cap Prob_x = Prob_z \cap Disc_3 = \{ \emptyset \}$$

Per tant, ha de ser a través d'altres disciplines que es tracti aquest problema. Les disciplines especialitzades hauran crescut per tal de solucionar reptes concrets, de manera un repte nou d'un àmbit diferent els serà desconegut. No obstant, les disciplines fonamentals han crescut en totes les direccions i estan més capacitades per reconèixer elements de noves problemàtiques.

## VI. Conclusions

Les conclusions més rellevants d'aquest capítol han estat les següents:

- Durant el segle XX les disciplines teòriques que envolten la química s'observa l'aparició de moltes disciplines especialitzades.
- Aquestes disciplines resolen problemes amb interpretacions diferents i poden donar solucions diferents. Però no són contradictòries.

– És important la reflexió sobre l'impacte de la recerca a la societat i que la planificació de la mateixa obeeixi una certa teleologia.

Segons el model proposat:

– La multidisciplinarietat i l'especialització són respostes vàlides a l'hora d'abastar nous problemes. La creació de disciplines especialitzades és la manera més òptima d'abastar el problema sobre el que s'especialitza.

– Les disciplines fonamentals permeten analitzar problemes nous gràcies a la seva generalitat.

Tornant als dilemes plantejats a la secció I, es constata que totes les aportacions donades des de diferents disciplines especialitzades (l'estructura electrònica, la dinàmica (clàssica i quàntica) i la teoria de camins de reacció) són vàlides i s'ha de buscar la complementarietat entre elles. L'anàlisi de la informació que aportarà cadascuna no es pot deslligar dels problemes concrets que han de tractar; i el problema té més a dir sobre quines eines utilitzar en cada cas que no pas la disponibilitat d'aquestes eines o dels mitjans per utilitzar-les. És de vital importància tenir sempre una base ferma en disciplines fonamentals (química, física, matemàtiques, etc.) ja que donen una perspectiva crucial per tal d'entendre nous problemes (o vells problemes amb els que un determinat individu no està familiaritzat).

## Bibliografia

1. E . B. Wilson, *Pure & Applied Chemistry*, **47**, 41-47 (1976)
2. S . G. Christov. *Collision Theory and Statistical Theory of Chemical Reactions*. Springer-Verlag (1980)
3. P . G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka i R. Shepard, *Chemical Reviews*, **112**, 108-181 (2012)
4. K. Burke, *The Journal of Chemical Physics*, **136**, 150901 (2012)

- 
5. D . G. Truhlar i B. C. Garrett, *Annual Review of Physical Chemistry*, **35**, 159-189 (1984)
  6. B . M. Garraway i K. -. Suominen, *Reports on Progress in Physics*, **58**, 365 (1995)
  7. A. Warshel i M. Levitt, *Journal of Molecular Biology*, **103**, 227 - 249 (1976)
  8. H . F. Schaefer III, J. R. Thomas, Y. Yamaguchi, B. J. Deleeuw i G. Vacek. The Chemical Applicability Of Standard Methods In Ab Initio Molecular Quantum Mechanics. A *Modern Electronic Structure Theory Part I*. David R. Yarkony (Ed.), (1995) 3-54.
  9. T. Helgaker, M. Jaszunski i K. Ruud, *Chemical Reviews-Columbus*, **99**, 293 (1999)
  10. B. Schimmelpfennig i S. Peyerimhoff, *Chemical Physics Letters*, **253**, 377 - 382 (1996)
  11. H . B. Schlegel, *WIREs Computational Molecular Science*, **1**, 790-809 (2011)
  12. J . M. Bofill, W. Quapp i M. Caballero, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **8**, 927-935 (2012)
  13. U. Lourderaj i W. L. Hase, *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 2236-2253 (2009)
  14. A . H. Zewail, *The Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 5660-5694 (2000)

# Capítol 2

*Als mateixos rius entrem i no entrem,  
[car] som i no som [els mateixos].*

Heràclit d'Efes – segles V - IV a.C.

## Estructura electrònica

## I. L'equació de Schrödinger

Actualment, l'equació de Schrödinger i algunes de les maneres de trobar-ne una solució aproximada són discutides en desenes de textos considerats bàsics per qualsevol estudiant de química teòrica. Un exemple pel que fa als mètodes anomenats 'de funció d'ona' són les referències 1 i 2.

Hi ha una gran acceptació de que la manera de conèixer amb més profunditat les propietats d'un sistema microscòpic tal i com és un sistema molecular és resoldre l'equació de Schrödinger. Hom sol parlar de dues variants d'aquesta equació: la dependent del temps i la independent del temps. Pel que fa a la predicció d'estructures i camins de reacció, l'opció escollida sol ser l'equació independent del temps; donat que els nuclis no es mouen en el temps, és comú relacionar aquesta solució amb el terme 'estàtic'<sup>a</sup> en contraposició a la 'dinàmica' que aportaria el component temporal. Aquesta equació es pot escriure de la següent forma:

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

on  $\mathbf{H}$  és un operador matricial i hermític<sup>b</sup> anomenat hamiltonià. La funció pròpia  $\Psi$  es coneix com a funció d'ona. Una possible deducció d'aquesta equació és la que s'inclou a l'apèndix B.

Als llibres de text l'estructura de l'hamiltonià com a operador sol ser similar a aquesta:

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad (2.2)$$

- 
- a Aquesta nomenclatura de vegades també es fa servir per parlar de tipus de correlació en un context diferent. Aleshores es parla de la correlació estàtica per referir-se a la correlació forta i de la dinàmica per referir-se a la correlació feble.
- b Una matriu hermítica és aquella matriu que és quadrada, complexa i és autoadjunta. Una de les seves propietats més interessants és que tota matriu hermítica és diagonalitzable per una matriu unitària; els seus valors propis seran tots reals i formen un conjunt que es pot escollir ortonormal.

Aquí,  $\mathbf{T}$  fa referència a l'energia cinètica i  $\mathbf{V}$  fa referència a l'energia potencial. Els subíndex  $n$  fan referència als nuclis i els  $e$ , als electrons. Els operadors que incorporen dos subíndex fan referència a interaccions entre partícules.

Reagruparem termes anomenant  $\mathbf{H}_e$  a la suma de  $\mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn}$ , de manera que  $\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H}_e + \mathbf{T}_n$ . D'aquesta manera aconseguim un hamiltonià ( $\mathbf{H}_e$ ) que depèn de les posicions dels nuclis però no dels seus moments. La solució a l'equació de Schrödinger per a aquest hamiltonià tindria la següent forma:

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_i(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad i=1,2,\dots,\infty \quad (2.3)$$

En aquest punt és rellevant recordar que, ja que el hamiltonià és hermític, les seves solucions poden ser escollides com a base ortonormal, de manera que es satisfà una relació amb aquesta forma:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})\psi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.4)$$

on apareix la delta de Kronecker que pren els valors

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 1, \quad i=j \\ \delta_{ij} &= 0, \quad i \neq j \end{aligned}$$

Sense introduir cap mena d'aproximació, la funció d'ona exacta pot ser expressada mitjançant una expansió de funcions electròniques amb uns coeficients que podem escollir que siguin funció de les coordenades nuclears:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni}(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Amb aquestes consideracions, l'equació de Schrödinger es pot reescriure així:

$$\sum_{i=1}^{\infty} (\mathbf{T}_n + \mathbf{H}_e)\psi_{ni}(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni}(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.6)$$

De cara al següent desenvolupament, és convenient considerar que  $\mathbf{T}_n$  és un



operador diferencial amb la següent forma:

$$\mathbf{T}_n = \sum_a -\frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 = \nabla_n^2 \quad (2.7)$$

Aquí hem inclòs a  $\nabla_n^2$  la dependència amb la massa, el signe i el sumatori.

Partint de l'expressió 2.6 i prescindint de la notació sobre la dependència en  $\mathbf{R}$  i  $\mathbf{r}$  i tenint en compte que  $\mathbf{H}_e$  no actua sobre  $\psi_{ni}$ :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} (\nabla_n^2 + \mathbf{H}_e) \psi_{ni} \psi_i &= E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni} \psi_i \\ \sum_{i=1}^{\infty} \left[ \nabla_n^2 (\psi_{ni} \psi_i) + \mathbf{H}_e \psi_{ni} \psi_i \right] &= E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni} \psi_i \\ \sum_{i=1}^{\infty} \left[ \nabla_n \left[ (\psi_{ni} \nabla_n \psi_i) + (\psi_i \nabla_n \psi_{ni}) \right] + \psi_{ni} \mathbf{H}_e \psi_i \right] &= E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni} \psi_i \\ \sum_{i=1}^{\infty} \left[ \psi_i (\nabla_n^2 \psi_{ni}) + 2(\nabla_n \psi_i)(\nabla_n \psi_{ni}) + \psi_{ni} (\nabla_n^2 \psi_i) + \psi_{ni} E_i \psi_i \right] &= E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ni} \psi_i \end{aligned} \quad (2.8)$$

A partir d'ara, i per tal de simplificar la notació, s'emprarà la notació de Dirac amb *bra-ket*, segons la qual la integral  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \hat{O} \psi_j d\mathbf{r}$  es podria escriure  $\langle \psi_i | \hat{O} | \psi_j \rangle$ .

Amb aquest canvi de notació *in mente* multiplicarem l'expressió 2.8 per l'esquerra per una funció  $\psi_j^*$ . El resultat és:

$$\nabla_n^2 \psi_{nj} + E_j \psi_{nj} + \sum_{i=1}^{\infty} \left[ 2 \langle \psi_j | \nabla_n | \psi_i \rangle (\nabla_n \psi_{ni}) + \langle \psi_j | \nabla_n^2 | \psi_i \rangle \psi_{ni} \right] = E_{tot} \psi_{nj} \quad (2.9)$$

La funció d'ona electrònica ja no afecta els dos primers termes. La resta de termes, que encara figuren dins el sumatori per a tots els estats electrònics, són els anomenats acoblaments no adiabàtics de primer i segon ordre, respectivament. Prenen rellevància quan es considera la influència de la resta d'estats electrònics sobre l'estat electrònic  $j$ .

En l'anomenada *aproximació adiabàtica* es negligeixen totes les integrals que involucren diferents estats. Per altra banda, és conegut que l'acoblament adiabàtic de primer ordre  $\langle \psi_i | \nabla_n | \psi_i \rangle$  és sempre nul si la funció d'ona no és degenerada en la seva component espacial. Amb aquestes consideracions, l'equació 2.9 queda reduïda a:

$$(\nabla_n^2 + E_j + \langle \psi_j | \nabla_n^2 | \psi_j \rangle) \psi_{nj} = E_{tot} \psi_{nj} \quad (2.10)$$

que podem reescriure per tal de visualitzar amb més claredat el que implica de la següent manera:

$$(\mathbf{T}_n + E_j(\mathbf{R}) + U(\mathbf{R})) \psi_{nj}(\mathbf{R}) = E_{tot} \psi_{nj}(\mathbf{R}) \quad (2.11)$$

Aquí apareix un nou terme,  $U(\mathbf{R})$ , que engloba l'acoblament adiabàtic de segon ordre i és conegut com a *correcció diagonal*. Usualment trobem que aquest terme varia molt lentament en funció de  $\mathbf{R}$  i és, en relació a  $E_j$ , de baixa magnitud: aproximadament la proporció ve donada per la suma de les masses dels nuclis (equació 2.7); en conseqüència es sol negligir sota el que s'anomena aproximació Born-Oppenheimer. Això permet prendre l'energia electrònica  $E_j$  com si fos una energia potencial:

$$(\mathbf{T}_n + E_j(\mathbf{R})) \psi_{nj}(\mathbf{R}) = (\mathbf{T}_n + V_j(\mathbf{R})) \psi_{nj}(\mathbf{R}) = E_{tot} \psi_{nj}(\mathbf{R}) \quad (2.12)$$

Amb l'acceptació d'aquestes aproximacions neix la imatge de que els nuclis es mouen en una *hipersuperfície d'energia potencial* que és una solució de l'equació electrònica de Schrödinger. La superfície no és sensible a un canvi en les masses i per tant no hi ha efectes isotòpics. Aquesta superfície d'energia potencial que satisfà a la vegada l'aproximació adiabàtica i la de Born-Oppenheimer és el concepte fonamental en el si del qual es desenvolupa tota la teoria de camins de reacció que examinarem al capítol 3.

A les seccions següents es durà a terme un recull esquemàtic d'estratègies per a la resolució de l'equació de Schrödinger.

## II. Solucions a l'equació de Schrödinger basades en la funció d'ona

No es coneixen solucions exactes de l'equació de Schrödinger tal i com està plantejada a l'apartat anterior per a la majoria de sistemes d'interès químic. De fet, només es poden resoldre de forma exacta l'àtom d'hidrogen, la molècula  $H_2^+$  i altres sistemes monoelèctrics similars. Això ja dóna una indicació força clara de quin és el principal problema en la resolució d'aquesta equació: com es tracta la manera en la que el moviment d'un electró n'afecta al d'un altre - és l'anomenada correlació elèctrica.

Totes les metodologies que es desenvolupen en aquesta secció són aproximacions de naturalesa *ab initio*; és a dir, en contrast als mètodes anomenats semiempírics, sense proporcionar informació sobre els sistemes a tractar en forma de parametrització.

### II.1. Punt de partida: mètode Hartree – Fock

#### *Els determinants de Slater*

A la secció anterior s'ha tractat de manera formal la funció d'ona  $\Psi$  i s'ha desenvolupat com a combinació lineal d'altres funcions,  $\{\psi_i\}$ . Finalment, hem plantejat la solució de l'equació de Schrödinger en termes d'aquest segon conjunt de funcions  $\{\psi_i\}$ ; concretament unes que depenen només de les coordenades nuclears. No obstant, no s'ha dit res sobre l'estructura d'aquesta mena de funcions.

Aquestes funcions han de tenir una part espacial que depengui certament de les coordenades nuclears però també han de tenir un component de espín. Degut a que el nostre hamiltonià és no relativista no tenim més remei que incloure aquest component d'espín *ad hoc*. A més, l'electró és de naturalesa fermiònica i, per tant,

la funció d'ona ha d'ésser antisimètrica respecte al bescanvi de qualsevulla de les seves coordenades.

La manera en la que això s'aconsegueix és utilitzant determinants com a funció d'ona. Les columnes corresponen a funcions d'ona de cada electró, anomenades *orbitals atòmics* o *orbitals moleculars* (*espinorbitals* si afegim el component d'espín), i les files corresponen a les coordenades dels diferents electrons. Aquests determinants s'anomenen *determinants de Slater*. El conjunt d'espinorbitals es pot escollir ortonormal. Un exemple seria:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Si prenem un sol determinant d'Slater com a funció d'ona estem realitzant una nova aproximació. Molts sistemes no es poden representar així i per tant s'han de considerar diversos determinants alhora.

No obstant, si es dona un sistema tal que es pot representar adequadament mitjançant un sol determinant, l'equació de Schrödinger per a una funció d'ona monodeterminantal té una solució possible anomenada mètode Hartree – Fock.

### *L'operador de Fock*

L'equació de Schrödinger forma part del tipus d'equacions que es poden resoldre emprant principis variacionals i això duu a solucions basades en equacions de vectors i valors propis<sup>3</sup>. Si l'elecció dels espinorbitals deixa graus de llibertat que puguin ser optimitzats variacionalment podrem trobar una solució de la forma:

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon \chi(\mathbf{x}_i) \quad (2.14)$$

on  $f$  és un operador anomenat operador de Fock:

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{\text{HF}}(\chi) \quad (2.15)$$

on  $A$  és l'índex que correspon als  $M$  nuclis. Tot i que aquesta és només una definició molt esquemàtica de l'operador de Fock deixa entreveure quina és l'aproximació i per tant la limitació del mètode; i és que aquest mètode no aspira a descriure la interacció (és a dir, la correlació) entre diferents electrons més enllà d'un terme de camp mig que depèn de tots els altres electrons, aquí senyalitzat com a  $v^{\text{HF}}$ .

Degut a que el terme de camp mig  $v^{\text{HF}}$  depèn dels espinorbitals de tots els altres electrons, l'equació esdevé un problema no lineal i per tant s'ha de resoldre iterativament en el que s'anomena camp autoconsistent. Per a un determinant inicial de prova es determina un camp mig que s'empra per tal de resoldre l'equació secular, donant lloc a un nou conjunt de espinorbitals. El procés es repeteix fins arribar a la convergència.

És adient aturar-se un instant per comentar que el determinant de Slater no es tracta matemàticament a la solució com a tal sinó que hom treballa amb una expansió lineal d'orbitals atòmics equivalent que condueix a solucionar les equacions anomenades de Roothan i Hall; són els coeficients d'aquesta combinació lineal d'orbitals atòmics els que s'ajustaran durant el camp autoconsistent. A la pràctica, la base utilitzada per tal de descriure la funció d'ona té molt a veure amb la fiabilitat dels càlculs. Una base prou gran, generalment, pot deixar l'error d'un càlcul Hartree - Fock en l'energia total de l'estat que representa per sota del 1%. Malauradament, aquest 1% restant inclou correlació vital per a molts problemes de naturalesa química.

Val la pena destacar també que hi ha diferents aproximacions al mètode Hartree - Fock depenent dels graus de llibertat i restriccions que s'imposen als espinorbitals. A l'aproximació més restringida, no hi ha cap possibilitat de que la funció d'ona sigui diferent d'un sol determinant amb tots els seus espinorbitals doblement ocupats; i per tant només és una aproximació vàlida a sistemes singlet

de capa tancada. En una versió menys restringida trobem l'anomenat ROHF que permet ocupar arbitràriament algunes capes mitjançant la manipulació dels paràmetres de la matriu de Fock aconseguint així representar sistemes de capa oberta; això ens condueix a sistemes sempre monoconfiguracionals però que és possible que constin de més d'un determinant. A la versió menys restringida trobem el mètode UHF que tracta separatament els electrons alfa i els beta; no obstant, les solucions obtingudes no són funcions pròpies de l'operador  $\hat{S}^2$  i es dona el fenomen anomenat contaminació d'espín.

El mètode Hartree – Fock es pot considerar com un punt de bifurcació metodològica: a partir d'aquí hom pot optar per millorar aquesta aproximació mitjançant parametrització semiempírica o millorar la funció d'ona a través d'una aproximació multideterminantal. La primera opció no es desenvoluparà en aquest text però alguns dels mètodes més populars que es poden incloure dins de la segona opció seran breument comentats a continuació

## II.2. La matriu d'interacció de configuracions

La manera més immediata des del punt de vista conceptual d'incloure més correlació és emprar més determinants. La intuïció ja ens diu que com més determinants incloquem, més correlació abastarem. Des del plantejament formal, ens podem permetre el luxe de proposar una expansió de la funció d'ona tan gran com vulguem. Donat un determinant arbitrari de referència  $\Phi_{\text{REF}}$ :

$$\Psi_{\text{CI}} = a_0 \Phi_{\text{REF}} + \sum_{i=1}^N a_i \Phi_i \quad (2.16)$$

A la pràctica, el límit superior del sumatori,  $N$ , ve donat per la grandària de la base en la qual s'expandeix la funció d'ona. D'una expansió d'interacció

de configuracions que abasti tots els determinants possibles que es poden construir amb la base donada i el nombre d'electrons del sistema se'n diu *interacció de configuracions total* (en anglès, *Full Configuration Interaction, FCI*). El FCI és la solució exacta de l'equació de Schrödiner estacionària no relativista per a una base donada.

Usualment, el cost d'un càlcul FCI és prohibitiu. Davant d'aquesta limitació tècnica no hi ha més remei que truncar l'expansió de la funció d'ona a un determinat nivell. Aquest nivell es sol anomenar pel tipus d'excitació que representa respecte del determinant de referència: excitació simple si un sol electró ha estat promocionat a un espinorbital diferent, doble si dos electrons s'han canviat d'orbital, etc. El fet de truncar la funció d'ona té efectes col·laterals molt notables: és el problema de la consistència amb la mida i el problema de la extensió de la mida. El que provoca aquest problema és que, per exemple, en un càlcul d'interacció de configuracions que inclogui només excitacions simples i dobles, la suma de les energies de dues molècules de càlculs diferents no dóna el mateix resultat que un càlcul que inclogui, de fet, dues molècules a una distància virtualment infinita; això s'anomena inconsistència amb la mida. Els problemes que venen donats per l'extensió de la mida estan relacionats amb aquest: es tracta de que el mètode no escala correctament en afegir noves partícules, independentment de la seva separació.

L'estructura de la solució de la matriu d'interacció de configuracions és la d'una equació secular. Es pot mostrar fàcilment emprant multiplicadors de Lagrange. Si escrivim una lagrangiana com:

$$L = \langle \Psi_{CI} | \mathbf{H} | \Psi_{CI} \rangle - \lambda [\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle - 1] \quad (2.17)$$

ens podem assegurar de que l'energia sigui estacionaritzada mentre es

manté la normalització de la funció d'ona. Tenint en compte que el conjunt  $\{\Phi_i\}$  és ortonormal (ho és perquè el conjunt d'orbitals moleculars que constitueix cada determinant també ho és):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{CI} | \mathbf{H} | \Psi_{CI} \rangle &= \sum_{i=0} \sum_{j=0} a_i a_j \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle = \sum_{i=0} a_i^2 E_i + \sum_{i=0} \sum_{j \neq i} a_i a_j \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle \\ \langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle &= \sum_{i=0} \sum_{j=0} a_i a_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_{i=0} a_i^2 \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = \sum_{i=0} a_i^2 \end{aligned} \quad (2.18)$$

Podem fer la observació de que, a la primera equació, el primer terme resultant correspon a l'energia de cada determinant  $i$ -èssim. Seguint endavant amb l'estacionarització de la lagrangiana:

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial a_i} &= 2 \sum_j a_j \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle - 2\lambda a_i = 0 \\ a_i (\langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle &= 0 \quad (2.19) \\ a_i (E_i - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle &= 0 \end{aligned}$$

En el cas de que només hi hagués un determinant, es pot observar a la darrera equació que  $\lambda = E$  i a les següents línies ens referirem al multiplicador d'aquesta manera. Amb aquesta mateixa equació podem escriure ja el conjunt d'equacions seculars:

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{I})\mathbf{a} = \mathbf{0} \quad (2.20)$$

En forma matricial, tenint en compte que  $H_{ij} = \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle$ :

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \cdots & H_{0j} & \cdots \\ H_{10} & H_{11} - E & \cdots & H_{1j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ H_{j0} & \cdots & \cdots & H_{jj} - E & \cdots \\ \vdots & \cdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Val a dir que  $\mathbf{a}$  és el vector propi de la matriu de vectors propis que



diagonalitza la matriu hamiltoniana i que correspon al valor propi  $E_i$ . Resoldre l'equació secular 2.21 és equivalent a diagonalitzar el hamiltonià emprant la base de vectors propis  $\{a_i\}$ .

És important també la reflexió sobre la naturalesa de les funcions pròpies d'aquest Hamiltonià. Un sol determinant d'Slater no pot sempre representar correctament una d'aquestes funcions. Tot i que representa l'excitació oportuna, per si sol genera una funció que pot no ser funció pròpia de l'operador  $\hat{S}^2$ ; aleshores s'ha de recórrer a combinacions lineals de determinants que sí compleixin aquesta condició. Aquestes combinacions lineals s'anomenen generalment CSF, de l'anglès *Configurational State Functions*. Actualment, hi ha algorismes molt eficients per tal de construir les CSF: un exemple és el GUGA, *Graphical Unitary Group Approach*<sup>4</sup>.

Hi ha altres aspectes matemàtics molt rellevants de cara a l'avaluació d'aquests termes com per exemple el teorema de Brillouin<sup>c</sup> o les regles de Slater – Condon<sup>d</sup> que permeten estalviar molts costos computacionals. També és molt important la simetria d'espai i de espín pel mateix motiu.

### II.3. Mètodes multiconfiguracionals

Hem vist que les solucions d'interacció de configuracions complertes són impossibles a la majoria de sistemes i que per altra banda les solucions truncades tenen limitacions i problemes essencials.

Degut a aquestes limitacions apareixen els mètodes

---

c El teorema de Brillouin ens diu que tots els elements  $H_{01} = H_{10} = 0$  si la base d'orbitals moleculars emprada és canònica.

d Les regles de Slater – Condon ens diuen que tots els elements que comporten excitacions majors que dos són també zero.

multiconfiguracionals. Ja que no es poden assolir millors resultats en el context plantejat a l'apartat anterior, es planteja la optimització no només dels coeficients que determinen la participació de cada determinant a la funció d'ona sinó també els propis coeficients que fixen com estan construïts internament els determinants (els orbitals moleculars), tal i com feia el camp autoconsistent en el cas del mètode Hartree – Fock<sup>5</sup>. Ja que el plantejament en sí és molt més ambiciós que el de la interacció de configuracions, la mida de la funció d'ona ha de ser molt més petita. De fet, ja que la funció d'ona que correspon a una interacció de configuracions total és més gran, no tindria cap sentit intentar construir una funció d'ona mitjançant aquesta segona metodologia que fes el mateix: la gran virtut d'aquest mètode és que amb un espai molt més reduït ens pot aportar bona part de l'energia de correlació estàtica.

Així doncs, a l'hora de dur a terme un càlcul MCSCF (*Multi-Configurational Self-Consistent Field*) el més important serà triar aquest espai reduït. Si tenim per exemple una molècula que pot ser representada convenientment mitjançant diverses formes ressonants i aquestes formes corresponen de forma clara a solucions Hartree – Fock, aquestes solucions seran probablement un bon punt de partida per a un càlcul MCSCF.

Dintre dels mètodes MCSCF la metodologia més emprada és la coneguda com a camp autoconsistent de de l'espai actiu complert (CASSCF, de l'anglès *Complete Active Space Self Consistent Field*). La selecció de configuracions es fa dividint els orbitals moleculars de partida en particions: uns d'actius i uns d'inactius. El nombre i tipus d'orbitals actius que s'inclouin, i el nombre d'electrons que hi corresponguin, tindran molt a veure amb la qualitat i cost del càlcul multiconfiguracional que en resultarà.

Per tal d'escollir l'espai actiu existeixen certs criteris recomanats a la

bibliografia<sup>6,7</sup>. El cert és que aquest mètode no entra dins dels anomenats mètodes 'caixa negra': un CASSCF per a un mateix sistema permet arribar a conclusions diferents segons la diferent grandària de l'espai actiu o segons els orbitals que s'hi inclouen. Hi ha moltes solucions possibles i, a més, el més habitual no és tenir informació sobre la segona derivada de l'energia respecte les rotacions dels orbitals implicats; si això és així, una solució estacionària no es pot assegurar que correspongui realment a un mínim.

#### II.4. Mètodes multireferencials

Fins ara s'ha plantejat la construcció d'una funció d'ona basada en excitacions d'electrons d'un sol determinant. Aquest únic determinant és el que s'anomena 'referència'. Però la referència pot ser també una funció d'ona multiconfiguracional. En aquest cas, una CISD (interacció de configuracions amb monoexcitacions i diexcitacions) duria a terme simples i dobles excitacions sobre tots i cadascun dels determinants inclosos a la referència. Aquesta metodologia s'anomena MRCI (*Multi-reference Configuration Interaction*).

El mètode és, evidentment, molt car computacionalment. Per altra banda, aporta molta correlació. Si es parteix d'una funció d'ona amb referències molt definitòries del sistema és una manera potent d'acostar-se a la solució d'interacció de configuracions total.

És convenient afegir que es tracta d'un truncament d'una solució d'interacció de configuracions i per tant tornarem a tenir els mateixos problemes amb la consistència de l'extensió que han estat explicats anteriorment.

## II.5. Mètodes pertorbatius

Sigui una equació de Schrödinger per un sistema tal com

$$\mathbf{H} \Psi = W \Psi \quad (2.22)$$

Seguint la teoria de pertorbacions podem definir el nostre hamiltonià com a una suma de dos termes: en primer lloc un terme no pertorbat i en segon lloc un terme pertorbat multiplicat per un paràmetre que regula el pes d'aquesta pertorbació en en hamiltonià total.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + z \mathbf{H}' \quad (2.23)$$

La disciplina a la que pertany aquesta mena d'aproximació és la teoria de pertorbació de multi cos.

Si efectuem aquesta pertorbació sobre el hamiltonià obtindrem també una funció d'ona i una energia pertorbades que podem expressar mitjançant una sèrie:

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} z + \Psi^{(2)} z^2 + \dots \quad (2.24)$$

$$W = W^{(0)} + W^{(1)} z + W^{(2)} z^2 + \dots \quad (2.25)$$

La primera aproximació a la resolució de l'equació de Schrödinger per aquesta via es coneix com a teoria de Rayleigh – Schrödinger. La particularització d'aquesta teoria exigeix la tria de l'operador hamiltonià de referència. Si l'operador escollit és una combinació lineal d'operadors de Fock, les equacions que s'obtenen són les anomenades equacions de Møller – Plesset. Aquesta és la manera més habitual avui dia en química quàntica d'emprar la teoria pertorbacions per tal de resoldre l'equació de Schrödinger utilitzant una referència d'un sol determinant. Si aquesta mena de pertorbació l'apliquem sobre un sistema multiconfiguracional com per exemple una funció d'ona CASSCF, arribarem a mètodes avançats que aporten gran quantitat de correlació com els CASPT o CASMP. Tots aquests mètodes es troben majoritàriament implementats a segon ordre.

És interessant destacar que aquestes metodologies són consistents amb la mida i amb l'extensió.

Els mètodes comentats abans d'aquest capítol tenen bases variacionals i per tant està garantit que l'energia obtinguda estarà per sobre de l'energia exacta per a la base emprada. Però l'energia obtinguda com a resultat de l'aplicació de la teoria de pertorbacions presenta una sèrie d'oscil·lacions en funció de l'ordre de pertorbació que poden portar per sota de l'energia exacta. Aquest desavantatge és menys greu del que pot semblar a priori. Generalment, el valor absolut de l'energia té poc interès i el que busquem són magnituds relacionades amb diferències d'energia. Degut a això, estarem molt més interessats en que l'error de l'energia en cada càlcul romangui constant, apel·lant a la cancel·lació d'errors per tal de neutralitzar aquest desavantatge.

La gran limitació dels mètodes pertorbatius és que depenen molt de la qualitat de la funció d'ona de referència: partim del supòsit de que les pertorbacions incloses no són excessivament importants. Per tant, una referència pobra implica la necessitat de pertorbacions grans; la convergència pot esdevenir en un cas així lenta o erràtica. En casos de trencament de simetria l'aproximació pertorbacional ha de ser descartada.

Una segona contrapartida molt potent és la divergència de la sèrie pertorbacional. Es pot demostrar que la sèrie MP és divergent si hi ha algun estat excitat degenerat amb l'estat fonamental donades certes condicions.

## II.6. Mètodes de clúster acoblat

Aquesta metodologia presenta una aproximació diferent a la solució CI. El plantejament és el següent. Es defineix un operador excitació,  $T$ .

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N \quad (2.26)$$

on cada  $T_i$  genera la i-èsima excitació sobre un determinant de Slater. Per exemple,

$$T_1 \Phi_0 = \sum_i^{oc} \sum_a^{vir} t_i^a \Phi_i^a \quad (2.27)$$

$$T_2 \Phi_0 = \sum_{i < j}^{oc} \sum_{a < b}^{vir} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

La manera en la que s'aplica aquest operador sobre la funció d'ona, però, no és directa: es dona a l'operador una forma exponencial i es desenvolupa com a sèrie. La funció d'ona pren la següent estructura:

$$\Psi = e^T \Phi_0$$

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2} T^2 + \frac{1}{6} T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \quad (2.28)$$

L'equació de Schrödinger es pot escriure aleshores

$$H e^T \Phi_0 = E e^T \Phi_0 \quad (2.29)$$

Igual que resulta impossible resoldre un FCI en la majoria de sistemes per a una base de grandària habitual, tampoc és possible per a la funció d'ona de tipus CC (*coupled cluster*) sense aproximacions. El truncament de la funció d'ona donarà lloc a una solució aproximada amb els seus inconvenients inevitables pel que fa a la pèrdua d'informació respecte a la solució completa; però entre aquests desavantatges no hi trobarem la falta de consistència amb la mida, de manera que aquesta és una alternativa molt interessant a un càlcul d'interacció de configuracions.

III. Solucions a l'equació de Schrödinger basades en la teoria del funcional de la densitat

### III.1. La densitat electrònica i funcions relacionades

La densitat electrònica està directament relacionada amb la densitat de probabilitat,  $|\Psi(\mathbf{x})|^2$ . Per a una posició  $\mathbf{x}$  de tots els electrons donada, hi ha una probabilitat, de trobar el sistema en aquest estat. A diferència de la funció d'ona, és un observable que es pot verificar experimentalment, per exemple, mitjançant raigs X.

Si estenem aquesta densitat de probabilitat a tot l'espai i la funció d'ona està normalitzada, obtenim la unitat,  $\int \Psi^*(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x})d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2\dots d\mathbf{x}_N=1$ . Això vol dir que la probabilitat de trobar tots els electrons a qualsevol punt de l'espai és el 100%. Si integrem totes les coordenades llevat d'una i tenint en compte que els electrons són partícules indistingibles, obtenim la probabilitat de trobar tots els electrons a qualsevol punt de l'espai excepte un, que serà a un lloc concret representat per les coordenades  $\mathbf{x}_1$ . Per tant, la magnitud corresponent serà una funció d'aquesta coordenada. A aquesta funció se l'anomena *densitat reduïda de primer ordre*.

$$\rho(\mathbf{x}_1)=N \int \Psi^*(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x})d\mathbf{x}_2\dots d\mathbf{x}_N \quad (2.30)$$

Aquesta funció es multiplica per  $N$  aconseguint que la integral sobre la coordenada restant no doni lloc a una normalització sobre 1 sinó sobre  $N$ , el nombre total d'electrons. D'aquesta manera, la densitat, després d'integrar sobre una regió donada de l'espai, ens donarà una idea sobre quin nombre d'electrons hi ha en aquella zona.

Se l'anomena reduïda en comparació a la densitat que no integra l'espín. La variable  $\mathbf{x}$  és de fet el producte  $d\mathbf{x}=d\mathbf{r}d\mathbf{s}$  on  $\mathbf{r}$  és la variable d'espai i  $\mathbf{s}$  la variable d'espín. Seria aleshores possible també definir una densitat que no depengués de l'espín:

$$\rho'(\mathbf{r}_1)=N \int \Psi^*(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x})d\mathbf{s}_1d\mathbf{x}_2\dots d\mathbf{x}_N \quad (2.31)$$

Adicionalment, es pot afirmar que la densitat és en tot moment positiva i que satisfà que  $\lim_{x \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{x}) = 0$  com a conseqüència de l'estructura matemàtica de la funció d'ona.

El principal avantatge de dissenyar una teoria de l'estructura electrònica basada en la densitat en comptes de la funció d'ona resulta ja evident: una funció d'ona depèn de  $4N$  variables mentre la densitat només en depèn de quatre si no s'ha integrat l'espín. Adicionalment, a mesura que anem incrementant el nombre d'electrons del sistema la dimensionalitat de la funció d'ona creix amb proporcionalitat mentre la densitat roman tridimensional.

La funció densitat es pot generalitzar al segon ordre per tal de quantificar la probabilitat de trobar alhora un electró a  $\mathbf{x}_1$  i un segon electró a  $\mathbf{x}_2$  :

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.32)$$

on el factor  $N(N-1)$  està ve donat igual que abans tenint en compte la indistingibilitat dels electrons i per ser el nombre màxim de parells d'electrons que podem arribar a formar.

Aquestes funcions de densitats poden ser generalitzades a matrius. Concretament, parlariem de la matriu de densitat de primer ordre i de la de segon ordre.

Els elements de la matriu de densitat de primer ordre tenen la següent estructura:

$$\gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.33)$$

Aquí és rellevant destacar que els elements diagonals d'aquesta matriu es corresponen amb la funció de densitat reduïda de primer ordre. Degut a aquest fet, la traça de la matriu és igual a  $N$ . Si la funció d'ona és tipus Hartree – Fock, la matriu serà diagonal. Si fem algun altre tipus de funció d'ona i diagonalitzem



la matriu obtindrem una matriu de vectors propis; aquests vectors s'anomenen orbitals naturals. Els valors propis que hi corresponen són les anomenades ocupacions naturals.

Els elements de la matriu de densitat de segon ordre tenen la següent estructura:

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2') = N(N-1) \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2', \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.34)$$

S'ha esmentat amb anterioritat que el significat de la densitat de segon ordre està relacionada amb la probabilitat de trobar alhora un dos electrons diferents a unes coordenades concretes. Aquesta probabilitat és diferent del producte de les probabilitats de trobar en aquestes dues ubicacions un electró i un altre electró, respectivament, degut a la correlació que existeix entre tots els electrons. Podem atribuir aquesta diferència a un factor de correlació que anomenarem  $f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$ :

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)(1 + f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)) \quad (2.35)$$

Quan  $f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = 0$  no hi ha cap mena de correlació. No obstant, es dona un artefacte: si integrem la part dreta de l'equació 2.35 sobre tot l'espai obtenim  $N^2$ . Aquest resultat no és consistent amb el nombre de parells màxim que es poden, de fet, arribar a formar tal i com marca el factor de normalització de les equacions 2.32 i 2.34. Apareix un exactament un electró de més i s'atribueix al fenomen de l'autointeracció. Per tal de corregir això, proposem una altra forma de plantejar aquesta correlació. La probabilitat de trobar un parell d'electrons si n'hi ha un de conegut a  $\mathbf{x}_1$  ve donada per la probabilitat condicional  $\Omega(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$  definida segons:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Omega(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\rho(\mathbf{x}_1) \quad (2.36)$$

Es pot comprovar fàcilment que si s'integra sobre tot l'espai l'equació 2.36,  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  i  $\rho(\mathbf{x}_1)$  confereixen a  $\Omega(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$  una normalització de  $(N-1)$ . La

diferència entre  $\Omega(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$  i  $\rho(\mathbf{x}_2)$  serà la diferència afegida per autointeracció

$$\Omega(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) - \rho(\mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) \quad (2.37)$$

Si dividim l'equació 2.35 entre  $\rho(\mathbf{x}_1)$  obtenim:

$$\frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} = \rho(\mathbf{x}_2) (1 + f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)) \quad (2.38)$$

que juntament amb 2.37

$$\rho_{xc}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Omega(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) - \rho(\mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_2) f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \quad (2.39)$$

representa una comparació entre el cas plenament correlacionat i el cas no correlacionat; la desaparició de l'electró esdevingut de l'autointeracció s'anomena forat de correlació – bescanvi. És destacable que la integral sobre  $\mathbf{x}_2$  d'aquest funcional té com a resultat -1: es diu que un electró crea al seu voltant un forat que té exactament la càrrega d'un electró positiu. Aquest forat acompanya l'electró en el seu moviment. El forat de correlació – bescanvi és un concepte àmpliament utilitzat en teoria del funcional de la densitat. És comú descompondre'l tenint en compte l'espín de manera que apareix un terme relacionat amb el principi d'exclusió de Pauli, el forat de Fermi, i un de relacionat amb la correlació de dos electrons de diferent espín, el forat de Coulomb.

### *L'energia com a funcional de la densitat*

És possible expressar qualsevol valor esperat emprant matrius de densitat reduïda, ja siguin operadors monoelectrònics o bielectrònics<sup>8</sup>. Primerament, és

rellevant destacar la diferència existent entre la integració en el cas de que l'operador emprat sigui merament multiplicatiu, un producte o una divisió, o contingui elements que canviïn l'aritmètica dins la integral. És a dir, si és possible modificar la posició de l'operador introduint  $\rho(\mathbf{x})$  segons:

$$\langle F \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{x}) \hat{F} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int \hat{F} \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int \hat{F} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (2.40)$$

Si no és possible, s'empra la nomenclatura següent:

$$\langle F \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{x}) \hat{F} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} \hat{F} \Psi(\mathbf{x}) \Psi^*(\mathbf{x}') d\mathbf{x} = \int_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} \hat{F} \gamma_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') d\mathbf{x} \quad (2.41)$$

Aquesta nomenclatura indica que primerament l'operador actua sobre la variable  $\mathbf{x}$  i, en acabat, abans d'integrar, la variable  $\mathbf{x}'$  es transforma en la variable  $\mathbf{x}$ . En aquesta ocasió, en comptes d'introduir la densitat, s'ha introduït un element de la matriu de densitat reduïda de primer ordre ja que les variables no són iguals.<sup>9,10</sup>

En el cas d'un operador monoelectrònic que sigui un sumatori de termes que afecten cadascun un sol electró, el resultat no difereix degut a la indistingibilitat dels electrons.

$$\begin{aligned} \hat{O} &= \sum_i^N \hat{h}(i) \\ \langle O \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{O} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N = \\ &= \int_{\mathbf{x}_1'=\mathbf{x}_1} \hat{h}(1) \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') d\mathbf{x}_1 \end{aligned} \quad (2.42a)$$

Es poden generalitzar aquestes equacions pel cas dels operadors bielectrònics multiplicatius:

$$\begin{aligned}\hat{G} &= \sum_i^N \sum_{j>i}^N \hat{g}(i, j) \\ \langle G \rangle &= \frac{1}{2} \int \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{G} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N = \quad (2.42b) \\ &= \frac{1}{2} \int \int \hat{g}(1,2) \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\end{aligned}$$

Si prenem com a hamiltonià electrònic la següent expressió:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + \hat{v}(i) \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.43)$$

podem introduir les matrius de densitat reduïda tal i com s'ha proposat a les anteriors equacions 2.42 a i b:

$$\langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle = \int_{\mathbf{x}_1' = \mathbf{x}_1} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2(1) + \hat{v}(1) \right) \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') d\mathbf{x}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{|r_1 - r_2|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.44)$$

La densitat reduïda de primer ordre es pot reduir a la densitat en el cas del sumand corresponent a la part de l'operador potencial ja que es tracta d'un operador multiplicatiu. Si emprem la definició 2.39 del forat de correlació – bescanvi, podem encara donar una nova expressió per al valor de l'energia electrònica pel que fa al terme bielectrònic:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle &= \int_{\mathbf{x}_1' = \mathbf{x}_1} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2(1) \right) \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') d\mathbf{x}_1 + \hat{v}(1) \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2)}{|r_1 - r_2|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{x}_1) \rho_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{|r_1 - r_2|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\end{aligned} \quad (2.45)$$

D'aquesta manera hem descomposat el terme bielectrònic en dos termes. El primer, correspon a la interacció de dues càrregues que no estan correlacionades. El segon correspon a la interacció de la densitat  $\rho(\mathbf{x}_1)$  amb el forat de correlació

– bescanvi. És freqüent analitzar aquest terme integrant sobre la segona coordenada:

$$\begin{aligned} W_{XC}[\rho] &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{x}_1)\rho_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ &= \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{x}_1) \int \frac{\rho_{XC}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 = \int \rho(\mathbf{x}_1) v_{XC}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \end{aligned} \quad (2.46)$$

D'aquesta manera hem pogut expressar l'energia electrònica en termes únicament de la densitat i la densitat reduïda de primer ordre. L'energia és, per tant, un funcional de la densitat. En aquesta darrera equació, a més, hem introduït un potencial de correlació – bescanvi.

### III.2. Teoremes de Hohenberg – Kohn i equacions de Kohn – Sham

#### *Teoremes de Hohenberg – Kohn<sup>11</sup>*

A l'equació 2.46 hem introduït un potencial de correlació – bescanvi que s'ha de determinar per tal de calcular quin valor té l'energia en un sistema donat. Per tant, el hamiltonià del sistema no és totalment conegut – manca el coneixement del potencial – i aquesta és la primera diferència essencial que trobem quan intentem abordar el problema de com resoldre l'equació de Schrödinger respecte a altres mètodes que s'han tractat abans.

Per altra banda, en molts mètodes basats en la funció d'ona s'ha esmentat que per tal de fer-los aplicables cal realitzar algun tipus d'aproximació sobre la pròpia funció d'ona; en canvi, en els plantejaments basats en la teoria del funcional de la densitat es permet a la densitat variar lliurement (només algunes restriccions relacionades amb la representabilitat i que es comentaran més endavant en aquesta secció són necessàries). No hi ha aproximacions pel que fa a la funció d'ona, però, en canvi, haurem d'introduir aproximacions pel que fa al hamiltonià.

Anteriorment a Hohenberg i Kohn hi havia hagut alguns intents de fer teories basades en la densitat però no van arribar a bon port (l'exemple més cèlebre és la teoria de Thomas i Fermi als mateixos anys 20 en el que Schrödinger va publicar la seva teoria).

Tot el plantejament d'una teoria basada en la densitat únicament té sentit si podem determinar un únic hamiltonià a partir d'una densitat. Això no es va aconseguir fins la publicació dels teoremes de Hohenberg i Kohn el 1964. Això dóna peu al desenvolupament de la teoria del DFT (de l'anglès, *Density Functional Theory*).

### *Primer teorema de Hohenberg - Kohn*

El plantejament de Hohenberg i Kohn és sorprenent senzill. Es tracta d'una mena de demostració anomenada 'reducció a l'absurd' i que es basa en el principi de no contradicció. La demostració requereix la consideració prèvia de que l'estat fonamental del sistema no està degenerat.

Primerament es presenta el hamiltonià descomposat en tres termes:  $T$ ,  $U$  i  $V_{ext}$ . El primer es tracta d'un operador cinètic i els altres són operadors d'energia potencial. Els podem trobar a l'equació 2.43:  $U$  és el potencial d'interacció entre electrons (tercer terme) i  $V_{ext}$  és el potencial d'atracció electró – nucli (segon terme). En la teoria del funcional de la densitat, generalment hom es refereix a aquest darrer terme com a 'potencial extern'. De vegades s'inclou dins aquest terme algun efecte addicional com pot ser un camp elèctric o magnètic.

Tenim un potencial  $V_{ext}$  que correspon a un estat fonamental  $\Psi$  i forma part del hamiltonià  $\hat{H}$ . Un potencial diferent  $V'_{ext}$  que forma part del corresponent hamiltonià  $\hat{H}'$  tindrà un estat fonamental  $\Psi'$  diferent associat.

Es pretén demostrar que en cap cas la densitat que es deriva d'un i l'altre sistema poden ser la mateixa.

Degut al principi variacional, podem escriure les següents desigualtats relatives a l'energia que correspon a cada sistema ( $E$  i  $E'$ , respectivament):

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V'_{ext} - V_{ext} | \Psi \rangle = \\ &= E + \int \rho(\mathbf{x})(v'(\mathbf{x}) - v(\mathbf{x})) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Per altra banda, podem escriure exactament la mateixa expressió canviant on posem la “prima”. Per culminar la demostració, suposarem en aquest punt que la densitat que se n'extreu és també la mateixa i després examinarem les conseqüències d'aquesta elecció:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle = \\ &= E' + \int \rho(\mathbf{x})(v(\mathbf{x}) - v'(\mathbf{x})) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Si ara sumem totes dues equacions fixant-nos en el primer i el darrer terme, obtenim la següent desigualtat:

$$E' + E < E + E' \quad (2.49)$$

que és un absurd. La densitat que s'obté de totes dues funcions d'ona ha de ser, per tant, diferent. Es pot afirmar, doncs, que el *potencial extern és un funcional únic de la densitat*; ja que, alhora, el potencial extern determina el hamiltonià, podem afirmar que *l'estat fonamental és un funcional únic de la densitat*. Això ho trobem freqüentment resumit de la següent manera:

$$\begin{aligned} \rho_0 \Rightarrow v \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow E \text{ (i totes les altres propietats).} \\ \rho_0 \Leftrightarrow \Psi \end{aligned}$$

Si examinem els tres termes en el que dividim el hamiltonià a l'equació 2.43 novament, podem adonar-nos de que només el potencial extern varia segons el sistema sota estudi: depèn del nombre d'electrons i la càrrega i posició dels nuclis. Els altres dos termes són quelcom universal. Ocasionalment, a la suma d'aquests dos termes se l'anomena funcional de Hohenberg – Kohn. La recerca en metodologia per a DFT consisteix en gran mesura a trobar una forma adient per a

aquest funcional. Així doncs, seguint la nomenclatura pels potencials anteriorment establerta<sup>e</sup>:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \int \rho(\mathbf{x}) V_{ext} d\mathbf{x} + T[\rho] + U[\rho] = \int \rho(\mathbf{x}) V_{ext} d\mathbf{x} + F_{HK}[\rho] \\ F_{HK}[\rho] &= T[\rho] + U[\rho] \end{aligned} \quad (2.50)$$

És també molt rellevant denotar un aspecte sobre la importància de connectar la densitat de l'estat fonamental amb el hamiltonià del sistema: aquest hamiltonià no caracteritza només les propietats de l'estat fonamental sinó també les de tots els estats excitats.

### *Segon teorema de Hohenberg – Kohn*

El propòsit del segon teorema és el de demostrar, un cop s'ha obtingut una densitat, que aquella és verdaderament la densitat de l'estat fonamental. Aquest plantejament porta inevitablement a reincidir en la natura variacional de les equacions, de manera que una densitat qualsevol a la que associem un potencial donat defineix el seu propi hamiltonià i per tant la seva pròpia funció d'ona; obtindrem una energia que serà la més baixa possible per al sistema. Aquesta funció d'ona es pot prendre com la funció d'ona de prova pel hamiltonià generat a partir del potencial extern donat. Si  $\Psi_0$  i  $\rho_0$  són la funció d'ona i densitat per a l'estat fonamental i  $\rho$  la densitat de prova:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} \tilde{\Psi} \rangle = \tilde{T}[\tilde{\rho}] + \tilde{V}_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.51)$$

Això permet bastir un procediment variacional com el camp auto-consistent aplicat al mètode Hartree – Fock per tal de determinar la densitat corresponent a l'estat fonamental.

Hi ha una sèrie de condicions que encara no han estat esmentades i que una densitat ha de satisfer per tal de ser idònia. No tota densitat de partida ens pot conduir variacionalment a una densitat associada al potencial extern donat i per

---

<sup>e</sup>  $U$  és el potencial que correspon a la interacció interelectrònica i  $V_{ext}$  és el potencial extern.



tant representativa de l'estat fonamental del sistema. La condició de que una densitat de partida donada es pugui associar al potencial extern s'anomena  $V$  – representabilitat. Generalment, aquesta condició que és matemàticament difícil de tractar es deixa de banda i es tracta l'anomenada  $N$  – representabilitat, que no és cap altra cosa que el manteniment de la normalització de la densitat sobre  $N$  electrons; també és necessari que en tot moment la densitat sigui positiva o zero.

És rellevant destacar que els teoremes de Hohenberg – Kohn estableixen una base que permet calcular estats no degenerats i que tinguin una combinació diferent de simetria d'espai i d'espín: un procediment variacional ens durà a l'estat de més baixa energia amb aquestes característiques<sup>12</sup>.

#### *Les equacions de Kohn – Sham*

Al seu article de 1965, Kohn i Sham proposen una manera d'aproximar el funcional desconegut de Hohenberg i Kohn, concretament la part cinètica<sup>13</sup>.

Per tal d'arribar a les seves equacions, partirem d'un plantejament variacional emprant multiplicadors de Lagrange per tal d'assegurar que es mantingui la  $N$  – representabilitat:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \lambda \left[ \int \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - N \right] \right\} = 0 \quad (2.52)$$

les regles per a la diferenciació d'un funcional ens condueixen a la següent expressió:

$$\int \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} \delta \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \lambda \left[ \int \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - N \right] = 0 \quad (2.53)$$

Si reagrupem aquesta equació de la següent manera

$$\int \left\{ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} - \lambda \right\} \delta \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0 \quad (2.54)$$

i apliquem el lema fonamental del càlcul de variacions podem afirmar que si  $\delta\rho(\mathbf{x})$  és zero als límits de la integral i és una funció contínua amb segona derivada també contínua, aleshores:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{x})} - \lambda = 0 \quad (2.55)$$

Recordant l'equació 2.50:

$$\lambda = \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{x})} = v_{ext} + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{x})} \quad (2.56)$$

L'equació 2.56 s'anomena 'equació fonamental de la teoria del funcional de la densitat. El desconeixement de l'estructura del funcional de Hohenberg – Kohn fa que la resolució d'aquesta equació no sigui possible. Per això, el descomposarem en la suma de l'energia cinètica i el potencial d'interacció interelectrònica:

$$\lambda = \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{x})} = v_{ext} + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{x})} = v_{ext} + U[\rho] + \frac{\delta T[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{x})} \quad (2.57)$$

Per seguir endavant, emprarem la proposta de Kohn i Sham. Es tracta de proposar un sistema fictici en el que no existeixen les interaccions entre electrons. Tindrà associat un hamiltonià tal com el següent:

$$\hat{H}_s = T_s + V_s = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + \sum_{i=1}^N \hat{v}_s(i) \quad (2.58)$$

on destaca la carència del terme bielectrònic i on el potencial extern propi d'aquest hamiltonià està marcat amb una 's'. A més, li correspon una equació de vectors i valors propis de la qual s'obtenen unes energies i uns orbitals determinats i sense cap significat físic. Addicionalment, es requereix que al resoldre l'equació de Schrödinger que correspon a aquest hamiltonià, la funció d'ona que s'obté,  $\psi_s$ , és tal que li correspon una densitat idèntica a la del sistema real. També podem escriure l'equació fonamental del DFT per a aquesta mena de sistema:

$$\lambda = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} = v_s + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} = v_s + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} \quad (2.59)$$

A partir d'aquí, degut a que és certament possible resoldre l'equació 2.59, el que es pretén és operar sobre l'equació 2.57 per tal de fer-la formalment idèntica i assimilar els potencials externs d'una a l'altra. El que es fa és definir un terme que englobi tot el necessari per tal d'aconseguir-ho. El terme haurà d'aportar formalment les magnituds exactes i descomptar les aproximades.

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (U[\rho] - J[\rho]) = (T[\rho] - T_s[\rho]) + W_{XC}[\rho] \quad (2.60)$$

El primer terme entre parèntesis ens permetrà que les energies cinètiques siguin idèntiques: al provenir de dos hamiltonians diferents cal esperar a priori que no siguin coincidents. En segon lloc cal recordar que el potencial  $U$  (el interelectrònic) és un operador bielectrònic que no té cabuda en una teoria que vulgui descriure l'energia com a funcional únicament de la densitat: requeriríem l'ús d'una funció de parells. A les equacions 2.44 i 2.45 s'ha descomposat aquesta funció emprant l'energia de correlació – bescanvi  $W_{XC}$  aconseguint que la funció de parells sigui reemplaçada pel producte de dues densitats. Sintetitzem en  $J[\rho]$  el terme que és un producte de densitats monolectròniques. Recordem que, aleshores,  $U[\rho] = J[\rho] + W_{XC}[\rho]$ .

L'energia que defineix el sistema esdevé, doncs:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V[\rho] + U[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{x}) v_{ext} d\mathbf{x} + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + W_{XC}[\rho] = \\ &= E_{KS}[\rho] + E_{XC}[\rho] \end{aligned} \quad (2.61)$$

i l'equació 2.57 pren la següent forma:

$$\lambda = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} + v_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} \quad (2.62)$$

on observem el terme cinètic, el potencial, el derivat de  $J[\rho]$  i el darrer quocient que es defineix com a potencial de correlació – bescanvi,  $V_{XC}$ . Si reorganitzem els tres darrers termes en forma d'un potencial efectiu, ja tindrem una estructura explícitament idèntica a la 2.57:

$$\lambda = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{x})} + v_{ef} \quad (2.63)$$

I podrem resoldre el problema exacte amb la mateixa equació que resolíem el problema sense interacció. Emprant aquesta expressió i tal i com s'havia esmentat abans per a l'equació 2.57, es resoldran per tant les equacions:

$$\hat{h}_{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad \text{amb} \quad \hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \quad ; \quad \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.64)$$

Aquestes equacions que són similars a les resoltes amb el mètode Hartree – Fock donen lloc als anomenats orbitals de Kohn – Sham que ens permeten calcular la densitat a través d'un camp auto-consistent gràcies als principis variacionals que estableixen els teoremes de Hohenberg – Kohn.

En aquest punt convé recapitular per tal d'adonar-nos que cap aproximació ha estat introduïda per arribar fins aquí. Si es conegués la forma exacta de l'energia de correlació – bescanvi aquestes equacions ens durien exactament al valor propi del hamiltonià  $\hat{H}$  de l'equació de Schrödinger.

Una gran contrast que es pot fer notar respecte el mètode Hartree – Fock rau en el fet de que aquest és un mètode que ens dóna un hamiltonià exacte i l'aplica sobre una funció d'ona aproximada, i.e. un determinant de Slater. En canvi, en la teoria DFT resolta a través de les equacions de Kohn – Sham obtenim la densitat exacta per a un hamiltonià amb un potencial que és, a priori, desconegut.

Durant el 2008 es va publicar un estudi que es centrava en el caràcter birradicalari d'alguns enolats de titani<sup>14</sup>. L'estudi es planteja una predicció teòrica que es confirma finalment amb mitjans experimentals, detectant l'existència del

birradical predit amb un espectre de RSE (ressonància d'espín electrònic). Aquesta predicció teòrica s'ha realitzat emprant càlculs tipus CASSCF. Quan s'han volgut repetir les prediccions emprant DFT, no s'ha obtingut un resultat que pugui reproduir les observacions experimentals. Sense entrar en major profunditat en el contingut de l'estudi és clar que som davant d'un tipus de sistema que la metodologia DFT no descriu correctament. Davant d'aquest fet, s'ha intentat definir millor en quina mena de sistemes la resposta DFT és errònia. Aquests intents corresponen a les dues següents seccions. A la secció 2.III.3, es revisa la resposta del DFT enfront a una família de compostos que presenten un cert repte pel que fa al càlcul adient de les seves propietats; la resposta del DFT es comparà a una funció d'ona CASSCF i, quan sigui possible, a resultats experimentals o càlculs propers a la solució de configuració d'interaccions total. A la secció 2.III.4, es plantejarà una comparació més formal entre la funció d'ona i el DFT que també inclou càlculs.

### III.3 Família d'anells antiaromàtics

Per tal d'establir comparacions entre el comportament de la metodologia DFT i la funció d'ona en quant a la seva resposta davant d'una família de compostos que presenti un repte d'alguna mena. L'estabilitat de la funció d'ona Hartree – Fock i la seva relació amb el càlcul d'estats excitats ofereix una possibilitat interessant i dins les diferents possibilitats s'ha escollit una família d'anells antiaromàtics segons la regla de Hückel: anells de tres a sis membres sense substituents amb càrrega tal que el nombre d'electrons sigui 4. Se n'ha estudiat en cada cas la geometria pla del grup  $D_{ih}$  corresponent, on  $i$  és el nombre d'àtoms de l'anell. A la bibliografia, l'estudi de sistemes aromàtics i antiaromàtics ha captat l'atenció d'una forma notòria i hi ha estudis extensos i complexos al darrera<sup>15</sup>. La nostra intenció és analitzar la resposta de la metodologia DFT analitzant el seu comportament davant de diferències d'energia entre estats diferents.

A nivell tècnic, s'ha utilitzat tant el programa GAUSSIAN<sup>16</sup> com el

GAMESS<sup>17,18</sup>. La base emprada ha estat la 6-31+G\*\*. Les optimitzacions de les distàncies C-C i C-H s'han fet a nivell UHF i la diferència d'energia s'ha calculat amb la mateixa geometria a tots dos estats excepte pel que fa a la discussió que s'adjunta per a l'anell de 5 carbonis.

A continuació s'adjunta la diferència d'energia  $\Delta E_{s \rightarrow t}$  en kcal/mol per cada sistema de  $n$  àtoms de carboni.

n	CASSCF	B3LYP	PBE0	M06	LC- $\omega$ PBE
3	-10	-22	-26	-18	-31
4	10	-26	-29	-25	-29
5	-16	-26	-29	-25	-29
6	-14	-24	-27	-24	-29

Figura 2.3. Diferència d'energia entre el triplet i el singlet seleccionats en cada cas. Es tracta sempre d'excitacions verticals.  $n$  és el nombre d'àtoms de carboni del quals consta cada anell. Les energies són en kcal/mol i l'espai actiu de cada CAS es discuteix al text.

Hi ha discrepàncies pel resultat obtingut amb DFT en el cas de l'anell de tres carbonis. El rang de diferències d'energia es mou entre 20 i 30 kcal/mol en el cas DFT mentre que és la meitat, 10 kcal/mol, en el CASSCF(3,3). Aparentment no hi ha bibliografia amb càlculs més potents per tal de poder-ho contrastar.

En l'anell de quatre carbonis s'observa una greu inversió pel que fa a la predicció de quin és l'estat fonamental per part del DFT. A la bibliografia es confirma mitjançant càlculs més potents (MRCCSD, un clúster acoblat amb monoexcitacions i diexcitacions de caràcter multireferencial) que l'estat fonamental és singlet predit mitjançant CASSCF(4,4) i que el funcional B3LYP prediu el triplet com a estat fonamental.<sup>19,20</sup>

En el cas de l'anell de 5 carbonis hi ha dades espectroscòpiques que situen l'energia de l'excitació entre 5 i 7 kcal/mol<sup>21</sup> per a una excitació no vertical. L'estat de més baixa energia es tracta d'un triplet  $^3A_2'$  (geometria  $D_{5h}$ ). En canvi, en els

estats excitats a simetria  $C_{2v}$  tenim tres singlets: un singlet de simetria  $^1B_2$  i dos singlets més:  $[\dots(b_1)^2]^1A_1$  i  $[\dots(a_2)^2]^1A_1$ . Lee i Wright<sup>22</sup> aporten càlculs amb metodologia RCCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/6-31G\*\* que situen la transició a 6.5 kcal/mol i CASSCF(4,5)/6-31G\*\* que la situen a 5.1kcal/mol. Les dades de Jiao *et al.*<sup>23</sup> situen el funcional B3LYP/6-311+G\*\*/B3LYP/6-311G\* sobreestimant lleugerament aquesta diferència d'energia, 9.9 kcal/mol. Pel que fa a les excitacions verticals, el mateix article de Lee i Wright aporta dades que podem comparar amb els càlculs DFT descrits a la figura 2.3. Els estats accessibles són  $^1E_2'$  i  $^1A_1'$  però a la figura 2.3 només s'han inclòs els referents al segon. La diferència d'energia que aporten els autors al nivell CASSCF(5,4) + MRCI /cc-pVDZ situa aquest estat a 30 kcal/mol sobre el triplet, de manera que l'aproximació DFT resultaria molt bona en comparació i el CAS(4,5) (que és el realitzat en el context del present estudi i indicat a la taula) una mala aproximació.

Pel que fa a l'anell de sis àtoms i dues càrregues positives, el resultat es pot comparar amb la informació experimental de l'espectroscopia AUGER<sup>24</sup>. La referència dóna una energia de -14 kcal/mol que s'ajusta a la predicció feta amb CASSCF, que en aquest cas ha comptat amb un espai actiu de quatre electrons en 6 orbitals. L'aproximació DFT sembla sobreestimar aquesta energia, aproximadament duplicant-la.

### III.4 Comparació entre teories basades en funció d'ona i funcional de la densitat<sup>25,26</sup>

La comparació dels mètodes presentats fins ara amb el mètode DFT és immediata si donem per vàlida la mera comparació de diferències d'energies aplicades a un problema donat o l'estimació de propietats físiques: n'hi ha prou amb valorar la bonança de cada aproximació respecte a dades empíriques o d'alt nivell de càlcul. No obstant, fins abans d'aquest capítol hem obtingut en tots els casos funcions d'ona que ens han permès dur a terme comparacions des del punt de

vista purament metodològic, sovint mirant si la solució ens proporcionava una funció d'ona que s'apropés a la solució d'interacció de configuracions total. Això no es pot dur a terme de forma immediata en el cas del DFT ja que la funció que aquesta teoria emprava per tal de descriure les propietats del sistema sota estudi és la densitat i no la funció d'ona.

Obtenir una densitat a partir d'una funció d'ona és trivial tal i com s'ha explicat al començament d'aquest capítol: a cada funció d'ona li correspon una sola densitat (la densitat és un funcional de la funció d'ona). És possible obtenir una funció d'ona a partir d'una densitat donada per tal d'articular certa comparativa? A una sola densitat li corresponen moltes funcions d'ona diferents (la funció d'ona no és una funció de la densitat<sup>f</sup>); tot i això, des del punt de vista purament teòric és possible trobar la funció d'ona que correspon a aquesta densitat de l'estat fonamental (serà la funció d'ona que correspongui a aquesta densitat i tingui l'energia associada més baixa). Per suposat, aquesta asseveració té una aplicabilitat impossible ja que no es pot obtenir aquest conjunt de funcions d'ona que correspondrien a la densitat de l'estat fonamental. La conclusió d'aquesta sèrie de raonaments és que des del punt de vista pràctic es pot dir que no es disposa de cap funció d'ona en el marc del DFT: es treballa amb densitat i prou.

A continuació s'exposa una manera de comparar els mètodes basats en funció d'ona i en funcional de la densitat basant-se en la descomposició de l'energia emprant la tècnica de partició de Löwdin<sup>27,28</sup>.

Partirem de l'equació 2.61 que divideix l'energia obtinguda mitjançant DFT en un terme que anomenarem energia Kohn – Sham,  $E_{KS}$ , i un terme que conté tota la correlació i ja ha estat definit prèviament (equació 2.60),  $E_{XC}$ . L'energia Kohn – Sham conté els termes cinètic, potencial nuclear i coulòmbic. La resta de

---

f Si expressem la funció d'ona com a producte d'una amplitud i una fase oscil·latòria,  $\Psi = a \exp(iS/\hbar)$ , és trivial veure que el producte de  $\Psi^* \Psi$  depèn únicament de  $|a|^2$  i per tant l'únic requeriment per a que dues densitats siguin idèntiques és tan sols que tinguin una amplitud idèntica: podem variar S arbitràriament i obtenir diferents funcions d'ona amb la mateixa densitat.



l'energia ve donada pel terme de correlació bescanvi. Recuperant, l'equació 2.16, podem donar una forma similar a l'energia per a una funció d'ona de configuració d'interaccions complerta. Comparant totes dues estructures de l'energia com a funcional trobem una similitud que ens proposem explotar per tal de treure tantes conclusions com ens sigui possible:

$$E = E_{KS} + E_{XC} \quad (2.65a)$$

$$E = E_{ref} + E_{corr} \quad (2.65b)$$

on  $E_{ref} = E_{HF}$  en l'exposició subsegüent, tal i com es raona al text.

Aplicant la tècnica de partició de Löwdin sobre el hamiltonià d'interacció de configuracions partirem tot l'espai  $K$  en dos subespais,  $K_I$  i  $K_{II}$ . El primer conté únicament l'espai de referència (una única CSF, per tant monodimensional) i el segon, tota la resta fins a completar  $K$ . Les equacions seculars corresponents venen donades pel sistema matricial:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{I,I} & \mathbf{H}_{I,II} \\ \mathbf{H}_{II,I} & \mathbf{H}_{II,II} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}_I^{(i)} \\ \mathbf{c}_{II}^{(i)} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \mathbf{c}_I^{(i)} \\ \mathbf{c}_{II}^{(i)} \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

i es compliran per a tot valor propi  $E_i$  amb vector propi  $(\mathbf{c}^{(i)})^T = (\mathbf{c}_I^{(i)} \mathbf{c}_{II}^{(i)})^T \neq (\mathbf{0}_I \mathbf{0}_{II})^T$  on  $\mathbf{0}$  són els vectors zero dels corresponents espais. Les equacions seculars donen lloc trivialment a

$$\left[ \mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II} (\mathbf{H}_{II,II} - E \mathbf{I}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I} \right] \mathbf{c}_I^{(i)} = E \mathbf{c}_I^{(i)} \quad (2.67)$$

on  $\mathbf{I}$  és la matriu unitat de dimensionalitat adequada a l'espai II. A continuació definirem la funció de Löwdin  $f(E)$  que es tracta del coeficient de Rayleigh – Ritz associat a la matriu monodimensional de la part esquerra de la igualtat 2.67 multiplicada per uns vectors monodimensionals  $\mathbf{d} = d = 1$ .

$$f(E) = \mathbf{d}^T \left[ \mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II} (\mathbf{H}_{II,II} - E \mathbf{I}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I} \right] \mathbf{d} \quad (2.68)$$

El domini de  $E$  és  $E \in (-\infty, \infty)$ . El conjunt de  $K$  valors de la funció de Löwdin que corresponen a la situació  $f(E) = E = E_i$  són els valors propis de l'equació 2.66. En aquest cas,  $\mathbf{d} = [(\mathbf{c}_1^{(i)})^T (\mathbf{c}_1^{(i)})]^{-1/2}$  si  $\mathbf{c}^{(i)}$  és un vector normalitzat.

Si representem la funció de Löwdin enfront de  $E$ , observem certes tendències que val la pena remarcar.

Per a  $\lim_{E \rightarrow \pm\infty} f(E) = \mathbf{H}_{I,I} = E_{ref}$ ; a més coincideix amb l'energia Hartree – Fock si el hamiltonià s'ha construït utilitzant el conjunt d'orbitals que fa estacionària la solució Hartree – Fock. Ja que aquesta energia depèn de la matriu de densitat reduïda de primer ordre, es pot escriure més explícitament de la forma  $E_{ref}[\gamma_1] = E_{HF}[\gamma_1] = \mathbf{H}_{I,I}[\gamma_1]$ .

Per a  $f(0) = \mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II} (\mathbf{H}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I}$  ja que  $\mathbf{d} = 1$ . Aquest funcional es pot descriure com a funcional paramètric de  $\gamma_1$  i els termes monoelectrònics de la matriu  $\gamma_2$  pel que fa al segon terme<sup>29</sup>. Aquest funcional reconstrueix totalment l'equació 2.65a en el sentit de que es construeix emprant el conjunt d'orbitals que optimitza el funcional  $E_{HF} = \mathbf{H}_{I,I}$  i s'afegeixen els termes cinètics i de bescanvi al segon terme, que reconstrueix així el terme  $E_{XC}[\rho]$  que, com aquest, no depèn de l'energia  $E$ . Emprarem doncs aquesta funció per articular la comparativa que buscàvem. Les funcions representant ambdues teories seran equivalents si es construeixen utilitzant el mateix potencial extern, el mateix nombre d'electrons i es construeixen les funcions d'ona utilitzant orbitals Hartree – Fock com a referència.

A la figura 1 es presenta esquemàticament aquesta funció amb el corresponent valor de  $K$  (dimensió de la matriu d'interacció de configuracions total). Cada asímptota vertical correspon a un valor propi de la matriu  $\mathbf{H}_{II,II}$ . S'hi observa destacada una línia diagonal que correspon a  $f(E) = E$ ; aquesta línia és important perquè en els punts on es creua amb les asímptotes verticals corresponents als diferents estats electrònics trobem la magnitud exacta dels valors propis del hamiltonià complet  $\mathbf{H}$ . Tot i que s'ha assignat a tots els estats un valor propi

(energia) inferior a zero, es podria generalitzar més afegint-hi estats amb valor propi positiu. Per altra banda, es pot observar com es compleix el límit esmentat abans per a  $E \rightarrow \pm\infty$ : la funció de Löwdin pren el valor de  $f(E) = H_{1,1}$ . També s'observa com quan  $E$  pren el valor  $E = a_i$ , la funció  $f(E)$  tendeix a  $\pm\infty$ .

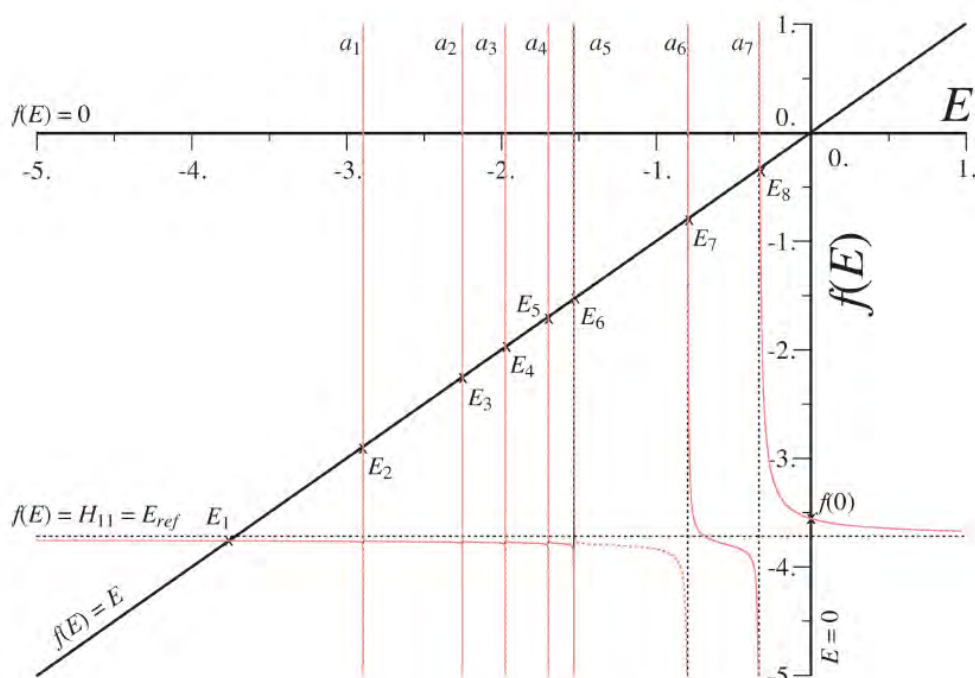


Figura 2.1: Representació de la funció de Löwdin. Es representa el cas d'una matriu de dimensió (8x8) on les vuit arrels són no degenerades. Les asímptotes verticals  $a_1, \dots, a_7$  són els valors propis de la matriu  $\mathbf{H}_{II,II}$  que en aquest exemple és de dimensió (7x7). L'asímptota horitzontal correspon a l'element  $H_{11} = E_{ref}$ . Aquest element és la solució HF restringida si el sistema és de capes tancades o ROHF si és de capes obertes. Quan a l'equació (2.68)  $E$  tendeix a  $\pm\infty$ , aleshores  $f(E)$  s'aproxima a  $H_{11} = E_{ref}$ . A mesura que  $E$  s'aproxima a  $a_1$ , el valor de  $f(E)$  va decreixent fins a  $-\infty$ . Per tant, per a  $E \in (-\infty, a_1)$ ,  $f(E) \in (H_{1,1}, -\infty)$ . Això implica que hi ha un punt on aquesta corba coincideix amb la recta  $f(E) = E$ : en aquest punt podem afirmar que el valor de  $E$  correspon al valor propi més baix de la matriu de dimensió (8x8). En el domini  $E \in (a_1, a_2)$ , la funció  $f(E)$  decreix de manera contínua de  $+\infty$  a  $-\infty$  i per tant trobem una nova intersecció amb la recta  $f(E) = E$ , que és un nou valor propi de la matriu (8x8), el segon. Així es procedeix a cada segment. En el darrer, per  $E \in (a_8, \infty)$ ,  $f(E)$  decreix des de  $+\infty$  fins a  $H_{1,1} = E_{ref}$ , tallant la recta  $f(E) = E$  al punt corresponent al darrer valor propi de la matriu.

---

Per tal d'analitzar la comparació entre les energies calculades mitjançant DFT i la funció d'ona descomposada mitjançant la tècnica exposada cal tenir en compte en primer lloc que existeix una gran varietat de funcionals de la densitat dissenyats variant la manera en com s'aproxima el terme d'energia de correlació – bescanvi. A l'apèndix C es comenta breument quins tipus de funcionals existeixen i quines són les seves característiques principals. També s'inclou la bibliografia oportuna sobre cadascun.

A la figura 2.2 s'inclouen els principals resultats de la comparació entre models juntament amb algunes especificacions tècniques. S'han escollit tota mena de molècules molt rellevants i recurrents en els càlculs de química computacional; per altra banda també s'han escollit petites per tal de poder utilitzar un hamiltonià sense truncaments d'interacció de configuracions. En tots els casos, les geometries provenen d'optimitzacions dutes a terme a la metodologia CISD amb base 6-31++G\*\*. La base per al càlcul posterior és la STO-3G. Els càlculs CISD s'han realitzat amb el programa GAMESS 2012<sup>17,18</sup> i els càlculs DFT amb el GAUSSIAN 09<sup>16</sup>.

	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
$K = N(FCI)$	70	616	382	1436	1436	148	106
$E_1$	<b>-75.012114</b>	<b>-55.517543</b>	<b>-394.354092</b>	<b>-39.805451</b>	<b>-55.946702</b>	<b>-38.472608</b>	<b>-147.747895</b>
$E_2$	-74.419386	-54.989548	-393.780008	-38.973091	-55.099684	-37.943644	-147.146834
$E_3$	-74.015740	-54.931878	-393.610959	-38.917079	-55.065056	-37.888937	-146.901982
...							
$E_{K-1}$	-28.052661	-16.773511	-179.589921	-9.0789790	-13.342182	-11.697235	-103.312082
$E_K$	-27.401570	-16.607329	-177.750980	-8.9003961	-13.139050	-11.366848	-101.543057
$f(E=0)$	<b>-74.961208</b>	<b>-55.450762</b>	<b>-394.311791</b>	<b>-39.722529</b>	<b>-55.863139</b>	<b>-38.427856</b>	<b>-147.630696</b>
$E(HF/ROHF)=H_{II}$	-74.962674	-55.453330	-394.311615	-39.726846	-55.866554	-38.429892	-147.632382
$E(SVWN5)$	-74.731653	-55.289280	-393.511068	-39.616730	-55.709647	-38.235051	-147.197578
$E(PW91PW91)$	-75.278919	-55.752563	-394.908835	-40.006167	-56.167937	-38.617965	-148.238832
$E(BLYP)$	-75.277026	-55.744244	-394.899925	-39.994248	-56.157526	-38.614300	-148.245053
$E(PBEPBE)$	-75.225100	-55.706750	-394.755311	-39.966679	-56.123036	-38.581657	-148.141707
$E(\text{revTPSS})$	-75.326254	-55.796958	-394.970071	-40.051700	-56.210114	-38.666296	-148.328874
$E(\text{PKZBPKZB})$	-75.193024	-55.688394	-394.529979	-39.958448	-56.104226	-38.573009	-148.079450
$E(VSXC)$	-75.349301	-55.814583	-395.109922	-40.059908	-56.228813	-38.668603	-148.359499
$E(\text{PBE0})$	-75.245260	-55.725543	-394.816928	-39.984130	-56.141393	-38.599394	-148.155159
$E(\text{B3LYP})$	-75.312120	-55.784317	-394.951857	-40.038517	-56.197663	-38.646414	-148.273295

Figura 2.2. Valors més rellevants de la funció de Löwdin (dimensió del hamiltonià d'interacció de configuracions, energies, etc.), energies obtingudes emprant el mètode Hartree – Fock (veure discussió al text sobre el significat de l'energia Hartree – Fock en el context de la partició de Löwdin) i diversos funcionals de la densitat. D'aquests, SVWN5 és de la categoria LDA; PW91PW91, BLYP i PBEPBE són de la categoria GGA; revTPSS, PKZBPKZB i VSXC són de la categoria meta – GGA; i els B3LYP i PBE0 són híbrids.

Establerta la comparació, val la pena comentar una sèrie d'aspectes. Una és el comportament previsible de l'energia  $E_{HF}=E_{ref}$ : en tot moment per sobre de la primera arrel del hamiltonià complert (teorema de Hylleras – Undheim i MacDonald). Per altra banda, respecte del valor de la funció de Löwdin per a  $E=0$ , és molt similar.

La funció de Löwdin tendeix asimptòticament a infinit per a valors de  $E$  que són valors propis de  $H_{II,II}$  però no són alhora valors propis de  $H$ .

En quant a la comparació dels valors per a  $E=0$  i els valors per als funcionals DFT, obtenim resultats molt diversos. El funcional tipus LDA proporciona una energia per sobre de l'arrel del hamiltonià complert; també per sobre de la solució

Hartree – Fock i a prop del valor per a  $f(0)$ . No obstant, tant els GGA, meta-GGA com els híbrids donen energies no només per sota del valor de la funció de Löwdin a  $E=0$  sinó també per sota de la solució calculada a partir de la matriu de configuració d'interaccions completa. Com a normal general, les diferències d'energia entre aquests tres darrers tipus de funcional depenen de la grandària del sistema (majors a mesura que s'incrementa el nombre d'electrons involucrats). La conclusió que s'extreu és que l'equivalència entre  $E[\rho]$  i  $f(0)$  proporciona un argument per a explicar aquests diferents resultats en termes de la complexitat de la parametrització dels diversos funcionals i la seva incapacitat de cenyir-se al límit inferior que representa una arrel del hamiltonià d'interaccions complet.

El fet de que les solucions obtingudes en alguns funcionals quedin per sota de l'energia variacionalment permesa per a una funció d'ona pot induir a pensar que la densitat en qüestió no prové de la funció d'ona adaptada a unes certes condicions d'espai i d'espín adequada; aquests funcionals es poden entendre cadascun d'ells casos especials de la funció de Löwdin per al corresponent problema  $n$  – electrònic però que poden no satisfer totes les condicions necessàries i suficients en  $\rho$  i en el terme  $E_{xc}[\rho]$ . Això condueix al fenomen de proporcionar una energia per a l'estat fonamental inferior a la solució de configuració d'interaccions completa, fenomen que es pot descriure amb el terme 'sobrecorrelació'.

#### IV. Exemple d'aplicació: La reacció entre clústers d'aigua i el radical hidroxil

És destacable un estudi sobre la reactivitat existent entre el radical hidroxil (HO) i els clústers d'aigua<sup>30</sup>. Al marge de la rellevància de la interacció entre aquestes molècules que es discuteix amb profunditat a l'article (química atmosfèrica, ambiental i biològica) val la pena aturar la mirada durant un instant en una reacció concreta,  $\text{H}_2\text{O} + \text{HO} \rightleftharpoons \text{HO} + \text{H}_2\text{O}$  que té interès degut a que resulta paradigmàtica pel que fa a abstraccions d'hidrogen que involucrin el radical

hidroxil, a més de ser important pel que fa a la composició isotòpica de l'aigua atmosfèrica<sup>31</sup>.

A l'estudi que s'exposa, s'encara l'estudi teòric de la reacció esmentada i les possibles variants amb clústers de dues i tres aigües. L'objectiu és veure com afecta a la reactivitat la involucració d'altres molècules d'aigua ja que és coneguda l'activitat catalítica del vapor d'aigua en algunes reaccions atmosfèriques<sup>32</sup>.

Pel que fa a les especificitats tècniques, s'ha emprat primerament el funcional BH&LYP (veure apèndix C per a la bibliografia) amb la base 6-311+G(2df,2p) per tal d'optimitzar tots els punts estacionaris que es presenten, i calcular-ne l'espectre vibracional. També s'ha verificat que els estats de transició estiguessin connectats amb reactius i productes mitjançant un camí de reacció IRC (veure capítol 3.II). Les diferències d'energia s'han recalculat més tard emprant un mètode més potent, CCSD(T) amb base aug-cc-pVTZ. També s'han reoptimitzat totes les geometries emprant un mètode d'interacció de configuracions fins a quartes excitacions, QCISD, amb base 6-311+G(2df,2p). L'energia d'aquestes geometries també s'ha recalculat amb el mètode CCSD(T) i base aug-cc-pVTZ. S'ha comprovat que l'espectre vibracional QCISD i BH&HLYP és raonablement semblant.

Abans d'analitzar els resultats, és pertinent un comentari sobre la nomenclatura emprada a les il·lustracions. S'han anomenat els punts estacionaris com a CR excepte pel que fa als estats de transició, que són TS. S'han numerat tots per tal de distingir-los entre ells i també s'han emprat lletres per distingir diferents geometries properes quan ha estat necessari.

### Reacció entre el radical hidroxil i una molècula d'aigua

Aquest mecanisme és conegut i per tant no s'han realitzat hipòtesis sinó que s'ha treballat directament amb el que està acceptat a la bibliografia<sup>31</sup>, al marge de certa polèmica referent al complex prereactiu que serà comentada breument al capítol 4.

Els resultats obtinguts per a aquest mecanisme estan sintetitzats gràficament a la figura 2.4. Es situa un zero energètic a l'alçada del radical HO i una molècula d'aigua sense interacció. La reacció consisteix en una ruptura homolítica i la formació d'un enllaç OH. Es pren la hipòtesi de que el complex prereactiu CR1 és el mínim global  $H_2O+HO$ . A l'estat de transició es pot observar la transferència de l'àtom d'hidrogen.

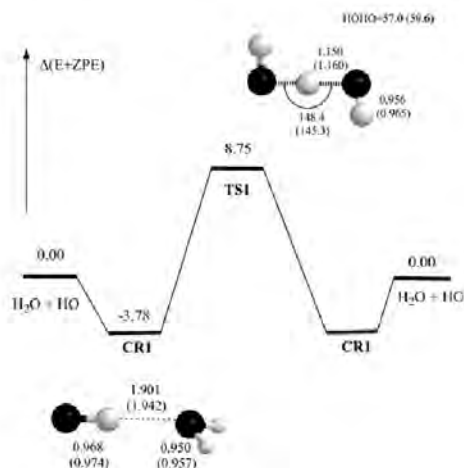


Figura 2.4. Es pot observar el perfil de reacció  $H_2O+HO$ . S'hi adjunten les geometries dels punts estacionaris i les diferències d'energia entre ells en kcal/mol. També hi apareixen algunes distàncies rellevants calculades mitjançant BH&HLYP i, entre parèntesi, les mateixes optimitzades amb metodologia QCISD. Les energies estan corregides amb l'energia del punt zero.

### Reacció entre el radical hidroxil i dues molècules d'aigua

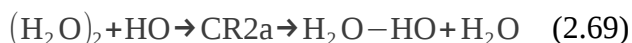
En aquesta ocasió, el zero energètic es situa a l'alçada del radical OH i un dímer d'aigua sense interaccionar.

Es poden observar diversos isòmers per a cada CR tot i ser pràcticament degenerats en energia; la diferència existent consisteix en una variació en



l'orientació dels àtoms d'hidrogen, tot i que només s'adjunta la representació d'un d'aquests isòmers. A partir dels CR2 i CR2a hi ha dues reaccions possibles: el complex pot dissociar en un nou complex d'aigua i radical hidroxil a més d'una molècula d'aigua (i); o bé pot procedir a través de tres possibles estats de transició (cadascun amb dos possibles isòmers igual que passava amb el CR2) tal i com es pot observar al perfil de reacció que es mostra a la figura 2.5.

El mecanisme (i) mostra una diferència d'energia de  $-0.83$  kcal/mol i val a dir que és molt rellevant de cara a la química atmosfèrica ja que comporta una via per a la formació de radical hidroxil hidratat:



El mecanisme (ii) consta com ja s'ha comentat de tres possibles reaccions elementals.

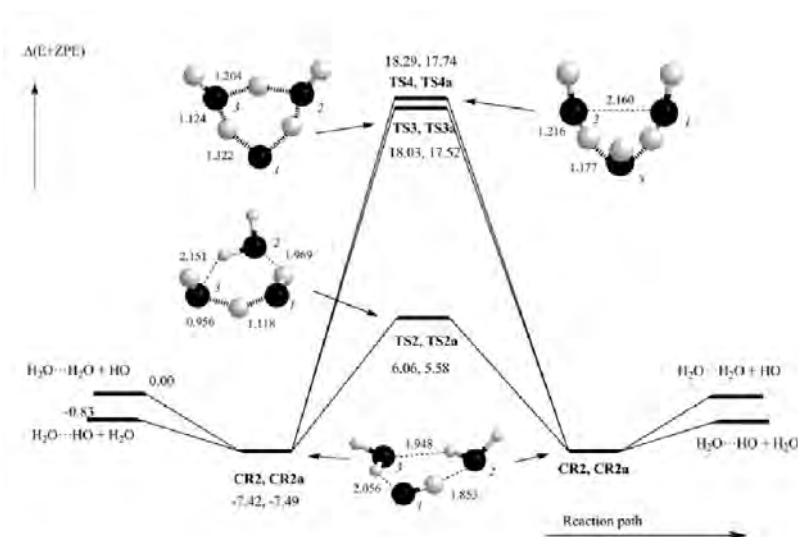


Figura 2.5. Es pot observar el perfil de reacció  $2\text{H}_2\text{O} + \text{HO}$ . S'hi adjunten les geometries dels punts estacionaris i les diferències d'energia entre ells en kcal/mol. Les energies estan corregides amb l'energia del punt zero. Apareixen les diferents reaccions elementals que procedeixen a través d'estats de transició diferents numerats amb diferents nombres; i s'etiqueta la possible variació isomèrica mitjançant la lletra 'a'.

La primera succeeix a través del TS2a, que mostra una estructura d'anell de tres membres. La reacció consisteix en la ruptura homolítica de l'enllaç O3-H i la formació de l'enllaç H-O1. L'estat de transició queda estabilitzat per dos ponts d'hidrogen; tot i això, la barrera per a CR2a és 13.07 kcal/mol, una mica superior a la de 12.40 kcal/mol trobada en la reacció amb una sola molècula d'aigua. Es pot concloure doncs que el possible efecte catalític degut a les interaccions estabilitzadores dels ponts d'hidrogen a l'estat de transició queden contrarestades per la major estabilitat del complex prereactiu.

Pel que fa als mecanismes que passen per TS3, TS4 i els seus corresponents isòmers són pocs importants degut a la seva energia molt superior. No obstant, com a comentari, val la pena apreciar que TS3 implica una triple transferència de protó i que TS4 implica un tipus de reacció coneguda com a mecanisme de transferència de protó i electró acoblades.

#### *Reacció entre el radical hidroxil i tres molècules d'aigua*

Tot examinant aquesta reacció s'han trobat fins a tres isòmers diferents per a cada punt estacionari. La diferència d'energia entre isòmers és petita, com en la reacció amb dues aigües, i tota la discussió s'efectuarà considerant únicament el de més baixa energia.

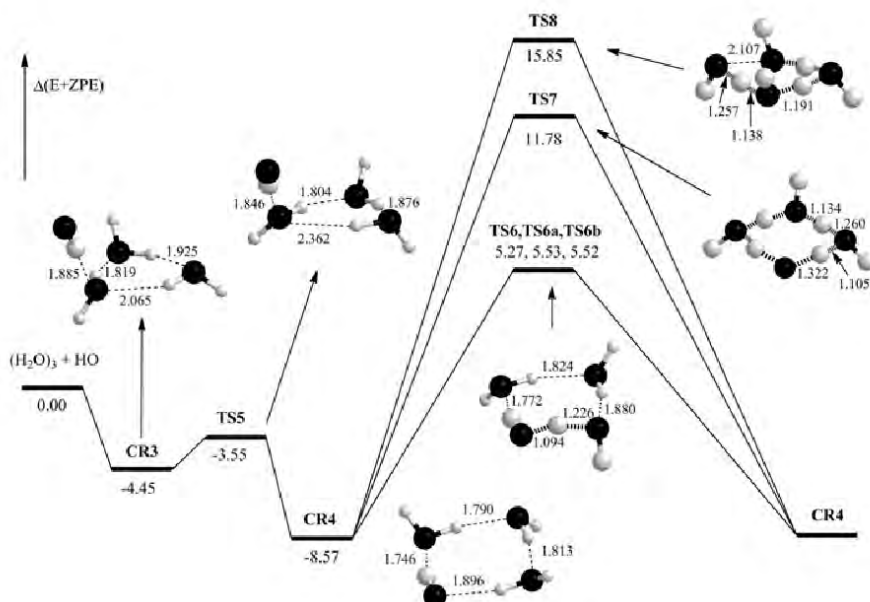


Figura 2.6. Es pot observar el perfil de reacció  $3\text{H}_2\text{O} + \text{HO}$ . S'hi adjunten les geometries dels punts estacionaris i les diferències d'energia entre ells en kcal/mol. Les energies estan corregides amb l'energia del punt zero. La reacció produeix uns productes idèntics als reactius i degut a això no s'incorpora una il·lustració.

Després de partir del complex CR3 que incorpora el trímer d'aigua en interacció amb el radical HO es passa per un estat de transició anomenat TS5 que condueix fins a CR4, un anell de quatre membres estabilitzat per ponts d'hidrogen. És destacable el fet de que l'estat de transició mencionat pertany a una zona de la superfície d'energia potencial amb gradients petits. Això fa que els mètodes de localització d'estats de transició siguin difícils de localitzar i aquest en concret no ha pogut ser caracteritzat amb el funcional BH&HLYP sinó amb B3LYP que ha estat també usat per a calcular-ne el punt d'energia zero; això mateix ha passat amb el mínim CR3.

La primera reacció elemental passa per TS6 i implica la ruptura homolítica de l'enllaç O4-H i la formació del H-O1. La barrera és de 13.84 kcal/mol respecte

CR4. Igual que en el cas anterior, l'efecte catalític que poden tindre els ponts d'hidrogen al baixar l'energia de l'estat de transició es veu neutralitzat per l'efecte que tenen els mateixos ponts d'hidrogen sobre el complex prereactiu.

Idènticament al cas per a dues aigües, els TS7 i TS8 és improbable que tinguin un rol important en la química atmosfèrica al ostentar una energia molt superior al TS6. Corresponen, de manera anàloga a TS3 i TS4, a una transferència simultània de protons i a una transferència que acobla la transferència del protó a la d'un electró.

## V. Conclusions

En aquest capítol hem presentat moltes metodologies diferents que miren de resoldre l'equació de Schrödinger independent del temps i que hom pot classificar en dos grups: basada en la funció d'ona i basada en la densitat.

L'èxit de la metodologia DFT està totalment fora de dubte. Només cal observar com augmenten les publicacions que la fan servir com a base de les seves exposicions des de que el DFT va aparèixer (Es pot observar a la figura 2.7, realitzada per Burke<sup>33</sup>). El fet de poder utilitzar el DFT sense un coneixement molt especialitzat del mètode (al contrari del que passa amb metodologies de la família de la funció d'ona on la construcció de la funció d'ona és fonamental i requereix cert coneixement; un cas clar és la construcció de l'espai actiu en el mètode CASSCF) obre la química computacional a una gran quantitat d'investigadors que només busquen en el càlcul un recolzament puntual i no un estudi fonamentat en el càlcul teòric ni el desenvolupament metodològic. Per altra banda, el món del DFT ha desenvolupat funcionals molt específics per a problemes

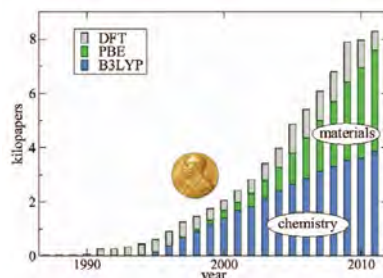


Figura 2.7. Evolució del nombre d'articles relacionats amb la paraula clau DFT a 'Web of knowledge'. Destaca la rellevància dels funcionals PBE i B3LYP.

molt determinats – satisfent les demandes d'investigadors que es centren en camps molt concrets – però també funcionals tot terreny que donen bons resultats en camps molt diferents i donen seguretat a l'hora d'emprendre estudis en sistemes nous. Per últim, és molt destacable que el DFT és la metodologia dins la química quàntica que millor ataca el problema de la grandària aportant gran quantitat de correlació electrònica: en aquest aspecte no té comparació possible entre els mètodes de funció d'ona que s'han resumit en aquest capítol. Tot i així, la frontera biològica encara li queda lluny.

No es pot ignorar, però, un fet punyent: les implicacions físiques de l'estructura dels mètodes de funció d'ona esmentats estan establertes i són clares. No obstant, un dels punts forts esmentats del DFT (que és innecessari realitzar l'anàleg a construir la funció d'ona del CASSCF o definir la referència per a un MRCI) es tradueix en certa obscuritat com a contrapartida. Tenim en molts casos la quantitat de correlació d'un mètode multiconfiguracional sense necessitat de definir configuracions. Això és sorprenent d'entrada i força positiu; però deixa poques sortides quan el mètode no respon bé, a banda de descartar-lo. En certa manera la conseqüència és que canvia radicalment la manera d'encarar els problemes: és freqüent a la literatura trobar estudis en els que, com a pas preliminar, es posen a prova una sèrie de funcionals i se n'escull el que dóna millors resultats. Això contrasta amb la predicció de l'adequació d'una metodologia i està connectat amb el fet de poder conèixer àmpliament el funcionament intern d'aquesta metodologia i, amb això, fer-se una idea encertada de les seves virtuts i els seus defectes. De l'enfocament apriorístic passem a l'enfocament empíric pel que fa a l'elecció del mètode.

## Bibliografia

1. A. Szabo i N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications (1982)
2. F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons

(2006)

3. D. Hilbert i R. Courant. *Methods of Mathematical Physics, Part 1*. Wiley (1953)
4. J. Paldus, *Phys. Rev. A*, **14**, 1620 (1976)
5. B. O. Roos. *The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations. A Advances in Chemical Physics.*, (2007) 399-445.
6. J. Anglada i J. Bofill, *Chemical Physics Letters*, **243**, 151 (1995)
7. J. M. Bofill i P. Pulay, *The Journal of Chemical Physics*, **90**, 3637 (1989)
8. M. Solà i J. M. Ugalde. *Quantum Chemistry Methods: II Density Functional Theory. A Theoretical and Computational Chemistry: Foundations, Methods and Techniques.* J. Andrés i J. Bertran (Eds.), (2007) 221-277.
9. R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Elsevier Science (1992)
10. C. Garrod i J. Percus, *Journal of Mathematical Physics*, **5**, 1756 (1964)
11. P. Hohenberg i W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)
12. O. Gunnarsson i B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, **13**, 4274 (1976)
13. W. Kohn i L. Sham, *Physical Review*, **140**, 1133 (1965)
14. I. D. P. R. Moreira, J. M. Bofill, J. M. Anglada, J. G. Solsona, J. Nebot, P. Romea i F. Urpi, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 3242+ (2008)
15. J. Poater, M. Duran, M. Solà i B. Silvi, *Chemical Reviews*, **105**, 3911 (2005)
16. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov et al., *Gaussian~09 Revision B.1*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2010.
17. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry*, **14**, 1347 (1993)
18. M. S. Gordon i M. W. Schmidt. *Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. A Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years.* C.E.Dykstra, G.Frenking, K.S.Kim, G.E.Scuseria (Ed.),

---

(2005) 1167-1189.

19. Y. Shiota, M. Kondo i K. Yoshizawa, *The Journal of Chemical Physics*, **115**, 9243 (2001)
20. A. Balkova i R. J. Bartlett, *The Journal of Chemical Physics*, **101**, 8972 (1994)
21. H. Wörner i F. Merkt, *Angewandte Chemie - International Edition*, **45**, 293 (2006)
22. E. Lee i T. Wright, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**, 219 (1999)
23. H. Jiao, P. V. R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister i T. T. Tidwell, *Journal of the American Chemical Society*, **119**, 7075 (1997)
24. F. Tarantelli, A. Sgamellotti, L. S. Cederbaum i J. Schirmer, *The Journal of Chemical Physics*, **86**, 2201 (1987)
25. M. Caballero, I. D. P. R. Moreira i J. M. Bofill, *The Journal of Chemical Physics*, **138**, 174107 (2013)
26. J. Bofill, I. Moreira i M. Caballero, *Molecular Physics*, , (2013)
27. P. O. Löwdin, *Journal of Mathematical Physics*, **3**, 969 (1962)
28. P. O. Löwdin. *Perturbation Theory and its Application in Quantum Mechanics*. Wiley (1966)
29. B. O. Roos, P. R. Taylor i P. E. Siegbahn, *Chemical Physics*, **48**, 157 (1980)
30. J. Gonzalez, M. Caballero, A. Aguilar-Mogas, M. Torrent-Sucarrat, R. Crehuet, A. Solé, X. Giménez, S. Olivella, J. M. Bofill i J. M. Anglada, *Theoretical Chemistry Accounts*, **128**, 579 (2011)
31. M. K. Dubey, R. Mohrschladt, N. M. Donahue i J. G. Anderson, *The Journal of Physical Chemistry A*, **101**, 1494 (1997)
32. E. Vohringer-Martinez, B. Hansmann, H. Hernandez, J. S. Francisco, J. Troe i B. Abel, *Science*, **315**, 497 (2007)
33. K. Burke, *The Journal of Chemical Physics*, **136**, 150901 (2012)

# Capítol 3



## Teoria del camí de reacció

Fotografia cedida per Brian Chapaitis.



## I. Camí de reacció

En el món de la química, i molt especialment en la vessant experimental, hom té una percepció molt concreta sobre quines són les estructures moleculars d'interès: qualsevol que tingui una vida prou llarga com per a ser detectada o, encara millor, per a ser susceptible d'esdevenir un reactiu, producte o intermedi en una síntesi. Anteriorment s'han descrit les característiques de l'energia potencial entesa com a funció de les posicions dels àtoms. No obstant, no s'ha esmentat quines característiques tenen aquests punts en relació amb el seu entorn. Un dels objectius de la química teòrica és relacionar les característiques d'aquest entorn amb les estructures moleculars mencionades. Això es fa a través de les derivades de l'energia potencial respecte les posicions dels àtoms: un punt estacionari en la superfície d'energia potencial (és a dir, un punt on es satisfà  $\nabla_{\mathbf{q}} V = \mathbf{0}$ , on  $\nabla_{\mathbf{q}}^T = (\partial/\partial q_1, \partial/\partial q_2, \dots, \partial/\partial q_n)$  i  $n$  és la dimensió del vector de coordenades  $\mathbf{q}$  i  $\mathbf{0}$  és el vector nul) correspon a una geometria totalment estable (reactius, productes o intermedis) si es tracta d'un punt còncav, és a dir, un mínim<sup>a</sup>; si això es compleix, tots els valors propis de la matriu de segones derivades, la hessiana,  $\mathbf{H}$ , seran positius<sup>b</sup> ( $\forall i, \mathbf{H}_{ii}^D > 0$ , on  $D$  indica que es tracta de la matriu diagonal). Si s'observés alguna convexitat estaríem davant del que en matemàtiques s'anomena punt de sella, l'ordre del qual seria  $n$ , on  $n$  és el nombre de direccions en les quals la funció potencial és un màxim (és a dir, el valor propi  $j$  que hi correspon serà negatiu,  $\mathbf{H}_{jj}^D < 0$ ). Si el punt de sella és d'ordre 1 seríem davant del que en química s'anomena estat de transició i correspon a una estructura molecular de molt curta vida. Un punt de sella d'ordre dos és una geometria menys freqüentment tinguda en compte; malgrat això, està constatada la seva rellevància<sup>1,2</sup>. Si tots els valors propis de la hessiana són negatius tenim un màxim dins la superfície d'energia

a Això es compleix quan l'estructura dels productes correspon a una molècula en equilibri. Si hi ha diverses molècules involucrades, com a reactius i/o productes podem tenir asímptotes en comptes de mínims. Les direccions asímptòtiques corresponen a les coordenades que descriuen la separació de les molècules. És molt comú als processos de dispersió (*scattering*).

b En el cas de que el sistema de coordenades sigui cartesià hi haurà sis valors propis (cinc si la molècula és lineal) que seran aproximadament zero i s'han d'excloure d'aquest anàlisi. Són els corresponents a rotacions i translacions.

potencial. Aquest punt estacionari no té un anàleg químic fàcilment assimilable i per tant és de menys interès que els mínims o els punts de sella però al capítol dedicat a trajectòries newtonianes en discutirem la importància. Si en un punt donat es compleix que un valor propi de la hessiana és zero i, a més, el vector propi corresponent és ortogonal al gradient, som davant d'un punt d'inflexió vallserrada.

Un camí sobre una superfície d'energia potencial es podria definir com una seqüència de diferents geometries moleculars. Matemàticament, això implica una corba. Aquesta corba és estàtica en el sentit que únicament propietats geomètriques de la superfície d'energia potencial són tingudes en compte, sense arribar a incloure cap mena d'energia cinètica. Aquesta corba pot tindre interès per a un químic si ens dóna una noció aproximada de la reactivitat del sistema i aprofundint en aquesta idea arribem al concepte de camí de reacció: si no integrem cap equació sobre la dinàmica del sistema, la millor manera d'aproximar-nos a la reactivitat d'aquest sistema mitjançant una corba és aconseguir que aquesta corba passi pels punts estacionaris més rellevants.

Per exemple, suposem un procés químic que consisteix en una reacció



Un procés així podria correspondre a la superfície analítica Müller – Brown<sup>3</sup>, representada a la figura 3.1. Podem veure com el camí proposat connecta efectivament tots els punts estacionaris esmentats. Si prescindim de tot el coneixement apriorístic que teníem sobre la superfície i ens centrem únicament en la informació que ens dóna aquest camí de reacció encara conservem molta informació: diferències d'energia entre conformacions estables; barreres d'energia i forma de les barreres; curvatura del camí. Podem concloure per tant que aquesta corba aporta dades significatives de cara a descriure la reactivitat del sistema proposat. En aquest cas concret s'ha emprat un camí de gradient o camí de la coordenada de reacció intrínseca (IRC); la seva naturalesa serà discutida amb més profunditat en la secció II d'aquest capítol.

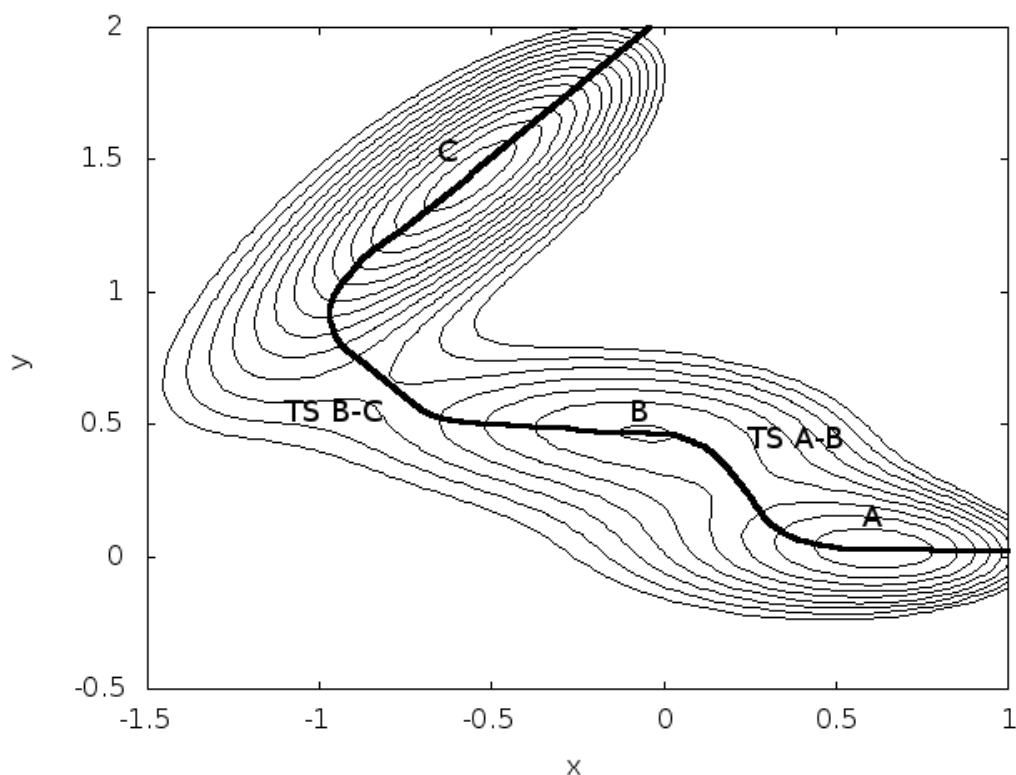


Figura 3.1: La reacció que pretenem modelitzar es tracta d'un preequilibri i un producte. Els elements que podem esperar trobar en una superfície d'energia potencial podrien ser per tant els següents: tres mínims, un pel reactiu A (0.5,0), un per l'intermedi B (0,0.5) i un pel producte C (-0.5,1.5); dos estats de transició que connectin A amb B (0.25,0.25) i B amb C (-0.75,0.75) respectivament. Les coordenades són només aproximades.

Un camí sobre la superfície d'energia potencial pot ser útil però no tot camí sobre la superfície, ni tant sols tot camí útil, és un *camí de reacció*. Un camí de reacció és una corba contínua que uneix un mínim de la superfície d'energia potencial amb un punt de sella de primer ordre de forma monòtonament creixent i aquest punt de sella amb un segon mínim de forma monòtonament decreixent. El que s'exposa a la figura 3.1 l'és; concretament en tenim dos: un que uneix el mínim A amb el mínim B i un altre que uneix el mínim B amb el mínim C.

Un altre concepte que és freqüent a la bibliografia relacionada amb els camins

de reacció és el de *camí d'energia mínima*. Un camí de reacció és, a més, un camí d'energia mínima si i només si queda limitat a una vall. Per tal d'identificar una vall es pot projectar la matriu hessiana a l'espai ortogonal al gradient; si la matriu resultant és definida positiva aleshores som a una vall.

## II. Coordenada de reacció intrínseca (IRC<sup>d</sup>)

### II.1. Fonamentació matemàtica de l'IRC

Aquest és sense cap mena de dubte el camí més conegut i més present a la literatura. El mètode té els seus orígens als anys setanta i la persona que més va contribuir a desenvolupar-lo en els seus inicis fou Kenichi Fukui<sup>4</sup>.

La definició matemàtica de la corba IRC és l'equació diferencial de primer ordre que situa la tangent  $\mathbf{t}[\mathbf{q}(s)]$  avaluada al punt  $s$  de la corba  $\mathbf{q}(s)$  d'aquesta corba com a igual al gradient  $\mathbf{g}[\mathbf{q}(s)] = \nabla_{\mathbf{q}} V$  normalitzat al mateix punt:

$$\mathbf{t}[\mathbf{q}(s)] = \frac{d\mathbf{q}(s)}{ds} = \frac{\mathbf{g}[\mathbf{q}(s)]}{|\mathbf{g}[\mathbf{q}(s)]|} \quad (3.1)$$

S'ha relacionat aquesta corba amb principis variacionals diverses vegades, una de les més recents observant que satisfà una equació tipus Hamilton – Jacobi<sup>5</sup>.

Per tal d'arribar a aquesta equació per mitjans de la teoria de càlcul de variacions es parteix de la consideració de que la corba és un camí propagant-se en un medi, la superfície, emprant el camí de mínima energia. De totes les possibles corbes  $\mathbf{q}(s)$  – que comencen al punt  $\mathbf{q}(0)$  i acaben al punt  $\mathbf{q}(s)$  – i que minimitzen la integral

---

<sup>d</sup> De l'anglès *Intrinsic Reaction Coordinate*.

$$\Delta V = \int_0^s \frac{ds}{\mu(s)} \quad (3.2)$$

on el paràmetre  $s$  és la longitud d'arc i  $\mu(s)$  fa el paper de la inversa d'una velocitat en aquest model<sup>e</sup>. Integrant la inversa de  $\mu(s)$  obtenim la distància geodèsica sobre la superfície d'energia potencial entre els dos punts que corresponen als límits de la integral. Per tal de connectar aquesta visió amb el camí IRC es pren  $\mu(s) = |\mathbf{g}[\mathbf{q}(s)]|^{-1}$  i es realitza un canvi de variable: la corba passarà a estar definida amb el paràmetre  $t$  que es defineix de la manera següent:

$$ds = \sqrt{\left(\frac{d\mathbf{q}}{dt}\right)^T \left(\frac{d\mathbf{q}}{dt}\right)} dt \quad (3.3)$$

Substituint a l'equació (3.2) obtenim una reformulació del problema, ja que la podem expressar com a:

$$\Delta V = \int_0^t \sqrt{\mathbf{g}^T \mathbf{g} \left(\frac{d\mathbf{q}}{dt}\right)^T \left(\frac{d\mathbf{q}}{dt}\right)} dt = \int_0^t F(\mathbf{q}, d\mathbf{q}/dt) dt \quad (3.4)$$

En aquesta equació hem emprat  $\mathbf{g} = \mathbf{g}(\mathbf{q}(s))$ . La integral és homogènia d'ordre 1 respecte la tangent  $d\mathbf{q}/dt$  i no depèn explícitament del paràmetre  $t$  que parametriza la corba. Realitzant la variació de primer ordre d'aquesta integral i igualant-la a 0 podem trobar la corba que minimitza el funcional integral; finalment, es resol l'equació d'Euler - Lagrange i s'arriba a l'equació (3.1), demostrant inequívocament el caràcter variacional de la corba IRC.

Aquest és el camí de reacció que s'ha emprat a la figura 3.1. Es pot observar visualment com la corba és en tot moment ortogonal als nivells equipotencials degut a que la seva tangent té en tot moment la mateixa direcció que el gradient. La mena d'informació que aquest camí aporta sobre la reacció química ha estat comentada al final de l'apartat anterior.

---

<sup>e</sup>  $v(s)$  es pren com a sempre positiva.

Al capítol 4 es discutirà l'hamiltonià del camí de reacció que està basat en aquesta corba concreta.

Per completar la discussió, es pot obtenir l'equació de Hamilton-Jacobi a partir de les igualtats següents:

$$\mathbf{p} = \nabla_{\frac{d\mathbf{q}}{dt}} F(\mathbf{q}, d\mathbf{q}/dt) = (\mathbf{g}^T \mathbf{g})^{1/2} \frac{d\mathbf{q}/dt}{(d\mathbf{q}/dt^T d\mathbf{q}/dt)^{1/2}} = \nabla_{\mathbf{q}} S(\mathbf{q})$$

on la darrera igualtat és la derivada de l'acció respecte el vector de posicions.

Si definim

$$G(\mathbf{q}) = \mathbf{g}(\mathbf{q})^T \mathbf{g}(\mathbf{q}) \quad (3.5)$$

podem trobar una equació tipus Hamilton-Jacobi com la següent:

$$\frac{d\mathbf{q}/dt}{|d\mathbf{q}/dt|} = \frac{\nabla_{\mathbf{q}} S(\mathbf{q})}{G(\mathbf{q})^{1/2}}$$

Adicionalment, és possible escriure la següent igualtat que es coneix com a equació eikonal o equació de Hamilton – Jacobi estàtica d'una corba de camí de gradient en el domini d'una superfície d'energia potencial.

$$(\nabla_{\mathbf{q}} S(\mathbf{q}))^T (\nabla_{\mathbf{q}} S(\mathbf{q})) = G(\mathbf{q})$$

Les equacions eikonals es relacionen sovint amb problemes de propagació d'ones. Podem per tant connectar els camins IRC amb aquest fenomen físic.

## II.2. El camí de gradient com a mitjà per associar una ona a una superfície d'energia potencial<sup>6</sup>

Podem fer una lectura de l'equació funcional integral 3.4 segons la qual, quan

en practiquem la primera variació, cerquem la mínima integral possible en el camí d'aquesta funció  $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ . L'equació s'expressaria doncs com a:

$$\Delta V = \int_0^t \sqrt{\mathbf{G}(\mathbf{q}) \left( \frac{d\mathbf{q}}{dt} \right)^T \left( \frac{d\mathbf{q}}{dt} \right)} dt \quad (3.6)$$

Durant l'evolució del paràmetre  $t$  es produeix també l'evolució del vector posició  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{IRC}}(t)$  que coincideix amb les posicions permeses en el camí IRC; també es produeix el canvi del potencial  $V(\mathbf{q}) = \nu$  i podem realitzar la interpretació de que la corba va creuant línies d'equipotencial de manera ortogonal on aquest potencial constant a tota la línia és igual a  $\nu$ . És important adonar-se del fet de que les corbes només tallen les línies d'equipotencial en un punt i de que evolucionen monòtonament entre punt estacionari i punt estacionari: això ens permet afirmar que hi ha una relació  $u$  a  $u$  entre la corba i el valor d'energia del membre de la família de línies de contorn. Degut a aquest fet, podem realitzar un nou canvi de parametrització a la corba i passar de  $\mathbf{q}(t)$  a  $\mathbf{q}(\nu)$ <sup>7</sup>. Està demostrat<sup>8</sup> que la solució d'una l'equació (3.5) és una família de línies d'equipotencial. El fet de que aquesta solució respon al principi de Fermat – Huygens per a la construcció de fronts d'ones també és conegut<sup>5,9,10</sup>. L'equació resultant hauria de tenir una forma com la següent:

$$\nabla_{\mathbf{q}}^2 \psi(\mathbf{q}, \nu) - G(\mathbf{q}) \frac{\partial^2}{\partial^2 \nu} \psi(\mathbf{q}, \nu) = 0 \quad (3.7)$$

on  $\nabla_{\mathbf{q}}^2 = \nabla_{\mathbf{q}}^T \nabla_{\mathbf{q}} = \partial^2 / \partial q_1^2 + \dots + \partial^2 / \partial q_n^2$ . Aquesta equació intenta satisfer el principi de Fermat – Huygens des del punt de vista més general possible; i per això s'entén que les senyals nítides es propaguen com a senyals nítides. Aquí una 'senyal' és un nivell d'equipotencial d'una superfície d'energia potencial.

Per tal de resoldre aquesta mena d'equacions diferencials<sup>8</sup> amb derivades parcials s'utilitza el mètode de característiques. Generalment s'utilitza per a equacions diferencials parcials de primer ordre, però en el nostre cas també és aplicable per a aquesta equació hiperbòlica de segon ordre. La idea és la de trobar

les anomenades corbes característiques, a través de les quals les equacions diferencials parcials esdevenen una família d'equacions diferencials ordinàries fàcilment integrables. Es compara l'equació de partida amb el vector director d'un pla i en conseqüència s'obté un seguit d'equacions que són comparades a corbes contingudes al pla que el propi vector director defineix. En el nostre cas, de totes les solucions possibles, estem interessats en el pla característic que satisfà l'equació (3.7) (Apèndix A). Aquest pla ve donat per:

$$\sum_{i=1}^N \varphi_{q_i}^2 - G(\mathbf{q}) \varphi_v^2 = 0 \quad (3.8)$$

A l'equació (3.8),  $\varphi_{q_i}$  és la derivada respecte  $q_i$  de la funció característica  $\varphi$  i  $\varphi_v$  és la derivada respecte  $v$  de la mateixa funció característica. Es pot observar com les equacions característiques defineixen conoides si no són a un punt estacionari. Qualsevol punt de la superfície d'energia potencial es pot considerar adscrit en un pla definit per la següent equació:

$$((\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^T, (v - v_0)) \begin{pmatrix} \nabla_{\mathbf{q}} \varphi |_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} \\ \partial \varphi / \partial v |_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} \end{pmatrix} = 0 \quad (3.9)$$

Anomenarem vector  $\mathbf{r}$  al resultat de la normalització del vector  $(\nabla_{\mathbf{q}}^T \varphi, \partial \varphi / \partial v)$ . Ja que l'equació característica (3.8) és homogènia respecte aquest nou vector, podem introduir-hi aquest vector obtenint:

$$\mathbf{r}_q^T \mathbf{r}_q - G(\mathbf{q}) r_v^2 = [(\mathbf{r}_q^T \mathbf{r}_q)^{1/2} + G(\mathbf{q})^{1/2} r_v] - [(\mathbf{r}_q^T \mathbf{r}_q)^{1/2} - G(\mathbf{q})^{1/2} r_v] \quad (3.10)$$

on s'ha descompost el vector  $\mathbf{r}$  en els components que contenen derivades respecte  $\mathbf{q}, \mathbf{r}_q$ , i l'element que conté una derivada respecte  $v, r_v$ . A la part dreta de la igualtat s'hi poden identificar dos termes diferenciats: el primer correspon a un conoide en un sentit 'directe' i el segon a un conoide en el sentit invers. Utilitzant el fet de que  $\mathbf{r}$  és un vector normalitzat, la part esquerra de la igualtat es pot transformar de la següent manera



$$\mathbf{r}_q^T \mathbf{r}_q - G(\mathbf{q}) \mathbf{r}_v^2 = 1 - (1 + G(\mathbf{q})) \mathbf{r}_v^2 = 0 \quad (3.11)$$

I, d'aquí,

$$\mathbf{r}_v = \frac{1}{(1 + G(\mathbf{q}))^{1/2}} \quad (3.12)$$

$$(\mathbf{r}_q^T \mathbf{r}_q)^{1/2} = \frac{G^{1/2}(\mathbf{q})}{(1 + G(\mathbf{q}))^{1/2}}$$

que són el cosinus del vector normal al pla característic i l'eix  $v$  i el radi del 'cercle' del conoide en la seva intersecció amb la hipersuperfície característica amb energia  $v$ . Amb aquesta informació podem construir esquemàticament els conoides que corresponen a les característiques de l'equació hiperbòlica com es reflexa a la figura 3.2.

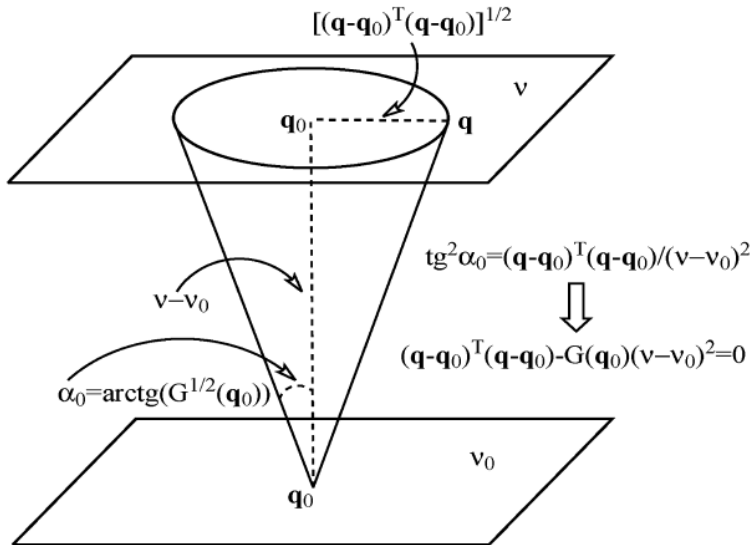


Figura3. 2: Representació esquemàtica del conoide en sentit directe descrit a l'equació (3.10), en tres dimensions. S'ha pres  $G(\mathbf{q})=1$ .

*Escollint una funció*

Per tal de resoldre l'equació 3.8 es proposa com a funció de prova

$$\varphi(\mathbf{q}, \nu) = \exp(i[\nu - V(\mathbf{q})]) - 1 \quad (3.13)$$

que la satisfà tal i com es pot comprovar de manera trivial, ja que es recupera l'equació eikonal de partida, 3.5. Addicionalment, per a una  $\varphi$  constant i igual a 0 el potencial ha de ser  $\nu = V(\mathbf{q})$ .

No obstant, aquesta funció de prova no compleix l'equació 3.7. Degut a la regla de la cadena, apareix el terme  $-tr \mathbf{H} \partial / \partial \nu$ , on  $tr \mathbf{H}$  és la traça de la matriu hessiana. Nogensmenys, podem modificar l'equació introduint aquest terme en sentit contrari on el terme en qüestió jugaria el paper d'una fricció.

$$\left( \nabla_{\mathbf{q}}^2 - G(\mathbf{q}) \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} + tr \mathbf{H} \frac{\partial}{\partial \nu} \right) \psi(\mathbf{q}, \nu) = 0 \quad (3.14)$$

Podem prendre una forma més general de la funció d'ona que mantingui l'estructura anterior amb primera i segona derivades contínues i funció d'una variable real  $F(x)$ .

$$\Psi(\mathbf{q}, \nu) = F(\nu - V(\mathbf{q})) \quad (3.15)$$

És interessant destacar que per a  $tr \mathbf{H} > 0$  el terme, com a fregament, seria afísic.

*Un problema característic de valors inicials amb solució única*

No hauria de sorgir cap punt estacionari entre un punt  $\mathbf{q}(t_0)$  a una hipersuperfície amb  $\nu_0$  i el corresponent  $\mathbf{q}(t_f)$  a una hipersuperfície amb la seva corresponent  $\nu_f$ . Avaluem ara si per a una equació d'ones de segon ordre com la equació 3.7 és possible tenir un problema característic de valors inicials amb

solució única. Prenem una solució tal com

$$\left. \Psi(\mathbf{q}, v) \right|_{v=V(\mathbf{q})} = F(v - V(\mathbf{q})) = F(0) = 0 \quad (3.16)$$

a tota la superfície. A més també assumim sense pèrdua de generalitat que  $F(0)=0$ . Vegem les implicacions que això té sobre l'equació 3.8. Si la multipliquem per  $-2 \psi_v$  obtenim

$$2 \psi_v (G(\mathbf{q}) \psi_{vv} - \sum_{i=1}^N \psi_{q_i q_i}) = 0 \quad (3.17)$$

on els índex indiquen la corresponent derivació. Això és igual a:

$$(G(\mathbf{q}) \psi_v^2)_v - 2 \sum_{i=1}^N (\psi_{q_i} \psi_{vv})_{q_i} + \sum_{i=1}^N (\psi_{q_i}^2)_v = 0 \quad (3.18)$$

L'equació 3.18 és una divergència. Per integració en tot el volum del doble conoide i l'aplicació del teorema integral de Gauss permet expressar la següent integral de superfície:

$$\int_{\text{DC}} \int \left[ (G(\mathbf{q}) \psi_v^2) r_v - 2 \sum_{i=1}^N (\psi_{q_i} \psi_{vv}) r_{q_i} + \sum_{i=1}^N (\psi_{q_i}^2) r_v \right] dS = 0 \quad (3.19)$$

que al seu torn es pot expressar recordant les equacions 3.12 com a

$$\int_{\text{DC}} \int \left[ \frac{1}{r_v} \sum_{i=1}^N (\psi_{q_i} r_v - \psi_v r_{q_i})^2 \right] dS = 0 \quad (3.20)$$

i aquesta integral és la prova de la unicitat de la solució del problema característic de valors inicials: ja que la integral es nul·la, l'integrand també ho és donat que es tracta de la integral d'un quadrat.

*Tornem al camí de gradient*

La solució que oferim a l'equació 3.14 és  $\Psi(\mathbf{q}, \nu)$  sota les condicions  $F(\nu - V(\mathbf{q})) = F(0) = 0$ ; i això implica una hipersuperfície  $S$ . La funció  $\Psi(\mathbf{q}, \nu)$  ha de tenir segona derivada contínua. Les dades de la superfície  $S$  consisteixen en  $\Psi(\mathbf{q}, \nu)$  i el conjunt de les seves primeres derivades respecte de  $\mathbf{q}$  i  $\nu$ . Si es dona la circumstància de que podem construir un sistema lineal d'equacions que ens doni la solució  $\Psi(\mathbf{q}, \nu)$  com a solució a 3.14 amb primera i segona derivada contínua en  $S$  direm que la hipersuperfície és no característica. En canvi, si no es satisfà això direm que és característica. Per exemple, un punt en el que  $\nu - V(\mathbf{q}) = 0$ , les derivades de la funció d'ona tal i com es planteja no seran contínues.

Plantegem que  $G(\mathbf{q})$  pot ser qualsevol funció. Podem emprar l'equació 3.5 de la següent manera:

$$Q(\nabla_{\mathbf{q}} V, \mathbf{q}) = \nabla_{\mathbf{q}}^T V(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) - G(\mathbf{q}) \quad (3.16)$$

Es complirà que  $Q(\nabla_{\mathbf{q}} V, \mathbf{q}) = 0$  sempre que la nostra ona es propagui en un camí de gradient i aquesta és la nostra condició característica que ens permet establir un conjunt d'equacions. Però recordem també que aquesta és l'equació de Hamilton – Jacobi per a un camí de gradient, així que prendrem l'equació 3.16 com a hamiltonià d'un cert problema. Podem aleshores desenvolupar les equacions de Hamilton – Jacobi. La nostra funció depèn de les variables  $\nabla_{\mathbf{q}} V$  i  $\mathbf{q}$ . Per tant, la primera equació, que és la pròpia de l'IRC sense normalitzar, 3.1, serà la següent:

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = \frac{1}{2} \nabla_{\nabla_{\mathbf{q}} V} Q(\nabla_{\mathbf{q}} V, \mathbf{q}) = \nabla_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) = \mathbf{g}(t) \quad (3.17)$$

La segona equació serà:

$$\frac{d\mathbf{g}}{dt} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}} Q(\nabla_{\mathbf{q}} V, \mathbf{q}) \quad (3.18)$$

però degut a la igualtat anterior (3.17), és possible escriure:

$$\frac{d\mathbf{g}}{dt} = \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{g}^T \frac{d\mathbf{q}}{dt} = \nabla_{\mathbf{q}} \nabla_{\mathbf{q}}^T V(\mathbf{q}) \mathbf{g}(t) = \mathbf{H}(t) \mathbf{g}(t) \quad (3.19)$$

i també és interessant denotar que és possible expressar:

$$\frac{d\mathbf{g}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{d\mathbf{q}}{dt} \right) = \frac{d^2 \mathbf{q}}{dt^2} \quad (3.20)$$

això és molt rellevant perquè implica que l'equació és de fet la segona derivació de l'equació 3.17 i per tant només existeixen  $N$  equacions que defineixen el comportament del nostre sistema i que ens donen totes les corbes característiques per a la solució  $\psi(\mathbf{q}, \nu)$ . A més, aquestes corbes integrals són els rajos característics<sup>f</sup> de l'equació diferencial parcial de segon ordre 3.7 o 3.14 perquè generen tots els membres de la família d'hipersuperfícies d'energia potencial  $\nu = V(\mathbf{q})$ . Les hipersuperfícies característiques de l'equació 3.16 fan el paper de fronts d'ona. El que obtenim finalment és una solució  $\Psi(\mathbf{q}, \nu)$  a la que li correspon una superfície; i a cada punt d'aquesta superfície li correspon un punt d'una superfície anterior amb  $V(\mathbf{q}) = \nu_0$ . Per a l'equació 3.14, veiem que tenim la propagació d'un front d'ones  $V(\mathbf{q}) = \nu_0$  en direcció a les hipersuperfícies d'equipotencial paral·leles  $V(\mathbf{q}) = \nu$  per a qualsevol  $\nu$ .

Cada hipersuperfície d'equipotencial paral·lela depèn de l'anterior igual que la següent dependrà d'aquesta. Aquí trobem un fort paral·lelisme amb el principi de propagació de fronts d'ones de Huygens<sup>11</sup>. Segons el seu tractat, el front d'ones d'una ona lumínica es propaga com a l'envolupant de les ones que emanen de cada punt del front d'ones de l'instant anterior, tenint en compte que aquestes ones es propaguen a la mateixa velocitat que el conjunt de l'ona resultant.

En el nostre cas, a través de les diverses corbes integrals del camí de gradient, al crear una hipersuperfície d'energia  $\nu$  constant donada, estem creant també una

<sup>f</sup> Les corbes integrals que generen totes les altres per a una equació diferencial donada

envolupant que resulta en un front d'ones. I podem considerar aquestes hipersuperfícies com a les ones que es generen a cada punt del front d'ones anterior on les hipersuperfícies es generaven amb una energia constant  $v_0$  donada.

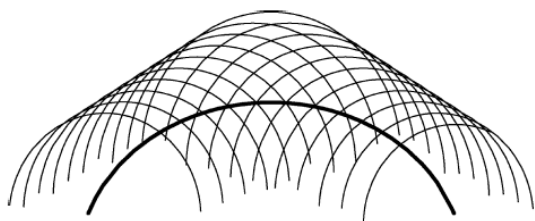


Figura3. 3: les ones parteixen d'una corba de nivell anterior i construeixen un nou front d'ones que és la nova corba de nivell.

### III. Gradients extremals

#### III.1. Fonamentació matemàtica dels gradients extremals

Els gradients extremals són corbes en les quals es compleix que en tots els punts de la corba el gradient és un vector propi de la matriu hessiana<sup>12</sup>. És a dir, en tot punt  $\mathbf{q}$  de la corba es satisfà la següent equació de valors i vectors propis:

$$\mathbf{H}\mathbf{g} = \lambda(\mathbf{q})\mathbf{g} \quad (3.21)$$

Hom també sol destacar com a característica definitòria el fet de que en creuar una línia d'equipotencial, el GE ho farà sempre per un punt en el que l'arrel quadrada de la norma del gradient,  $\mathbf{g}^T \mathbf{g}$ , és un extrem respecte el seu entorn en aquella línia d'equipotencial.<sup>13</sup>

Recentment, s'ha pogut plantejar l'equació de la corba de GE com una solució a un problema variacional<sup>14</sup>.

L'objectiu és aconseguir que la següent integral sigui estacionària:

$$I(\mathbf{q}) = \int_{t_0}^{t_f} F(t, \mathbf{q}) dt = \int_{t_0}^{t_f} \mathbf{g}^T \mathbf{g} dt \quad (3.22)$$

És a dir, partim no de la primera característica dels gradients extremals esmentada sinó a partir de la segona. És convenient destacar que la corba definida per les coordenades  $\mathbf{q}$  està en aquesta ocasió parametritzada mitjançant el paràmetre  $t$ . De manera que tant  $\mathbf{q}$  com el gradient  $\mathbf{g}$  depenen implícitament de  $t$ :  $\mathbf{g} = \mathbf{g}(\mathbf{q}(t))$ .

A més de les condicions de contorn que suposen els límits de la integral definida, s'introdueix una nova condició a través d'un multiplicador de Lagrange. La condició és:

$$G(\mathbf{q}, t) = V(\mathbf{q}) - v(t) = 0 \quad (3.23)$$

Aquí,  $v(t)$  és la funció que té com a domini el paràmetre  $t$  i com a codomini el valor del potencial que li correspon.

La integral funcional de la qual volem trobar el punt estacionari serà doncs la següent:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= \int_{t_0}^{t_f} L(\mathbf{q}, t) dt = \int_{t_0}^{t_f} [F(\mathbf{q}, t) - \lambda(\mathbf{q}(t))G(\mathbf{q}, t)] dt \\ &= \int_{t_0}^{t_f} [\mathbf{g}^T \mathbf{g} - \lambda(\mathbf{q}(t))(V(\mathbf{q}) - v(t))] dt \quad (3.24) \end{aligned}$$

On s'ha denominat  $\lambda(\mathbf{q})$  al multiplicador de Lagrange amb dependència de  $t$  a través de  $\mathbf{q}$ . Segons el càlcul de variacions, a cada punt es satisfarà la següent igualtat que caracteritzarà la corba extremal:

$$\mathbf{H}\mathbf{g} - [V(\mathbf{q}) - v] \nabla_{\mathbf{q}} \lambda(\mathbf{q}) - \lambda(\mathbf{q}) \mathbf{g} = \mathbf{0} \quad (3.25)$$

i aquesta serà l'equació d'Euler – Lagrange del sistema. És destacable el fet de que hem abandonat tota dependència respecte al paràmetre  $t$ . Degut a la restricció 3.23 podem reduir aquesta equació a:

$$\mathbf{H}\mathbf{g} - \lambda(\mathbf{q})\mathbf{g} = \mathbf{0} \quad (3.26)$$

que és una equació de vectors i valors propis on en tot moment el valor propi de la hessiana serà el gradient. Hem definit correctament, per tant, la corba de gradients extrems.

Des del punt de vista teòric aquesta equació és suficient però la seva vessant pràctica és molt limitada. El que esperem d'una equació que caracteritzi una corba és que contingui la tangent  $d\mathbf{q}/dt$  en algun dels seus termes per tal de poder integrar la corba, és a dir: per a un increment infinitesimal  $dt$  poder calcular a quina  $\mathbf{q}(t_f)$  podem arribar des d'una  $\mathbf{q}(t_0)$ . Per tal de fer-ho, s'ha emprat teoria de pertorbacions<sup>g</sup>.

Abans de poder-la aplicar, però, cal realitzar unes modificacions a les equacions obtingudes ja que el multiplicador de Lagrange no és convenient de cara al tractament de les equacions. Per fer-ho, partint de l'equació 3.26 multiplicarem  $\mathbf{g}^T/\mathbf{g}^T\mathbf{g}$  per la dreta i la transposada de 3.26 per l'esquerra per  $\mathbf{g}/\mathbf{g}^T\mathbf{g}$ . Obtindrem dues equacions que restarem recordant que  $\mathbf{H}^T = \mathbf{H}$ :

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}\mathbf{g} \frac{\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} - \lambda(\mathbf{q}) \frac{\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} &= \mathbf{0} \\ \frac{\mathbf{g}}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} \mathbf{g}^T \mathbf{H} - \lambda(\mathbf{q}) \frac{\mathbf{g}}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} &= \mathbf{0} \end{aligned} \right\} \mathbf{H} \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} - \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} \mathbf{H} = \mathbf{0} \quad (3.27)$$

Si anomenem el projector a l'espai del gradient  $\frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} = \mathbf{P}$  podem escriure  $\mathbf{HP} - \mathbf{PH} = \mathbf{O}$  on  $\mathbf{O}$  és la matriu tots els elements de la qual són igual a zero.

---

<sup>g</sup> La mateixa que proposà McWeeny per tal d'aplicar-la a problemes d'estructura electrònica<sup>15</sup>.



Adicionalment, necessitem que el vector propi estigui normalitzat. El prendrem, per tant, dividit per la seva norma:  $\mathbf{g}^T / \sqrt{\mathbf{g}^T \mathbf{g}} \mathbf{g} / \sqrt{\mathbf{g}^T \mathbf{g}} = 1$ . Comprovem també la idempotència del projector:

$$\mathbf{P}\mathbf{P} = \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T \mathbf{g}} \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T \mathbf{g}} = \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T \mathbf{g}} = \mathbf{P} \quad (3.28)$$

Amb aquestes propietats en ment, desenvoluparem utilitzant teoria de pertorbacions tant la hessiana  $\mathbf{H}$  com el projector  $\mathbf{P}$  al voltant del punt  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 = \mathbf{q}(t_0)$  fins a segon ordre:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + (t - t_0) \left. \frac{d\mathbf{P}}{dt} \right|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} + \frac{(t - t_0)^2}{2} \left. \frac{d^2\mathbf{P}}{dt^2} \right|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} = \mathbf{P}_0 + (t - t_0) \mathbf{P}_0^{(1)} + \frac{(t - t_0)^2}{2} \mathbf{P}_0^{(2)} \quad (3.29)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + (t - t_0) \left. \frac{d\mathbf{H}}{dt} \right|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} + \frac{(t - t_0)^2}{2} \left. \frac{d^2\mathbf{H}}{dt^2} \right|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} = \mathbf{H}_0 + (t - t_0) \mathbf{H}_0^{(1)} + \frac{(t - t_0)^2}{2} \mathbf{H}_0^{(2)} \quad (3.30)$$

Aquí  $\mathbf{H}_0$  i  $\mathbf{P}_0$  representen la hessiana i projector al punt  $\mathbf{q}_0$  sense cap pertorbació, respectivament. Prenent les dues equacions anteriors fins a primer ordre i substituint-les a  $\mathbf{H}\mathbf{P} - \mathbf{P}\mathbf{H} = \mathbf{0}$  es dedueix la següent igualtat:

$$(\mathbf{H}_0 \mathbf{P}_0^{(1)} + \mathbf{H}_0^{(1)} \mathbf{P}_0) + (\mathbf{P}_0 \mathbf{H}_0^{(1)} + \mathbf{P}_0^{(1)} \mathbf{H}_0) = \mathbf{0} \quad (3.31)$$

La idempotència (3.28) sota l'efecte de la pertorbació a primer ordre ens condueix a la següent expressió:

$$\mathbf{P}_0 \mathbf{P}_0^{(1)} + \mathbf{P}_0^{(1)} \mathbf{P}_0 = \mathbf{P}_0^{(1)} \quad (3.32)$$

Això implica que l'estructura de  $\mathbf{P}_0^{(1)}$  sigui la següent:

$$\mathbf{P}_0^{(1)} = (\mathbf{1} - \mathbf{P}_0) \mathbf{M}_0 \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_0 \mathbf{M}_0^T (\mathbf{1} - \mathbf{P}_0) \quad (3.33)$$

per tal de preservar la idempotència. I que en el nostre cas concret, la matriu

$\mathbf{M}_0$  sigui la següent:

$$\mathbf{M}_0 = \mathbf{H}_0 \left. \frac{d\mathbf{q}}{dt} \right|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} \frac{\mathbf{g}_0^T}{\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0} = \mathbf{H}_0 \mathbf{t}_0 \frac{\mathbf{g}_0^T}{\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0} \quad (3.34)$$

on  $\mathbf{t}_0$  és el vector tangent al voltant del punt  $\mathbf{q}_0$ . Aquesta estructura ve donada per la derivació del projector respecte  $t$  que en aplicació de la regla de la cadena implica la seva derivada parcial respecte del vector  $\mathbf{q}$ :  $d/dt = \mathbf{t}^T \nabla_{\mathbf{q}}$ . Si fem les equacions 3.31 i 3.33 i multipliquem per esquerra i dreta per  $(\mathbf{1} - \mathbf{P}_0)$  i  $\mathbf{P}_0$ , respectivament, obtenim la següent expressió:

$$(\mathbf{1} - \mathbf{P}_0) \left\{ \mathbf{H}_0 (\mathbf{1} - \mathbf{P}_0) \mathbf{M}_0 + \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{P} + \mathbf{M} \mathbf{H}_0 \mathbf{P} \right\} = \mathbf{0} \quad (3.35)$$

Aquesta expressió ja conté tota la informació sobre la corba de gradient extremal i la seva tangent. Per tal de visualitzar-la de manera explícita, simplement hem de tenir en compte que  $(\mathbf{1} - \mathbf{P}_0) \mathbf{H}_0 \mathbf{P}_0 = \mathbf{0}$  degut a la naturalesa dels gradients extremals (específicament, tenint en compte l'equació 3.26) i multiplicar-la per la dreta per  $\mathbf{g}_0$ . Obtindrem

$$(\mathbf{1} - \mathbf{P}_0) \left\{ \mathbf{H}_0^2 \mathbf{t}_0 + \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{g}_0 - \mathbf{H}_0 \mathbf{t}_0 \frac{\mathbf{g}_0^T \mathbf{H}_0 \mathbf{g}_0}{\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0} \right\} = \mathbf{0} \quad (3.36)$$

Si mirem d'obtenir l'estructura del producte  $\mathbf{H}^{(1)} \mathbf{g}$  trobarem que a l'equació de la corba dels gradients extremals s'hi veu implicat el tensor de terceres derivades del potencial respecte de la posició,  $\mathbf{F}_0$ . El producte tensorial amb el gradient fa que finalment el rang terme sigui 2, el propi d'una matriu:

$$\left\langle \frac{d\mathbf{H}_0}{dt} \right\rangle \mathbf{g}_0 = \left\langle \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{H}_0 \frac{d\mathbf{q}_0}{dt} \right\rangle \mathbf{g}_0 = \langle \mathbf{F}_0 \mathbf{t}_0 \rangle \mathbf{g}_0 = \langle \mathbf{F}_0 \mathbf{g}_0 \rangle \mathbf{t}_0 \quad (3.37)$$

Si desenvolupem aquest producte dins l'equació 3.36, podem separar la tangent  $\mathbf{t}_0$  obtenint finalment una expressió integrable.

$$(\mathbf{1}-\mathbf{P}_0)\left\{\mathbf{H}_0^2+\langle\mathbf{F}_0\mathbf{g}_0\rangle-\mathbf{H}_0\frac{\mathbf{g}_0^T\mathbf{H}_0\mathbf{g}_0}{\mathbf{g}_0^T\mathbf{g}_0}\right\}\mathbf{t}_0=\mathbf{0} \quad (3.38)$$

Aquesta equació fou obtinguda per primer cop per Sun i Ruedenberg.<sup>16</sup>

De cara a fer-la més tractable, encara s'hi poden introduir modificacions utilitzant les propietats que venen donades per l'equació 3.26. El subespai definit per  $\mathbf{1}-\mathbf{P}_0=\mathbf{V}_0\mathbf{V}_0^T$  ve donat per una matriu de dimensions  $N \times N-1$  que conté els vectors propis de la diagonalització de  $\mathbf{H}_0$  excepte el vector propi colineal al gradient; òbviament, serà un conjunt ortogonal al gradient, formant un conjunt ortonormal amb ell. També considerarem la divisió del vector tangent en dos components, un projectat sobre cada subespai:

$$\mathbf{t}_0=\left[\mathbf{P}_0+(\mathbf{1}-\mathbf{P}_0)\right]\mathbf{t}_0=\frac{\mathbf{g}_0\mathbf{g}_0^T}{\mathbf{g}_0^T\mathbf{g}_0}\mathbf{t}_0+\mathbf{V}_0\mathbf{V}_0^T\mathbf{t}_0=-\frac{\mathbf{g}_0}{\mathbf{g}_0^T\mathbf{g}_0}e_g^0+\mathbf{V}_0\mathbf{e}_{N-1}^0 \quad (3.39)$$

El component  $e_g^0$  és un escalar i el component  $\mathbf{e}_{N-1}^0$  un vector de  $N-1$  dimensional.

Amb les equacions 3.38 i 3.39 es pot arribar a una nova equació que defineix la corba extremal:

$$-\mathbf{V}_0^T\langle\mathbf{F}_0\mathbf{g}_0\rangle\frac{\mathbf{g}_0}{\sqrt{\mathbf{g}_0^T\mathbf{g}_0}}e_g^0=\mathbf{V}_0^T\left\{\mathbf{H}_0^2+\langle\mathbf{F}_0\mathbf{g}_0\rangle-\mathbf{H}_0\frac{\mathbf{g}_0^T\mathbf{H}_0\mathbf{g}_0}{\mathbf{g}_0^T\mathbf{g}_0}\right\}\mathbf{V}_0\mathbf{e}_{N-1}^0 \quad (3.40)$$

Tenint en compte que som sobre la corba extremal, els vectors en  $\mathbf{V}_0$  són tots els que diagonalitzen la matriu  $\mathbf{H}_0$  excepte pel que fa al vector  $\mathbf{g}$ . Per tant,  $\mathbf{V}_0^T\mathbf{H}\mathbf{V}_0=\mathbf{H}_{N-1}^D$ . Degut a l'ortonormalitat de la base de vectors propis també es satisfarà que  $\mathbf{V}_0^T\mathbf{H}_0\mathbf{g}_0/|\mathbf{g}_0|=\mathbf{V}_0^T\mathbf{g}_0/|\mathbf{g}_0|=\mathbf{0}_{N-1}$  i, lògicament,  $\mathbf{V}_0^T\mathbf{V}_0=\mathbf{I}_{N-1}$ ; on  $\mathbf{I}$  és la matriu identitat amb dimensió  $N-1 \times N-1$  i  $\mathbf{0}$  és el vector zero amb dimensionalitat  $N-1$ . Per tal de poder integrar la corba, necessitem conèixer tots

dos components de la tangent. Si en coneixem un, l'altre es pot determinar per condició d'ortogonalitat. Per tant, per resoldre el valor de la tangent, aïllem  $e_{N-1}^0$ . Això implica que el determinant de tota la matriu que multiplica aquest vector sigui no nul per tal de poder-ne fer la inversa. Si no ho fos, es pot demostrar que estem en un punt de retorn o en un punt de bifurcació<sup>14</sup>. Un punt de retorn és aquell punt en el que la corba no creua la línia de contorn de potencial sinó que només la toca tangencialment. Un punt de bifurcació és un punt on es creuen dues corbes de gradients extrems. A la figura 3.4 es poden observar ambdós.

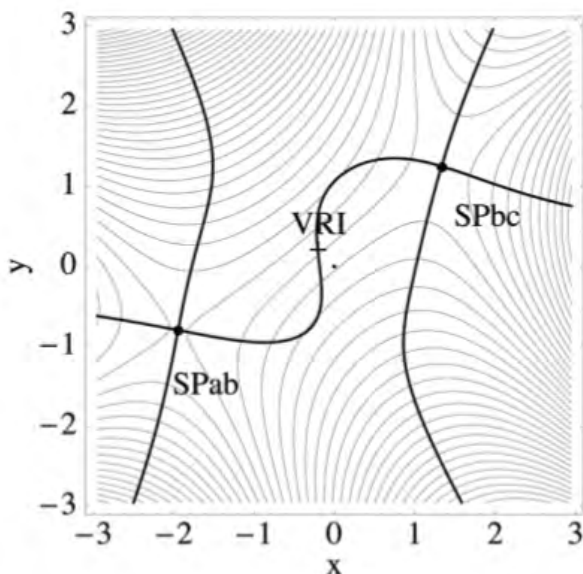


Figura 3. 4: Es pot observar com els gradients extrems connecten dos punts de sella senyalitzats com a 'SP' i passen per un punt d'inflexió vall – serralada marcat amb 'VRI'. Podem observar que els punts de sella actuen com a punts de bifurcació i dos punts de retorn: un entre cada punt de sella i el punt d'inflexió vall-serralada. Aquesta superfície es presenta més endavant en el seu conjunt.

Fins ara s'ha demostrat el caràcter extremal d'aquestes corbes. Addicionalment, és possible establir les condicions en les quals aquestes corbes són mínims; serà doncs necessari que es compleixi la inequació  $\delta^2 I \geq 0$  i això es fa dins el marc de la teoria de càlcul de variacions<sup>8</sup>.

### III.2. Com ens ajuden els gradients extremals a entendre una reacció química

A la secció I s'ha argumentat per què un camí IRC és un bon referent per conèixer de manera aproximada la reactivitat d'un sistema: el fet de que el camí de reacció passi per tots els punts que representen geometries rellevants a la reacció permet que la reacció en sí quedi ben descrita. Ara bé, la simplicitat del model obre la porta a que sigui relativament fàcil trobar casos en els que la representació d'aquest tipus de camí de reacció no sigui aconsellable.

L'exemple que es proposa és l'esquema d'una reacció composta de tres reaccions paral·leles o competitives de l'estil:



Una sistema com aquest ve representat per una superfície d'energia potencial com la representada a la figura 3.5<sup>17</sup>.

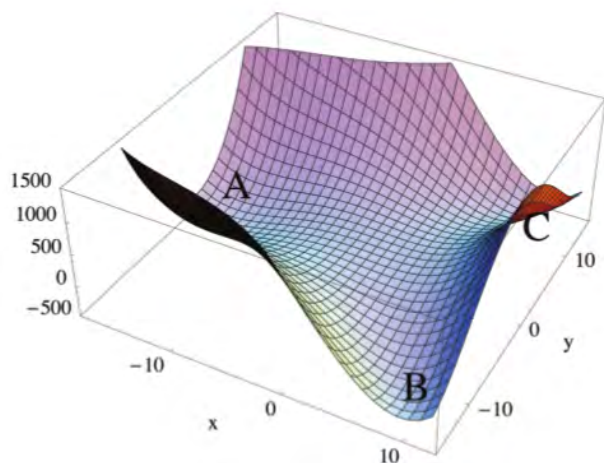


Figura 3.5: Superfície analítica que representa tres mínims. Hi ha un punt de sella entre A i B i un punt de sella entre B i C. Però entre A i B hi ha un màxim. L'equació que descriu la superfície és

$$V(x, y) = 1/3(x^3 - 3xy^2) - \pi(x - y) + ((x + 7/4)^4 + y^4)/40$$

Matemàticament, que tinguem tres reactius es tradueix en que tenim tres mínims. Ara bé, a la superfície d'energia potencial només hi apareixen dos punts de sella: els que connecten els mínims A i B i els mínims B i C. D'aquesta manera, el model IRC connectarà efectivament A amb B i B amb C. Però mai A amb C. Per a aquest model, la reacció química quedarà descrita incorrectament amb les equacions

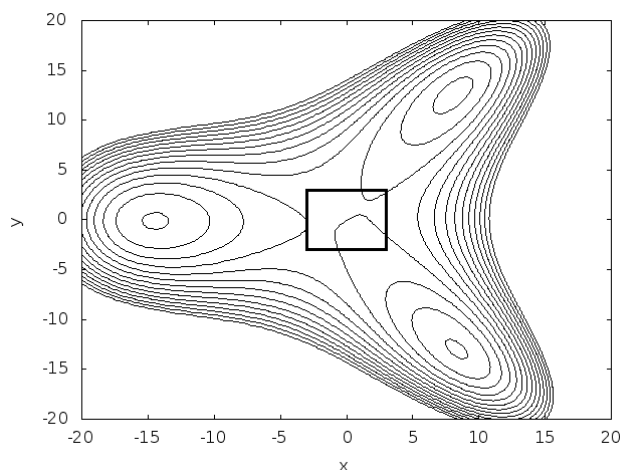
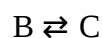
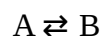


Figura 3.6: Àrea descrita a la figura 3.4 present a la superfície presentada a la figura 3.5; les trajectòries sobre aquesta àrea s'aprecien a la figura 3.6b.

Per tant, necessitem un nou model que no depengui únicament del camí de gradient i dels punts estacionaris per poder descriure aquesta situació més complexa. Els gradients extrems responen correctament a aquesta

necessitat com es pot observar a la figura 3.4 que correspon a l'àrea de la superfície marcada amb un marc a la figura 3.6. Certament, les corbes que emergeixen de cada mínim tenen un punt de trobada en el punt marcat com a *VRI*, un punt d'inflexió.

### *Anàlisi de la validesa del camí de reacció mitjançant dinàmica*

Aquesta apreciació des del nostre model estàtic es pot recolzar amb càlculs dinàmics.

Si analitzem trajectòries clàssiques partint al mínim A i seguint les equacions de Newton (figura 3.7) es pot observar com es prediu reactivitat tan en el sentit de B com en el de C. Si ens centrem en el marc proposat a la figura 3.6, destaquem part d'una sèrie de trajectòries tal i com s'aprecia a la figura 3.6b.

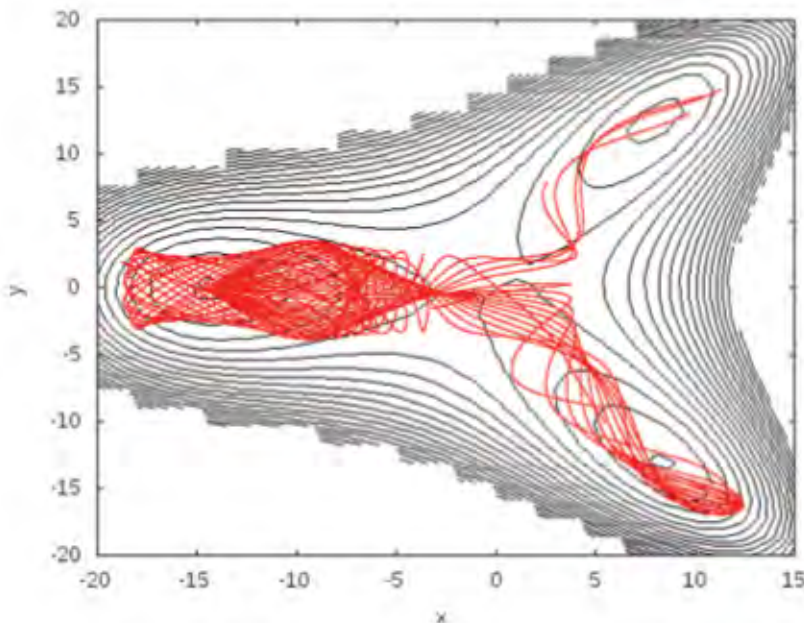


Figura 3.7: Trajectòries clàssiques sobre la superfície descrita al text. Les trajectòries comencen al mínim A i tenen un moment inicial diferent de manera que s'escombra tot un rang de possibles direccions.

Les trajectòries que es mostren han estat obtingudes programant i integrant directament l'equació de Newton de segon ordre mitjançant Fortran i emprant l'integrador de segon ordre emprant la regla de Stoermer<sup>18</sup>. Tot i ser un integrador amb força carències, per a un sistema senzill com aquest l'energia es conserva raonablement bé.

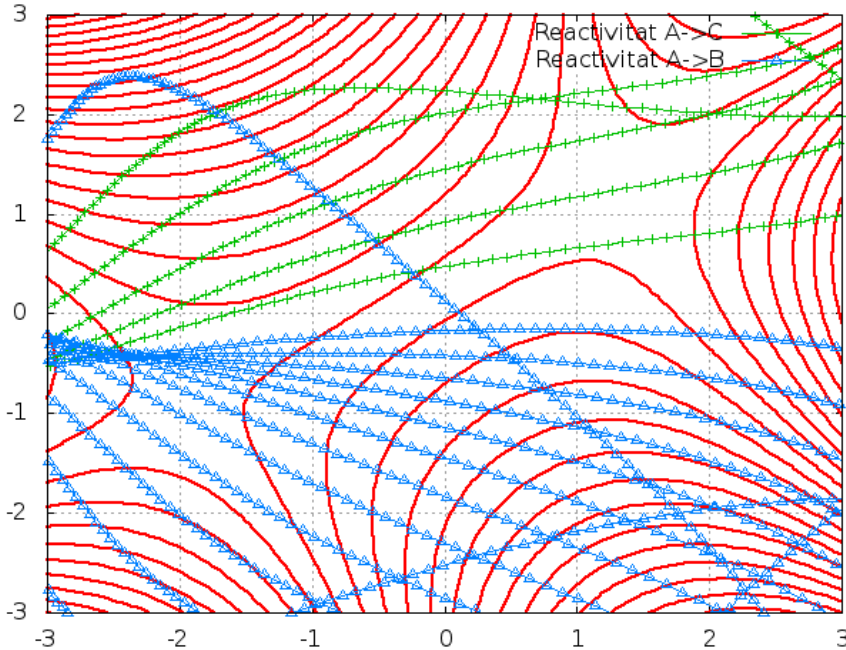


Figura 3.6b: A través de l'ampliació d'aquesta zona es pot observar com les trajectòries clàssiques que es mouen en direcció al mínim C (creus) i les que es mouen cap al mínim B (triangles) actuen responant a les diferents condicions inicials amb les que comença la seva integració: es tracta, recordem, d'un diferent moment que escombra, aproximadament i respecte l'eix  $y=0$ , des dels angles  $-\pi/4$  fins a  $\pi/4$ . Avançant, en sentit antihorari, es pot observar com les primeres trajectòries compleixen la predicció que faria un IRC: passen pels voltants del punt de sella situat a prop de  $(-2,-1)$  que uneix els mínims A i C. Quan s'assoleix un angle determinat, veiem que la primera trajectòria marcada amb creus que trobem passa molt a prop del punt d'inflexió vall-serralada que rau a les rodalies del punt  $(0,0)$  marcat a la figura 3.4 com a VRI i acaba al mínim B. Tenim un seguit de trajectòries més en aquesta tònica i finalment, la darrera trajectòria representada, presenta una curiositat: inicia l'ascens de la serralada a la part superior de la figura, assoleix un punt de retorn i finalment s'encamina cap al mínim C tot passant pel punt d'inflexió vall-serralada.



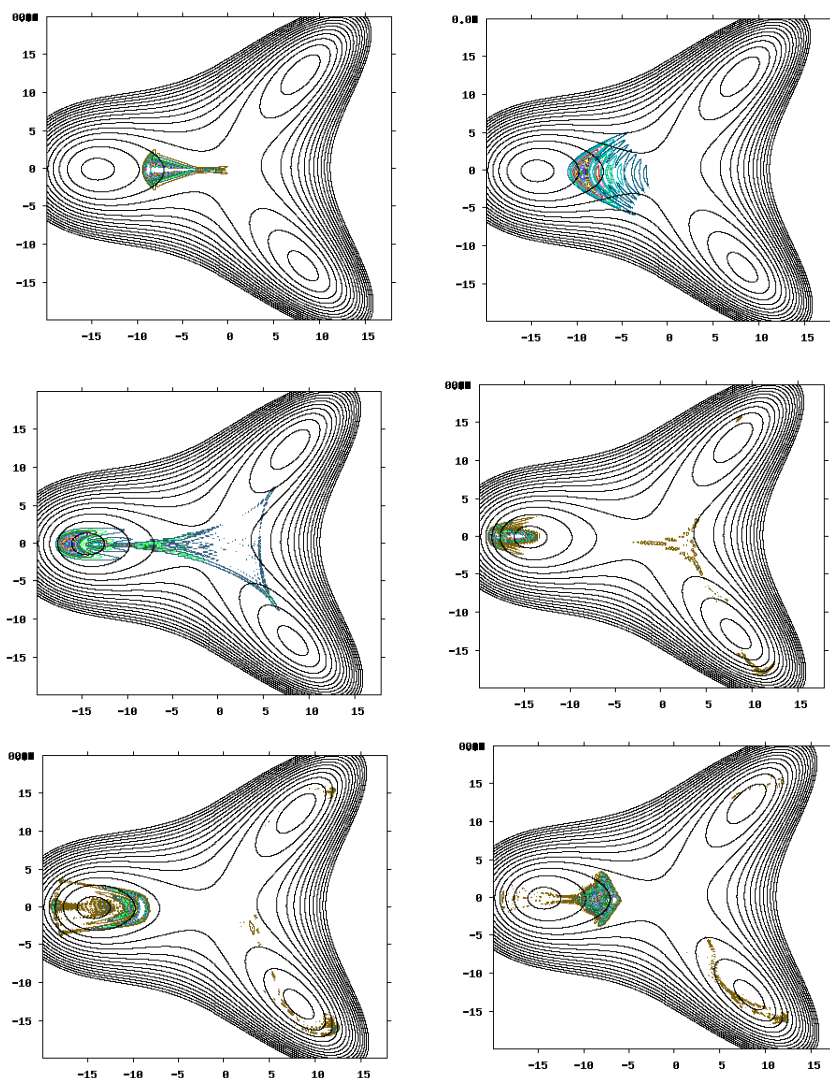


Figura 3.8: Propagació quàntica sobre la superfície descrita al text. Es mostra la seqüència de tota la dinàmica del paquet d'ones amb moment inicial amb direcció (1,0). S'hi aprecia com el paquet d'ones es divideix i acaba ocupant parcialment els mínims A, B i C.

Si propaguem un paquet d'ones utilitzant el codi MCTDH<sup>19</sup> de Meyer i col·laboradors, observem de nou que es prediu la generació tant del producte B com del producte C tal i com es pot observar a la figura 3.8. No obstant, també

apreciem qualitativament la major formació de C.

El camí basat en gradients extremals dóna, per tant, una imatge molt més encertada de la reactivitat del sistema que la que pot arribar a donar un de basat en corbes tipus IRC.

## IV. Trajectòries de l'ascens gradual

### IV.1. Fonamentació matemàtica i precedent

Recentment, E i Zhou<sup>20</sup> han proposat un nou tipus de corba anomenada *ascens gradual*. Aquest mètode es pot entendre com la reformulació d'un altre de més anterior proposat per Smith<sup>21,22</sup>. El mètode de Smith es basa en associar una funció imatge a la superfície d'energia potencial; en aquesta imatge hi ha un mínim on a la superfície sota estudi hi ha un estat de transició, de manera que els algorismes que s'apliquen per tal de trobar mínims són útils per tal de localitzar-lo. El mètode té una aplicabilitat limitada ja que, tal i com van demostrar Sun i Ruedenberg, les funcions imatge generalment no existeixen en superfícies d'energia potencials excepte a les rodalies de punts crítics; per tant, una cerca de mínims per tal de localitzar estats de transició pot resultar inadequada.<sup>23</sup>

En aquesta mateixa referència, es defineix una família de funcions imatge del potencial  $V(\mathbf{q})$ , que anomenem  $W(\mathbf{q})$ . A més, es relaciona el gradient  $\mathbf{g}(\mathbf{q})$  de la superfície d'energia potencial amb la seva imatge  $\mathbf{f}(\mathbf{q})$  mitjançant la següent equació diferencial:

$$\mathbf{f}(\mathbf{q}) = \mathbf{U}_v \mathbf{g}(\mathbf{q}) = \left[ \mathbf{I} - 2 \frac{\mathbf{v}(\mathbf{q}) \mathbf{v}^T(\mathbf{q})}{\mathbf{v}^T(\mathbf{q}) \mathbf{v}(\mathbf{q})} \right] \mathbf{g}(\mathbf{q}) \quad (3.41)$$

on  $\mathbf{U}_v$  és la coneguda com a matriu ortogonal de Householder<sup>24</sup> construïda a partir d'un vector arbitrari  $\mathbf{v}(\mathbf{q})$  i  $\mathbf{I}$  és la matriu unitat. Tal i com està definida, la

matriu de Householder es comporta com un pla de reflexió amb vector director  $\mathbf{v}(\mathbf{q})$ : es comprova fàcilment que  $\mathbf{U}_v \mathbf{v}(\mathbf{q}) = -\mathbf{v}(\mathbf{q})$  i també que, per a un vector  $\mathbf{u}$  donat tal que  $\mathbf{v}^T(\mathbf{q})\mathbf{u} = 0$ ,  $\mathbf{U}_v \mathbf{u} = \mathbf{u}$ . Té la propietat de que  $\mathbf{U}_v = \mathbf{U}_v^T$  i la seva expressió és conseqüència de que, trivialment,  $\mathbf{U}_v = (\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) - \mathbf{P}_v = \mathbf{I} - 2\mathbf{P}_v$ , essent

$$\mathbf{P}_v = \frac{\mathbf{v}(\mathbf{q})\mathbf{v}^T(\mathbf{q})}{\mathbf{v}^T(\mathbf{q})\mathbf{v}(\mathbf{q})} \quad (3.42)$$

Diferenciant respecte  $\mathbf{q}$  l'equació (3.41) corresponent al gradient a la superfície imatge obtenim una expressió que conté la imatge de la Hessiana,  $\mathbf{F}(\mathbf{q}) = \mathbf{U}_v \mathbf{H}(\mathbf{q})$  juntament amb un altre terme:

$$\nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{f}^T(\mathbf{q}) = \nabla_{\mathbf{q}} (\mathbf{g}^T(\mathbf{q}) \mathbf{U}_v) = \mathbf{F}^T(\mathbf{q}) + \mathbf{g}^T(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{U}_v = \mathbf{F}^T(\mathbf{q}) - 2\mathbf{g}^T(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{P}_v \quad (3.43)$$

En aquest segon terme, la derivada del projector és generalment no zero i no simètrica. Degut a la influència d'aquest terme es complirà que:

$$(\nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{f}^T(\mathbf{q}))_{ij} - (\nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{f}^T(\mathbf{q}))_{ji} \neq 0 \text{ amb } i \neq j \quad (3.44)$$

i aquesta desigualtat implica que el camp del gradient definit a l'equació 3.41 no és integrable:

$$W(\mathbf{q}_1) - W(\mathbf{q}_0) \neq \int_{t_0}^{t_1} \mathbf{f}^T(\mathbf{q})(d\mathbf{q}/dt) dt \quad (3.45)$$

Aquí  $d\mathbf{q}/dt$  és la tangent a la corba arbitrària que passa pels punts  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}(t_0)$  i  $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}(t_1)$ . Degut a l'equació 3.44, aquest camp del gradient ha de ser considerat com a un camp de forces no conservatives i es dedueix que no existeix una superfície d'energia potencial imatge<sup>23</sup>.

Si observem l'equació 3.44 ens adonarem que a un punt estacionari, on el gradient és nul, la desigualtat es converteix en una igualtat. A més si el vector  $\mathbf{v}$  és un vector propi de la hessiana (de manera similar a com succeïa amb els gradients

extremals), la hessiana i la matriu de Householder passen a tenir una relació de commutativitat. Efectivament, l'equació de valors i vectors propis per a la hessiana i  $\mathbf{v}$  és  $\mathbf{H}(\mathbf{q})\mathbf{v}=h\mathbf{v}$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\mathbf{q}) &= \mathbf{U}_v \mathbf{H}(\mathbf{q}) = \left( \mathbf{I} - 2 \frac{\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} \right) \mathbf{H}(\mathbf{q}) = \mathbf{H}(\mathbf{q}) - 2 \frac{\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} h = \mathbf{H}(\mathbf{q}) - 2 h \frac{\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} = \\ & \mathbf{H}(\mathbf{q}) - \mathbf{H}(\mathbf{q}) 2 \frac{\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} = \mathbf{H}(\mathbf{q}) \left( \mathbf{I} - 2 \frac{\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} \right) = \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{U}_v = \mathbf{F}^T(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (3.46)$$

La corba té com a tangent la mateixa direcció que la del gradient del potencial  $V(\mathbf{q})$  però amb el signe canviat, transformat segons la matriu de Householder. Aquesta expressió recorda a la corba IRC original:

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = -\mathbf{f}(\mathbf{q}) = -\mathbf{U}_v \mathbf{g}(\mathbf{q}) = -[(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) - \mathbf{P}_v] \mathbf{g}(\mathbf{q}) \quad (3.47)$$

Si multipliquem 3.47 per l'esquerra per un conjunt de  $N-1$  vectors linealment independents i ortogonals al vector  $\mathbf{v}$ ,

$$(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \frac{d\mathbf{q}}{dt} = -(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) [(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) - \mathbf{P}_v] \mathbf{g}(\mathbf{q}) = -(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \mathbf{g}(\mathbf{q}) \quad (3.48 \text{ a})$$

verifiquem que la corba en qüestió correspon a un camí descendent. En canvi, si la multipliquem per la matriu que projecta sobre l'espai de  $\mathbf{v}$ ,

$$\mathbf{P}_v \frac{d\mathbf{q}}{dt} = -\mathbf{P}_v [(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) - \mathbf{P}_v] \mathbf{g}(\mathbf{q}) = \mathbf{P}_v \mathbf{g}(\mathbf{q}) \quad (3.48 \text{ b})$$

la corba resultant és ascendent. La suma d'ambdues equacions (que dóna com a resultat l'equació 3.47) és l'equació d'una corba que ascendeix en direcció  $\mathbf{v}$  i descendeix en totes les direccions ortogonals. Aquesta propietat fa que el mètode sota estudi sigui idoni per tal de localitzar punts de sella de primer ordre o estats de transició.

Una manera diferent de plantejar aquesta darrera qüestió és tenir en compte l'evolució de l'energia potencial respecte el paràmetre  $t$ . Tenint en compte l'equació 3.47, la idempotència del projector  $\mathbf{P}_v$  i que la definició del cosinus entre dos vectors  $\mathbf{g}$  i  $\mathbf{v}$  és  $\cos\theta = \mathbf{g}^T \mathbf{v} / (|\mathbf{g}| |\mathbf{v}|)$ ,

$$\begin{aligned} \frac{dV(\mathbf{q})}{dt} &= (\nabla_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}))^T \frac{d\mathbf{q}}{dt} = -\mathbf{g}^T [(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) - \mathbf{P}_v] \mathbf{g} = \\ &= -(1 - \cos^2\theta) \mathbf{g}^T \mathbf{g} + \cos^2\theta \mathbf{g}^T \mathbf{g} \end{aligned} \quad (3.49)$$

D'aquí es pot deduir que, ja que el valor del cosinus és  $0 \leq \cos^2\theta \leq 1$ , el primer terme serà sempre negatiu i el segon sempre positiu, assolint les mateixes conclusions que en el raonament que acompanya les equacions 3.48a i 3.48b.

Fins aquí s'ha plantejat un mètode que condueix al plantejament de l'equació 3.47 però és dependent del vector  $\mathbf{v}$ . Manca encara una equació acoblada amb la 3.47 que defineixi la variació d'aquest vector amb el paràmetre  $t$ .

Ja que estem interessats a localitzar estats de transició, podem utilitzar amb aquest fi el fet de que el camp de gradient no és conservatiu a la superfície imatge per tal de modificar el vector  $\mathbf{v}$  durant el procés de localització. A les equacions 3.46 s'ha definit el commutador  $[\mathbf{H}(\mathbf{q}), \mathbf{U}_v] = \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{U}_v - \mathbf{U}_v \mathbf{H}(\mathbf{q})$  que recordem que és igual a zero si el vector  $\mathbf{v}$  és un vector propi de la matriu hessiana. Si prenem aquest commutador i el multipliquem per l'esquerra per  $(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v)$  i per la dreta per  $\mathbf{P}_v$ , l'expressió obtinguda,

$$(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) [\mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{U}_v - \mathbf{U}_v \mathbf{H}(\mathbf{q})] \mathbf{P}_v = -2(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \mathbf{H} \mathbf{P}_v \quad (3.50)$$

és proporcional al gradient del coeficient de Rayleigh – Ritz respecte  $\mathbf{v}$  quan es multiplica per la dreta per  $\mathbf{v}$ . Aquest coeficient es defineix de la següent manera:

$$\lambda(\mathbf{v}) = \frac{\mathbf{v}^T \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v}}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} \quad (3.51)$$

Certament, és fàcil comprovar que la relació exacta és la següent:

$$\nabla_{\mathbf{v}} \lambda_{\mathbf{q}} = \frac{2}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} (1 - \mathbf{P}_{\mathbf{v}}) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{P}_{\mathbf{v}} \mathbf{v} \quad (3.52)$$

Queda doncs patent que el gradient del coeficient de Rayleigh – Ritz és nul quan es la hessiana i la matriu de Householder commuten; i això implica que el vector  $\mathbf{v}$  és vector propi de la matriu hessiana. Utilitzarem aquestes relacions per tal de proposar la segona equació que acoblarem a la primera amb l'objectiu de definir el comportament de la corba.

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{\mathbf{v}^T \mathbf{v}}{2} \nabla_{\mathbf{v}} \lambda_{\mathbf{q}} = -(1 - \mathbf{P}_{\mathbf{v}}) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{P}_{\mathbf{v}} \mathbf{v} \quad (3.53)$$

Aquesta equació determina l'evolució del vector  $\mathbf{v}$  mentre l'equació 3.47 proporciona una direcció ascendent en quant a l'energia que queda definida per el gradient imatge donat per la matriu de Householder construïda a partir d'aquest vector  $\mathbf{v}$ ; i un conjunt de N-1 coordenades ortogonals descendents l'equació 3.53 cerca el coeficient de Rayleigh – Ritz menor o més negatiu. Cal recordar que el vector de transició en un camí tipus IRC és el menor; negatiu, de fet, ja que marca una direcció en la que la superfície mostra convexitat.

Les equacions que s'han d'integrar finalment, són:

$$\begin{pmatrix} \frac{d\mathbf{q}}{dt} \\ \frac{d\mathbf{v}}{dt} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \left( \mathbf{I} - 2 \frac{\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} \right) \mathbf{g}(\mathbf{q}) \\ \left( \mathbf{I} - \frac{\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} \right) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v} \end{pmatrix} \quad (3.53.a)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{q}(t_0) \\ \mathbf{v}(t_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{q}_0 \\ \mathbf{g}(\mathbf{q}_0) \end{pmatrix} \quad (3.53.b)$$

On  $\mathbf{q}_0$  és un punt proper a un mínim. El gradient en aquest punt es pren com a

vector  $\mathbf{v}$ . Aquestes foren les equacions proposades per E i Zhou de les quals se n'ha proporcionat una aproximació diferent<sup>20</sup>.

## IV.2 Comportament i anàlisi

El mètode d'integració emprat és el Runge-Kutta d'ordre 8(5,3)<sup>25</sup>. Hem emprat tres superfícies analítiques bidimensionals per tal d'analitzar el comportament del mètode.

### *Superfície Wolfe-Quapp*

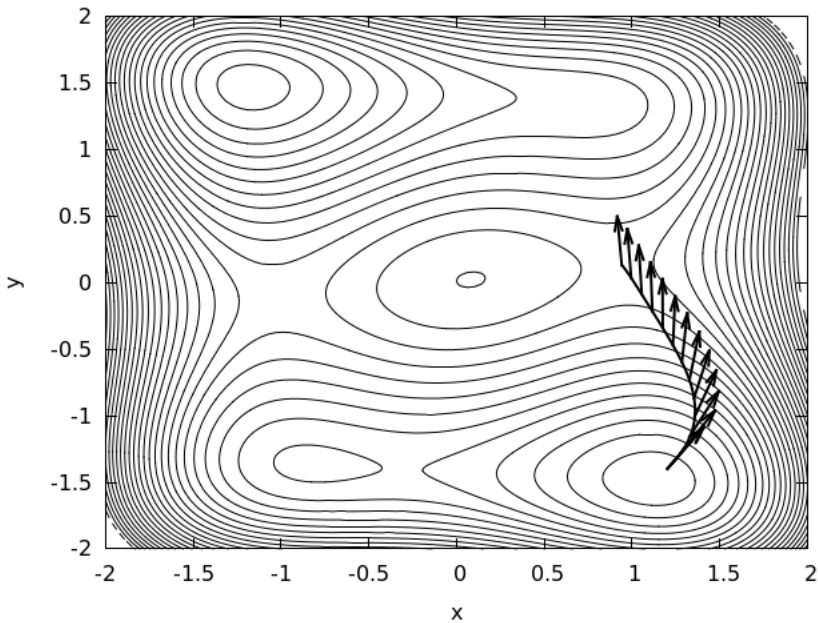


Figura 3.9a: Comportament del mètode a la superfície Wolfe – Quapp. La corba comença al punt (1.2,-1.5) a les rodalies d'un mínim. Acaba a prop de l'estat de transició ubicat a (0.093, 0.174). El vector  $\mathbf{v}$  a cada punt està representat mitjançant una fletxa. Es pot observar com, inicialment, aquest vector coincideix amb el gradient (és ortogonal a les línies de contorn); al final, coincideix amb el vector de transició del punt de sella, que és el vector que té com a direcció el vector propi associat al valor propi negatiu de la Hessiana en aquell punt: es constata com les  $N$  darreres equacions (3.53a) minimitza el valor del coeficient de Rayleigh – Ritz (3.51).

L'equació que defineix aquesta superfície és la següent<sup>26,27</sup>:

$$V(x, y) = x^4 + y^4 - 2x^2 - 4y^2 + xy + 0.3x + 0.1y \quad (3.54)$$

El punt on comença la dinàmica és a les rodalies del mínim ubicat a (1.124,-1.486) amb energia -6.369 (unitats arbitràries). Es tria el punt (1.2,-1.5) i s'hi associa com a vector  $\mathbf{v}$  inicial el gradient. A les figura 3.9 i 3.10 es pot observar com la corba arriba exitosament a l'estat de transició ubicat a (0.093, 0.174) amb energia -0.644.

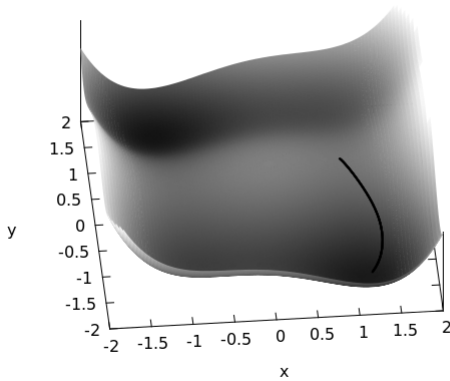


Figura 3.9b: Representació tridimensional de la superfície Wolfe – Quapp amb aquesta primera corba representada sobre ella.

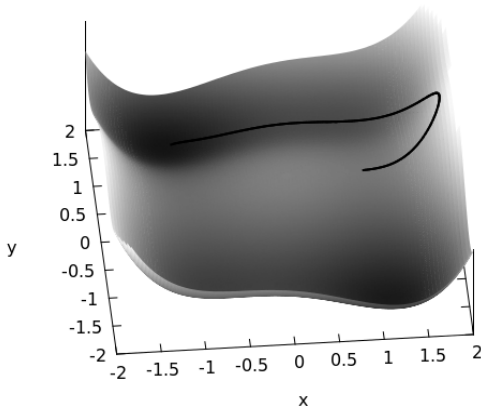


Figura 3.10a: Representació tridimensional de la trajectòria sobre la superfície Wolfe – Quapp.



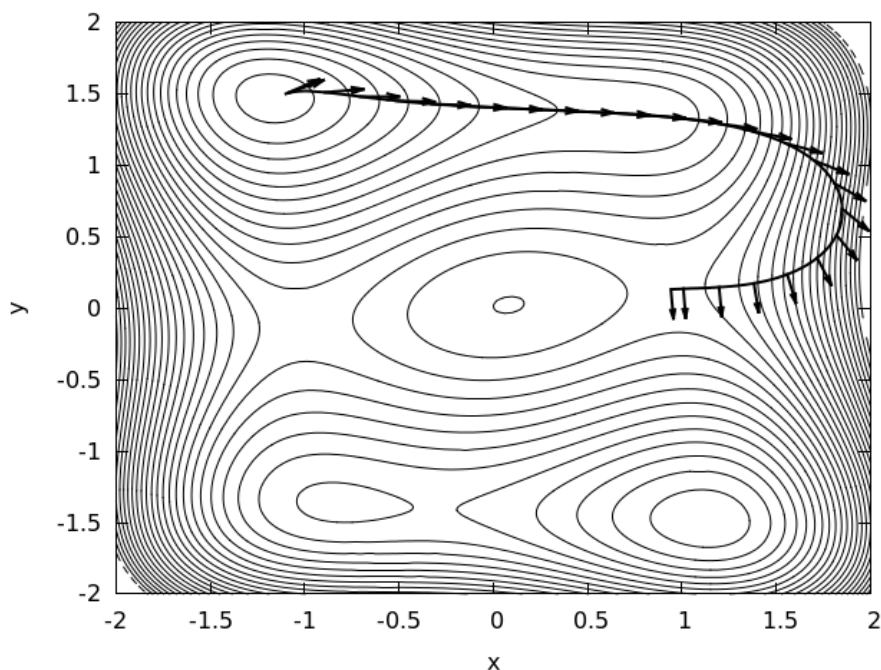


Figura 3.10b: Comportament del mètode presentat sobre la superfície Wolfe – Quapp. El vector  $\mathbf{v}$  hi apareix reflectit mitjançant fletxes. Es pot observar com inicialment la tangent de la corba pràcticament coincideix amb el gradient: és el tipus de tangent que hom espera trobar en un IRC. No obstant, després trobem un tipus de comportament comprensible mitjançant les relacions entre els vectors involucrats tal i com es descriu al text.

La següent corba està representada a les figures 3.10 i arriba al mateix estat de transició revelant noves característiques del mètode. En aquest cas, la corba comença a prop d'un mínim ubicat a  $(-1.174, 1.477)$  amb energia  $-6.762$ . El vector  $\mathbf{v}$  pren inicialment el valor del gradient i evoluciona d'acord amb les equacions (3.53a). El camí ascendeix fins a un cert valor on l'energia és màxima respecte a la resta de la corba; allà trobem un punt de retorn i la trajectòria descendeix cap al punt de sella ubicat a  $(0.093, 0.174)$  amb energia  $0.644$ . Quan ho fa, es pot observar com el vector  $\mathbf{v}$  va adoptant progressivament la direcció del vector de transició al punt de sella.

Respecte al punt de retorn esmentat, cal definir i caracteritzar ben bé aquest

punt. En primer lloc, no és característic de la superfície d'energia potencial sinó de la corba. Aquest punt representa un canvi de direcció del camí que es defineix com aquell punt en el que la corba no creua una línia de contorn sinó que la toca tangencialment; matemàticament es caracteritza com el punt en el que la variació del potencial respecte  $t$  es torna nul·la i per tant el gradient i la tangent són ortogonals. En el nostre cas podem desenvolupar aquesta equació per obtenir-ne més informació:

$$\frac{dV}{dt} = \mathbf{g}^T \frac{d\mathbf{q}}{dt} = -\mathbf{g}^T \mathbf{U}_v \mathbf{g} = -\mathbf{g}^T (\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \mathbf{g} + \mathbf{g}^T \mathbf{P}_v \mathbf{g} = 0 \quad (3.55)$$

D'aquí deduïm que en el context d'aquest mètode un punt de retorn apareix quan es satisfà la igualtat:

$$\mathbf{g}^T (\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \mathbf{g} = \mathbf{g}^T \mathbf{P}_v \mathbf{g} \quad (3.56)$$

És a dir, hi ha una igualtat entre el quadrat de la norma del gradient projectada en el subespai definit per  $\mathbf{v}$  i en el seu espai complementari. Desenvolupant aquest resultat i tenint en compte la definició de  $\mathbf{P}_v$  es pot arribar a  $1/2^{1/2} = \mathbf{g}^T \mathbf{v} / (\mathbf{g}^T \mathbf{g} \mathbf{v}^T \mathbf{g})^{1/2}$ ; per tant, és general que en un punt de retorn l'angle entre el gradient i el vector  $\mathbf{v}$  és de  $45^\circ$ . Anàlogament, es pot establir el que succeeix per a una energia creixent o decreixent: correspondran a un angle entre  $\mathbf{g}$  i  $\mathbf{v}$  de menys de  $45^\circ$  o de més de  $45^\circ$ , respectivament. Lògicament, la variació d'aquest angle és contínua i trobem sempre un punt on l'angle és exactament  $45^\circ$ : el punt de retorn és un cas especial d'aquesta última situació.

Recapitulant, el comportament del mètode ve donat per la relació entre tres vectors: el vector tangent a la corba, el vector gradient i el vector  $\mathbf{v}$  que en tot moment varia seguint les  $N$  darreres equacions 3.53a. Aquest vector té associat un quocient de Rayleigh – Ritz que sempre està entre els valors  $\lambda_n \geq \lambda_v \geq \lambda_m$  on  $\lambda_n$  i  $\lambda_m$  són els valors propis més gran i més petit de la hessiana en el punt considerat, respectivament. A l'estat de transició  $\lambda_v = \lambda_m$ .

La corba descrita es pot afirmar que no és en absolut el camí més suau per ascendir fins aquest estat de transició, de manera que el nom del mètode és indicatiu de la seva tònica general però no exacte per a tot moment de tota trajectòria.

### *La superfície Neria – Fischer – Karplus (NFK)*

La forma analítica d'aquesta superfície ve donada per la següent equació<sup>28,29</sup>:

$$V(x, y) = 0.06(x^2 + y^2)^2 + xy - 9\exp(-(-x-3)^2 - y^2) - 9\exp(-(x+3)^2 - y^2) \quad (3.57)$$

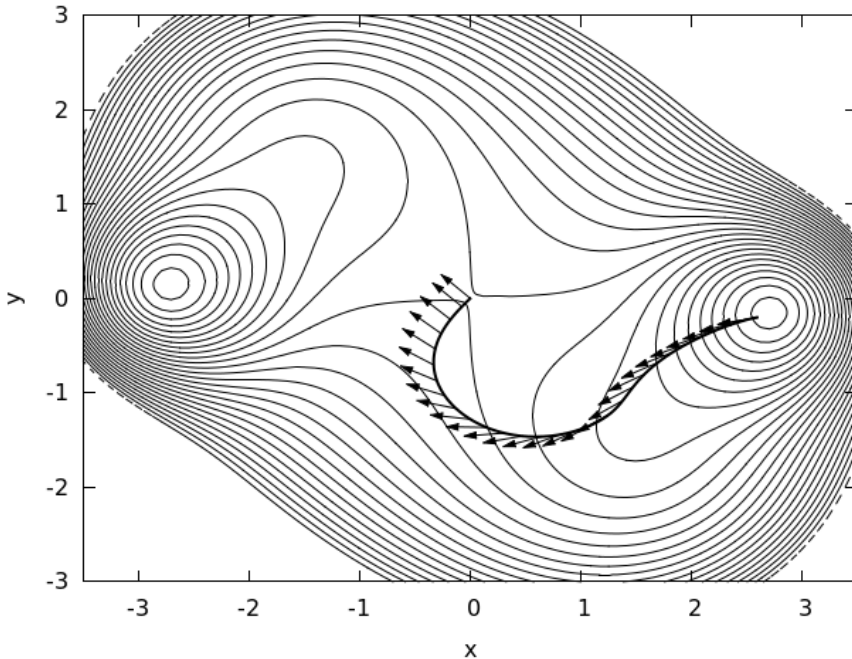


Figura 3.11a: Es mostra la corba sobre la superfície NFK; també hi apareix el vector  $\mathbf{v}$  en forma de fletxa. La corba comença al punt (2.6,-0.2) a prop del mínim. L'evolució es duu a terme pel gorg; abandona la vall on hi ha el mínim i entra en una tendència creixent d'energia, troba una serralada on descriu un punt de retorn a (0,871,-1.428); aleshores comença a perdre energia fins a trobar l'estat de transició.

Es tracta d'una superfície simètrica. El punt respecte al qual és més simètric és l'estat de transició ubicat a (0,0) amb energia -0.002. Els mínims es troben a (2.71,-0.15) i (-2.71,0.15) amb energia 5.24. El més característic d'aquesta superfície és

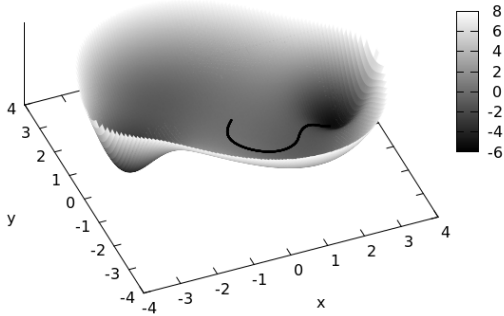


Figura 3.11b: Representació tridimensional de la corba sobre la superfície NFK.

l'existència de gorgs a prop dels punts  $(-2,2)$  i  $(2,-2)$ ; el gorg és les parts més estretes d'una vall, o, dit d'una altra manera, un gorg és la part d'una vall on les parets d'aquesta vall són més a prop. A les figures 3.11 s'observa com una

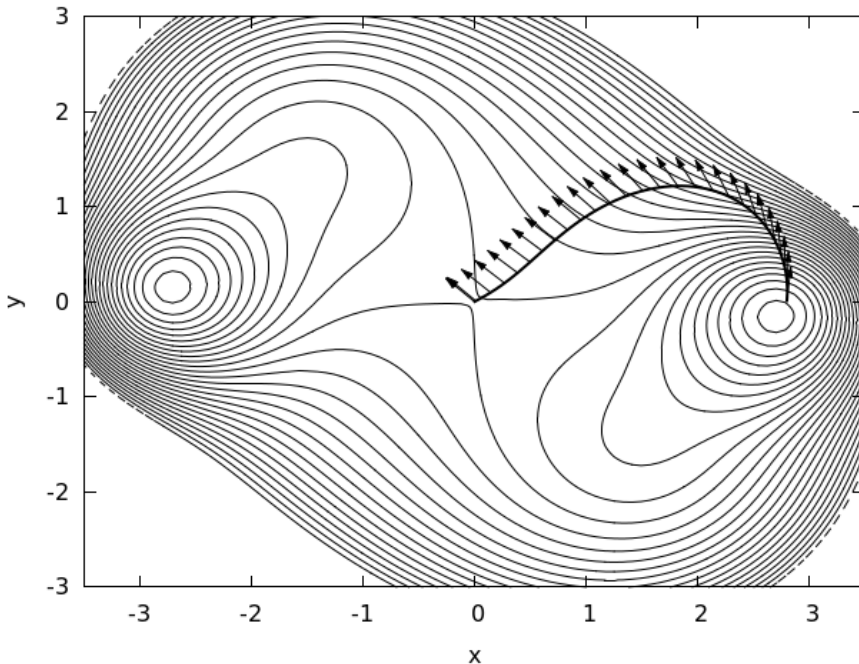


Figura 3.12a: Trajectòria sobre la superfície NFK. Les fletxes indiquen la direcció del vector  $\mathbf{v}$  a cada punt. La corba comença al punt  $(2,8,0,0)$  i ascendeix en energia fins a trobar un punt de retorn. Aleshores comença el descens fins a localitzar el punt de sella. Si la comparem amb la corba anterior a la mateixa superfície, la diferència en el seu comportament és que l'estructura de les equacions obliguen a la trajectòria a seguir el gorg en el cas representat a la figura 3.11.

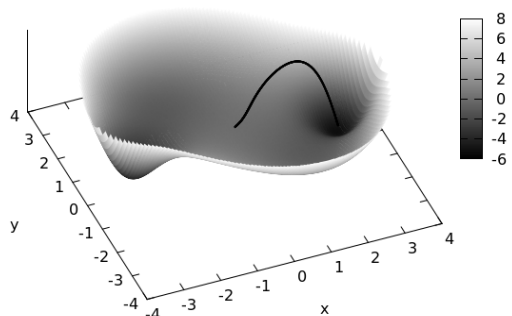


Figura 3.12b: Representació de la trajectòria sobre la superfície NFK.

trajectòria que tingui com a punt inicial un punt situat entre el mínim i el gorg emprendre el camí de la vall per finalment localitzar l'estat de transició.

A les figures 3.12 s'observa una trajectòria que té com a punt inicial un punt que es proper al mínim però no és entre el gorg i el mínim. La trajectòria troba un altre camí per tal d'arribar al punt de sella.

### *Superfície Müller – Brown*

Aquesta superfície<sup>3</sup>, que s'ha emprat anteriorment per tal d'introduir aquest capítol, mostra els límits del present mètode. Té un mínim a prop del qual es comença la trajectòria situat en una vall molt profunda, concretament a les coordenades  $(-0.558, 1.442)$ . El que s'observa és que la trajectòria surt fora de la part de la superfície que s'utilitza per tal de representar problemes químics i troba el punt de retorn relativament lluny. Aquesta zona es caracteritza per tenir una estructura diferent de la trobada en els anteriors exemples: no hi ha proximitat a cap línia límit vall – serralada. Degut a això, la corba no pot trobar el vector  $\mathbf{v}$  adient per començar el descens cap a la vall; tot i així, després d'escombrar gran part de la

superfície, acaba trobant el vector  $\mathbf{v}$  que la conduirà fins a l'estat de transició. Tot això s'il·lustra a la figura 3.13.

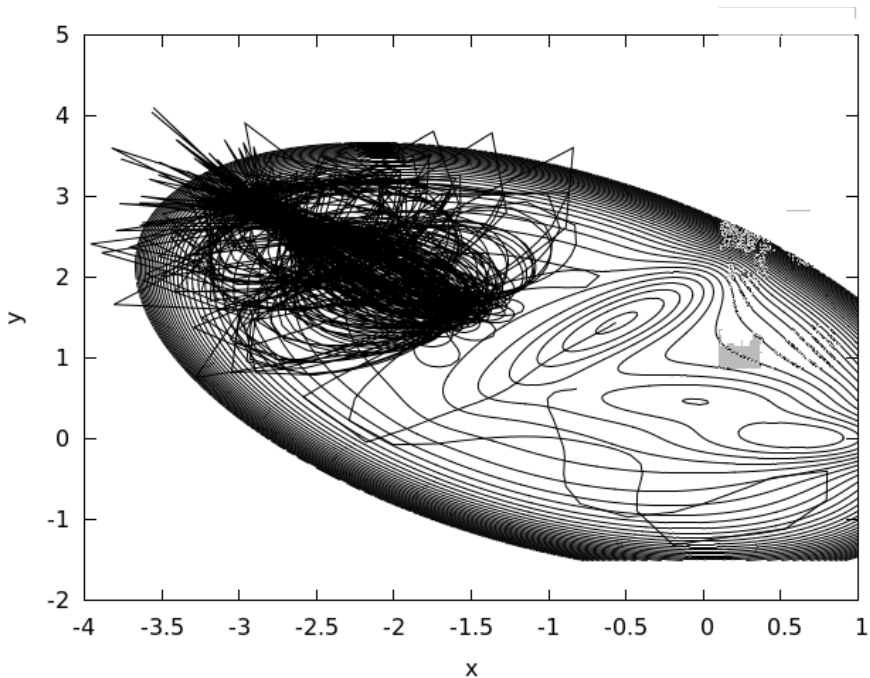


Figura 3.13: Cerca de l'estat de transició mitjançant el mètode de l'ascens gradual a la superfície Müller – Brown. La trajectòria comença al punt  $(-0.558, 1.442)$ , mostra el comportament caòtic descrit al text i finalment troba l'estat de transició a  $(-0.822, 0.624)$ .

#### IV.3. Generalització de la teoria a punts de sella d'ordre $N$

Les equacions presentades fins ara són vàlides per a la cerca d'un punt de sella d'ordre 1 però són fàcilment generalitzables:

Si  $J$  és l'ordre del punt de sella que es vol localitzar, on  $J \leq N$ , les equacions 3.53 prenen la següent forma:

$$\begin{pmatrix} \frac{d\mathbf{q}}{dt} \\ \frac{d\mathbf{v}_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\mathbf{v}_J}{dt} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \left( \mathbf{I} - 2 \sum_{i=1}^J \mathbf{P}_{\mathbf{v}_i} \right) \mathbf{g}(\mathbf{q}) \\ \left( \mathbf{I} - \sum_{i=1}^J \mathbf{P}_{\mathbf{v}_i} \right) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v}_1 + \left( \sum_{i=1 \forall i \neq 1}^J \mathbf{P}_{\mathbf{v}_i} \right) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v}_1 \\ \vdots \\ \left( \mathbf{I} - \sum_{i=1}^J \mathbf{P}_{\mathbf{v}_i} \right) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v}_J + \left( \sum_{i=1 \forall i \neq J}^J \mathbf{P}_{\mathbf{v}_i} \right) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v}_J \end{pmatrix} \quad (3.58.a)$$

amb les condicions inicials:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{q}(t_0) \\ \mathbf{v}_1(t_0) \\ \vdots \\ \mathbf{v}_J(t_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{q}_0 \\ \mathbf{g}(\mathbf{q}_0) \\ \vdots \\ \mathbf{p}_0^J \end{pmatrix} \quad (3.58.b)$$

on  $\mathbf{P}_{\mathbf{v}_i} = \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^T / (\mathbf{v}_i^T \mathbf{v}_i)$  per a  $i=1, \dots, J$ ; i  $\{\mathbf{P}_0^i\}_{i=2}^J$  és un conjunt de  $J-1$  vectors ortogonals entre ells i ortogonals amb el vector gradient  $\mathbf{g}(\mathbf{q}_0)$ . En el cas de que  $J=N$  aleshores la matriu identitat a l'equació 3.58.a hauria de ser substituïda per la resolució de la identitat:

$$\mathbf{I} = \sum_{i=1}^N \mathbf{P}_{\mathbf{v}_i} \quad (3.59)$$

La variació de l'energia en aquesta corba vindria donada per:

$$\frac{dV}{dt} = -\mathbf{g}^T \frac{d\mathbf{q}}{dt} = -\mathbf{g}^T \left( \mathbf{I} - 2 \sum_{i=1}^J \mathbf{P}_{\mathbf{v}_i} \right) \mathbf{g}(\mathbf{q}) = 2 \left( \sum_{i=1}^J \frac{(\mathbf{g}^T \mathbf{v}_i)^2}{\mathbf{g}^T \mathbf{g} \mathbf{v}_i^T \mathbf{v}_i} - \frac{1}{2} \right) \mathbf{g}^T \mathbf{g} \quad (3.60)$$

Aquesta equació ens diu que quan la suma del quadrat dels components del vector gradient projectat al subespai dels vectors  $\mathbf{v}_i$  és major que 1/2 la corba és creixent en energia; si és menor que 1/2 aleshores és decreixent. Si el resultat és

exactament 1/2 som a un punt de retorn.

## V. Trajectòries newtonianes

### V.1. Fonamentació matemàtica de les trajectòries newtonianes

Les trajectòries newtonianes, també anomenades seguiment del gradient reduït<sup>h</sup>, són un tipus de corba caracteritzats pel fet de que a cada punt de la corba el vector gradient conserva sempre la mateixa direcció. La naturalesa variacional d'aquesta corba ha estat demostrada<sup>30</sup> i el fet de que se l'anomeni d'una o una altra manera ve donada pel mètode emprat per integrar-les.

Una trajectòria newtoniana es pot integrar pel mètode d'Euler – Branin. En aquest cas, la tangent ve donada de forma explícita per

$$\frac{d\mathbf{q}(t)}{dt} = \pm \mathbf{A}(\mathbf{q}(t)) \mathbf{g}(\mathbf{q}(t)) \quad (3.61)$$

on  $\mathbf{A}$  és la matriu adjunta de la hessiana.

Una altra manera de definir i caracteritzar aquestes corbes és a partir del projector  $\mathbf{Q}_r = \mathbf{1} - \mathbf{P}_r$  on, igual que en el cas dels capítols anteriors:

$$\mathbf{P}_r = \frac{\mathbf{r} \mathbf{r}^T}{\mathbf{r}^T \mathbf{r}} \quad (3.62)$$

La condició que en tot moment s'hauria de complir és l'equació de projecció. Aquí,  $\mathbf{r}$  és la direcció arbitrària que haurà de ser igual al gradient durant tota la corba:

$$\mathbf{Q}_r \mathbf{g}(\mathbf{q}(t)) = \mathbf{0} \quad (3.63)$$

---

<sup>h</sup> De l'anglès *Reduced Gradient Following*, RGF.



No obstant, aquesta segona possibilitat dificulta el fet de trobar la tangent que s'ha de buscar numèricament<sup>31</sup> o emprant un desenvolupament pertorbacional semblant al proposat al capítol anterior.

Una manera de relacionar ambdues equacions és la que es proposa a continuació. Si derivem l'expressió 3.63 respecte a  $t$  obtenim:

$$\mathbf{Q}_r \mathbf{H} \frac{d\mathbf{q}}{dt} = \mathbf{0} \quad (3.64)$$

on hem aplicat la derivada direccional  $d/dt = (d\mathbf{q}/dt)^T \nabla_{\mathbf{q}}$ . Aquest és un sistema de  $N-1$  equacions si  $N$  és la dimensió del problema. Les equacions 3.63 i 3.64 es poden relacionar mitjançant la variació del gradient sobre la corba:  $d\mathbf{g}/dt = \det(\mathbf{H})\mathbf{g}$ , on s'ha emprat que  $\mathbf{A}\mathbf{H} = \det(\mathbf{H})$ . Si  $\mathbf{g}$  té la direcció del vector  $\mathbf{r}$ , aquesta darrera expressió ens indica que la seva variació també es produeix en aquella direcció; per tant, l'expressió d'Euler – Branin preserva la direcció del gradient igual que succeeix amb l'equació 3.63. Podem concloure que ambdues equacions són dues formes matemàtiques diferents de tractar el mateix mètode de les trajectòries de Newton o RGF.

Qualsevol punt estacionari pot ser un atractor de trajectòries newtonianes depenent de l'índex del punt estacionari i el signe de l'equació 3.61<sup>31,32,33</sup>. Si el signe de l'equació 3.61 és positiu i el nombre de valors propis de la hessiana és senar aleshores es pot demostrar que les trajectòries newtonianes són atretes per aquest punt; si el nombre de valors propis és parell, en canvi, les trajectòries són repel·lides. Si el signe de l'equació 3.61 és negatiu passa el contrari. Per exemple, un punt de sella d'ordre 2 serà atractor de trajectòries de Newton si el signe de l'equació és negatiu. Això es mostra a la figura 3.14 a l'esquerra. Aquesta figura respon a l'equació  $-x^2 - 5y^2$ . Un altre exemple d'un atractor el trobem en una superfície en forma d'embut ubicat a la dreta de la figura 3.14. L'equació que hi correspon és  $-\sqrt{x^2 + 5y^2}$ .

Aquestes propietats matemàtiques fan que les trajectòries newtonianes siguin

un tipus de corba idònia per tal d'explorar superfícies d'energia potencial tot localitzant estructures topològicament rellevants.

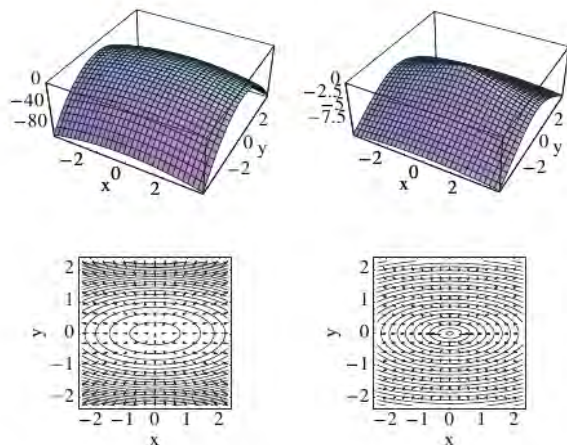


Figura 3.14: A l'esquerra es mostra la projecció d'un punt de sella d'ordre 2 en les dimensions en les quals és màxim. A la dreta una superfície en forma d'embut. A la part superior es mostra una representació tridimensional d'ambdues superfícies. A la part inferior una projecció bidimensional acompanyada del camp vectorial  $\mathbf{A}_g$  que permet apreciar que són similars en quant a la capacitat d'atraure trajectòries newtonianes.

### V.2 Les interseccions còniques com a atractores de les trajectòries newtonianes<sup>34</sup>

En el context de l'aproximació Born-Oppenheimer, a cada posició  $\mathbf{q}$  donada dels nuclis hi correspon un i només un valor d'energia potencial  $V(\mathbf{q})$  per a una simetria d'espai i d'espín donada. Com s'ha descrit ja anteriorment al capítol 2, cada estat dona lloc a una hipersuperfície. Per tal d'explicar intuïtivament quan és vàlida aquesta aproximació, hom sol referir-se a la velocitat relativa entre els electrons i els nuclis: si es pot considerar que per a una variació donada de posició dels nuclis els electrons es recol·loquen instantàniament, aleshores l'aproximació serà vàlida. A mesura que aquesta condició deixa de complir-se, l'aproximació anirà fallant amb conseqüències evidents sobre les prediccions realitzades emprant el model Born – Oppenheimer. El fet és que aquesta aproximació és acceptable per tal de descriure sistemes moleculars a prop de l'equilibri (entenent com a 'descripció acceptable' una descripció que permeti predir amb precisió les propietats del

sistema).

Un punt d'una intersecció cònica és un punt on es dona la confluència de dues hipersuperfícies associades a estats electrònics de la mateixa multiplicitat d'espín. La topologia d'aquesta confluència és la d'un doble con o *diabolo*<sup>35</sup>. De vegades aquests punts també són anomenats punts diabòlics. Cal destacar que altres tipus d'interseccions són possibles<sup>36</sup>.

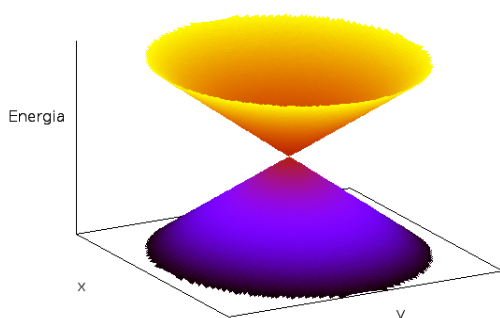


Figura 3.15: Representació tridimensional esquemàtica d'una intersecció cònica. En un cas com aquest en el que la intersecció cònica té lloc a un espai bidimensional parlem de punts  $(n-2)$  d'intersecció cònica.

Els efectes d'una intersecció cònica poden ser molt importants. Hom<sup>36</sup> els classifica en directes (com la desexcitació sense radiació / excitació sense absorció i el recreuament no adiabàtic) i indirectes (la fase geomètrica o fase de Berry). La importància de les interseccions còniques ha estat reconeguda des de fa dècades en sistemes petits i grans (biològics) (veure referències a la introducció de la referència 36). Per tant, la localització d'interseccions còniques ha bastit una col·lecció bibliogràfica generosa<sup>37,38,39</sup>.

Com s'ha esmentat anteriorment, la topologia d'una intersecció cònica és la pròpia d'un embut o con des del punt de vista de la superfície que rau a energia inferior. I, tal i com s'ha argumentat anteriorment també, aquesta mena de forma actua com a atractora de trajectòries newtonianes; per tant, es proposa utilitzar aquesta mena de corba com a mètode per a localitzar interseccions còniques. Tal i com es pot veure a la figura 3.16 és possible partir de punts de sella o mínims per anar a parar a la intersecció cònica en qüestió marcada com a CI. Topològicament,

aquest punt correspon a la projecció bidimensional d'un punt de sella d'ordre 2. L'equació que correspon a aquesta figura és la següent:

$$f(x, y) = x^2(x^2 - 2 + 1.5y) + y^2(y - 4)^2 - 25\sqrt{x^2 + 3(y - 2)^2}$$

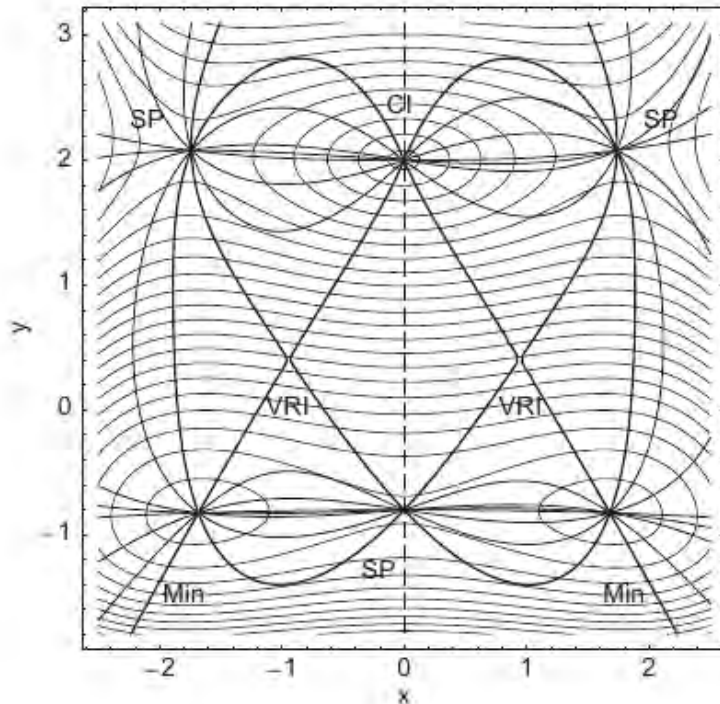


Figura 3.16: Es presenten un conjunt de trajectòries newtonianes sobre una superfície analítica. En aquesta superfície trobem un seguit de punts estacionaris: marcats com a 'Min', mínims; marcats com a 'SP', punts de sella d'ordre u; marcat com a 'CI', un màxim. El màxim es marca com a intersecció cònica degut a l'analogia que s'argumenta al text entre interseccions còniques i punts de sella d'ordre dos. També s'han marcat els punts d'inflexió vall-serralada com a VRI.

Observant la figura 3.16 ens podem adonar de la importància dels punts anomenats d'inflexió vall-serralada (VRI). No es tracta de cap punt estacionari ja que allà el gradient no és nul sinó que, tal i com s'ha comentat abans, estan caracteritzats per valors propis nuls a la matriu hessiana i pel fet de que els seus vectors propis són ortogonals al gradient. Són molt rellevants de cara a entendre el comportament de les trajectòries newtonianes ja que s'hi bifurquen. De fet, les

trajectòries newtonianes també s'utilitzen per tal de localitzar aquesta mena de punts.<sup>40</sup>

És important raonar fins a quin punt són equivalents els punts de sella i les interseccions còniques, que topològicament es comporten com embuts.

La primera gran diferència és el gradient. El punt de la intersecció cònica – (0,0) a la figura 3.14 – és un punt estacionari en el cas d'un màxim però no en el cas d'un embut.

En segon lloc també trobarem diferències en la matriu hessiana. En una intersecció cònica els valors propis de la hessiana són indeterminats. En el cas de l'embut els valors propis tenen una expressió analítica però són també problemàtics: un es manté 0 i l'altre esdevé menys infinit. En el cas del màxim (punt de sella d'ordre 2) no es dona cap d'aquestes circumstàncies especials respecte de la curvatura. Aquest fet és molt útil de cara a detectar la proximitat d'una intersecció cònica. Integrant l'equació 1, es troba que el valor  $|\mathbf{Ag}|$  creix molt. Això és degut a que els valors propis  $\mu$  de la matriu  $\mathbf{A}$  estan relacionats amb

els  $\lambda$  de la hessiana. Concretament,  $\mu_i = \prod_{j \neq i}^n \lambda_j$ .

De cara a implementar aquest mètode com a localitzador d'interseccions còniques en un sistema químic és esperable que apareguin dificultats tècniques que no hi són quan el mètode es prova sobre superfícies analítiques com en el cas de la figura 3.16. A les rodalies d'una intersecció cònica, el mètode Newton-Raphson de predicció i correcció sovint falla en l'etapa de correcció si s'empra la derivació de l'equació 3.62. En el càlcul de les trajectòries subsegüents s'ha treballat amb el predictor emprant l'equació 3.61; el fet d'emprar aquesta tècnica fa que hi pugui haver lleus diferències respecte de les trajectòries integrades utilitzant el predictor corrector i per aquest motiu a aquestes trajectòries se les anomena *quasi-newtonianes*. En els següent apartat aquesta denominació quedarà sobreentesa.

### V.3 El cas del radical al·lil

El tancament del radical ciclopropil, que té un nombre senar d'electrons, està prohibit per les regles de Woodward-Hofmann que són les regles que prediuen el comportament conrotatori o disrotatori depenent de la naturalesa orbital d'un sistema donat<sup>41</sup>. No obstant, aquest tancament s'observa a nivell experimental tant per activació tèrmica com per activació fotoquímica. A la bibliografia podem trobar treballs sobre la localització d'interseccions còniques en aquest sistema<sup>42</sup>.

S'han definit les distàncies sobre el radical al·lil com es mostra a la taula següent i a la figura 3.17:

c1				
c2	1	r1		
c3	1	r2	2	c2c1c3
h4	1	hc1	2	hcc1 3 dih1
h5	2	hc2	1	hcc2 3 dih2
h6	3	hc3	1	hcc3 2 dih3
h7	2	hc4	1	hcc4 3 dih4
h8	3	hc5	1	hcc5 2 dih5

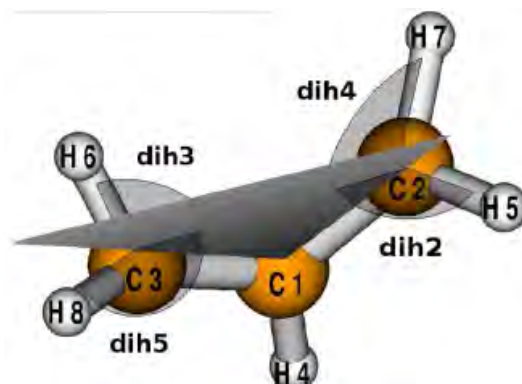


Figura3.17: Radical al·lil i coordenades.

Per tal de dur a terme els càlculs s'ha emprat el programa GAMESS-US<sup>43</sup> amb el mètode CASSCF(3,3) i la base 6-31G(d,p). S'ha utilitzat un programa que integra les trajectòries newtonianes de manera acoblada a l'execució de GAMESS-US. Aquest programa està disponible a <http://www.math.uni-leipzig.de/~quapp/SkewVRIs.html>. En tot moment es tenen en compte les  $3N-6=18$  coordenades del sistema.

És convenient destacar que per a aquest sistema concret ha estat impossible dur a terme una representació del potencial en funció de dues coordenades (o combinació lineal d'elles) que sigui fàcilment entenedora i sobre la qual es puguin

representar les trajectòries newtonianes i arribar a esquematitzar com aquestes localitzen la intersecció cònica. Nogensmenys, s'ha pogut realitzar una projecció de la trajectòria sobre un pla en el que es poden apreciar algunes de les característiques d'aquest tipus de corba i analitzar el comportament de la trajectòria de forma entenedora. Això ha quedat representat a la figura 3.18 que serà comentada en els següents paràgrafs.

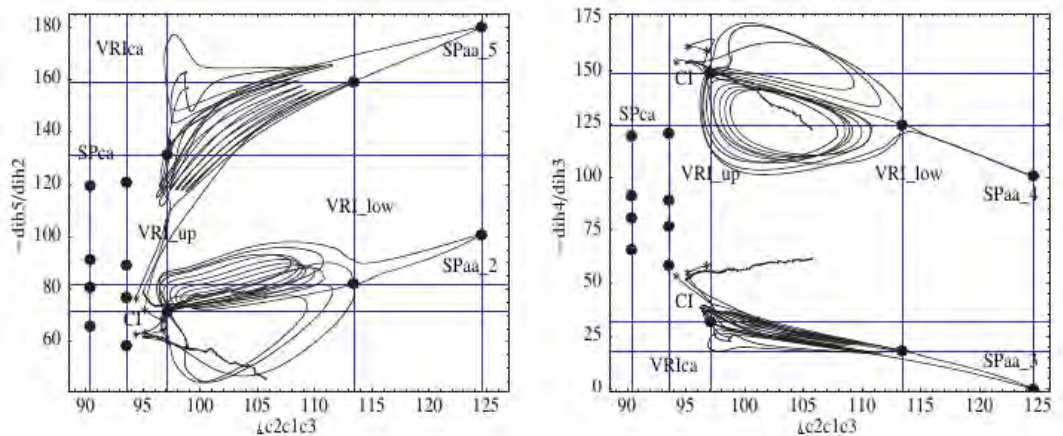


Figura 3.18: Representació de la trajectòria newtoniana. A cada quadre s'ha representat la mateixa trajectòria en funció de dues ordenades diferents:  $-dih5$  i  $dih2$  a l'esquerra i  $-dih4$  i  $dih3$  a la dreta. Els punts grossos senyalitzen punts especials exceptuant els punts on s'ha detectat la intersecció cònica que estan marcats amb un asterisc. Pel que fa als punts de sella l'etiqueta que els correspon ja senyala a quina trajectòria corresponen. Als VRI marcats com a 'up' i 'low' la correspondència és la mateixa. L'ordre és invers pel que fa al VRI marcat com a 'ca' i al punt de sella marcat de la mateixa manera (aquests darrers són prescindibles de cara a la l'exposició que s'està desenvolupant).

La trajectòria comença a un punt de sella, que anomenem  $SP_{aa}$ . Els punts més rellevants a part de la intersecció cònica mateixa són dos punts d'inflexió vall-serralada denominats  $VRI_{up}$  i  $VRI_{low}$ . Tots dos punts d'inflexió són d'un tipus concret que es caracteritza per ser la ser la bifurcació d'una serralada (que en aquest cas ve de  $SP_{aa}$ ) en dues noves serralades que entre mig tenen una vall. La seva localització amb el sistema de coordenades internes establert anteriorment juntament amb la seva energia s'especifica a la figura 3.19.

VRI <sub>low</sub> (-116.450 957)			VRI <sub>up</sub> (-116.311 746)			CI (-116.333 590)		
1.490			1.528			1.486		
1.360	113.42		1.413	97.11		1.492	97.78	
1.097	98.89	-153.11	1.214	71.52	-142.63	1.113	96.84	-136.00
1.081	114.66	82.02	1.087	108.32	71.24	1.082	112.59	58.68
1.083	118.73	17.00	1.093	117.25	31.86	1.085	113.23	56.29
1.077	124.12	-124.46	1.083	127.45	-149.10	1.079	126.57	-150.24
1.057	123.63	-158.97	1.043	127.57	-131.27	1.081	113.48	-73.34

Figura 3.19: Localització i energia dels punts d'inflexió vall-serralada (VRI) més rellevants i de la intersecció cònica presents a la figura 3.18.

De cada punt d'inflexió vall-serralada emergeixen 4 trajectòries. Hom tendeix a nomenar-ne dues 'laterals' i a dues 'centrals', sent més o menys clar quina és cadascuna depenent de l'ocasió. En el nostre cas i particularment a la part inferior de la gràfica esquerra i la superior de la dreta de la figura 3.18 la nomenclatura és prou entenedora.

De les quatre trajectòries que surten del VRI<sub>low</sub>, les dues laterals van directament a parar a la intersecció cònica. Pel que fa a les centrals, una finalitza a la vall a la que arriba a través del punt de sella SP<sub>aa</sub> i la segona acaba al VRI<sub>up</sub>. De les tres restants d'aquest segon punt d'inflexió vall-serralada, la segona branca central va directament a la intersecció cònica. Les dues laterals acaben una al punt d'inflexió després de descriure cercles mentre que la segona acaba a una zona de serralades de la superfície.

Amb l'objectiu de verificar la qualitat dels punts identificats com a part de la intersecció cònica s'ha dut a terme un càlcul CASCI per trobar la diferència d'energia entre l'estat fonamental i els dos primers estats excitats en aquest punt. És un càlcul basat en els orbitals naturals del CAS(3,3) (quartet). Trobem que la diferència d'energia entre els dos doblets és de 0.5 kcal/mol i considerem per tant que la degeneració dels dos estats en aquest punt és prou accentuada com per a considerar que la cerca ha estat un èxit.



## VI. Conclusions

La sinergia de vàries disciplines, especialment les matemàtiques pel que fa al càlcul de variacions o el mètode de característiques; la mecànica clàssica pel que fa a la mecànica Lagrangiana o el principi de Fermat – Huygens; i la química pel que fa a la perspectiva de tot desenvolupament enfocada sempre a resoldre problemes químics, permet bastir diferents aproximacions a la teoria del camí de reacció.

En el present capítol se n'ha tractat una sèrie d'exemples buscant, quan ha estat possible, partir de principis comuns. S'ha arribat a diferents camins de reacció amb les seves virtuts i defectes; aquests camins són models que ajuden a la comprensió de visions abstractes de problemes físicoquímics – com és la síntesi de l'essència d'una superfície d'energia potencial  $N$  dimensional en una sola corba – o, al contrari, models que busquen reconciliar fenòmens experimentals amb models abstractes quan la connexió es torna difusa – com es pot veure al final de la secció que tracta els gradients extremals –.

La conveniència d'utilitzar un model de camí de reacció va lligada al diagrama de flux exposat al capítol I: és una eina metodològica que ha de resoldre un determinat problema. I el podem donar per resolt depenent de l'enfocament que n'hagem fet. El fet de que el camí de reacció redueix les  $N$  dimensions d'una hipersuperfície a una de sola es pot entendre com un reduccionisme que fa perdre informació; però no oblidem el fet de que l'objectiu final de qualsevol estudi acadèmic és la resolució d'un problema a través del coneixement que proporciona un model determinat i això implica manegar quantitats d'informació possibles d'assimilar. Tard o d'hora, sigui quin sigui el volum de la informació que a priori siguem capaços de generar, l'haurèm de reduir mitjançant un model justificable a un volum tal que sigui factible de processar i entendre mitjançant l'intel·lecte humà.

---

## Bibliografia

1. D. Heidrich i W. Quapp, *Theoretica Chimica Acta*, **70**, 89 (1986)
2. R. Minyaev, I. Getmanskii i W. Quapp, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **78**, 1494 (2004)
3. K. Müller i L. D. Brown, *Theoretica Chimica Acta*, **53**, 75 (1979)
4. K. Fukui, *The Journal of Physical Chemistry*, **74**, 4161 (1970)
5. R. Crehuet i J. M. Bofill, *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 234105 (2005)
6. J. M. Bofill, W. Quapp i M. Caballero, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **8**, 4856 (2012)
7. A. Aguilar-Mogas, X. Gimenez i J. M. Bofill, *The Journal of Chemical Physics*, **128**, 104102 (2008)
8. R. Courant i D. Hilbert. *Methods of Mathematical Physics, Part 2*. Wiley (1953)
9. A. Aguilar-Mogas, R. Crehuet, X. Gimenez i J. M. Bofill, *Molecular Physics*, **105**, 2475 (2007)
10. M. Llunell, P. Alemany i J. Bofill, *Theoretical Chemistry Accounts*, **121**, 279 (2008)
11. C. Huygens. *Traité de la Lumière*. (1690)
12. D. Hoffman, R. Nord i K. Ruedenberg, *Theoretica Chimica Acta*, **69**, 265 (1986)
13. W. Quapp, *Theoretica Chimica Acta*, **75**, 447 (1989)
14. J. M. Bofill, W. Quapp i M. Caballero, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **8**, 927 (2012)
15. R. McWeeny, *Phys. Rev.*, **126**, 1028 (1962)
16. J. Sun i K. Ruedenberg, *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 9707 (1993)
17. P. Valtazanos i K. Ruedenberg, *Theoretica Chimica Acta*, **69**, 281 (1986)
18. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling i B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77 The Art of Scientific Computing*. Press Syndicate of the University of Cambridge (1997)
19. G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle i H. Meyer, The MCTDH Package, Version 8.2,(2000), University of Heidelberg, Heidelberg, Germany. H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002), Version 8.4 (2007). See <http://mctdh.uni-hd.de>
20. W. E i X. Zhou, *Nonlinearity*, **24**, 1831 (2011)
21. C. M. Smith, *Theoretica Chimica Acta*, **74**, 85 (1988)
22. C. M. Smith, *International Journal of Quantum Chemistry*, **37**, 773 (1990)
23. J. Sun i K. Ruedenberg, *The Journal of Chemical Physics*, **101**, 2157 (1994)

24. A. S. Householder, *Journal of the ACM*, **5**, 339 (1958)
25. E. Hairer, S. P. Norsett i G. Wanner. *Solving Ordinary Differential Equations I Nonstiff Problems*. Springer-Verlag, Springer Series in Computational Mathematics, Second Edition (1993)
26. S. Wolfe, H. B. Schlegel, I. G. Csizmadia i F. Bernardi, *Journal of the American Chemical Society*, **97**, 2020 (1975)
27. W. Quapp, *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 174106 (2005)
28. M. Hirsch i W. Quapp, *Journal of Mathematical Chemistry*, **36**, 307 (2004)
29. E. Neria, S. Fischer i M. Karplus, *The Journal of Chemical Physics*, **105**, 1902 (1996)
30. J. M. Bofill i W. Quapp, *The Journal of Chemical Physics*, **134**, 074101 (2011)
31. W. Quapp, M. Hirsch, O. Imig i D. Heidrich, *Journal of Computational Chemistry*, **19**, 1087 (1998)
32. M. Hirsch i W. Quapp, *Journal of Mathematical Chemistry*, **36**, 307 (2004)
33. W. Quapp, M. Hirsch i D. Heidrich, *Theoretical Chemistry Accounts*, **100**, 285 (1998)
34. W. Quapp, J. M. Bofill i M. Caballero, *Chemical Physics Letters*, **541**, 122 (2012)
35. M. Berry i M. Wilkinson, *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **392**, 15 (1984)
36. D. R. Yarkony, *Reviews of Modern Physics*, **68**, 985 (1996)
37. J. Anglada i J. Bofill, *Journal of Computational Chemistry*, **18**, 992 (1997)
38. F. Sicilia, L. Blancafort, M. J. Bearpark i M. A. Robb, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **4**, 257 (2008)
39. S. Maeda, K. Ohno i K. Morokuma, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **6**, 1538 (2010)
40. W. Quapp i B. Schmidt, *Theoretical Chemistry Accounts*, **128**, 47 (2011)
41. R. B. Woodward i R. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society*, **87**, 395 (1965)
42. Y. Haas, S. Cogan i S. Zilberg, *International Journal of Quantum Chemistry*, **102**, 961 (2005)
43. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis i J. A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry*, **14**, 1347 (1993)

# Capítol 4



## Dinàmica

Fotografia d'una peça de l'escultor Giacometti amb cc by -nc -sa 3.0 es de la pàgina web <http://madridfree.com/giacometti-terrenos-de-juego-exposicion/>

## I. Dinàmica quàntica

### I.1 Paquets d'ones<sup>1</sup>

És habitual escriure l'equació de Schrödinger dependent del temps separant la funció d'ona en un terme espacial i un de temporal:  $\Psi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x})\chi(t)$  :

Si l'equació de Schrödinger dependent del temps s'escriu:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, t) = \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}, t) \quad (4.1)$$

i es substitueix la consideració anterior sobre la separabilitat, s'obté:

$$i\hbar \dot{\chi}(t) \chi(t)^{-1} = \mathbf{H} \psi(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x})^{-1} \quad (4.2)$$

on s'ha separat l'equació en una part dependent del temps -esquerra- i una part dependent de la posició -dreta-.

Ambdues parts han de ser iguals a una constant, E (energia). Així, s'obtenen dues equacions, una per a la part dependent del temps i una altra per a la part dependent de la posició:

$$i\hbar \dot{\chi}(t) = E \chi(t) \quad (4.3a)$$

$$\mathbf{H} \psi_E(\mathbf{x}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} + V(\mathbf{x}) \right\} \psi_E(\mathbf{x}) = E \psi_E(\mathbf{x}) \quad (4.3b)$$

La solució de l'equació diferencial 4.3a és:

$$\chi(t) = \chi_0 e^{\frac{-i}{\hbar} E t} \quad (4.4)$$

L'equació 4.3b és l'equació de Schrödinger independent del temps i depèn específicament del potencial. A la majoria de casos, aquesta equació no es pot

resoldre analíticament. És possible aleshores escriure una solució de l'equació de Schrödinger dependent del temps com a:

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \psi_E(\mathbf{x}) \chi_0 e^{\frac{-i}{\hbar} Et} \quad (4.5)$$

on  $\chi_0$  és un factor que podria haver estat inclòs perfectament dins de  $\psi_E(\mathbf{x})$ . La magnitud d'aquest darrer terme està determinada per l'equació de Schrödinger independent del temps; es pot escollir – incloent el factor d'integració  $\chi_0$  – de tal manera que es compleixi la condició de normalització,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{x} = 1 \quad (4.6)$$

i així escriure sense pèrdua de generalitat:

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \psi_E(\mathbf{x}) e^{\frac{-i}{\hbar} Et} \quad (4.7)$$

L'equació 4.7 té una dependència temporal trivial. Si es considera la densitat de probabilitat  $|\Psi(\mathbf{x}, t)|^2$ , determinada per l'equació 4.7, s'obté:

$$|\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 = (\psi_E(\mathbf{x}) e^{\frac{-i}{\hbar} Et})^* \psi_E(\mathbf{x}) e^{\frac{-i}{\hbar} Et} = |\psi_E(\mathbf{x})|^2 \quad (4.8)$$

que és una equació independent del temps. Si la densitat de probabilitat no varia amb el temps, no hi ha dependència temporal en quant a la situació de la partícula – no hi ha moviment efectiu. Ara bé, la mecànica quàntica ha de ser capaç de descriure moviment, ja que el món microscòpic està sotmès a canvi i variacions constants. La resolució a aquesta aparent paradoxa rau en el fet de que l'equació 4.5 no és més que una solució particular de l'equació diferencial que és l'equació de Schrödinger dependent del temps. Per formular una solució general a aquesta equació, es pot emprar una combinació lineal de dues solucions particulars – en el cas més simple possible –, cadascuna amb la seva fase dependent del temps:

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = a \psi_E(\mathbf{x}) e^{\frac{-i}{\hbar} E t} + b \psi_{E'}(\mathbf{x}) e^{\frac{-i}{\hbar} E' t} \quad (4.9)$$

Ara la densitat de probabilitat dependrà del temps:

$$|\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 = |a|^2 |\psi_E(\mathbf{x})|^2 + |b|^2 |\psi_{E'}(\mathbf{x})|^2 + 2 \operatorname{Re} \left\{ a^* b \psi_E^*(\mathbf{x}) \psi_{E'}(\mathbf{x}) e^{-i \frac{(E' - E)t}{\hbar}} \right\} \quad (4.10)$$

A l'equació 4.10 s'hi distingeixen tres termes: un que correspon a  $\psi_E$ , un altre que correspon a  $\psi_{E'}$  i un darrer que correspon a la interferència d'ambdós. Aquest terme d'interferència és el resultat de la superposició d'estats propis amb diferents energies: és el que s'anomena *paquet d'ones*. Tota la dependència temporal de  $|\Psi(\mathbf{x}, t)|^2$  queda continguda dins d'aquest terme d'interferència i d'aquesta manera és remarcable que, generalment, un paquet d'ones – una superposició d'estats que tenen diferents energies – és necessari per tal de modelitzar la dependència temporal de la probabilitat i altres quantitats observables, tal com la posició mitjana i el moment mig d'una partícula.

Es pot escriure la solució *general* de l'equació de Schrödinger dependent del temps generalitzant el màxim possible mitjançant un sumatori estès des de  $n=1$  fins a infinit:

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(\mathbf{x}) e^{\frac{-i}{\hbar} E_n t} \quad (4.11)$$

en el cas d'un espectre discret.

### *Propagació dels paquets d'ones*

Existeixen maneres molt diverses de propagar un paquet d'ones. Una de les més senzilles per al cas monodimensional és probablement la que es coneix com a propagador Crank – Nicholson. Però és possible emprar una versió encara més senzilla coneguda com a mètode d'Euler 'cru'.

Si es pren l'equació 4.1 i observant per exemple en la solució 4.7, es pot observar que és possible definir un operador d'evolució temporal com a

$$U(\Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} \Delta t} \quad (4.12)$$

Aquest operador té la propietat de que al ser aplicat sobre la funció d'ona produirà, si s'entén l'exponent com una fase fixada com a  $t_0$  a  $\Psi^0$ , un desfasament temporal. És a dir<sup>a</sup>:

$$\Psi^n(\mathbf{x}, t) = U^n(\Delta t) \Psi^0(\mathbf{x}, t) = \psi_E(\mathbf{x}) e^{-\frac{i}{\hbar} E(t_0 + n\Delta t)} \quad (4.13)$$

Per tant, queda establert que  $\Psi^{n+1} = U^1(\Delta t) \Psi^n$  i que  $\Psi^{n-1} = U^{-1}(\Delta t) \Psi^n$ . Si ara s'expandeix fins a primer ordre en sèrie de Taylor l'operador d'evolució temporal, s'obté una l'expressió:

$$\Psi^{n+1} = (1 - i\Delta t \mathbf{H}) \Psi^n \quad (4.14)$$

És molt fàcil programar un propagador d'aquestes característiques: si es disposa d'una subrutina de transformada de Fourier ràpida (FFT), el càlcul de  $|\mathbf{H}\Psi\rangle$  és molt senzill per a un potencial analític<sup>b</sup>. A la bibliografia<sup>3</sup> es troba un bon anàlisi de l'estabilitat i eficàcia numèrica d'aquest mètode. Com es pot comprovar, és un mètode la principal virtut del qual és la simplicitat.

Més enllà, hi ha disponible un ampli repertori. A l'actualitat, un dels propagadors més emprats és la tècnica MCTDH<sup>4</sup> (*Multiconfiguration time – dependent Hartree*) que és la versió multiconfiguracional del TDH, entenent multiconfiguracional de la mateixa manera que la descrita al capítol 2 quan es tractava l'us de les funcions d'ona multiconfiguracionals en el camp de l'estructura

a El lector no s'hauria de sentir alarmat pel fet que l'exponencial contingui l'energia o el hamiltonià depenent del context. La funció d'ona és la mateixa i la diferència prové de la terminologia dels diferents camps.

b S'ha de tenir en compte que la derivada espacial de la funció d'ona, a l'espai de moments, s'obté simplement per producte de la funció d'ona pel moment<sup>2</sup>.



electrònica.

La denominació de TDH prové de l'us dels anomenats productes de Hartree. Es construeix la funció d'ona com un producte d'orbitals que corresponen a graus de llibertat diferents i que tenen dependència amb el temps. Aquests orbitals s'anomenen funcions monopartícula en el context del mètode.

És interessant destacar una cruïlla metodològica visible en els dos mètodes comentats: si al propagador tipus Euler s'ha introduït una aproximació en el Hamiltonià per tal d'arribar a l'expressió 4.14, en el cas del mètode MCTDH s'introdueix l'aproximació a la funció d'ona.

## I.2. Una proposta d'aplicació per a la dinàmica quàntica

A la natura les reaccions fotoquímiques tenen molta rellevància. Degut a això, s'han desenvolupat moltes maneres d'encarar l'estudi d'aquesta mena de reactivitat. Una de les més avançades correspon al camp de la femtoquímica: és el cas dels estudis de reactivitat utilitzant metodologia de bomba – sonda<sup>5</sup>(en anglès *pump – probe*). En aquesta metodologia experimental, s'utilitza un feix que es divideix en dos: el primer, la bomba, proporciona al sistema una energia que inicia la reacció; el segon, la sonda, serveix per extreure informació del sistema a un temps determinat per tal de poder conèixer què ha succeït. S'utilitza un sistema de retard per tal que el segon feix entri en acció quan sigui convenient. El que és usual en aquests casos és utilitzar una freqüència tal que l'energia arribi directament per ocasionar la

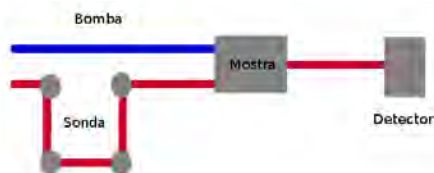


Figura 4.1: Es pot observar com un feix – que prèviament s'haurà dividit en dos mitjançant un dispositiu adient – en part interacciona amb la mostra i en part queda 'atrapat' en un dispositiu que el permetrà incidir sobre la mostra en el moment oportú.

transició que desencadenarà la reactivitat.

Pel que fa a les reaccions iniciades tèrmicament existeix bibliografia sobre l'estudi d'iniciació de reaccions tèrmiques mitjançant feixos làser<sup>6</sup> que incideixen directament sobre la mostra però no amb metodologia bomba – sonda. A diferència del camp de la fotoquímica, en aquest cas la radiació no està dirigida a induir directament la reactivitat sinó que es pretén donar una certa energia a l'entorn molecular: graus de llibertat que no són pròpiament els involucrats en la reacció, és a dir, l'entorn molecular tan dins de la pròpia molècula com del dissolvent.

Per tant, l'estudi de les transferències d'energia entre el sistema molecular i el dissolvent i entre els propis graus de llibertat intramoleculars esdevé capital per realitzar un estudi teòric com el que es proposa a continuació.

En aquest camp existeixen els anomenats hamiltonians bany – sistema que tracten de manera molt diversa les possibles interaccions entre la molècula i el seu entorn en el seu terme d'energia potencial. A la majoria de casos aquest potencial es descomposa clarament en dues parts: el que representa el sistema i és per tant un potencial dissociatiu, una barrera o qualsevulla de les opcions que es vol aconseguir modelitzar; i el que representa el bany,

$$\hat{H} = \hat{H}^s + \hat{H}^B = \hat{H}^s + \sum_{\alpha}^N \hat{H}_{\alpha}^B \quad (4.15)$$

El potencial que representa el bany generalment es tracta d'oscil·ladors harmònics. Aquests potencials parabòlics tenen freqüències que s'ajusten de manera conseqüent amb l'entorn que intenten representar; però la seva dependència més complicada és l'acoblament amb la resta del hamiltonià. Determinar aquest acoblament sempre és crucial ja que aquest paràmetre determina a quin ritme serà l'energia transferida entre els diferents graus de llibertat. Hi ha diverses maneres de determinar amb rigor aquesta constant d'acoblament. Des de la perspectiva teòrica sempre hi ha la possibilitat de realitzar

---

càlculs *ab initio* per construir els potencials a partir dels càlculs<sup>7</sup>.

En comptes d'un hamiltonià de tipus sistema – bany també és possible modelitzar un sistema del tipus de les transferències de protó i electró acoblades. Els models disponibles també parametrizen els acoblaments entre el moviment del protó i l'electró amb el dissolvent obtenint canvis importants pel que fa al comportament del sistema<sup>8</sup>. S'assenyala també que l'acoblament ha d'estar basat en la interacció del moment dipolar del solut i la polaritzabilitat del dissolvent, construint un model basat explícitament en la posició del protó, l'electró i el dissolvent<sup>9,10</sup>.

Una altra manera d'encarar la modelització és emprar un camí de reacció que inclogui implícitament els acoblaments. Un exemple és el mètode QRPH (Hamiltonià del camí de reacció quàntic. De l'anglès, *Quantum Reaction Path Hamiltonian*) que es descriurà més endavant en aquest mateix capítol. Això ens durà, però, a realitzar càlculs de segones derivades puntuals del sistema amb la seva caixa de solvatació incorporada de tot el camí de reacció. Degut a que el hamiltonià que es proposa és monodimensional, caldrà usar-ne una versió com a mínim bidimensional. Això és degut a que l'estudi que es proposa comporta com a mínim dues dimensions: la coordenada de reacció i el grau de llibertat en el que transferim l'energia mitjançant la radiació de terahertz.

Tant bon punt hem escollit el sistema a tractar s'ha de preparar el hamiltonià adient. Constarà d'una dimensió amb la coordenada de reacció que s'acoblarà amb altres graus de llibertat. Com a mínim un d'ells correspondrà a la interacció entre el sistema i el dissolvent. El hamiltonià contindrà un terme que correspondrà a la radiació de terahertz: un camp elèctric oscil·lant a una freqüència adient, durant un temps determinat i amb una intensitat que ha de ser prou reduïda com per a que no pugui ocasionar fenòmens multifotònics a la molècula.

A continuació s'exposa un esbós del que podria ser un estudi en la línia exposada. El grau de llibertat principal correspon a un procés modelitzat amb un

potencial tipus Morse al qual s'hi ha afegit una funció gaussiana per tal de que hi hagi una barrera entre reactius i productes i no només un pou. Una funció tipus Morse depèn bàsicament de dos paràmetres: la profunditat del pou i la seva forma, que es pot relacionar amb la freqüència que correspon a l'oscil·lador harmònic al mínim. A part, es pot fixar la posició del pou i afegir un terme que sumi una determinada quantitat d'energia, el que s'anomena 'desplaçament' (*shift*). Una funció gaussiana és un model de barrera i es pot caracteritzar mitjançant paràmetres que responen al model de barrera. En aquest cas, un factor preexponencial que constitueix la seva alçada i un factor a l'exponent que li dóna una amplada. Per tal de connectar el pou de la funció Morse s'empraran factors comuns a totes dues funcions. La construcció d'aquesta funció ( $V(q)$ ) s'ha realitzat amb els següents paràmetres:

$$M(q) = D \left( e^{-\alpha(q-q_{M0})} - 1 \right)^2 + E_0$$

amb  $D = 5 \text{ kcal/mol}$ ,  $\alpha = \sqrt{\frac{\omega_q}{2D}}$ ,  $\omega_q = 1050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_{M0} = 0 \text{ u.a.}$  i  $E_0 = 0 \text{ kcal/mol}$ .

$$G(q) = D e^{-\alpha(q-q_{G0})^2} \text{ amb } q_{G0} = 4 \text{ u.a.}$$

$$V(q) = M(q) + G(q)$$

(4.16)

Com es pot observar, la barrera total serà exactament la suma de la profunditat del pou i l'alçada de la gaussiana:  $2D$ ,  $10 \text{ kcal/mol}$ . A la figura 4.2 es pot observar una representació de la funció  $V(q)$ .

Cada terme del bany té la següent forma general,

$$\hat{H}_{\alpha,i,j}^B = \frac{\omega_i}{2} (q_j - c_\alpha F_\alpha(q_i))^2 \quad (4.17)$$

Per tal d'assolir les unitats oportunes, cal tenir en compte el fet de que s'empren unitats ponderades en la massa i en la freqüència. Tal i com s'escriu l'equació 4.17, a un grau de llibertat de referència  $j$  se li acobla un oscil·lador  $i$ ; aquest oscil·lador es caracteritza amb una freqüència  $\omega_i$ . L'equació correspon a un terme del hamiltonià del bany  $\alpha$  que té la seva pròpia constant d'acoblament ( $c_\alpha$ ) i la seva pròpia funció d'acoblament ( $F_\alpha(q_i)$ ). Aquesta funció depèn del tipus d'interacció que es vulgui representar. Per tal de discutir els diferents acoblaments entre graus de llibertat en diferenciarem de dos tipus: l'acoblament lineal, on  $F(q)=q$  i l'acoblament gaussià on  $F(q)=z e^{-(q-q_0)^2}$ . Donat que  $F(q)$  ha de tenir unitats de distància, s'inclou una constant  $z$  que multiplica la gaussiana i que val 1 bohr.

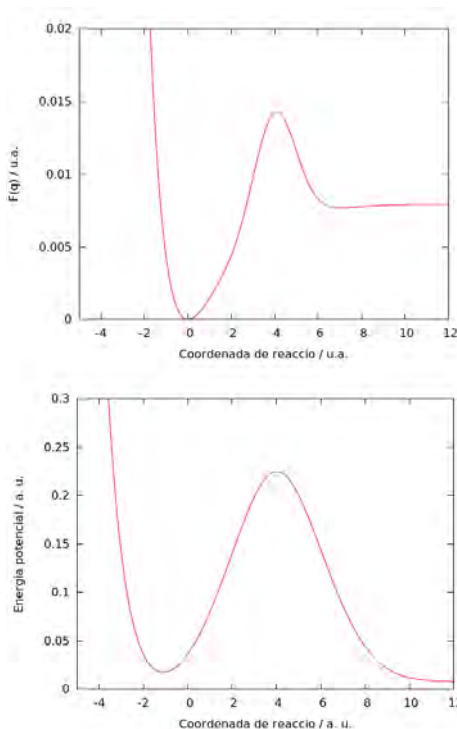


Figura 4.2: A la figura superior s'observa el perfil tipus Morse sumat a una gaussiana centrada sobre  $q=4$  u.a.. Es pot observar que la barrera és de uns 0.015 hartrees, unes 10 kcal/mol. A la figura inferior es mostra el mateix potencial però havent-hi acoblat els tres oscil·ladors de la manera descrita al text. En aquesta ocasió, s'observa una barrera molt alta, 0.2 hartrees. Això no és preocupant ja que aquest perfil correspon a un hiperpla arbitrari per al qual tots els modes del bany han estat fixats a una coordenada arbitrària de 0 u.a..

Si l'acoblament es fixés com a  $F(q)=0$  el que es representaria seria un oscil·lador harmònic totalment ortogonal al grau de llibertat principal. L'estructura

de la funció  $F(q)$  determinarà fins a quin punt s'abandona aquesta ortogonalitat i en quines regions. El primer tipus d'acoblament (el lineal, representat a la part superior de la figura 4.3) modelitza un sistema en el que sempre es dona el mateix tipus d'interacció sense que hi impacti el valor de  $q$  i que ve donada pel paràmetre  $c_i$ . Físicament, la implicació és que durant el fenomen que es mira de modelitzar no és rellevant en quin punt de la coordenada de reacció ens trobem. Això pot resultar quelcom afísic en segons quin tipus de processos i per això es presenta també un acoblament gaussià. Això ens permet considerar un tipus d'interacció molt alta en alguna geometria donada i que decau exponencialment a mesura que la coordenada abandona aquesta geometria, tal i com es pot observar a la part inferior de la figura 4.3.

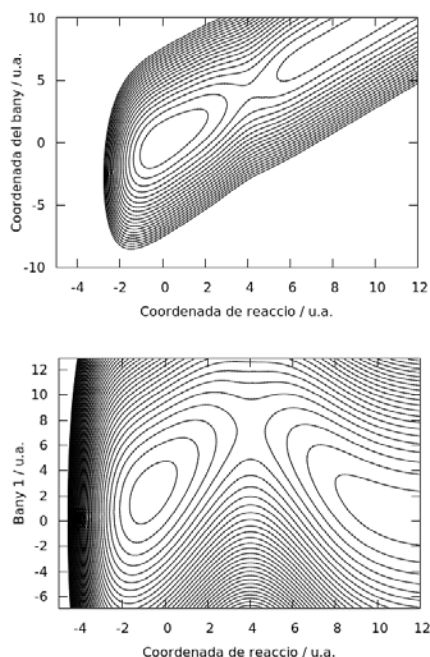


Figura 4.3: La coordenada de reacció acoblada a un oscil·lador. A la gràfica superior es tracta d'un acoblament de tipus lineal i a la inferior es tracta d'un acoblament gaussià que té el seu màxim just a  $q=4$  u.a., que és on es troba l'estat de transició. És interessant destacar que el camí de reacció IRC seria totalment recte en el primer cas mentre que hauria de descriure una corba en el segon.

Un cop establerts aquests tipus d'acoblaments resulta convenient adaptar-los a un procés físic donat. En el cas de l'exemple que es discuteix, s'ha disposat d'un bany tridimensional. Un dels modes presenta un acoblament gaussià amb la coordenada de reacció (bany 1). Les altres de les dimensions (2 i 3) corresponen a modes de baixa freqüència; aquests dos modes s'acoblen amb el primer linealment. Això es sintetitza a través de l'esquema presentat a la figura 4.4.

La freqüència dels oscil·ladors és alta en el cas de bany 1 ( $770\text{ cm}^{-1}$ ). En el cas de bany 2 i bany 3 és baixa ( $190$  i  $200\text{ cm}^{-1}$ , respectivament). Això és degut a que aquests dos darrers modes representen una interacció entre molècules

de dissolvent i a més reben radiació de terahertz que correspon a baixes freqüències.

Prèviament a la propagació, s'ha realitzat una relaxació del paquet gaussià. En aquest procés, es propaga el paquet en un temps imaginari. L'efecte d'això és que el paquet es relaxa prenent el seu estat amb valor propi més baix. D'aquesta manera podem assegurar que a la següent dinàmica la major part de l'energia cinètica vindrà donada per la radiació de terahertz.

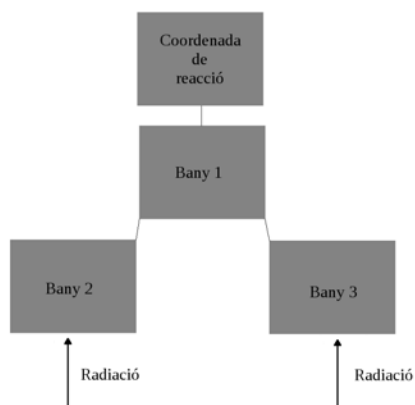


Figura 4.4. Es representa esquemàticament com estan vinculades totes les dimensions entre elles en el model emprat. El sistema està representat per una coordenada i el bany està dotat de tres dimensions. La coordenada de reacció només està directament acoblada a un grau de llibertat, anomenat 'bany 1'. Els altres dos graus de llibertat del bany, 'bany 2' i 'bany 3', estan acoblats linealment amb 'bany 1' i són els únics que reben energia.

És destacable també el fet de que no s'espera la conservació de l'energia ni de la norma de la funció d'ona degut a que el potencial Morse presenta una asímtota i això força a la utilització de potencials òptics en aquesta coordenada que absorbiran la funció d'ona quan la transmissió del paquet d'ones ho requereixi.

De cara a la propagació, s'ha emprat el paquet

MCTDH i el càlcul té les següents característiques. S'ha propagat el paquet d'ones durant 500 fs. El grau de llibertat del sistema compta amb 15 funcions de base de funcions monopàrticula mentre les coordenades del bany s'han dotat de 10 funcions de base cadascuna. La representació de cada coordenada és de tipus DVR (*Discrete Variable Representation*), sinusoidal en el cas de la coordenada de reacció i de funcions d'Hermite d'oscil·lador harmònic en el cas de les demés. L'estratègia d'integració és de tipus CMF (*Constant Mean Field*). Dins aquesta

estratègia es poden utilitzar dos integradors diferents alhora i s'empren el Runge – Kutta d'ordre 5 (per a les funcions monopartícula) i el SIL (*Short Iterative Lanczos*).

A la figura 4.5.a es pot observar la densitat reduïda de primer ordre que té com a variable la coordenada de reacció. A més del potencial, es representa la densitat a temps inicial i a un temps on es pot apreciar la transmissió de densitat a través de la barrera.

És interessant analitzar el flux d'energia entre diferents graus de llibertat a mesura que avança la dinàmica. Degut a que el mitjà que tenim per transferir energia al sistema és irradiar directament els graus de llibertat que corresponen a oscil·ladors amb baixa freqüència, és inevitable que aquests modes es vegin vibracionalment poblats a nivells força alts: tan alts que esdevenen afísics (nivells vibracionals de l'ordre dels 70-80). Aquesta tendència, tot i ser a priori un

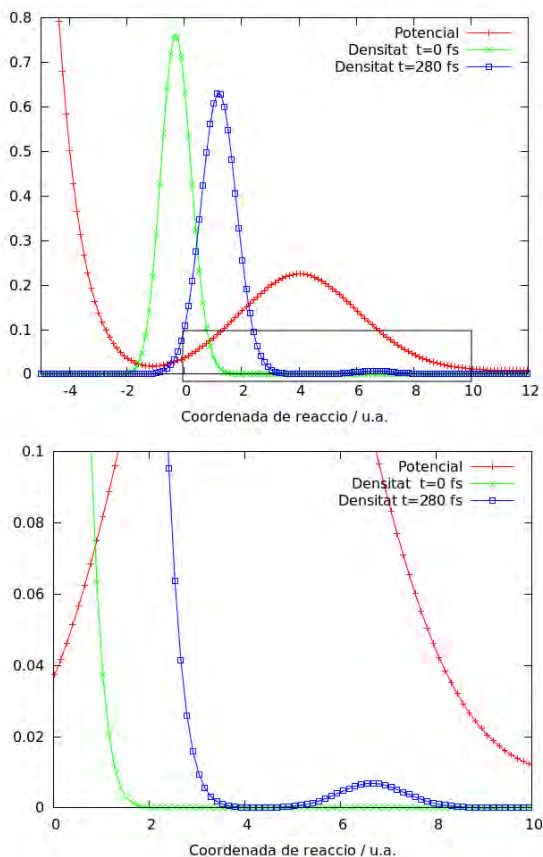


Figura 4.5.a. A la il·lustració superior s'hi representen l'energia potencial en unitats atòmiques i la densitat reduïda de primer ordre per al temps inicial i per a 280 fs. La part transmesa del paquet d'ones és ampliada a la figura inferior.

motiu per dubtar de la bondat del model, ajuda també a entendre com s'obté la reactivitat: a mesura que els diferents graus de llibertat reben energia, l'acumulen en forma d'energia vibracional fins que eventualment es relaxen transferint aquesta



energia a altres graus de llibertat als quals estan acoblats. Quan la coordenada de reacció rep aquesta energia es produeixen oscil·lacions; quan un fragment del paquet finalment supera la barrera es desplomen els nivells vibracionals als oscil·ladors acoblats. Això queda representat a la figura 4.5.b.

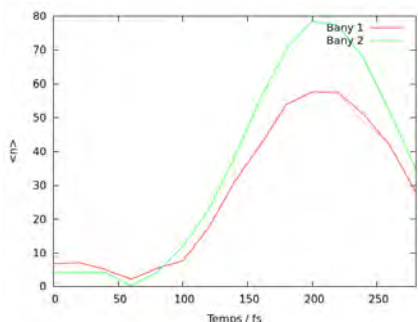


Figura 4.5.b: Població dels estats vibracionals corresponents als graus de llibertat 1 i 2 del bany. Es pot apreciar com la població disminueix tant bon punt es comença a donar la transmissió del paquet d'ones cap a producte, tal i com es pot observar comparant-la amb la figura 4.5.a que estableix l'instant  $t = 280$  fs com a l'instant en el qual s'acaba de transmetre el paquet. Recordem que el grau de llibertat bany 1 està directament acoblat a la coordenada de reacció mentre que el bany 2 està només acoblat a bany 1; a més, el grau de llibertat bany 1 no interacciona directament amb la radiació de terahertz.

Pel que fa als nivells vibracionals assolits a la dinàmica, fan pensar que pot ser molt difícil que en un grau de llibertat real en un sistema químic s'acumuli tanta energia d'aquest tipus. No obstant, cal recordar que en el model emprat aquest grau de llibertat representa l'entorn de la molècula per tant no té per què estar representant un mode normal de vibració donat, sinó que es pot entendre com la representació d'un conjunt de molècules amb la coordenada de reacció. Cal pensar també que si aquesta interacció es modelitza a través de més graus de llibertat, la coherència del paquet d'ones es mantindrà menys del que es manté en aquest exemple donat.

## II. Hamiltonià del camí de reacció (RPH)

### II.1. El hamiltonià clàssic

El cost computacional de qualsevol mètode dins la dinàmica quàntica és molt sovint massa alt. És un gran èxit que un mètode com el MCTDH hagi pogut afrontar càlculs de fins a 24 graus de llibertat, però això és un fet absolutament excepcional. Quan es vol realitzar un càlcul en el camp de la dinàmica quàntica sobre un sistema molecular i no es tracta d'un sistema especialment reduït, la realització d'aproximacions i modelitzacions és inevitable. Un exemple l'hem vist a l'apartat anterior, on s'ha realitzat una modelització que reduïa graus de llibertat a mers oscil·ladors harmònics. En aquest apartat, amb un paral·lelisme força gran com es veurà a continuació, s'optarà per l'aproximació.

El mètode per tal de definir un hamiltonià emprant un camí de reacció és conegut com a hamiltonià del camí de reacció (en anglès, RPH, *Reaction Path Hamiltonian*). Va ser proposat per primera vegada per Miller i col·laboradors<sup>11</sup>. La seva proposta és definir un camí de reacció monodimensional i projectar-hi a cada instant el moment tenint en compte l'entorn quadràtic del camí de reacció. Dit d'una manera més general, el hamiltonià de camí de reacció descriu una dinàmica restringida on la translació està totalment projectada a la tangent del camí escollit i els restants  $3N-7$  graus de llibertat són modes vibracionals perpendiculars al camí de reacció. L'energia potencial té, doncs, una forma tal com:

$$V(s, Q_{1,\dots}, Q_{3N-7}) = V_s(s) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-7} \omega(s)_i^2 Q_i^2 \quad (4.18)$$

La forma de l'operador cinètic no és trivial de determinar i varia tenint en compte quin cas s'estudia, ja s'ha d'expressar en aquestes coordenades i el seu moment conjugat.

Una segona versió del hamiltonià del camí de reacció és la presentada per

Bofill i col·laboradors<sup>12</sup>. Aquesta proposta va més enllà d'una projecció de les coordenades i els moments i aposta per redefinir la lagrangiana i el hamiltonià d'acord amb el camí de reacció tractat. De la integral de la lagrangiana amb forma més recurrent:

$$\int_{t_0}^t L\left(\mathbf{q}, \frac{d\mathbf{q}}{dt}\right) dt = \int_{t_0}^t \frac{1}{2} \left(\frac{d\mathbf{q}}{dt}\right)^T \left(\frac{d\mathbf{q}}{dt}\right) - V(\mathbf{q}) dt \quad (4.19)$$

on  $t$  és el paràmetre que caracteritza la corba extremalitzada, es pot fàcilment passar a una lagrangiana que depengui de les variables  $d\mathbf{q}/ds$  i  $dt/ds$ , on  $s$  és la longitud d'arc que caracteritzarà el camí de reacció:

$$\int_{t_0}^t L\left(\mathbf{q}, \frac{d\mathbf{q}}{ds}, \frac{dt}{ds}\right) ds = \int_{t_0}^t \frac{1}{2} \left(\frac{d\mathbf{q}}{dt}\right)^T \left(\frac{d\mathbf{q}}{dt}\right) \left(\frac{dt}{ds}\right)^{-1} - V(\mathbf{q}) \left(\frac{dt}{ds}\right) dt \quad (4.20)$$

D'aquesta lagrangiana poden deduir-se dues equacions d'Euler – Lagrange que no són independents. El hamiltonià que se'n dedueix té la següent estructura:

$$H(s, p_s) = \frac{1}{2} \frac{p_s^2}{\left(\frac{d\mathbf{q}}{ds}\right)^T \left(\frac{d\mathbf{q}}{ds}\right)} + V(\mathbf{q}(s)) \quad (4.21)$$

amb un moment  $p_s$  definit com a:

$$p_s = \left(\frac{d\mathbf{q}}{ds}\right)^T \left(\frac{d\mathbf{q}}{ds}\right) \left(\frac{ds}{dt}\right) \quad (4.22)$$

Les equacions anteriors poden ser formulades per a cenyir-se a una coordenada de reacció donada, com el IRC. Degut a raons pràctiques, el desenvolupament subsegüent no empra directament la longitud d'arc  $s$  com a coordenada sinó una magnitud relacionada:

$$u(s) = \exp \left[ \int_{s_0}^s \frac{ds'}{\sqrt{\mathbf{g}^T \mathbf{g}}} \right] \quad (4.23)$$

Si s'escull el camí IRC per tal de caracteritzar el hamiltonià clàssic, aquest pren la forma:

$$H_{RP-IRC}(u, p_u) = \frac{1}{2} \frac{P_u^2}{g_0^u u^{2(H_0-1)} g_0} + \frac{1}{2} g_0^T u^{H_0} H_0^{-1} u^{H_0} g_0 + W_0 \quad (4.24)$$

on  $W_0$  agrupa tots els termes que no tenen cap dependència amb  $u$ . Es pot apreciar com el terme cinètic depèn directament de  $u$ . Per aquest motiu, es diu que hi ha un terme de massa que varia amb la posició. No obstant, l'interès del mètode en el present text recau més aviat en la versió quàntica que es desenvolupa a continuació.

## II.2. El hamiltonià quàntic (QRPH)

Per tal de desenvolupar el hamiltonià quàntic al voltant del IRC, s'adopta la condició subsidiària:

$$\mathbf{r}(\mathbf{q}, s) = \mathbf{q} - \mathbf{q}(s) = 0 \quad (4.25)$$

La definició de l'operador cinètic del hamiltonià quàntic requereix partir de la definició 4.22 i la definició de moment quàntic,  $p = -i\hbar \nabla_{\mathbf{q}}$ . També cal tenir en compte la derivada de la restricció 4.25:

$$\frac{\partial \mathbf{r}(\mathbf{q}, s)}{\partial s} = -\frac{d\mathbf{q}(s)}{ds} \quad (4.26)$$

El projector per al moment sobre el camí de reacció IRC el podem escriure de

la següent manera:

$$p = \frac{(\partial r(q,s)/\partial s)(\partial r(q,s)/\partial s)^T}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)} p \quad (4.27)$$

i amb aquesta expressió és senzill avaluar el terme  $p^T p$ :

$$\begin{aligned} p^T p &= \left[ p^T \frac{(\partial r(q,s)/\partial s)(\partial r(q,s)/\partial s)^T}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)} \right] \left[ \frac{(\partial r(q,s)/\partial s)(\partial r(q,s)/\partial s)^T}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)} p \right] = \\ &= \left( \frac{1}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)} \right)^{1/4} \left\{ \frac{(\partial r(q,s)/\partial s)^T p}{[(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)]^{1/4}} \right\} \quad (4.28) \\ &\times \left\{ \frac{(\partial r(q,s)/\partial s)^T p}{[(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)]^{1/4}} \right\} \left( \frac{1}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)} \right)^{1/4} \end{aligned}$$

Substituint parcialment la igualtat (4.26) a l'expressió (4.28) obtenim:

$$\begin{aligned} p^T p &= \left( \frac{1}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)} \right)^{1/4} \left( \frac{dq(s)}{ds} \right)^T p \left( \frac{1}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)} \right)^{1/4} \\ &\times \left( \frac{1}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)} \right)^{1/4} \left( \frac{dq(s)}{ds} \right)^T p \left( \frac{1}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T(\partial r(q,s)/\partial s)} \right)^{1/4} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Tenint en compte la definició de moment quàntic i l'equació 4.26, obtenim l'expressió final del nostre operador d'energia cinètica:

$$\frac{-\hbar^2}{2} \nabla_q^T \nabla_q = \frac{-\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T (\partial r(q,s)/\partial s)} \right)^{1/4} \frac{\partial}{\partial s} \left( \frac{1}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T (\partial r(q,s)/\partial s)} \right)^{1/4} \\ \times \left( \frac{1}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T (\partial r(q,s)/\partial s)} \right)^{1/4} \frac{\partial}{\partial s} \left( \frac{1}{(\partial r(q,s)/\partial s)^T (\partial r(q,s)/\partial s)} \right)^{1/4} \quad (4.30)$$

Aquest operador és una generalització de l'operador estàndard de l'energia cinètica tal que la massa està expressada de manera que depèn de la posició. Aquest operador d'energia cinètica de massa variable satisfà els següents requeriments:

a) l'operador és hermític

b) l'exponent del terme amb massa dependent de la posició,  $(\partial r(q,s)/\partial s)^T (\partial r(q,s)/\partial s)$ , és -1 tal i com succeeix a l'operador estàndard amb massa constant.

c) aquest terme és només funció de  $s$  i  $\partial/\partial s$ .

Així doncs, el hamiltonià quàntic del camí de reacció (QRPH) té la següent expressió:

$$\hat{H}_{QRP} = \frac{-\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{m(s)} \right]^{1/4} \frac{\partial}{\partial s} \left[ \frac{1}{m(s)} \right]^{1/2} \frac{\partial}{\partial s} \left[ \frac{1}{m(s)} \right]^{1/4} + V^{(2)}(\mathbf{q}(s)) \quad (4.31)$$

on  $V^{(2)}(\mathbf{q}(s))$  correspon a l'expansió del potencial fins a segon ordre.

### II.3. Aplicació del QRPH sobre un sistema químic

Per tal de visualitzar adequadament les aportacions del QRPH s'estudiarà la

seva aplicació sobre el sistema de clústers d'aigua i el radical hidroxil que s'ha estudiat utilitzant l'estructura electrònica al capítol 2.III.5.

Com que es tracta de sistemes on el moviment dels àtoms d'hidrogen pren molt de protagonisme, és esperable una contribució important de l'efecte túnel a qualsevol estudi dinàmic. Degut a aquest fet, l'us de dinàmica quàntica està justificat. Tenint en compte el nombre de graus de llibertat – són vuit àtoms i per tant divuit graus de llibertat en el cas de dues aigües i un radical – és imprescindible emprar alguna mena d'aproximació.

Al capítol 2, quan s'ha descrit la reacció d'una sola molècula d'aigua amb un radical hidroxil, s'ha mencionat una certa polèmica existent respecte al mecanisme de la reacció. Certament, hi ha certa controvèrsia pel que fa al paper del complex prereactiu. Aquest complex podria ser tant de tipus HOH...OH com el mínim global  $H_2O...HO$  essent aquesta segona opció la que finalment s'ha emprat a l'estudi presentat prèviament. El fet és que a l'estudi presentat<sup>13</sup> es demostra l'existència d'un punt de transició entre vall i serralada. Aquest és un punt especial relacionat amb el punt d'inflexió – vall serralada presentat al capítol 3. Si un punt

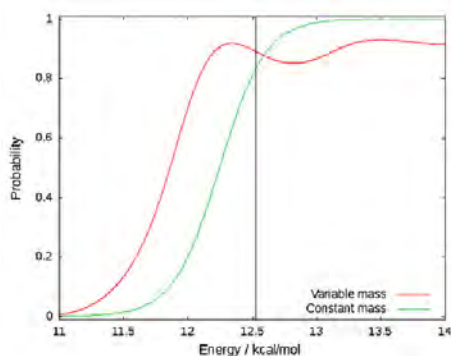


Figura 4.6: Representació de la funció de transmissió per a la reacció del radical hidroxil amb una molècula d'aigua. Es presenten dues transmissions diferents: una correspon a una dinàmica amb massa fixa i l'altra a una dinàmica amb QRPH.

d'inflexió vall – serralada es donava exclusivament quan com a mínim un valor propi de la matriu hessiana era nul i, a més, ortogonal al gradient, parlarem d'un punt de transició vall – serralada quan aquesta segona condició no es compleixi: la curvatura nul·la de la superfície ve donada per una combinació concreta de vectors propis de la hessiana. Un punt com aquest s'ha localitzat emprant una funció d'ona tipus CASSCF / 6-311 + G(2df,2p). Topològicament, aquest punt actua com una bifurcació que fa que les dues opcions

contraposades per la polèmica siguin accessibles.

La segona opció, però, s'ha estudiat amb especial atenció emprant el mètode QRPH. Es presenten dos perfils de reactivitat. En aquests perfils, es representa la probabilitat de transmissió en funció de l'energia. Aquesta mena de perfils s'obtenen efectuant una transformada de Fourier sobre les funcions d'autocorrelació de la propagació per tal de passar del domini temporal al domini energètic. Respecte als dos perfils presentats, es tracta del resultat QRPH etiquetat com a 'massa variable' i del resultat d'una propagació unidimensional emprant el perfil energètic IRC etiquetat com a 'massa constant'. Aquesta comparació és interessant per tal de fer notar quines aportacions realitza el mètode. A la figura 4.6 es pot valorar com es dona un elevat efecte túnel que ve magnificat per l'efecte dels graus de llibertat ortogonals al camí de reacció tinguts en compte al QRPH. També és possible notar una major contribució a l'efecte antitúnel un cop superada la barrera clàssica, que ve senyalada amb una línia negra a aproximadament 12.5 kcal/mol. En comparació amb el cas de dues aigües (figura 4.7), es pot observar un efecte antitúnel molt major.

A la figura 4.7 es representen dues funcions de transmissió amb les seves corresponents anàlogues de massa constant. Corresponen ambdues a la reacció del radical hidroxil amb dues molècules d'aigua i tenen com a tret distintiu el fet de correspondre a IRCs que culminen en estats de transició diferent: el TS2 i el TS2a. Mostren comportaments pràcticament idèntics amb el lògic desplaçament energètic.

Si es fa la comparació entre els perfils per al cas d'una i dues aigües es pot fer una observació: l'efecte túnel és de magnitud

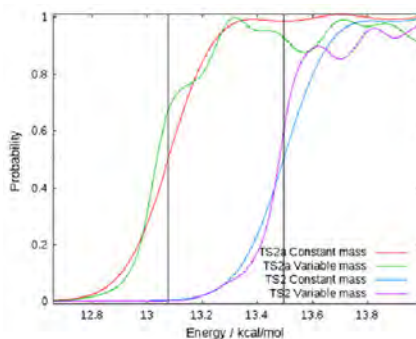


Figura 4.7. Es mostra la funció de transmissió per a la reacció del radical hidroxil amb dues molècules d'aigua. Es representa la corba corresponent a l'estat de transició TS2 i la corresponents a l'estat de transició TS2a. En ambdós casos, s'inclou també la corba per a la propagació amb massa constant, és a dir, una propagació unidimensional amb un hamiltonià convencional.



semblant però l'efecte antitúnel és molt més pronunciat en el cas d'una aigua si es comparen les corbes obtingudes amb QRPH, però no si es comparen les corbes amb massa fixa. D'aquí es pot deduir que la coordenada de reacció es comporta de manera semblant en tots dos casos, però els models ortogonals a aquesta coordenada absorbeixen molta energia en el cas del sistema amb una sola aigua, reduint la reactivitat en forma d'efecte antitúnel en conseqüència.

### III. Assignació d'estats quàntics mitjançant trajectòries clàssiques

#### III.1 Solucions clàssiques a problemes quàntics

En els capítols anteriors s'ha assenyalat el fet de que en moltes ocasions és impossible resoldre un problema donat emprant la dinàmica quàntica degut al cost computacional d'una propagació sense aproximacions. S'ha assenyalat com a possibilitat la modelització del sistema mitjançant hamiltonians del tipus sistema – bany i també la possibilitat d'emprar reduccions de dimensionalitat amb algun criteri com pot ser el de seleccionar alguna coordenada que doni de per sí una visió àmplia del fenomen com es fan en el QRPH.

Una altra possibilitat és la de renunciar completament a la dinàmica quàntica i tractar el sistema com un sistema clàssic o representar el sistema clàssicament i a partir d'aquí obtenir d'alguna manera informació quàntica. La renúncia a incloure fenòmens de naturalesa quàntica com l'efecte túnel ja està implícita en el propi plantejament però també trobarem una sèrie de dificultats afegides. A més, també trobem dificultats a l'hora d'associar trajectòries clàssiques a estats quàntics. Una de les limitacions més evidents – tan evident que s'assenyala en el propi nom de la dinàmica – és la quantització que implica l'una respecte l'altre: una única trajectòria clàssica no ens pot aportar una distribució vibracional ni donar-nos una idea sobre la reactivitat del sistema, sempre cal basar-se en un conjunt de trajectòries per tal de fer estadística. Si es té en compte aquest fet, l'estalvi

---

computacional és relatiu ja que el nombre de trajectòries clàssiques necessàries (de l'ordre dels milions en moltes ocasions) pot resultar també prohibitiu.

Destaquem doncs dos trets de les trajectòries clàssiques: un és el cost alt que tot i la simplificació metodològica segueixen comportant i un segon és la necessitat de models per tal d'assimilar la trajectòria clàssica a la quàntica de manera que un conjunt de trajectòries clàssiques puguin oferir la mateixa informació que una propagació quàntica. De cara al primer tret esmentat, el mètode que es presentarà en aquesta secció pretén alleujar aquesta càrrega computacional reduint considerablement el nombre de trajectòries necessàries per tal de poder convergir numèricament una distribució de tipus vibracional. Per tal de comentar el segon aspecte és interessant primer esmentar el concepte de límit clàssic de la mecànica quàntica.

### *El límit clàssic de la mecànica quàntica*

La física clàssica descriu molt satisfactòriament el comportament d'objectes macroscòpics. No obstant, falla quan es tracta de descriure sistemes microscòpics tal i com s'ha esmentat anteriorment. El límit clàssic de la mecànica quàntica sorgeix de la necessitat d'ubicar en algun punt una transició entre els sistemes que es poden tractar amb mecànica clàssica i els que s'han de tractar amb mecànica quàntica. L'existència d'aquest límit no ha estat mai provat amb rigor; es consideren diverses variables que poden fer canviar el comportament d'uns sistema de quàntic a clàssic: la massa, l'acció, un nombre quàntic... la condició més acceptada a la bibliografia és la de que la constant de Planck tendeixi a zero.<sup>2</sup>

Un pont recurrent entre la mecànica clàssica i la quàntica és la propagació de paquets gaussians a través de potencials parabòlics. Això és degut a que tant el valor esperat de la posició com el del moment es poden predir en aquests casos emprant mecànica clàssica. Això és fàcil d'entendre tenint en compte el clar paral·lelisme existent entre el teorema d'Ehrenfest i l'equació de Liouville.

En aquest context, Heller descriu mitjançant equacions la propagació semiclàssica d'un paquet d'ones<sup>14</sup>. Si s'expandeix el potencial en una sèrie fins a segon ordre al voltant d'un punt  $q_0$  s'obté el següent hamiltonià per a l'entorn quadràtic:

$$H = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} \nabla_q^2 + V_0 + g_0^T (q - q_0) + \frac{1}{2} (q - q_0)^T H_0 (q - q_0) \quad (4.32)$$

on  $g_0^T$  i  $H_0$  són el vector gradient i la matriu hessiana al punt  $q_0$  (són unidimensionals en aquest cas, és a dir, escalars). A continuació es pot establir un paquet gaussià referenciat respecte aquest punt<sup>c</sup>.

$$\Psi(q, t) = \exp\left(\frac{2\pi}{\hbar} \gamma_0 |q - q_0|^2 + \frac{2\pi i}{\hbar} p_0^T (q - q_0) + \frac{2\pi i}{\hbar} \alpha_0\right) \quad (4.33)$$

Els paràmetres  $\gamma_0$  i  $\alpha_0$  són nombres complexos que determinen l'amplitud i la normalització del paquet d'ones, respectivament. A més,  $\gamma_0$  ha de ser un nombre negatiu en la seva part real i és interessant destacar que la normalització depèn de  $\alpha_0$  degut a que  $\lim_{q \rightarrow \infty} \Psi(q, t) = \exp(2\pi i \alpha_0 / \hbar)$ . Degut a aquesta estructura, es pot demostrar que  $q_0$  i  $p_0$  són exactament el valor esperat de la posició i el moment per al paquet d'ones.

Si inserim les equacions 4.32 i 4.33 dins l'equació de Schrödinger i separem per potències de  $(q - q_0)$  obtenim tres equacions:

---

c El lector atent haurà notat que en altres capítols la funció d'ona es planteja amb una estructura diferent. Aquesta, que és l'emprada per Heller per tal de descriure la seva metodologia semiclàssica i la més habitual en la implementació computacional, no compta amb una amplada explícita igual que l'estructura  $R(\mathbf{q})e^{i/\hbar S(\mathbf{q})}$  que s'ha emprat en altres capítols. La conciliació d'ambdues estructures ve donada pel fet de que  $R(\mathbf{q})$  i  $S(\mathbf{q})$  són nombres reals mentre que  $\gamma_0$  i  $\alpha_0$  són complexos. És a la part real de  $\gamma_0$  i la imaginària de  $\alpha_0$  on trobarem l'amplitud de la funció d'ona, com és evident si s'analitza el producte  $\Psi^*(q)\Psi(q) = \exp\left[4\pi/\hbar(|q - q_0|^2 \operatorname{Re}(\gamma_0) + \operatorname{Im}(\alpha_0))\right]$ , tot i que el terme  $\alpha_0$  només té valor de cara a la normalització.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \gamma_0}{\partial t} &= -\frac{2}{m} \gamma_0^2 - \frac{1}{2} H_0 \\ 2\gamma_0 \frac{\partial q_0}{\partial t} - \frac{\partial p_0}{\partial t} &= \frac{2\gamma_0 p_0}{m} + g_0 \quad (4.34) \\ \frac{\partial \alpha_0}{\partial t} &= \frac{i h \gamma_0}{2\pi m} + p_0 \frac{\partial q_0}{\partial t} - V_0 - \frac{p_0^2}{2m} \end{aligned}$$

Aquestes equacions determinaran l'evolució temporal del paquet d'ones. Per tal de mostrar la connexió amb les equacions clàssiques hi ha prou amb introduir com a hipòtesi l'equació de Hamilton  $\partial q_0 / \partial t = p_0 / m$  a la segona equació de les 4.34 per obtenir una altra equació de Hamilton:  $\partial p_0 / \partial t = -g$ .

En els mètodes quasiclàssics presents a la bibliografia és habitual realitzar previsions sobre el valor esperat d'observables quàntics mitjançant simplement una assignació de l'estat del sistema basant-se en la proximitat del valor obtingut al punt final d'una trajectòria clàssica. En el present text es proposa anar un pas més enllà i mirar de reconstruir la funció d'ona del model semiclàssic de Heller aprofitant al màxim la informació final d'una trajectòria clàssica:  $q_0$  i  $p_0$ . D'aquesta manera, amb una funció d'ona reconstruïda, serà possible calcular el valor esperat de tota mena d'observables emprant una projecció com si d'una dinàmica semiclàssica es tractés.

L'assignació d'estats quàntics és un tema amb un cert recorregut a la bibliografia. A continuació es comentaran alguns dels més emprats centrant la discussió en l'estimació de distribucions vibracionals. Aquests mètodes es denominen amb el terme anglosaxó *binning*.

### III.2 Els mètodes de *binning*

#### *Mètode de trajectòries quasi-clàssiques*

Aquest mètode, abreujat TQC i també anomenat *binning* histogràmic, és l'aproximació més immediata des del punt de vista intuïtiu. Consisteix a assignar el punt final de cada trajectòria clàssica a un estat quàntic assumint que l'estat que li correspondrà és el que tingui un valor propi més proper a l'energia vibracional en aquest punt. Així, la distribució vibracional es construeix a partir del recompte de trajectòries a cada nivell segons l'expressió següent. La població del nivell vibracional  $i$  - èssim serà:

$$P_{TQC}^{(i)} = \frac{\sum_j n_j^{(i)}}{\sum_{i,j} n_j^{(i)}} \quad (4.35)$$

on  $\sum_j n_j^{(i)}$  és el nombre de trajectòries que acaben amb l'estat vibracional  $i$  – èssim com a estat més proper; i on destaca el fet que el sumatori al denominador és igual al número total de trajectòries i té com a únic propòsit el de normalitzar la distribució. Aquesta metodologia topa amb una sèrie de qüestions que en dificulten o limiten l'aplicabilitat: una major diferència d'energia entre nivells vibracionals fa que l'assignació d'estats es torni més arbitrària i això incideix en la bondat del mètode.

#### *Binning gaussià*

Una possible millora és la proposada per Bonnet i Rayez<sup>15,16</sup>. La seva aproximació, anomenada *binning* gaussià, consisteix en ponderar els pesos d'una manera més sofisticada que la del mètode de trajectòries quasi-clàssiques: emprant una funció gaussiana que decau exponencialment a mesura que l'estat més proper al punt final d'una trajectòria  $j$  – èssima s'allunya del nivell del qual la població s'està estimant:

$$P_{BG}^{(i)} = \frac{\sum_j \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta^2 (n_j - n^{(i)})^2)}{N_{traj}} \quad (4.36)$$

on  $N_{traj}$  és el nombre total de trajectòries,  $n_j$  és l'enter que correspon a l'estat quàntic més proper a l'instant escollit per a la trajectòria  $j$  – èssima i  $n^{(i)}$  és el nombre quàntic de l'estat  $i$  – èssim per al qual estem analitzant la població. El paràmetre  $\beta$  està relacionat amb l'amplada de la gaussiana descrita: com més estreta sigui menys contribuirà a la població d'un determinat estat vibracional la trajectòria que acabi amb un nombre quàntic diferent; a la vegada, també seran necessàries més trajectòries per tal de convergir numèricament la distribució.

El fet de determinar el pes d'una trajectòria mitjançant la diferència entera entre nombres quàntics és totalment equivalent a fer-ho emprant diferències d'energies si considerem que l'oscil·lador harmònic és un model adient. D'aquesta manera, l'equació 4.36 passa a ser:

$$P_{1BG}^{(i)} = \frac{\sum_j \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta^2 ((E_j - E_i)/2 E_0)^2)}{N_{traj}} \quad (4.37)$$

on  $E_j$  és l'energia vibracional que correspon a la trajectòria analitzada i  $E_i$  l'energia del nivell analitzat.  $E_0$  és la diferència d'energia entre dos nivells contigus de l'oscil·lador o l'energia del punt zero. Si el càlcul és així la resta dins l'exponencial no està formada per enters com a la equació 4.36 sinó que degut al seu origen clàssic de les energies hi apareixerà l'equivalent a diferències de nombres quàntics que no seran enters. Aquesta segona aproximació es denomina 1BG i té la virtut de reduir el nombre de trajectòries necessàries per tal de convergir numèricament les distribucions.

### *Altres aportacions*

Les tècniques aquí exposades han experimentat, al llarg dels anys, alguns refinaments. Per exemple, Schatz<sup>17</sup> i col·laboradors van establir que en processos reactius on un nombre elevat de trajectòries finalitzen per sota de l'energia vibracional del punt zero, s'obtenen resultats força correctes si simplement s'ignoren aquestes trajectòries.

El problema del binning histogràmic apareix també en el còmput d'altres magnituds, com la secció eficaç diferencial. Per tal de fer front a aquesta mena de distribució, Kosmas, Gislason i Jorgensen van proposar un mètode de filtrat gaussià que, en certs aspectes, té punts de coincidència amb la metodologia que es presentarà a continuació<sup>18</sup>.

Altres propostes, no tan lligades amb el binning final, però sí amb el mostreig de condicions inicials, contemplen la generació aleatòria d'estats inicials, a partir de la distribució de Wigner<sup>19,20</sup>. Seguint aquesta línia metodològica, una altra proposta de Heller<sup>21,22</sup> permet utilitzar trajectòries en un context mecanoquàntic fins el punt que l'estat final de les trajectòries s'utilitza per generar densitats de Wigner amb les que es calculen probabilitats de transició. El mètode de Heller–Wigner és un precedent força significatiu de la proposta que es detalla a continuació, tot i que aquest nou mètode introdueix més aproximacions.

### III.3. El mètode de *binning* basat en la projecció de paquets d'ona clàssics

#### *Descripció del mètode*

Aquesta metodologia que anomenarem abreujadament BPPOC ens permetrà associar una sola trajectòria a diversos estats vibracionals alhora amb un evident estalvi computacional.

En anteriors metodologies hem vist com s'emprava la proximitat de l'energia vibracional d'una trajectòria al valor propi de l'energia vibracional pròpia del sistema per tal de valorar la població de cada estat. Aquest nou mètode proposa partir d'una proposta similar a la de Heller per tal de calcular directament el recobriment del paquet d'ones semiclàssic amb les funcions pròpies del hamiltonià escollit per tal de representar les vibracions del sistema (oscil·lador harmònic, Morse...). En els estudis de Heller s'ha vist prèviament que es propaga un paquet gaussià emprant una sèrie d'equacions semiclàssiques calculant a cada punt una nova posició, moment, amplada i un factor de normalització.

En el cas del BPPOC el paquet semiclàssic no provindrà d'una propagació feta amb les equacions semiclàssiques sinó que es prendrà d'una trajectòria clàssica tant la posició final com el moment final i s'assignarà una amplada arbitrària; aquest procés es repetirà per a cada trajectòria clàssica d'un conjunt d'elles. El fet de que l'amplada sigui arbitrària cal pensar que tindrà algun efecte sobre la distribució vibracional; un dels objectius d'aquest treball és demostrar numèricament que l'efecte de la variació de l'amplada és petit.

El procediment operatiu associat al mètode és esquemàticament el següent:

- a) Es calcula un conjunt de trajectòries clàssiques
- b) Es decideix un criteri per tal d'aturar les trajectòries. Bàsicament, això pot ser un temps final o un hiperpla en l'espai de configuracions. Totes dues opcions tenen avantatges però a la implementació emprada per obtenir els següents resultats s'ha emprat el criteri temporal.
- c) S'associa un paquet d'ones gaussià a la posició i moment finals de la trajectòria. L'estructura d'aquest paquet d'ones és la definida a l'equació 4.33.



d) Es calcula el conjunt de recobriments entre el paquet d'ones i el conjunt de funcions pròpies vibracionals escollit. Tal i com s'ha vist anteriorment, el moment de la partícula forma part de la fase de la funció d'ona; per tant, un major moment condueix a una major freqüència i és previsible que això afavoreixi un recobriment major amb una funció pròpia d'un estat vibracional més excitat. A la figura 4.8 es mostra un exemple de les funcions pròpies d'un oscil·lador harmònic representades juntament amb el potencial. El mòdul al quadrat d'aquests recobriments dona la probabilitat de que el sistema es trobi en un estat estacionari donat.

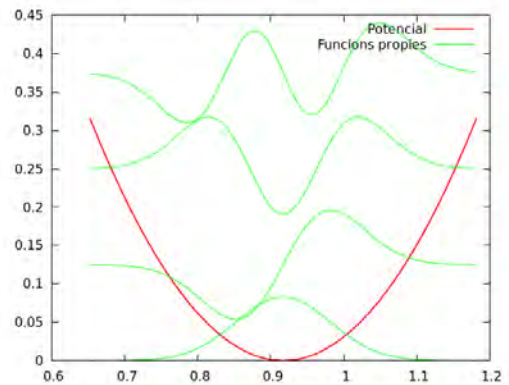


Figura 4.8: En aquest figura podem veure representat un potencial harmònic. Mitjançant la freqüència d'aquest pou s'han calculat els harmònics corresponents emprant funcions d'Hermite; s'han representat a alçades arbitràries. Les unitats de les coordenades es poden considerar també arbitràries.

e) Es sumen les probabilitats obtingudes a partir de les diferents trajectòries. En principi s'han d'acumular més trajectòries fins a assolir la convergència numèrica de la distribució.

f) L'obtenció de poblacions tal i com s'ha descrit en l'apartat anterior implica que es poblaran estats clàssicament prohibits, obtenint una distribució anòmalament ampla. Cal filtrar aquests resultats tenint en compte l'energia màxima de les trajectòries.

### *Reaccions estudiades*

S'han estudiat una sèrie de reaccions considerades en aproximació col·lineal. Ambdues són conegudes i freqüentades a la bibliografia i per tant sovint emprades per tal d'avaluar la bondat dels nous mètodes. Es poden representar com a un estat de transició que porta a dos estats asimptòtics; la superfície escollida per a modelitzar les reaccions és un pla bidimensional de la LEPS.

#### *La reacció $F+H_2$*

La reacció és força exoèrgica, amb una diferència entre reactius i productes de 133 kcal/mol. Pràcticament no hi ha barrera, amb un estat de transició 4 kcal/mol per sobre de l'asímtota de reactius.

A continuació l'aplicació de del BPPOC exigeix el càlcul de les funcions vibracionals pròpies a l'asímtota de productes. En aquest cas, han estat obtingudes emprant una rutina numèrica de càlcul de valors i vectors propis a partir de la representació en DVR (representació de la variable discreta. De l'anglès, *Discrete Variable Representation*)

De cara al càlcul de trajectòries, s'ha escollit el criteri d'aturar-les a un temps donat. El major inconvenient associat a aquest criteri és el de que si acaben a una regió de l'espai de configuracions molt diferent, les freqüències associades poden ser diferents i per tant la construcció de la distribució vibracional inadequada. No obstant, el tipus de superfície emprada esquiva aquest inconvenient: el canal de productes manté la seva estructura quadràtica durant tota l'asímtota.

Les condicions inicials s'han escollit de manera que totes les trajectòries tenen una mateixa energia total, però les coordenades inicials s'han assignat seguint una distribució gaussiana al voltant d'un punt a l'espai de configuracions a l'asímtota de reactius. Aquest punt és el (3.9, 0.75).

Pel que fa al càlcul de recobriments, s'adjunta a mode d'exemplificació la taula

en la qual es pot comparar per a una posició final i moment final donats com l'estat que s'assignaria emprant el binning histogràmic coincideix amb l'estat més poblat emprant el BPPOC. Addicionalment obtenim certa població als estats propers.

$q_f$	$p_f$	$h_{bin}$	$v'=0$	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$	$v'=4$	$v'=5$
0.83	13.30	1	0.77	1.00	0.56	0.24	0.14	0.09
0.97	16.30	1	0.49	1.00	0.70	0.19	0.01	0.01
0.87	16.40	1	0.54	1.0	0.72	0.29	0.10	0.05
1.02	7.13	0	1.00	0.67	0.16	0.07	0.01	0.00

Les poblacions obtingudes són correctes, tal i com es pot comprovar a la bibliografia tan teòrica com experimental<sup>23</sup>.

És rellevant esmentar que s'han realitzat proves amb diferents gammes. Els resultats presentats corresponen a una  $\gamma=30$  u.a. que s'ha cregut oportuna per tenir una amplada escaient en comparació a l'amplada del canal. Variacions raonables d'aquest paràmetre no provoquen una variació de la posició del màxim de la distribució ni de la seva amplada.

A les figures 9 i 10 trobem els resultats del mètode ja en forma de distribució. La figura 9 correspon a una distribució on s'han emprat 300 trajectòries. A la figura 10 trobem una representació per a dues energies més altes que en el cas anterior. Concretament són de 0.42 eV i 0.87 eV. S'han emprat 30 trajectòries.



Figura 4.9: Distribució vibracional obtinguda mitjançant 300 trajectòries. La línia vermella mostra la distribució vibracional obtinguda amb binning histogràmic. Les línies blaves mostren la successiva convergència del mètode BPPOC i il·lustren la ràpida convergència del mateix. És destacable la semblança de la distribució excepte pel que fa a l'amplada, una mica superior, del BPPOC.

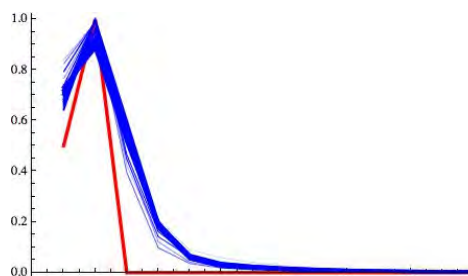
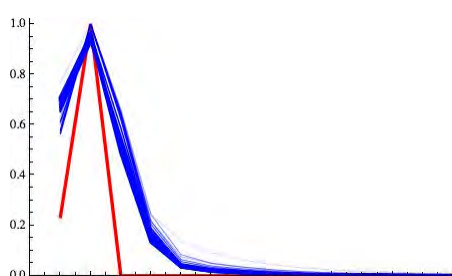


Figura 4.10: S'exposen dues distribucions. S'han obtingut mitjançant 30 trajectòries. Es distingeixen per l'energia total de les trajectòries. La figura de l'esquerra correspon a 0.42 eV i la de la dreta a 0.87 eV; no obstant, les distribucions són semblants degut al diferent repartiment de l'energia vibracional a l'instant escollit per tal de parar la dinàmica. L'amplada de la distribució prevista pel BPPOC torna a ser, de nou, lleugerament superior.

### La reacció $H_3C + H - CH_3 \rightarrow H_3C - H + CH_3$

Aquesta és una reacció de bescanvi d'hidrogen que representem també de forma col·lineal. Els dos graus de llibertat seran les distàncies C-H de l'hidrogen que es bescanvia. Durant el bescanvi, els altres hidrògens són un impediment estèric a qualsevol altra mena de mecanisme de manera que això fonamenta en part l'aproximació.

Respecte a la reacció estudiada a l'apartat anterior, la principal diferència és la freqüència dels canals asimptòtics que és més baixa en aquest cas.

L'estudi d'aquest sistema ens permet posar un exemple sobre la rapidesa de

convergència del mètode BPPOC. A la figura 4.11 es poden observar dues distribucions, una que correspon a 30 acumulacions de trajectòries i una altra que correspon a 60. S'hi aprecia com la que correspon al BPPOC pràcticament no varia mentre que la que correspon al *binning* histogràmic encara mostra diferències rellevants a la població del segon estat (passa de 0.71 a 0.62).

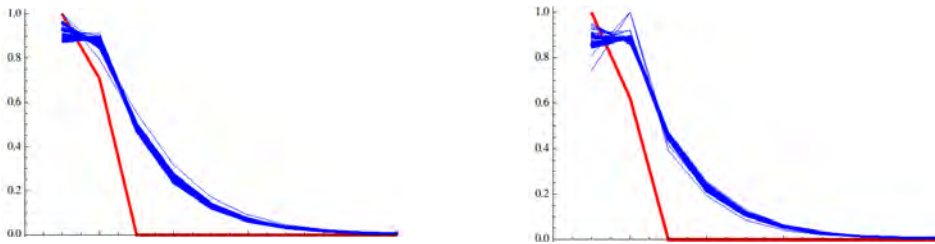


Figura 4.11: S'observa l'acumulació de resultats del BPPOC per a cada nova trajectòria en blau i en vermell el resultat final del *binning* histogràmic per a 30 (esquerra) i 60 (dreta) trajectòries, respectivament. Els resultats del BPPOC tendeixen ràpidament cap a una distribució idèntica mentre que és possible encara trobar diferències en el cas del *binning* histogràmic.

### Avaluació dels resultats obtinguts

S'ha plantejat l'us d'una nova metodologia per al *binning*. Aquesta metodologia té la seva base teòrica en els estudis mencionats de Heller<sup>14,22,21</sup>. Les seves dinàmiques semiclàssiques aporten molta informació a costa d'una integració molt difícil en alguns punts particulars de la superfície. El BPPOC permet esquivar aquestes dificultats a costa de no integrar un dels paràmetres presents a les seves equacions i assumir l'error que això pugui induir en els resultats.

La comparació amb el mètode del *binning* histogràmic es pot sintetitzar en la observació de que anteriorment cada trajectòria portava a poblar un únic estat  $i$ , en canvi, el BPPOC els pobla tots amb cada trajectòria obtenint una convergència molt més veloç. La comparació amb altres mètodes de *binning* és una perspectiva també interessant.

Els resultats preliminars obtinguts fan pensar que una amplada arbitrària del paquet d'ones no provoca alternacions substancials al càlcul de distribucions vibracionals. En canvi, l'estalvi computacional que es planteja a l'hora de convergir les distribucions queda confirmat. A banda d'això, és imprescindible emprar sistemes diferents per tal de trobar possibles punts febles del mètode.

També és convenient explorar com es comporta el mètode fora de la col·linealitat estricta.

#### IV. Conclusions

En els desenvolupaments que s'han dut a terme en aquest capítol hi ha un denominador comú: gairebé sempre és necessària una aproximació. Aquesta aproximació es duu a terme a nivell metodològic dins el camp de la dinàmica quàntica – ja sigui emprant un model per simplificar el problema o una aproximació sobre les equacions – o bé es porta al terreny de la mecànica clàssica canviant completament el paradigma o buscant un camp intermedi entre tots dos paradigmes com és la dinàmica semiclàssica.

En el camp de la modelització s'ha pogut constatar el gran esforç que és necessari per tal d'aproximar el model a la realitat. La bibliografia està plena de suggeriments però en totes elles sempre hi ha un punt d'arbitrarietat difícil d'enfocar. Això fa que un estudi dinàmic realitzat en aquestes condicions sigui de fet un estudi doble: un que tracta amb tota la complexitat de la dinàmica i un altre que tracta la manera de mantenir el model físicomatemàtic en contacte amb la realitat.

Aquests dubtes s'esvaeixen si s'empren mètodes aproximats que eliminen graus de llibertat o utilitzen aproximacions d'alguna mena a la dinàmica quàntica. Efectivament, moltes vegades és possible tractar el problema sense haver de modelitzar el sistema. No obstant, la feina en aquesta ocasió recau en la pròpia

justificació del mètode. El gran nombre de mètodes presents és testimoni suficient de que cap solució no és prou satisfactòria en tots els aspectes com per donar el problema per tancat.

L'aportació més innovadora realitzada en aquest capítol és el model d'activació tèrmica de reaccions emprant radiació de terahertz i el mètode BPPOC. Els resultats obtinguts i exposats més amunt fan pensar que ambdues línies són prometedores però cal encara aprofundir-hi per acabar de definir les virtuts i els defectes dels seus plantejaments, refinar-los i finalment dur-los a publicació.

## Bibliografia

1. D. J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics. A time-dependent perspective*. University Science Books (2007)
2. A. Messiah. *Quantum Mechanics*. North - Holland Publishing Company (1967)
3. A. Askar i A. S. Cakmak, *The Journal of Chemical Physics*, **68**, 2794 (1978)
4. G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle i H. Meyer, The MCTDH Package, Version 8.2,(2000), University of Heidelberg, Heidelberg, Germany. H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002),Version 8.4 (2007). See <http://mctdh.uni-hd.de>
5. S. Woutersen, U. Emmerichs i H. Bakker, *Science*, **278**, 658 (1997)
6. H. Nguyen i W. Danen, *Journal of the American Chemical Society*, **103**, 6253 (1981)
7. O. Kuhn i H. Naundorf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 79 (2003)
8. R. Cukier i D. Nocera, *Annual Review of Physical Chemistry*, **49**, 337 (1998)
9. J. Fang i S. Hammes-Schiffer, *Journal of Chemical Physics*, **106**, 8442 (1997)
10. S. Cho i S. Shin, *Journal of Molecular Structure - Theochem*, **499**, 1 (2000)

- 
11. W. H. Miller, N. C. Handy i J. E. Adams, *The Journal of Chemical Physics*, **72**, 99 (1980)
  12. J. Gonzalez, X. Gimenez i J. M. Bofill, *Theoretical Chemistry Accounts*, **112**, 75 (2004)
  13. J. Gonzalez, M. Caballero, A. Aguilar-Mogas, M. Torrent-Sucarrat, R. Crehuet, A. Solé, X. Giménez, S. Olivella, J. M. Bofill i J. M. Anglada, *Theoretical Chemistry Accounts*, **128**, 579 (2011)
  14. E. J. Heller, *The Journal of Chemical Physics*, **62**, 1544 (1975)
  15. L. Bonnet i J. Rayez, *Chemical Physics Letters*, **277**, 183 (1997)
  16. L. Bonnet i J. Espinosa-Garcia, *The Journal of Chemical Physics*, **133**, 164108 (2010)
  17. K. S. Bradley i G. C. Schatz, *The Journal of Physical Chemistry*, **98**, 3788 (1994)
  18. A. Kosmas, E. A. Gislason i A. D. Jorgensen, *The Journal of Chemical Physics*, **75**, 2884 (1981)
  19. H. Lee i M. O. Scully, *The Journal of Chemical Physics*, **73**, 2238 (1980)
  20. S. Goursaud, M. Sizun i F. Fiquet-Fayard, *The Journal of Chemical Physics*, **65**, 5453 (1976)
  21. R. C. Brown i E. J. Heller, *The Journal of Chemical Physics*, **75**, 186 (1981)
  22. E. J. Heller, *The Journal of Chemical Physics*, **65**, 1289 (1976)
  23. D. G. Truhlar, B. C. Garrett i N. C. Blais, *The Journal of Chemical Physics*, **80**, 232 (1984)



# Capítol 5

Conclusions

Les primeres línies escrites a la tesi parlen del desconcert d'un estudiant que enceta vida acadèmica – desconcert en bona part lligat als estudis de filosofia que també requerien atenció en aquell moment – i es troba tot de respostes diferents per a preguntes idèntiques, depenent de a quina disciplina se li faci la pregunta.

Durant els capítols dos, tres i quatre s'ha exposat el contingut de la recerca d'aquests anys de tesi doctoral. La incògnita plantejada s'ha mantingut durant tot aquest temps sense arribar a més conclusions al marge de les ja exposades al final del capítol primer: tota disciplina, per llunyana que sigui, es comunica amb les altres a través de paradigmes comuns; i si fins i tot això falla, ha de ser la vocació de servei a la societat el que les unifiqui. No hi pot haver mai una desconexió total de la realitat, ni que sigui en els objectius últims d'una determinada recerca.

El més destacat en el sentit de l'aportació innovadora als diferents camps de la química teòrica per capítols són, a judici de l'autor, els següents:

- Del capítol d'estructura electrònica és destacable el fet de donar una eina matemàtica per tal d'analitzar en paral·lel la correlació electrònica de dues metodologies diferents: la funció d'ona i la teoria del funcional de la densitat. Aquest plantejament, que ens porta a ser crítics amb el DFT en alguns aspectes, també es pot veure com una manera de reflexionar sobre l'estructura matemàtica que ha de tenir el terme de correlació i bescanvi en un funcional.

- Del capítol de teoria de camins de reacció és destacable el fet de que es culmina l'elaboració de la base matemàtica en la qual es basen tres camins de reacció diferents: el IRC, les trajectòries newtonianes i els gradients extremals. A banda d'això, es planteja una nova manera de trobar interseccions còniques i es proposa un tipus de camí de reacció molt eficient a l'hora de trobar punts de sella, el GAD.

- Del capítol de dinàmica és destacable la col·laboració amb l'institut alemany CFEL (*Center for Free Electron Laser*) que dóna lloc a un model de tipus sistema – bany i proposa la iniciació de reaccions tèrmiques emprant radiació de terahertz. Per altra banda, la proposta del mètode de *binning* BPPOC és prometedora i

sembla que pot alleujar de manera important el cost computacional de l'estimació teòrica de certes distribucions.

En general, la tesi doctoral ha tocat amb la profunditat requerida en cada cas diversos aspectes fonamentals o aplicats de les tres disciplines mencionades més amunt, obtenint propostes interessants i també publicacions.

## Agraïments

Si és qüestió d'agrair, el primer nom que em ve a la ment és Josep Maria Bofill. Si volen saber què ha fet aquest home per merèixer aquest privilegi dins els criteris ordinals d'aquesta secció els diré que ensenyar-me coses. Si volen saber què m'ha ensenyat, llegeixin la resta de pàgines d'aquest llibre. Tot i així, en confiança, els diré que de tot el que n'he après el meu coneixement preferit és el següent: *ars longa, vita brevis*. La relació que ens vincula la burocràcia l'ha batejat de moltes maneres tan redundants com prescindibles. Ell és el meu: tutor, director de tesi, investigador principal del grup... però si algú em preguntés per qui és ell per a mi, jo utilitzaria la paraula *mentor*.

Si seguim per la via dels 'agraïments acadèmics' també és de justícia agrair a totes les persones que han dedicat energies a fer-me millor químic en algun moment de la meva tesi i sense ser pas professors del màster. Ja sigui amb explicacions o recomanacions d'aquest tipus. A priori, tres noms venen a la meva ment. El meu codirector, en Xavi Giménez; la persona que es va cuidar de mi durant la meva estança a Hamburg, n'Oriol Vendrell; i un col·laborador molt habitual del grup que m'ha ensenyat molta estructura electrònica, l'Iberio de P. R. Moreira. També vull dedicar una línia a agrair a tota la gent del departament que siguin tan macos i maques.

Entrant més en el terreny personal i abandonant l'ambient purament acadèmic, un moment de record pels meus compis de despatx és inevitable.

Carlos, sempre et recordaré quan escolti la nostra cançó <3, *what's going on...*

I clar, la meva companya durant gairebé tota la tesi es mereix més que un parell de línies una oda simfònica completa. Gràcies per papallonejar pel despatx quan em veus desanimat i alegrar-me els dies, Estefi.

Abandonant els pisos superiors i baixant al bar, és molt important tenir un moment de reconeixement per tota la feina duta a terme per la meva llotja *Illuminati*, els Puro Pelícano. Llarga vida i cosas.

---

Més lluny de la facultat hi tinc la família, els amics... gràcies a tots. No és que tingui massa a veure amb la tesi però quedava lleig no posar-ho.

Més lluny, a Madrid, hi ha els senyors que m'han pagat tots quatre anys. Ens hem portat molt bé durant tot aquest temps, excepte aquella vegada que no hi va haver paga extra. Aquell dia ens vam portar fatal. En fi, ningú és perfecte. La meva beca és la BES-2009-019316. Sóc sincer, gràcies. Tot i així, no s'ho prenguin malament si vaig *fent via*.

Molt, molt més lluny, a Doha, Qatar, hi tinc el focus de com a mínim la meitat dels meus pensaments diaris. Quines ganes de que tornis, princesita. Tant de bo em poguessis veure defensant aquesta tesi.

Apèndix

i

articles

## Apèndix A

L'equació característica de l'equació de derivades parcials hiperbòlica

Partim de la següent equació hiperbòlica de derivades parcials:

$$\nabla_{\mathbf{q}}^2 \psi(\mathbf{q}, \nu) - G(\mathbf{q}) \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} \psi(\mathbf{q}, \nu) = 0 \quad (3.7) \quad (\text{A.1})$$

La funció  $\psi$  depèn de  $N$  coordenades, posem cartesianes, i una coordenada addicional que és l'energia,  $\nu$ . Transformarem aquest sistema de coordenades de manera que puguem resoldre l'equació mitjançant el mètode de característiques. Les noves coordenades seran el conjunt  $\{\mathbf{x}\}$ . Aquestes coordenades estan definides per les següents  $N+1$  funcions:

$$\varphi_i(\mathbf{q}, \nu) = x_i = \text{constant} \quad i = 1, \dots, N+1 \quad (\text{A.2})$$

en contrast amb el conjunt  $\{\mathbf{q}\}$  definit per a  $N$  variables; en complementarietat amb la variable addicional  $\nu$ .

Amb aquestes definicions duem a terme la transformació. En primer lloc,

$$\Phi(\mathbf{x}) = \Phi(\varphi_1(\mathbf{q}, \nu), \dots, \varphi_{N+1}(\mathbf{q}, \nu)) = \psi(\mathbf{q}, \nu) \quad (\text{A.3})$$

Si desenvolupem el primer terme prenent el producte escalar de l'operador de derivada parcial per si mateix:

$$\nabla_{\mathbf{q}}^2 \psi(\mathbf{q}, \nu) = \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{q}, \nu)}{\partial q_i^2} \quad (\text{A.4})$$

i si aleshores apliquem la regla de la cadena obtindrem:

$$\frac{\partial^2 \psi(\mathbf{q}, \nu)}{\partial q_i^2} = \sum_{j=1}^{N+1} \left\{ \frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial q_i^2} \frac{\partial \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_j} + \frac{\partial \varphi_j}{\partial q_i} \sum_{k=1}^{N+1} \frac{\partial \varphi_k}{\partial q_i} \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_j \partial x_k} \right\} \quad (\text{A.5})$$

## De la superfície d'energia potencial a la reactivitat química

---

De manera similar, per al segon terme de l'equació A.1, tenim:

$$\frac{\partial^2 \psi(\mathbf{q}, \nu)}{\partial \nu^2} = \sum_{j=1}^{N+1} \left\{ \frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial \nu^2} \frac{\partial \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_j} + \frac{\partial \varphi_j}{\partial \nu} \sum_{k=1}^{N+1} \frac{\partial \varphi_k}{\partial \nu} \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_j \partial x_k} \right\} \quad (\text{A.6})$$

Substituint a l'equació A.1 i reordenant termes i sumatoris:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^{N+1} \frac{\partial \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_j} \left\{ \sum_{i=1}^{N+1} \frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial q_i^2} - G(\mathbf{q}) \frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial \nu^2} \right\} + \\ & + \sum_{j=1}^{N+1} \sum_{k=1}^{N+1} \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_j \partial x_k} \left\{ \sum_{i=1}^{N+1} \frac{\partial \varphi_j}{\partial q_i} \frac{\partial \varphi_k}{\partial q_i} - G(\mathbf{q}) \frac{\partial \varphi_j}{\partial \nu} \frac{\partial \varphi_k}{\partial \nu} \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Prendrà una notorietat diferenciada la variable  $x_{N+1}$  degut als valors inicials o dades de Cauchy donats a la superfície definida per ella,  $\varphi_{N+1}(\mathbf{q}, \nu) = x_{N+1}$  :

$$\Phi(\mathbf{x}) \Big|_{x_{N+1}=\nu_0} \quad \text{i} \quad \frac{\partial \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_{N+1}} \Big|_{x_{N+1}=\nu_0} \quad (\text{A.8})$$

On  $\nu_0$  és un valor de  $\nu$  donat, una constant. També vindran donats:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_i} \Big|_{x_{N+1}=\nu_0} \quad i=1, \dots, N \\ & \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_{N+1}} \Big|_{x_{N+1}=\nu_0} = \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_{N+1} \partial x_i} \Big|_{x_{N+1}=\nu_0} \quad i=1, \dots, N \quad (\text{A.9}) \\ & \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{x_{N+1}=\nu_0} = \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_j \partial x_i} \Big|_{x_{N+1}=\nu_0} \quad i, j=1, \dots, N \end{aligned}$$

Totes aquestes derivades especificades com a dades conegudes estan definides a la superfície  $\varphi_{N+1}(\mathbf{q}, \nu) = x_{N+1}$  . El pla tangent a cada punt d'aquesta superfície és el pla característic. El vector normal a aquest pla indica la direcció de l'evolució



## Apèndix

---

de la solució A.1. Amb tots els valors de les derivades parcials de les equacions A.8 i A.9, l'equació A.7 es pot reordenar de la següent manera:

$$\frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_{N+1}^2} \left\{ \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \varphi_{N+1}}{\partial q_i} \right)^2 - G(\mathbf{q}) \left( \frac{\partial \varphi_{N+1}}{\partial v} \right)^2 \right\} + \text{tots els altres termes coneguts} = 0 \quad (\text{A.10})$$

El coeficient que multiplica la derivada parcial de la funció d'ona  $\frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_{N+1}^2}$  és la forma quadràtica:

$$Q = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \varphi_{N+1}}{\partial q_i} \right)^2 - G(\mathbf{q}) \left( \frac{\partial \varphi_{N+1}}{\partial v} \right)^2 \quad (\text{A.11})$$

Mitjançant aquesta forma quadràtica podem integrar l'equació A.10  $\partial^2 \Phi(\mathbf{x})/\partial x_{N+1}^2$  en les condicions expressades A.8 i A.9. Aquesta equació plantejada d'aquesta manera té múltiples solucions. Nosaltres estem interessats en una solució particular per a la qual  $Q=0$ . Però si  $Q=0$  aleshores les dades de Cauchy o valors inicials no es poden donar en una forma arbitrària a  $x_{N+1} = v_0$ . A la superfície  $N$ -dimensional  $\varphi_{N+1}(\mathbf{x}) = v_0$  que satisfà  $Q=0$  se l'anomena superfície característica i és l'equació 3.8 del capítol 3.II.2.

Encara més: si assumim que una solució de  $Q=0$  és de la forma suggerida com a equació 3.15

$$\varphi_{N+1}(\mathbf{x}) = V(\mathbf{q}) - v \quad (\text{A.12})$$

es pot observar com substituint aquesta expressió a A.11 quan  $Q=0$  es compleix que

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)^2 = \nabla^T \nabla V(\mathbf{q}) = \mathbf{g}^T \mathbf{g} = G(\mathbf{q}) \quad (\text{A.13})$$

## De la superfície d'energia potencial a la reactivitat química

---

que és l'equació eikonal de partida 3.5 presentada al capítol 3.II.2 que més endavant es pot resoldre reduint-la a una família coneguda d'equacions diferencials ordinàries.

## Apèndix B

### De la mecànica clàssica a la mecànica quàntica amb principis variacionals<sup>1</sup>

En el principi de Fermat – Huygens s'exposa que la llum viatja entre dos punts seguint sempre el camí més curt possible i per tant això implica trobar una variació de la fase de la funció d'ona ( $\varphi$  a una funció d'ona tal com  $Z = a \exp(i\varphi)$ ) tal que sigui mínima. Seguint els procediments propis de la mecànica quàntica, es planteja l'estacionarització no de la fase de l'ona sinó de l'acció; per això es proposa una funció d'ona en la que l'acció prengui un paper anàleg al de la fase:

$$\psi = a \exp(iS/\hbar) \quad (\text{B.1})$$

L'acció, en mecànica clàssica, obeeix l'equació de Hamilton – Jacobi:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + U = 0 \quad (\text{B.2})$$

En aquesta equació, el primer terme  $\partial S/\partial t = -E$ . El segon terme és l'energia cinètica clàssica ja que  $\partial S/\partial x = p$ ; derivant l'equació B.1 respecte la coordenada  $x$  podem obtenir la següent expressió per al moment<sup>a</sup>:

$$\frac{\partial S}{\partial x} = -\frac{i\hbar}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (\text{B.3})$$

i tenint en compte la naturalesa complexa de la funció d'ona podem reescriure l'equació de Hamilton – Jacobi de la següent forma:

$$-E + \frac{1}{2m} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^* \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right) + U = 0 \quad (\text{B.4})$$

on l'asterisc marca la conjugada complexa. Per tant, obtenim:

---

a També s'ha d'incloure el supòsit addicional de que la derivada de l'amplitud  $\partial a/\partial x$  tendeix a zero, o l'estructura del moment seria més complicada.

## Apèndix

---

$$-E + \frac{1}{2m} \left( \frac{i\hbar}{\psi^*} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \left( -\frac{i\hbar}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + U = 0 \quad (\text{B.5})$$

que podem reagrupar així:

$$(U - E) \psi^* \psi + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = 0 \quad (\text{B.6})$$

Si anomenem  $M$  a tota la part esquerra de l'equació i, tal i com va fer Schrödinger, i l'emprem com a Lagrangiana amb les coordenades  $\psi, \psi^*, \partial\psi/\partial x$  i  $\partial\psi^*/\partial x$ , podem seguir el procediment de la mecànica clàssica de minimitzar aquest funcional a través de la integral  $T$ :

$$T = \int M dx = \int (U - E) \psi^* \psi + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx \quad (\text{B.7})$$

Ara només ens falta aplicar l'equació d'Euler – Lagrange

$$\frac{\partial M}{\partial \psi^*} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial M}{\partial (\partial \psi^* / \partial x)} \right) = 0 \quad (\text{B.8})$$

per acabar d'obtenir l'equació de Schrödinger independent del temps,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U \psi = E \psi \quad (\text{B.9})$$

## Bibliografia

1. D. Derbes, *American Journal of Physics*, **64**, 881 (1996)

## Apèndix C

### Tipus de funcionals de la densitat

Tal i com es menciona al capítol 2 al seu apartat dedicat a la teoria del funcional de la densitat (DFT), l'apartat III, de cara a establir les equacions de treball per a aquest mètode és molt rellevant de quina manera s'expressa el potencial de correlació – bescanvi.

Hi ha moltes aproximacions a la literatura. És poden classificar en diferents tipus segons quina dependència té el funcional. A partir de cada aproximació existeixen a més diferents parametritzacions, de manera que una infinitat de funcionals diferents han estat dissenyats. Gràficament, es pot expressar com a la figura C.1<sup>1</sup>.

A continuació es planteja la divisió més comú entre funcionals. Es resumiran les característiques més definitòries de tots ells.<sup>2,3</sup>

Generalment l'energia a la que hom es refereix és  $\epsilon_{XC}$ , l'energia de correlació bescanvi per partícula d'un gas uniforme de densitat  $\rho$ , que es defineix com a

$$E_{XC} = \int \rho(\mathbf{x}) \epsilon_{xc} d\mathbf{x} \quad (\text{C.1}).$$

S'accepta que es pot dividir la contribució d'aquesta energia en una part de correlació i una de bescanvi:

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad (\text{C.2})$$



Figura C.1. Es mostra la rellevància de cada funcional segons el seu us a la bibliografia relacionant-la amb la grandària de les lletres. La imatge és obra de Peter Elliott.

### C.1 Aproximació de la densitat local (LDA)

La dependència és exclusivament de la densitat. Generalment, es tracten de forma separada la correlació i el bescanvi. És l'aproximació més senzilla. Pel que fa a la part de correlació, s'empra una expressió derivada per Bloch i Dirac als anys 20 que estableix una dependència directa de la densitat de l'ordre de  $\rho^{4/3}$ :

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{C.3})$$

Generalment aquest funcional és anomenat funcional de Slater.

No es coneix una expressió exacta per a la part de correlació. Tot i això, se'n modelitzen de basats en simulacions de tipus Monte Carlo sobre gas homogeni d'electrons<sup>4</sup>. S'han presentat funcionals dintre dels quals els més utilitzats són els basats en els estudis de Vosko, Wilk i Nusair; són els funcionals anomenats SVWN<sup>5</sup>. La variant més recomanada pels autors és la SVWN5 que és la que fa servir parametritzacions basades en els càlculs Monte Carlo esmentats.

Es considera que aquests funcionals donen bon resultat en quant a geometries – tot i que les distàncies d'enllaç tendeixen a aparèixer escurçades – bons espectres vibracionals i densitats de càrrega raonables excepte a les regions properes als nuclis. L'aproximació no és bona quan apareixen enllaços dèbils o en les prediccions termoquímiques. L'energia d'enllaç es sol exagerar aproximadament un 30%.

### C.2 Aproximació del gradient generalitzat (GGA)

Com el seu nom indica, aquesta mena de funcional inclou el gradient de la densitat com a variable. Si ens referíem al LDA com a 'local', aquest funcional serà doncs 'semilocal' ja que té en compte l'entorn de cada punt.

$$E_{xc} = \int f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{x} \quad (\text{C.4})$$

Sense entrar en detall, aquesta mena de funcionals consisteixen en el desenvolupament de la densitat a un ordre superior (el gradient) de manera que el comportament asimptòtic i els forats definits siguin correctes. Això implica que la forma matemàtica d'aquests funcionals no ve donada per cap sentit físic sinó per pur pragmatisme: alguns d'aquests funcionals no estan basats en cap model físic.

Alguns dels funcionals més emprats són: PW91<sup>6</sup>, BLYP<sup>7,8</sup> i PBE<sup>9</sup>.

Respecte a l'aproximació LDA tant les geometries com les freqüències milloren. Responen raonablement bé davant d'enllaços tipus ponts d'hidrogen però no són capaços de descriure correctament les interaccions tipus Van der Waals.

### C.3 Aproximació meta – GGA

En el camp de l'aproximació meta – GGA es va una mica més lluny i s'incorporen més variables a l'energia de correlació – bescanvi: es tracta de la densitat de l'energia cinètica ( i de retruc l'ocupació orbital)

$$\tau(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \chi_i(\mathbf{x})|^2 \quad (\text{C.5})$$

i també la laplaciana de la densitat (la segona derivada)  $\nabla^2 \rho(\mathbf{x})$

$$E_{XC} = \int f(\rho, \nabla \rho, \tau, \nabla^2 \rho) d\mathbf{x} \quad (\text{C.6})$$

Val la pena destacar que el càlcul de la laplaciana de la densitat comporta una exigència computacional d'una reixeta (grid) amb més punts. Alguns funcionals meta – GGA destacables són revTPSS<sup>10</sup>, PKZB<sup>11</sup> i VSXC<sup>12</sup>.

### C.4 Mètodes híbrids

Els mètodes híbrids empren bescanvi extret directament d'un càlcul Hartree-Fock i l'incorporen al bescanvi que s'empra en el funcional en alguna proporció

que varia en cada cas. El rerefons teòric que justifica aquesta pràctica s'anomena connexió adiabàtica. Hom distingeix els mètodes híbrids en híbrids GGA i híbrids meta – GGA depenent en si el bescanvi que empren prové d'un tipus de funcional o de l'altre.

Hi ha molts funcionals híbrids destacables. Sense cap mena de dubte el més emprat és el B3LYP<sup>13</sup> com es pot veure a la figura 1. També en destacarem el PBE0<sup>14</sup>, el BH&HLYP<sup>15</sup> i el M06<sup>16</sup>.

## Bibliografia

1. K. Burke, *The Journal of Chemical Physics*, **136**, 150901 (2012)
2. W. Koch i M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH (2000)
3. M. Solà i J. M. Ugalde. *Quantum Chemistry Methods: II Density Functional Theory. A Theoretical and Computational Chemistry: Foundations, Methods and Techniques*. J. Andrés i J. Bertran (Eds.), (2007) 221-277.
4. D. Ceperley i B. Alder, *Physical Review Letters*, **45**, 566 (1980)
5. S. Vosko, L. Wilk i M. Nusair, *Canadian Journal of Physics*, **58**, 1200 (1980)
6. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh i C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46**, 6671 (1992)
7. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
8. C. Lee, W. Yang i R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988)
9. J. P. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, **77**, 3865 (1996)
10. J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov i G. E. Scuseria, *Physical Review Letters*, **91**, 146401 (2003)
11. J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan i P. Blaha, *Physical Review Letters*, **82**, 2544 (1999)



12. T. V. Voorhis i G. E. Scuseria, *The Journal of Chemical Physics*, **109**, 400 (1998)
13. A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 5648 (1993)
14. C. Adamo i V. Barone, *The Journal of Chemical Physics*, **110**, 6158 (1999)
15. A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 1372 (1993)
16. Y. Zhao i D. G. Truhlar, *The Journal of Chemical Physics*, **125**, 194101 (2006)

## A comparison model between density functional and wave function theories by means of the Löwdin partitioning technique

Marc Caballero,<sup>1,2</sup> Ibérico de P. R. Moreira,<sup>1,2</sup> and Josep Maria Bofill<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, IQTCUB, C/ Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona, Spain

<sup>2</sup>Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona, Spain

<sup>3</sup>Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona, Spain

(Received 28 January 2013; accepted 1 April 2013; published online 2 May 2013)

A comparison model is proposed based on the Löwdin partitioning technique to analyze the differences in the treatment of electron correlation by the wave function and density functional models. This comparison model provides a tool to understand the inherent structure of both theories and its discrepancies in terms of the subjacent mathematical structure and the necessary conditions for variationality required for the energy functional. Some numerical results on simple molecules are also reported revealing the known phenomenon of “overcorrelation” of density functional theory methods. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4802200>]

### INTRODUCTION

The fundamental mathematical formulation of the non-relativistic many electron problem for a system defined by  $n$  electrons and  $N$  nuclei in interaction is the time independent Schrödinger equation. The corresponding exact solutions provide the essential quantum-mechanical description of each electronic state in terms of the different  $n$  electron wave functions  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$ . The time independent Schrödinger equation for a system defined by  $n$  electrons and  $N$  nuclei in interaction can be written as a Rayleigh-Ritz quotient given by

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1)$$

in which the Hamiltonian operator is defined as

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W} \quad (2)$$

with

$$\begin{aligned} \hat{T}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{(i)}^2, \\ \hat{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N) &= \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^N \frac{-Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N), \\ \hat{W}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}. \end{aligned}$$

In this expression, the first term stands for the kinetic energy of the electrons, the second arises from the external potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$  generated by the nuclei and  $1/r_{ij}$  is the two electron interaction. This Hamiltonian operator defines, along with its boundary conditions, an elliptic second order differential equation and the wave functions must satisfy some specific conditions to be an acceptable variational solution of Eq. (1). Since the non-relativistic many-electron Hamiltonian does not act on spin coordinates, anti-symmetry

and spin restrictions must be imposed *ad hoc* in the wave function,  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$ , so as to satisfy the Pauli principle and spin symmetry requirements of the quantum mechanical state of the system.

Defining  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$ , the usual one- and two-electron density matrices directly obtained from the  $n$ -electron wave function  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$ , as

$$\begin{aligned} \gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1') &= n \int \dots \int \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n) \\ &\quad \times \Psi^*(\mathbf{r}_1' s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n) ds_1 \dots ds_n d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n, \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2') &= \frac{n(n-1)}{2} \\ &\quad \times \int \dots \int \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_n s_n) \\ &\quad \times \Psi^*(\mathbf{r}_1' s_1, \mathbf{r}_2' s_2, \dots, \mathbf{r}_n s_n) ds_1 \dots ds_n d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n, \quad (4) \end{aligned}$$

the most compact expression for the energy of the  $n$ -electron system in the field of  $N$  fixed nuclei can be written as

$$\begin{aligned} E[\gamma_1, \gamma_2] &= -\frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_1'} [\nabla \cdot \nabla^T \gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')] d\mathbf{r}_1 \\ &\quad + \int_{\mathbf{r}_1} v(\mathbf{r}_1; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N) \gamma_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &\quad + \iint \int \frac{\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5) \end{aligned}$$

in which the many-electron quantities  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$  and  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  are the diagonal elements,  $\gamma_1(\mathbf{r}_1) = \gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1)$  and  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , of the spinless one- and two-electron density matrices (Eqs. (3) and (4)), respectively.<sup>1-3</sup> Notice that the former is the one-electron density  $\rho(\mathbf{r})$  commonly used

in electronic structure theory. Therefore, an accurate prediction of the energy of a given system in a given electronic state requires a reasonable estimate of  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n)$ . It is customary to expand  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n)$  in a known basis set and to find the expansion coefficients using the variational method and with all necessary and sufficient constraints (*spin and space symmetries*) to prevent the variational collapse.<sup>4</sup> This is the basis of the so-called Full Configuration Interaction (FCI) method which provides the *exact* variational solution for the energy functional of the electronic system defined in Eq. (5) in a given basis set.

Equation (5) is the starting point of Density Functional Theory (DFT) which aims to replace both  $\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$  and  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  by the one-electron density,  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$ . For the ground state, this wish is justified by the celebrated Hohenberg-Kohn (HK) theorems, which state that the exact ground state total energy of any many-electron system is given by a universal, *unknown*, functional of the electron density only.<sup>5</sup> Rigorously speaking, only the second term of the right hand side part of Eq. (5) is an explicit functional of the diagonal one-electron density matrix,  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$ . The first term, which corresponds to the kinetic energy, is an explicit functional of the complete one-electron density matrix,  $\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$ . The major contribution to the electron-electron term comes from the classical electrostatic “self-energy” of the charge distribution, which is also an explicit functional of the diagonal one-electron density matrix.<sup>1</sup> The remaining contribution of the electron-electron term is still unknown. However, the two-electron density  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  cannot be factorized in terms of  $\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$  for the exact energy of the exact ground-state, even if this state has a strong closed-shell nature. Hence, information regarding  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$  and  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  is required to reconstruct the energy of the system provided that the spin is introduced *ad hoc* to fulfill the Pauli principle. In DFT, the last term of Eq. (5) and the non-diagonal part of the electron kinetic energy term are usually added into a so-called “exchange-correlation” functional which also depends on the one-electron density only ( $E_{XC}[\rho]$ ). The definition of  $E_{XC}[\rho]$  is the basis for the practical use of DFT. Since  $E_{XC}[\rho]$  is a functional of the density and that the first and the last terms of the right hand side part of Eq. (5) depend on  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$ , it is possible to define a universal functional which is derivable from the one-electron density itself and without reference to the external potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$ . Hence, DFT offers a way to eliminate the connection with the  $n$  electron wave function working in terms of the density function  $\rho(\mathbf{r})$  alone. In addition, since the first HK theorem states that there exists a one-to-one mapping between the external potential  $v(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$ , the particle density  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$  (or  $\rho(\mathbf{r})$ ) it follows that  $\rho(\mathbf{r})$  determines the exact non-relativistic Hamiltonian (Eq. (1)) and hence one may, incorrectly, claim that  $\rho(\mathbf{r})$  does also determine the ground state wave function  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n)$ .

Therefore, following McWeeny<sup>2</sup> one should reformulate DFT extending Levy’s constrained search<sup>6</sup> to ensure not only that the variational procedure leads to a  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$  which derives from some wave function  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n)$  (the  $N$ -representability problem)<sup>4</sup> but also that  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n)$  belongs to the appropriate irreducible representation of the spin permutation group  $S_n$  (the Pauli principle). The above propo-

sition, corresponding to Eq. (1), can be written in a mathematical form by rewriting Eq. (5) as

$$E[\gamma_1, \gamma_2] = \min_{\substack{\rho \rightarrow \gamma_1 \text{ derived} \\ \text{from } \Psi \in S_n}} \left\{ -\frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_1'} [\nabla \cdot \nabla^T \gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')] d\mathbf{r}_1 \right. \\ \left. + \int_{\mathbf{r}_1} v(\mathbf{r}_1; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N) \gamma_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2=\mathbf{r}_2'} \frac{\gamma_1(\mathbf{r}_1)(1 - P_{12})\gamma_1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_2')}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right\} \\ + \min_{\substack{\gamma_2 \text{ derived} \\ \text{from } \Psi \in S_n}} \{E_{Correlation}[\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]\}, \quad (6)$$

which clearly shows the one-to-one relation between the one-electron density matrix,  $\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$ , and the main part of the energy  $E$  including the explicit dependence of the electron-electron correlation on  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Notice that if  $E_{Correlation}[\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$  in Eq. (6) is forced to be zero, one obtains another form of the well-known Hartree-Fock (HF) energy expression. In DFT, according to the HK theorem, ultimately  $E_{Correlation}[\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$  is also assumed as a function of the one-electron density only and, if this is written in terms of the electron density, one obtains the Kohn-Sham (KS) equations,<sup>7</sup> provided the non-diagonal terms of the kinetic energy and those arising from the permutation operator are all included in  $E_{XC}[\rho]$ . In the HF method, the energy is obtained through a variational iterative procedure which involves the non-local Fock operators.<sup>8</sup> In DFT, the variational problem possesses the same mathematical structure of the HF problem and it can also be solved iteratively leading to the KS equations.<sup>7</sup> The current implementation of DFT based methods differ in the particular way to model the unknown  $E_{XC}[\rho]$  term. Taking into account this comparison and within the language of DFT model, Eq. (6) can be written in a more compact form as

$$E[\rho] = E_{KS}[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (7)$$

where  $E_{KS}[\rho]$  is the KS energy and accounts the kinetic, nuclear potential, and Coulomb terms, whereas  $E_{XC}[\rho]$  accounts for the exchange term plus correlation energy. This correlation energy is the extra energy term not contained in the  $E_{KS}[\rho]$  plus exchange terms.

In this paper, we propose a comparison scheme to establish an equivalence between the wave function and DFT methods. The aim of this comparison model is to compare different energy functionals defined by the same external potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$  generated by the  $N$  fixed nuclei and using the same basis set to describe the system of  $n$  electrons. To this end, we use the Löwdin partitioning technique<sup>9,10</sup> constructed using the exact non-relativistic FCI solution of Eq. (1), to establish a comparison model between DFT and wave function theories. We apply this analysis to simple and well-defined molecular systems, namely,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  (closed shell singlet ground state) and  $\text{CH}_2$  and  $\text{O}_2$  (triplet ground state) to provide some numerical results.

## THE LÖWDIN PARTITIONING TECHNIQUE AND ITS RELATED FUNCTION

To compare different energy functionals to describe a system of  $n$  electrons moving under the effect of a given external potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$  generated by  $N$  fixed nuclei, we start from the definition of the fundamental Rayleigh-Ritz quotient given in Eq. (1) and we split the energy functional of the system as

$$E = E_{ref} + E_{Corr}. \quad (8)$$

By exploring simple forms of the component functionals, it is possible to establish some equivalences in the subjacent mathematical structure between different energy functionals. We emphasize that this equivalence does not mean equality and our intention is to provide a comparison criterion for wave function and DFT based energy functionals. To establish a formal mathematical expression for the energy of the system as in Eq. (8), we use the Löwdin partitioning technique of a secular equation<sup>9,10</sup> applied to the FCI electronic Hamiltonian (for a given number of electrons,  $n$ , and a given basis set) to solve the time independent Schrödinger equation given in Eq. (1). We split the FCI electronic Hamiltonian secular equation of dimension  $K$  through I and II subspaces ( $K = K_I + K_{II}$ ) as follows:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{I,I} & \mathbf{H}_{I,II} \\ \mathbf{H}_{II,I} & \mathbf{H}_{II,II} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}_I^{(i)} \\ \mathbf{c}_{II}^{(i)} \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} \mathbf{c}_I^{(i)} \\ \mathbf{c}_{II}^{(i)} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

For any eigenvalue,  $E_i$ , for which the components of the corresponding eigenvector  $(\mathbf{c}^{(i)})^T = (\mathbf{c}_I^{(i)} \mathbf{c}_{II}^{(i)})^T \neq (\mathbf{0}_I \mathbf{0}_{II})^T$ , being  $\mathbf{0}_I$  and  $\mathbf{0}_{II}$  the zero vectors of the subspaces I and II, respectively, the solutions of the secular equation given in Eq. (9) are equivalent to the solutions of the partitioned secular equation

$$[\mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II}(\mathbf{H}_{II,II} - E_i \mathbf{I}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I}] \mathbf{c}_I^{(i)} = E_i \mathbf{c}_I^{(i)}, \quad (10)$$

where  $\mathbf{I}_{II,II}$  is the identity matrix in the II subspace. Notice that in Eq. (10) the vector  $\mathbf{c}_I^{(i)}$  is un-normalized. For simplicity, in the present analysis we take the subspace I of dimension one with  $\mathbf{H}_{I,I} = H_{11} = E_{ref}$ , i.e.: only a Configuration State Function (CSF) defines this subspace to represent singlet or triplet electronic states of representative systems. The rest of the CSFs of the FCI space provide the basis of the II subspace. Now we define the Löwdin function  $f(E)$  which can be seen as the “eigenvalue” of the one-dimensional matrix  $[\mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II}(\mathbf{H}_{II,II} - E \mathbf{I}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I}]$ , more explicitly,  $f(E)$ , can be written as a “Rayleigh-Ritz” quotient of this one-dimensional matrix with the one-dimensional vector,  $\mathbf{d}$ , with a coefficient  $d = 1$  due to normalization,

$$f(E) = \mathbf{d}^T [\mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II}(\mathbf{H}_{II,II} - E \mathbf{I}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I}] \mathbf{d} \\ \mathbf{d}^T \mathbf{d} = 1 \quad \mathbf{d} = d = 1. \quad (11)$$

Notice that in the present case  $\mathbf{H}_{I,II} = (\mathbf{H}_{II,I})^T$  is a vector of dimension  $K - 1$ ,  $\mathbf{H}_{II,II}$  is a matrix of dimension  $(K - 1) \times (K - 1)$ , and finally  $\mathbf{H}_{I,I}$  is an element of the  $\mathbf{H}$  matrix. The domain of  $E$  is  $E \in (-\infty, \infty)$ . The set of  $K$  values of the Löwdin function such that  $f(E)$  takes the value of  $E$ ,  $f(E) = E = E_i$  is an eigenvalue of the secular equation (9). In this case,  $\mathbf{d} = \mathbf{c}_I^{(i)} [(\mathbf{c}_I^{(i)})^T (\mathbf{c}_I^{(i)})]^{-1/2}$  if  $\mathbf{c}_I^{(i)}$  is a normalized vector. Notice

that in the present case  $\mathbf{c}_I^{(i)}$  is also of dimension one. The function  $f(E)$  is a non-increasing function of  $E$ . When the function  $f(E)$  is represented in front of  $E$ , the horizontal asymptote of  $f(E)$  tends to the value of the matrix element,  $\mathbf{H}_{I,I} = H_{11}$ , i.e.:  $\lim_{E \rightarrow \pm\infty} f(E) = \mathbf{H}_{I,I} = E_{ref}$ . This limit coincides with the HF energy if the FCI electronic Hamiltonian has been constructed using the set of orbitals that makes stationary the one-CSF energy functional,  $E_{ref}[\gamma_1] = E_{HF}[\gamma_1] = \mathbf{H}_{I,I}[\gamma_1]$ . Notice that in Eq. (11) the  $\mathbf{H}_{I,II} = (\mathbf{H}_{II,I})^T$  vector and  $\mathbf{H}_{II,II}$  matrix are functions of the one-electron components of the two-electron density matrix, see, e.g., Ref. 11. In summary, at the point where  $f(E) = E = E_i$  the variational condition required in Eq. (9) for the eigenstate  $i$  is satisfied, the Löwdin function given in Eq. (11) defines an energy functional that can be expressed more explicitly as  $E[\gamma_1, E] = f[\mathbf{H}_{I,I}[\gamma_1], \mathbf{H}_{I,II}, \mathbf{H}_{II,II}, E] = f[E_{HF}[\gamma_1], \mathbf{H}_{I,II}, \mathbf{H}_{II,II}, E]$ .

At the value  $E = 0$ , the function  $f(E)$  takes the value,  $f(0) = \mathbf{d}^T [\mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II}(\mathbf{H}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I}] \mathbf{d}$ , with  $\mathbf{d} = d = 1$ , and can be seen as a parametric functional of  $\gamma_1$  and the one-electron components of the two-electron density matrix. This expression resembles Eq. (7) provided that it is constructed using the set of orbitals that optimizes the functional  $E_{HF} = \mathbf{H}_{I,I}$  and adding the kinetic and the exchange terms of  $\mathbf{H}_{I,I}$  to the second term, namely,  $-\mathbf{H}_{I,II}(\mathbf{H}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I}$ . The resulting expression for this second term resembles the  $E_{XC}[\rho]$  functional in DFT. Notice that the  $E_{XC}[\rho]$  functional does not depend on the energy itself. With this consideration the function  $f(E) = f[\mathbf{H}_{I,I}[\gamma_1], \mathbf{H}_{I,II}, \mathbf{H}_{II,II}, E]$  at  $E = 0$  can be used to compare the wave-function theory with the DFT energy functional  $E[\rho]$ . If one represents or plots  $f(E)$  in front of  $E$ , the energy of any DFT method should be located on the vertical axis  $f(0)$ . The reason, as noted above, is because the  $E_{XC}[\rho]$  of any DFT method is equivalent to the second term of the  $f(0)$  Löwdin function where in this case  $E$  does not appear explicitly in the function. So far it seems the most licit and appropriate way to compare both models, namely, the wave-function theory, also so-called *ab initio* methods, and the DFT. The functions representing both theories, namely,  $E[\rho]$  in Eq. (7) and the Löwdin function  $f(E)$  at  $E = 0$  from Eq. (11) are equivalent if they are build using the same basis set with the same external potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$ , the same number of electrons,  $n$ , and in addition in DFT the set of orbitals is the KS while in wave function is the HF. With these two premises the comparison is well established and permitted.

## NUMERICAL ANALYSIS OF SIMPLE MOLECULAR SYSTEMS

In this section, we compute the above described Löwdin partitioning function (cf. Eq. (11)) for representative, simple, stable, and well-defined molecular systems in their electronic ground state and analyze the behavior of several  $E_{XC}[\rho]$  functionals by comparison. For simplicity, we have taken the optimized geometry using the singles and doubles CI (SDCI) wave function over the RHF (ROHF for triplet states) single CSF reference and the 6-31++G\*\* basis set.<sup>12</sup> In all cases, this geometry has been used to extract all the roots of the FCI expansion in a minimal STO-3G basis set ( $K = N(\text{FCI})$ ) using

TABLE I. Relevant values for the Löwdin function (dimension of the FCI space, eigenvalues of the FCI matrix, etc.) and energies obtained using HF and several standard parameterizations of the  $E_{XC}[\rho]$  functional for LDA,<sup>17,18</sup> GGA (PW91PW91,<sup>19</sup> BLYP,<sup>20,21</sup> and PBPBE<sup>22</sup>), meta-GGA (revTPSS,<sup>23</sup> PKZBPBKZB,<sup>24</sup> and VSXC<sup>25</sup>) and hybrid (B3LYP<sup>21,26</sup> and PBE0<sup>27</sup>) approximations. In all cases, the basis set is STO-3G and the geometries correspond to CISD/6-31++g\*\* optimised structures.<sup>12</sup> (Boldface italics are used to separate the different blocks: FCI dimensions and eigenvalues (rows 1–7),  $f(E=0)$  (row 8),  $E(\text{HF}/\text{ROHF}) = H_{11}$  (row 9), and DFT based calculations (rows 10–18)).

	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
$K = N(\text{FCI})$	70	616	382	1436	1436	148	106
$E_1$	<b><i>-75.012114</i></b>	<b><i>-55.517543</i></b>	<b><i>-394.354092</i></b>	<b><i>-39.805451</i></b>	<b><i>-55.946702</i></b>	<b><i>-38.472608</i></b>	<b><i>-147.747895</i></b>
$E_2$	-74.419386	-54.989548	-393.780008	-38.973091	-55.099684	-37.943644	-147.146834
$E_3$	-74.015740	-54.931878	-393.610959	-38.917079	-55.065056	-37.888937	-146.901982
...							
$E_{K-1}$	-28.052661	-16.773511	-179.589921	-9.0789790	-13.342182	-11.697235	-103.312082
$E_K$	-27.401570	-16.607329	-177.750980	-8.9003961	-13.139050	-11.366848	-101.543057
$f(E=0)$	<b><i>-74.961208</i></b>	<b><i>-55.450762</i></b>	<b><i>-394.311791</i></b>	<b><i>-39.722529</i></b>	<b><i>-55.863139</i></b>	<b><i>-38.427856</i></b>	<b><i>-147.630696</i></b>
$E(\text{HF}/\text{ROHF}) = H_{11}$	-74.962674	-55.453330	-394.311615	-39.726846	-55.866554	-38.429892	-147.632382
$E(\text{SVWN5})$	-74.731653	-55.289280	-393.511068	-39.616730	-55.709647	-38.235051	-147.197578
$E(\text{PW91PW91})$	-75.278919	-55.752563	-394.908835	-40.006167	-56.167937	-38.617965	-148.238832
$E(\text{BLYP})$	-75.277026	-55.744244	-394.899925	-39.994248	-56.157526	-38.614300	-148.245053
$E(\text{PBPBE})$	-75.225100	-55.706750	-394.755311	-39.966679	-56.123036	-38.581657	-148.141707
$E(\text{revTPSS})$	-75.326254	-55.796958	-394.970071	-40.051700	-56.210114	-38.666296	-148.328874
$E(\text{PKZBPBKZB})$	-75.193024	-55.688394	-394.529979	-39.958448	-56.104226	-38.573009	-148.079450
$E(\text{VSXC})$	-75.349301	-55.814583	-395.109922	-40.059908	-56.228813	-38.668603	-148.359499
$E(\text{PBE0})$	-75.245260	-55.725543	-394.816928	-39.984130	-56.141393	-38.599394	-148.155159
$E(\text{B3LYP})$	-75.312120	-55.784317	-394.951857	-40.038517	-56.197663	-38.646414	-148.273295

the Graphical Unitary Group Approach (GUGA) algorithm<sup>13</sup> and the molecular symmetry except for degenerate groups, where a suitable non-degenerate subgroup has been considered. The FCI eigenvalues and eigenvectors have been used to construct the Löwdin function described above using the space generated by the set of CSFs of the same space and spin symmetry of the reference RHF/ROHF wave function. The Kohn-Sham DFT energies using the same CISD/6-31++G\*\* optimized geometry and the STO-3G basis set have been calculated using representative local, GGA, meta-GGA, and hybrid  $E_{XC}[\rho]$  functionals. CI calculations have been carried out using the GAMESS 2012 code<sup>14,15</sup> whereas the DFT calculations have been carried out using the GAUSSIAN 09 code.<sup>16</sup>

In Table I, we report the full set of results for the set of simple molecules (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SH<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (closed shell singlet ground state) and CH<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> (triplet ground state)) for which the Löwdin function defined in Eq. (11) has been constructed using the FCI eigenpairs in a STO-3G minimal basis set.

The Löwdin function  $f(E)$  for the present systems has the general structure shown in Figure 1 with the corresponding value of  $K$  (dimension of the FCI matrix). For the minimal basis set, all electronic states are bound (i.e.,  $E_i < 0$  for  $i = 1, K$  with  $K = N(\text{FCI})$ ) and, hence, the value  $f(0)$  appears after the last vertical asymptote ( $a_{K-1}$ ). However, for a general case, the  $f(0)$  value can be located between two vertical asymptotes  $a_i$  and  $a_{i+1}$ . This fact does not have any relevant consequence for the discussion below. We note that each vertical asymptote  $a_i$  is an eigenvalue of the  $\mathbf{H}_{\text{II,II}}$  matrix. In the present case, we have only  $K - 1$  vertical asymptotes because this is the dimension of the  $\mathbf{H}_{\text{II,II}}$  matrix if the dimension of the full  $\mathbf{H}$  is  $K = N(\text{FCI})$ . When the  $E$  variable takes a value  $E = a_i$ , then  $f(E)$  function goes to infinity at this point. Finally, we recall that as  $E$  tends to  $\pm\infty$ , then  $f(E)$  goes to  $\mathbf{H}_{\text{I,I}} = H_{11} = E_{\text{ref}}$ .

In this case, each branch located within two consecutive vertical asymptotes, lets say,  $a_i$  and  $a_{i+1}$ , cuts the straight line  $f(E) = E$  one time and only one and corresponds to an eigenvalue of the full  $\mathbf{H}$  matrix. The last branch cuts the straight line  $f(E) = E$  at the point  $E = E_K$  corresponding to the highest eigenvalue, cuts the vertical axis  $f(0)$  and from this point it goes to  $E_{\text{ref}}$  as  $E$  tends to  $+\infty$ . All these features show that the overall behavior of the calculated Löwdin function throughout the whole  $E$  horizontal axis is well defined.

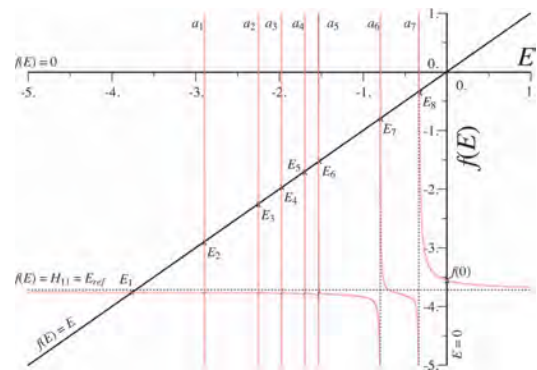


FIG. 1. Qualitative representation of the Löwdin function  $f(E)$  for a FCI problem with  $K = 8$  CSFs and  $H_{11} = E_{\text{ref}}$ , to show the general behaviour of this function. In this example, the horizontal asymptote corresponds to  $E_{\text{ref}}$  (i.e., single configuration representations: RHF for closed shell systems, ROHF or GVB for open shell singlets and triplets). The points  $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots \leq E_8$  correspond to the set of eigenvalues of the full  $\mathbf{H}$  matrix of dimension  $K = 8$  (i.e., those in which  $f(E) = E$ ). The  $K - 1 = 7$  vertical asymptotes  $a_1 \leq a_2 \leq a_3 \leq \dots \leq a_7$  correspond to the eigenvalues of the  $K - 1$  reduced  $\mathbf{H}$  matrix, namely,  $\mathbf{H}_{\text{II,II}}$ . See text for more explanation details of this plot.

In Table I, we also report the energy of the systems (same  $n$ , same external potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$ , and same basis set) obtained using HF and several standard parameterizations of the  $E_{XC}[\rho]$  functional. For all the systems described above, the HF energy is always above the exact FCI energy, as known from the variational nature of the wave function expressed in terms of CI expansions. In general, the DFT energies obtained using the selected functionals show important differences depending on the particular form of the exchange-correlation functional considered. The local density approximation (LDA) approach provides a value of the energy of the ground state that is *above* the exact FCI energy value. Interestingly enough, the LDA energy value is also *above* the HF energy and *close* to the value of the branch of the Löwdin function that cuts the  $f(E)$  axis at  $E = 0$ . However, the GGA, meta-GGA, and hybrid DFT energy values are all *below* the exact FCI value. As a general rule, the differences between energy values provided by the GGA, meta-GGA, and hybrid DFT functionals are system dependent and larger for systems with larger number of electrons. In view of the previous discussion, the equivalence between  $E[\rho]$  and the expression of the Löwdin function at  $E = 0$  provides an argument to explain this dispersion of results in terms of the complexity of the particular functional (larger number of parameters leads to lower energy) and the lack of variationality with respect to  $E$ . This comparison model suggests that the present DFT approaches require a revision to include an additional variational term in addition to the density  $\rho(\mathbf{r})$ , playing the role that the  $E$  variable plays in the Löwdin function.

## CONCLUSIONS

The results exposed in the “The Löwdin partitioning technique and its related function” and “Numerical analysis of simple molecular systems” sections reveal that the Löwdin function of Eq. (11) provides a tool to establish a comparison model between the wave function and the density functional theories. This model reveals the inherent structure of both theories in order to be compared appropriately and the necessary conditions for variationality required for any energy functional to describe an electron system. The DFT functionals can be seen as special cases of the Löwdin function for the corresponding  $n$  electron problem but do not satisfy all necessary and sufficient conditions on  $\rho(\mathbf{r})$  and also on  $E_{XC}[\rho]$  term. The latter implies that, if we are given any density function  $\rho(\mathbf{r})$  which are not correctly derivable from a spin and space symmetry adapted wave function, there will always exist at least a functional which is capable of detecting this fact, in the sense that  $\rho(\mathbf{r})$  will yield to an energy for this functional which is lower than its minimum energy. Ignoring the type of restrictions imposed by the spin and space symmetry when making a variational calculation on such a system leads to an energy minimum that will exhibit the phenomenon of “overcorrelation.” That is, the correlations expressed by the  $\rho(\mathbf{r})$  function will be inconsistent with a  $\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$  function derivable from a spin and space adapted

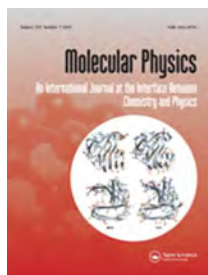
symmetry wave function  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$ , even for a closed-shell system.

## ACKNOWLEDGMENTS

Financial support has been provided by the Spanish *Ministerio de Economía y Competitividad* (formerly *Ministerio de Ciencia e Innovación*) through Grant Nos. CTQ2011-22505 and FIS2008-02238 and by the Generalitat de Catalunya through Grant Nos. 2009SGR-1472, 2009SGR-1041, and XRQTC. Part of the computational time has been provided by the Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA) which is also gratefully acknowledged.

- <sup>1</sup>P.-O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- <sup>2</sup>R. McWeeny, *Philos. Mag.* **B 69**, 727 (1994).
- <sup>3</sup>P.-O. Löwdin, *Adv. Phys.* **50**, 597 (2001).
- <sup>4</sup>C. Garrod and J. K. Percus, *J. Math. Phys.* **5**, 1756 (1964).
- <sup>5</sup>P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- <sup>6</sup>M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **76**, 6062 (1979).
- <sup>7</sup>W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- <sup>8</sup>R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed. (Academic Press, Oxford, 1992).
- <sup>9</sup>P.-O. Löwdin, *J. Math. Phys.* **3**, 969 (1962).
- <sup>10</sup>P.-O. Löwdin in *Perturbation Theory and its Application in Quantum Mechanics*, edited by C. H. Wilcox (Wiley, New York, 1966), p. 255.
- <sup>11</sup>B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegban, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).
- <sup>12</sup>Optimized molecular geometries at CISD/6-31++G\*\* level of theory in a suitable symmetry group/subgroup using the HF or ROHF orbitals: H<sub>2</sub>O (<sup>1</sup>A<sub>1</sub> ground state in C<sub>2v</sub> ( $d(\text{O-H}) = 0.95837 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-O-H}) = 105.6778^\circ$ )), SH<sub>2</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1</sub> ground state in C<sub>2v</sub> ( $d(\text{S-H}) = 1.33088 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-S-H}) = 92.9297^\circ$ )), CH<sub>4</sub> (singlet <sup>1</sup>A<sub>1</sub> ground state optimized in C<sub>2v</sub> ( $d(\text{C-H}) = 1.08527 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-C-H}) = 109.4712^\circ$ )), NH<sub>3</sub> (singlet <sup>1</sup>A<sub>1</sub> ground state optimized in C<sub>2v</sub> ( $d(\text{N-H}) = 1.00967 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-N-H}) = 107.9010^\circ$ )), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (singlet <sup>1</sup>A<sub>1</sub> ground state optimized in C<sub>2v</sub> ( $d(\text{N-H}) = 1.01972 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-N-H}) = 105.6778^\circ$ )), CH<sub>2</sub> (<sup>3</sup>B<sub>1</sub> ground state in C<sub>2v</sub> ( $d(\text{C-H}) = 1.07593 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-C-H}) = 132.3511^\circ$ )), and O<sub>2</sub> (<sup>3</sup>B<sub>1g</sub> ground state optimized in D<sub>2h</sub> ( $d(\text{O-O}) = 1.2215 \text{ \AA}$ )).
- <sup>13</sup>W. Duch and J. Karwowski, *Comput. Phys. Rep.* **2**, 93 (1985).
- <sup>14</sup>M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- <sup>15</sup>M. S. Gordon and M. W. Schmidt, in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, edited by C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria (Elsevier, Amsterdam, 2005), Chap. 41, pp. 1167–1189.
- <sup>16</sup>M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
- <sup>17</sup>J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974), Vol. 4.
- <sup>18</sup>S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- <sup>19</sup>J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992); **48**, 4978 (1993) (Erratum).
- <sup>20</sup>A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- <sup>21</sup>C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- <sup>22</sup>J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996); **78**, 1396 (1997) (Erratum).
- <sup>23</sup>J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- <sup>24</sup>J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- <sup>25</sup>T. Van Voorhis and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **109**, 400 (1998).
- <sup>26</sup>A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- <sup>27</sup>C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).

## Molecular Physics



### Remarks on the exact energy functional for fermions: an analysis using the Löwdin partitioning technique.

Journal:	<i>Molecular Physics</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Special Issue Paper
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Bofill, Josep; Universitat de Barcelona, Quimica Organica Moreira, Iberio; Universitat de Barcelona, Química Física Caballero, Marc; Universitat de Barcelona, Quimica Fisica
Keywords:	wave-function theory, density functional theory, Löwdin partition technique, variational methods, comparison model

SCHOLARONE™  
Manuscripts

Only

## Remarks on the exact energy functional for fermions: an analysis using the Löwdin partitioning technique

Marc Caballero,<sup>a,b</sup> Ibério de P. R. Moreira,<sup>a,b</sup> Josep Maria Bofill<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup>Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, IQTCUB,  
C/ Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona, Spain

<sup>b</sup>Departament de Química Física, Universitat de Barcelona,  
C/ Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona, Spain

<sup>c</sup>Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona,  
C/ Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona, Spain

\*Corresponding author. Email: jmbofill@ub.edu

(Version: August 29, 2013)

### Abstract.-

A comparison model based in the Löwdin partitioning technique is used to analyze the differences between the wave function and density functional models. This comparison model provides a tool to understand the structure of both theories and its discrepancies in terms of the subjacent mathematical structure and the variability required for the energy functional. It is argued that the density functional theory can be compared to the wave-function theory. The wave-function theory provides an explicit form of the exact energy functional for a fermion system from the Full Configuration Interaction approach. The density functional theory can be seen as special cases of Löwdin function that do not satisfy all variational conditions on  $\rho(\mathbf{r})$  and also on the  $E_{xc}[\rho]$  term. This analysis shows that ignoring the restrictions imposed by the spin and space symmetry requirements of the solutions when making a variational calculation implies that the correlations expressed by the  $\rho(\mathbf{r})$  function will be inconsistent with a  $\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$  function derivable from a spin and space symmetry adapted wave function  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$ , even for a closed-shell system. The comparison scheme also provides a new insight in order to achieve a consistent description of the molecular electronic structure of both ground and excited states. Some numerical results are reported.

**Keywords:** wave-function theory, density functional theory, Löwdin partitioning technique, variational methods, comparison model.



## 1. Introduction.

The quantum many-electron system defined by  $n$  electrons and  $N$  nuclei in interaction is one of the central problems in chemistry and physics. The fundamental mathematical formulation of the non-relativistic  $n$  electron problem is the time independent Schrödinger equation for this system and the corresponding exact solutions provide the essential quantum-mechanical description of each electronic state in terms of the different  $n$  electron wave function  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n)$ .

For a system of  $n$  electrons and  $N$  nuclei in interaction, the time independent Schrödinger equation (in the Born-Oppenheimer approximation) can be written as a Rayleigh-Ritz quotient given by

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1)$$

in which the Hamiltonian operator is defined as

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W} \quad (2)$$

with

$$\begin{aligned} \hat{T}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{(i)}^2 \\ \hat{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) &= \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{-Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \\ \hat{W}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned}$$

In this expression, the first term stands for the electrons kinetic energy of the electrons, the second arises from the external potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$  generated by the nuclei and  $1/r_{ij}$  is the two electron interaction. This hamiltonian operator defines, along with its boundary conditions, an elliptic second order differential equation and the wave-function must satisfy some specific conditions to be an acceptable solution of Eq. (1), namely: a)  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n)$  must be bounded and continuous, b) the partial derivatives with respect to spatial coordinates must be continuous, and c) the function  $|\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n)|^2$  must be integrable. Since the non-relativistic many-electron Hamiltonian does not act on spin coordinates, anti-symmetry and spin restrictions must be imposed *ad hoc* to restrict the solutions (i.e. the wave functions  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n)$ ) to

the set of functions that satisfy the Pauli principle and spin symmetry requirements of the quantum mechanical state of the system.

In the wave-function theory (*WFT*) formalism, the most compact expression for the energy of the  $n$ -electron system in the field of  $N$  fixed nuclei can be written as

$$\begin{aligned}
 E[\gamma_1, \gamma_2] = & -\frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1'} [\nabla \cdot \nabla^T \gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')] d\mathbf{r}_1 + \\
 & + \int_{\mathbf{r}_1} v(\mathbf{r}_1; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \gamma_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \\
 & + \iint_{\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1} \frac{\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
 \end{aligned} \tag{3}$$

in which the many electron quantities  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$  and  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  are the diagonal elements,  $\gamma_1(\mathbf{r}_1) = \gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1)$  and  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , of the spinless one- and two-electron density matrices, respectively [1-3]. The function  $\gamma_1(\mathbf{r}_1) = \gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1)$  corresponds to an observable, the one electron density  $\rho(\mathbf{r})$ , and is commonly used in electronic structure theory. In *WFT*, large efforts are devoted to obtain accurate prediction of the energy of a given system in a given electronic state using a reasonable estimate of  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$ . It is customary to expand  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$  in a known basis set and to find the expansion coefficients using the variational method and with all necessary and sufficient constraints (*spin and space symmetries*) to prevent the variational collapse [4]. This mathematical requirement is essential to avoid to converge to a solution with no physical meaning. This is the basis of the so-called Full Configuration Interaction (*FCI*) method which provides the *exact* solution for the energy functional of the electronic system defined in Eq. (3) in a given basis set. Indeed, for a finite basis set this is the exact solution and has been extensively used as a benchmark for quantum chemical methods [5,,,9].

Density Functional Theory (*DFT*) propose a different approach which aims to replace both  $\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$  and  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  in Eq. (3) by the one-electron density,  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$ . For the ground state, this wish is justified by the celebrated Hohenberg-Kohn theorems (*HK*), which state that the exact ground state total energy of any many-electron system is given by a universal, *unknown*, functional of the electron density only [10]. Rigorously speaking, only the second term of the right hand side part of Eq. (3) is an explicit functional of the diagonal one-electron density matrix,  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$ . The first term, which

1  
 2  
 3 corresponds to the kinetic energy, is an explicit functional of the complete one-electron  
 4 density matrix,  $\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$ . The major contribution to the electron-electron term comes  
 5 from the classical electrostatic 'self energy' of the charge distribution, which is also an  
 6 explicit functional of the diagonal one-electron density matrix [1]. The remaining  
 7 contribution of the electron-electron term is an explicit functional of  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . It is  
 8 important to stress the well known fact that the two-electron density  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  cannot be  
 9 factorized in terms of  $\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$  in the expression of the exact energy of the exact  
 10 ground-state, even for a closed-shell system. In *DFT*, this and the non-diagonal part of  
 11 the electron kinetic energy term are usually added into a so-called 'exchange-  
 12 correlation' functional which also depends on the one-electron density only ( $E_{XC}[\rho]$ ).  
 13 The definition of  $E_{XC}[\rho]$  is the basis for the practical use of *DFT*. Since  $E_{XC}[\rho]$  is a  
 14 functional of the density, it is possible to define a universal functional which is  
 15 derivable from the one-electron density itself and without reference to the external  
 16 potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$ . Hence, *DFT* offers a way to eliminate the connection with the  
 17  $n$  electron wave function working in terms of the density function  $\rho(\mathbf{r})$  alone. In  
 18 addition, since the first *HK* theorem states that there exists a one-to-one mapping  
 19 between the external potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$ , the particle density  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$  (or  $\rho(\mathbf{r})$ ) it  
 20 follows that  $\rho(\mathbf{r})$  determines the exact non relativistic Hamiltonian (Eq. (1)) and hence  
 21 one may, incorrectly, claim that  $\rho(\mathbf{r})$  does also determine the ground state wave function  
 22  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$ . However, one must advert that, using the exact non-relativistic *FCI*  
 23 wave function, information regarding  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$  and  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  is required to reconstruct the  
 24 energy of the system provided that the spin is introduced *ad hoc* to fulfill the Pauli  
 25 principle.

26  
 27 It is interesting to reformulate the exact energy functional expressed in Eq. (3) to  
 28 provide a general expression to compare the *WFT* and *DFT* theories using a common  
 29 language. To this end, following McWeeny [1] one should reformulate *DFT* extending  
 30 Levy's constrained search [11] to ensure not only that the variational procedure leads to  
 31 a  $\gamma_1(\mathbf{r}_1)$  which derives from some wave function  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$  (the  $N$ -representability  
 32 problem)<sup>4</sup> but also that  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$  belongs to the appropriate irreducible  
 33 representation of the spin permutation group  $S_n$  (the Pauli principle). The above  
 34 proposition, corresponding to Eq. (1), can be written in a mathematical form by  
 35 rewriting Eq. (3) as

$$\begin{aligned}
 E[\gamma_1, \gamma_2] = & \min_{\substack{\rho \rightarrow \gamma_1 \text{ derived} \\ \text{from } \Psi \in \mathcal{S}_n}} \left\{ -\frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1'} [\nabla \cdot \nabla^T \gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')] d\mathbf{r}_1 + \right. \\
 & + \int_{\mathbf{r}_1} v(\mathbf{r}_1; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N) \gamma_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \\
 & \left. + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_2'} \frac{\gamma_1(\mathbf{r}_1)(1 - P_{12})\gamma_1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_2')}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right\} + \\
 & + \min_{\substack{\gamma_2 \text{ derived} \\ \text{from } \Psi \in \mathcal{S}_n}} \left\{ E_{\text{Correlation}}[\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \right\}
 \end{aligned} \tag{4}$$

which clearly shows the one-to-one relation between the one-electron density matrix,  $\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$ , and the main part of the energy  $E$  and the explicit dependence of the electron-electron correlation on  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Notice that if  $E_{\text{Correlation}}[\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$  in Eq. (4) is forced to be zero one obtains another form of the well-known Hartree-Fock energy expression. In *DFT*, according to the *HK* theorem, ultimately  $E_{\text{Correlation}}[\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$  is also assumed as a function of the one electron density only and, if this is written in terms of the electron density, one obtains the Kohn-Sham equations [12] provided the non-diagonal terms of the kinetic energy and those arising from the permutation operator are all included in  $E_{\text{XC}}[\rho]$ . In the Hartree-Fock method, the energy is obtained through a variational iterative procedure which involves the non-local Fock operators [13]. In *DFT* the variational problem possesses the same mathematical structure of the Hartree-Fock problem and it can be also solved iteratively leading to the Kohn-Sham (*KS*) equations [12]. The current implementation of *DFT* based methods differ in the particular way to model the unknown  $E_{\text{XC}}[\rho]$  term. Taking into account this comparison and within the language of the *DFT* model, Eq. (4) can be written in a more compact form as

$$E[\rho] = E_{\text{KS}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \tag{5}$$

where  $E_{\text{KS}}[\rho]$  is the Kohn-Sham energy and accounts for the kinetic, nuclear potential and Coulomb terms, whereas  $E_{\text{XC}}[\rho]$  accounts for the exchange term plus correlation energy. This correlation energy is the extra energy term not contained in the  $E_{\text{KS}}[\rho]$  plus exchange terms.

In this work, we analyze the mathematical structure of the exact energy functional for fermions derived from *FCI* by extending the analysis that we introduced in a previous work [14] where we have established a comparison scheme between the *WFT* and *DFT* methods to compare energy functionals defined by the same external potential

$\nu(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$  and using the same basis set to describe the system of  $n$  electrons. To this end, we use the Löwdin partitioning technique [15, 16] constructed using the exact non-relativistic *FCI* solution of Eq. (1) using different sets of basis functions (orbitals) defined in a minimal basis set. We apply this analysis to simple and well defined molecular systems, namely,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  (closed shell singlets) and  $\text{CH}_2$  and  $\text{O}_2$  (triplet ground state) to provide some numerical results that show the inherent structure of the energy functional and the dependence of the Löwdin function with respect to the orbitals used to construct the *FCI* space.

## 2. The Löwdin partitioning technique and its related function.

In a previous work [14] we have proposed a comparison scheme to establish an equivalence between the *WFT* and *DFT* methods. The aim of this comparison model is to compare different energy functionals defined by the same external potential  $\nu(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$  generated by the  $N$  fixed nuclei and using the same basis set to describe the system of  $n$  electrons. To this end, we split the energy functional of the system as

$$E = E_{ref} + E_{Corr}. \quad (6)$$

By exploring simple forms of the component functionals it is possible to establish some equivalences in the subjacent mathematical structure between different energy functionals. We emphasize that this equivalence does not mean equality and our intention is to provide a comparison criterion for *WFT* and *DFT* based energy functionals. For this purpose we use the Löwdin partitioning technique of a secular equation [15, 16] applied to the *FCI* electronic Hamiltonian in a given basis set and number of electrons,  $n$ , to solve the time independent Schrödinger equation given in Eq. (1). We split the *FCI* electronic Hamiltonian secular equation of dimension  $K$  through  $I$  and  $II$  subspaces ( $K = K_I + K_{II}$ ) as follows:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{I,I} & \mathbf{H}_{I,II} \\ \mathbf{H}_{II,I} & \mathbf{H}_{II,II} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}_I^{(i)} \\ \mathbf{c}_{II}^{(i)} \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} \mathbf{c}_I^{(i)} \\ \mathbf{c}_{II}^{(i)} \end{pmatrix} \quad (7)$$

For any eigenvalue,  $E_i$ , for which the components of the corresponding eigenvector  $(\mathbf{c}^{(i)})^T = (\mathbf{c}_I^{(i)} \ \mathbf{c}_{II}^{(i)})^T \neq (\mathbf{0}_I \ \mathbf{0}_{II})^T$ , being  $\mathbf{0}_I$  and  $\mathbf{0}_{II}$  the zero vectors of the subspaces  $I$  and  $II$  respectively, the solutions of the secular equation given in Eq. (7) are equivalent to the solutions of the partitioned secular equation

$$\left[ \mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II} (\mathbf{H}_{II,II} - E \mathbf{I}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I} \right] \mathbf{c}_I^{(i)} = E_i \mathbf{c}_I^{(i)} \quad (8)$$

where  $\mathbf{I}_{II,II}$  is the identity matrix in the  $II$  subspace. For simplicity, in the present analysis we take the subspace  $I$  of dimension one with  $\mathbf{H}_{I,I} = H_{11} = E_{ref}$ , i.e.: only a Configuration State Function (*CSF*) defines this subspace to represent singlet or triplet electronic states of representative systems. The rest of the *CSFs* of the *FCI* space provide the basis of the  $II$  subspace. Now we define the Löwdin function  $f(E)$  which can be seen as the “eigenvalue” of the one-dimensional matrix  $[\mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II}(\mathbf{H}_{II,II} - E \mathbf{I}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I}]$ , more explicitly,  $f(E)$ , can be written as a “Rayleigh-Ritz” quotient of this one dimensional matrix with an one-dimensional vector, say  $\mathbf{d}$ , with a coefficient  $d = 1$  due to normalization,

$$f(E) = \mathbf{d}^T [\mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II}(\mathbf{H}_{II,II} - E \mathbf{I}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I}] \mathbf{d} / \mathbf{d}^T \mathbf{d} = 1 \quad \mathbf{d} = d = 1 \quad (9)$$

Notice that in the present case  $\mathbf{H}_{I,II} = (\mathbf{H}_{II,I})^T$  is a vector of dimension  $K-I$ ,  $\mathbf{H}_{II,II}$  is a matrix of dimension  $(K-I) \times (K-I)$ , and finally  $\mathbf{H}_{I,I}$  is an element of the  $\mathbf{H}$  matrix. The domain of  $E$  is  $E \in (-\infty, \infty)$ . The set of  $K$  values of the Löwdin function such that  $f(E)$  takes the value of  $E$ ,  $f(E) = E = E_i$  corresponds to the set of  $K$  eigenvalues of the secular equation given in Eq. (7). In this case  $\mathbf{d} = \mathbf{c}_I^{(i)} [(\mathbf{c}_I^{(i)})^T (\mathbf{c}_I^{(i)})]^{-1/2}$  if  $\mathbf{c}^{(i)}$  is a normalized vector. The function  $f(E)$  is a non-increasing function of  $E$ . When the function  $f(E)$  is represented in front of  $E$ , the horizontal asymptote of  $f(E)$  tends to the value of the matrix element,  $\mathbf{H}_{I,I} = H_{11}$  i.e.:  $\lim_{E \rightarrow \pm\infty} f(E) = \mathbf{H}_{I,I} = E_{ref}$ . This limit coincides with the Hartree-Fock energy if the *FCI* electronic Hamiltonian has been constructed using the set of orbitals that makes stationary the one-*CSF* energy functional,  $E_{ref}[\gamma_1] = E_{HF}[\gamma_1] = \mathbf{H}_{I,I}[\gamma_1]$ . However, the remaining term in Eq. (9), namely, the  $\mathbf{H}_{I,II} = (\mathbf{H}_{II,I})^T$  vector and  $\mathbf{H}_{II,II}$  matrix, are very complex functions that can be expressed in terms of the one-electron components of the two-electron density matrix. Hence, at the point where  $f(E) = E = E_i$  the variational condition required in Eq. (7) for the eigenstate  $i$  is satisfied, the Löwdin function given in Eq. (9) defines an energy functional that can be expressed more explicitly as  $E[\gamma_1, E]$  taking into account that the  $\mathbf{H}_{I,II} = (\mathbf{H}_{II,I})^T$  vector and  $\mathbf{H}_{II,II}$  matrix can be expressed in terms of the one-electron components of the two-electron density matrix  $\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2')$ . The details of these relations are described in the next section.

### 3. Energy functionals from the Löwdin partition function

At the point where  $f(E) = E = E_i$  the variational condition required in the *FCI* equation for the eigenstate  $i$  is satisfied, the Löwdin function defines an energy functional that can be expressed explicitly as

$$E[\gamma_1, E] = f[\mathbf{H}_{I,I}(\gamma_1), \mathbf{H}_{I,II}, \mathbf{H}_{II,II}, E] = f[E_{HF}(\gamma_1), \mathbf{H}_{I,II}, \mathbf{H}_{II,II}, E] \quad (10)$$

and represents the simplest expression for the energy functional that can be derived from the *FCI* that satisfies all necessary and sufficient variational conditions to be a solution of the Non Relativistic-Time Independent-Schrödinger Equation for  $n$  electrons and  $N$  nuclei defined by Eq. (1) in a given basis set. The simplest form of the energy functional in the previous expression, namely  $E[\gamma_1, E]$ , can be derived as follows. Following Roos et al. [17] the  $\mathbf{H}_{I,II} = (\mathbf{H}_{II,I})^T$  vector and the  $\mathbf{H}_{II,II}$  matrix are functions of the one-electron components of the two-electron density matrix (a fourth rank tensor) for electronic state  $L$  given by

$$({}^L\gamma_2)_{ij,kl} = \sum_{I,J,K} [c_I^L \langle I|E_{ij}|K\rangle \langle K|E_{kl}|J\rangle c_J^L - \delta_{jk} c_I^L \langle I|E_{il}|J\rangle c_J^L] \quad (11)$$

where  $E_{ij} = a_{i\alpha}^+ a_{j\alpha}^- + a_{i\beta}^+ a_{j\beta}^-$  and  $a_{i\alpha}^+$  (resp.  $a_{j\alpha}^-$ ) is the creation operator of an alpha electron in orbital  $i$  (resp. the annihilation operator of an alpha electron in orbital  $j$ ) and  $I, J$ , and  $K$  are *CSFs* of the *FCI* space defined in a given basis set. The term

$$(\gamma_2^{IJ})_{ij,kl} = \sum_K [\langle I|E_{ij}|K\rangle \langle K|E_{kl}|J\rangle - \delta_{jk} \langle I|E_{il}|J\rangle] \quad (12)$$

is the  $ij,kl$  component of the two-electron density matrix formed by the  $I, J$  *CSFs*. Now, defining the one electron density matrix (a rank two tensor) for state  $L$  as

$${}^L\gamma_1 = \sum_{I,J} c_I^L \langle I|E_{ij}|J\rangle c_J^L = \sum_{I,J} c_I^L (\gamma_1^{IJ})_{ij} c_J^L \quad (13)$$

where

$$(\gamma_1^{IJ})_{ij} = \langle I|E_{ij}|J\rangle \quad (14)$$

is the  $ij$  component of the one-electron density matrix formed by the  $I,J$  CSFs, the  $ij,kl$  component of the two-electron density matrix formed by the  $I,J$  CSFs given in Eq. (12) can be rewritten as

$$(\gamma_2^I)_{ij,kl} = F(\{\gamma_1^I\}) = \sum_K \left[ (\gamma_1^{IK})_{ij} (\gamma_1^{KJ})_{kl} - \delta_{jk} (\gamma_1^I)_{il} \right] \quad (15)$$

Using the above definitions the second order reduced density matrix element  $ij,kl$  for the electronic state  $L$  can be rewritten as

$$({}^L\gamma_2)_{ij,kl} = \sum_{I,J} c_I^L (\gamma_2^I)_{ij,kl} c_J^L = \sum_{I,J,K} \left[ c_I^L (\gamma_1^{IK})_{ij} (\gamma_1^{KJ})_{kl} c_J^L - \delta_{jk} c_I^L (\gamma_1^I)_{il} c_J^L \right] \quad (16)$$

With these premises, the simplest expression for the energy functional for a fermion system that takes into account all necessary and sufficient variational conditions (and antisymmetry) can be reduced to

$$f(E) = f[\mathbf{H}_{I,I}(\gamma_1), \mathbf{H}_{I,II}, \mathbf{H}_{II,II}, E] \quad (17)$$

This energy functional corresponds to the exact energy derived from the *FCI* and *explicitly depends* on the one electron density matrix, the set of component one-electron density matrices defined in Eq. (14) necessary to build the two-electron density matrix, and  $E$ .

At the value  $E = 0$  the above function  $f(E)$  given in Eq. (17) reduces to the form

$$f(0) = f[\mathbf{H}_{I,I}(\gamma_1), \mathbf{H}_{I,II}, \mathbf{H}_{II,II}, 0] = \mathbf{d}^T \left[ \mathbf{H}_{I,I} - \mathbf{H}_{I,II} (\mathbf{H}_{II,II})^{-1} \mathbf{H}_{II,I} \right] \mathbf{d} \quad (18)$$

with  $\mathbf{d} = d = 1$ , and defines a parametric functional of  $\gamma_1$  through  $\mathbf{H}_{I,I}$  and the set  $\{\gamma_1^{IJ}\}$  through  $-\mathbf{H}_{I,II}(\mathbf{H}_{II,II})^{-1}\mathbf{H}_{II,I}$ . This expression resembles Eq. (5) provided that it is constructed using the set of orbitals that optimizes the functional  $E_{HF} = \mathbf{H}_{I,I}$  and adding the kinetic and the exchange terms of  $\mathbf{H}_{I,I}$  to the second term, namely,  $-\mathbf{H}_{I,II}(\mathbf{H}_{II,II})^{-1}\mathbf{H}_{II,I}$ . The dependence of the set of orbitals is analyzed below although the *FCI* energy is invariant with respect to any unitary transformation of orbitals [13]. The resulting expression for this second term resembles to the  $E_{XC}[\rho]$  functional in *DFT*. Notice that the  $E_{XC}[\rho]$  functional does not depend on the energy itself. With this consideration the function  $f(E) = f[\mathbf{H}_{I,I}[\gamma_1], \mathbf{H}_{I,II}, \mathbf{H}_{II,II}, E]$  at  $E = 0$  can be used to compare the *WFT* with the energy functional,  $E[\rho]$ , of the *DFT*. If one represents or plots  $f(E)$  in front of  $E$ , the



energy of any *DFT* method should be located on the vertical axis  $f(0)$ . The reason, as noted above, is because the  $E_{XC}[\rho]$  of any *DFT* method is equivalent to the second term of the  $f(0)$  Löwdin function where in this case  $E$  does not appear explicitly in the function as occurs in *DFT*. So far it seems the most licit and appropriated way to compare both models, namely, the *WFT*, also so-called *ab initio* methods, and the *DFT*. The functions representing both theories, namely,  $E[\rho]$  in Eq. (5) and the Löwdin function  $f(E)$  at  $E = 0$  from Eq. (9) are equivalent if they are build using the same basis set with the same external potential  $v(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$ , the same number of electrons,  $n$ , and in addition in *DFT* the set of orbitals is the *KS* while in *WFT* is *HF*. With these two premises the comparison is well established and permitted.

#### 4. Numerical analysis of simple molecular systems.

In this section, we compute the above described Löwdin partitioning function (cf. Eq. (9)) for representative, simple, stable and well-defined molecular systems in their electronic ground state and analyze the behavior of several  $E_{XC}[\rho]$  functionals by comparison. For simplicity, we have taken the optimized geometry using the singles and doubles *CI* (*SDCI*) wave function over the *RHF* (*ROHF* for triplet states) single *CSF* reference and the *6-31++G\*\** basis set. In all cases, this geometry has been used to extract all the roots of the *FCI* expansion in a minimal *STO-3G* basis set using the Graphical Unitary Group Approach (*GUGA*) algorithm [18] and the molecular symmetry except for degenerate groups, where a suitable non-degenerate subgroup has been considered. To this end, different sets of orbitals have been used to solve the *FCI* problem and construct the Löwdin function for all the molecular systems considered. The *FCI* eigenvalues and eigenvectors have been used to construct the Löwdin function described above. The Kohn-Sham *DFT* energies using the same *CISD/6-31++G\*\** optimized geometry and the *STO-3G* basis set have been calculated using representative local, *GGA*, meta-*GGA* and hybrid  $E_{XC}[\rho]$  functionals. *CI* calculations have been carried out using the *GAMESS* 2012 code [19, 20] whereas the *DFT* calculations have been carried out using the *GAMESS* 2012 and the *Gaussian09* code [21].

Regarding the molecular geometry of the systems used in the reported calculations, for  $\text{H}_2\text{O}$  the geometry has been optimized in  $C_{2v}$  for the singlet  $A_1$  ground state ( $d(\text{O-H}) = 0.95837 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-O-H}) = 105.6778^\circ$ ) and the Löwdin function has been

calculated using this geometry and *FCI/STO-3G* singlet wave functions of  $A_1$  symmetry generated using the *GUGA* algorithm ( $N(FCI) = 70$  *CSFs*) using the *HF* orbitals. We proceed similarly for  $\text{SH}_2$  ( $A_1$  ground state in  $C_{2v}$  symmetry with  $d(\text{S-H}) = 1.33088 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-S-H}) = 92.9297^\circ$ ;  $N(FCI) = 382$  *CSFs*),  $\text{CH}_4$  (singlet  $A_1$  ground state optimized in  $C_{2v}$  ( $d(\text{C-H}) = 1.08527 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-C-H}) = 109.4712^\circ$ ;  $N(FCI) = 1436$  *CSFs*),  $\text{NH}_3$  (singlet  $A'$  ground state optimized in  $C_s$  ( $d(\text{N-H}) = 1.00967 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-N-H}) = 107.9010^\circ$ ;  $N(FCI) = 616$  *CSFs*),  $\text{NH}_4^+$  (singlet  $A_1$  ground state optimized in  $C_{2v}$  ( $d(\text{N-H}) = 1.01972 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-N-H}) = 105.6778^\circ$ ;  $N(FCI) = 1436$  *CSFs*).

We also included two molecules having a triplet ground state:  $\text{CH}_2$  (triplet  $B_1$  ground state optimized in  $C_{2v}$  ( $d(\text{C-H}) = 1.07593 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{H-C-H}) = 132.3511^\circ$ ; Löwdin function calculated using this geometry and *FCI/STO-3G* triplet wave functions of  $B_1$  symmetry with  $N(FCI) = 148$  *CSFs*) and  $\text{O}_2$  ( $B_{1g}$  ground state optimized in  $D_{2h}$  ( $d(\text{O-O}) = 1.2215 \text{ \AA}$ ); Löwdin function calculated using this geometry and *FCI/STO-3G* singlet wave functions of  $B_{1g}$  symmetry with  $N(FCI) = 106$  *CSFs*).

In Table 1 we report a set of *WFT* and *DFT* energy values for the set of simple molecules described above for which the Löwdin function defined in Eq. (9) has been constructed using the *FCI* results in a *STO-3G* minimal basis set. Here we report the energy of the systems (same  $n$ , same external potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$ , and same basis set) obtained using *HF* and several standard parameterizations of the  $E_{XC}[\rho]$  functional for *LDA* [22, 23], *GGA* (*PW91PW91* [24], *BLYP* [25, 26], and *PBEPBE* [27]), *meta-GGA* (*revTPSS* [28], *PKZBPKZB* [29], and *VSXC* [30]) and hybrid (*B3LYP* [26, 31] and *PBE0* [32]). It should be emphasized that exactly the same *FCI* energies are obtained using different orbitals to construct the *FCI* space as expected from the fact that the same atomic basis set is used in all the cases.

In Table 2, we provide some relevant values for the Löwdin functions constructed from the *FCI* matrix using different sets of orbitals to analyze the dependence of the  $H_{11}$  and the  $f(0)$  values on the set of basis functions used to solve the *FCI* problem. In particular, we have used the *RHF/ROHF* set of orbitals (orbital basis set A), symmetrized Huckel orbitals (orbital basis set B), the Kohn-Sham orbitals from *S-VWN* [22, 23] *LDA* functional (orbital basis set C), *BLYP* [25, 26] *GGA* functional (orbital basis set D) and the *PBE0* [32] hybrid functional (orbital basis set E). Finally, we also used the natural orbitals corresponding to the *FCI* ground state to show the

1  
2  
3 relevance of the exact one electron density matrix in defining the wave function of the  
4 ground state (orbital basis set F).  
5  
6

7 In all cases, the Löwdin function  $f(E)$  for the present systems has the general  
8 structure shown in Figure 1 with the corresponding value of  $K$  (dimension of the  $FCI$   
9 matrix). For the minimal basis set, all electronic states are bound (i.e.:  $E_i < 0$  for  $i = 1,$   
10  $K$  with  $K = N(FCI)$ ) and, hence, the value  $f(0)$  appears after the last vertical asymptote  
11 ( $a_K$ ). However, for a general case the  $f(0)$  value can be located between two vertical  
12 asymptotes  $a_i$  and  $a_{i+1}$ . This fact does not have any relevant consequence for the  
13 discussion below. We note that each vertical asymptote  $a_i$  is an eigenvalue of the  $\mathbf{H}_{II,II}$   
14 matrix. In the present case we have only  $K-1$  vertical asymptotes because this is the  
15 dimension of the  $\mathbf{H}_{II,II}$  matrix if the dimension of the full  $\mathbf{H}$  is  $K = N(FCI)$ . When the  $E$   
16 variable takes a value  $E = a_i$  then  $f(E)$  function goes to infinity at this point. The  $f(E)$   
17 function is a non-increasing function of  $E$ . Finally we recall that as  $E$  tends to  $\pm\infty$  then  $f$   
18 ( $E$ ) goes to  $\mathbf{H}_{I,I} = H_{I,I} = E_{ref}$ . In this case, each branch located within two consecutive  
19 vertical asymptotes, lets say,  $a_i$  and  $a_{i+1}$ , cuts the straight line  $f(E) = E$  one time and  
20 only one. This straight line passes through the point  $(0, 0)$ . The point where a branch  
21 cuts the straight line is an eigenvalue of the full  $\mathbf{H}$  matrix. The last branch cuts the  
22 straight line  $f(E) = E$  at the point  $E = E_K$  corresponding to the highest eigenvalue of this  
23 matrix, and also cuts the vertical axis  $f(0)$  and from this point it goes to  $E_{ref}$  as  $E$  tends  
24 to  $+\infty$ . The  $f(E)$  function when  $E$  tends to  $\pm\infty$  takes the values  $E_{ref}$  (which corresponds  
25 to  $E_{HF}$  when the  $HF$  orbitals are used (orbital set A), and to the expectation value of the  
26 Hamiltonian using the Huckel determinant, the  $KS$  determinant or the natural  
27 determinant for the ground state (orbital sets B to F)). In other words,  $\lim_{E \rightarrow \pm\infty} f(E) = \mathbf{H}_{I,I}$   
28  $= H_{I,I} = E_{ref}$ . All these features show that the overall behavior of the calculated Löwdin  
29 function throughout the whole  $E$  horizontal axis is well defined.  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45

46 Regarding the particular values of the energies for the systems reported in Table  
47 1, we emphasize that for each system the same number of electrons  $n$ , the same external  
48 potential  $v(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_1; \dots; \mathbf{R}_N)$ , and same basis set has been used to obtain the energy using  
49 the  $FCI$ ,  $HF$  and several standard parameterizations of the  $E_{XC}[\rho]$  functional. For all  
50 the systems described above, the  $HF$  energy is always above the exact  $FCI$  energy, as  
51 known from the variational nature of the wave function expressed in terms of  $CI$   
52 expansions. In general, the  $DFT$  energies obtained using the selected functionals show  
53 important differences depending on the particular form of the exchange-correlation  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  
3 functional considered. The *LDA* approach provides a value of the energy of the ground  
4 state that is *above* the exact *FCI* energy value. A detailed analysis of the values  
5 reported in Table 2 shows that the Löwdin function has essentially the same form but  
6 shows a the dependence of the  $H_{11}$  and the  $f(0)$  values on the set of basis fuctions used  
7 to solve the *FCI* problem. The expected values of the energy  $H_{11} = E_{ref}$  using the sets of  
8 orbitals C to F are slightly above the *HF* energy, whereas a larger difference is observed  
9 when using the symmetrized Huckel orbitals. This is in line with the fact that the *HF*  
10 determinant provides the lowest variational energy using a single determinant  
11 description. Interestingly enough, the *LDA* energy value is also *above* the *HF* energy  
12 and *close* to the value of the branch of the Löwdin function that cuts the  $f(E)$  axis at  $E =$   
13 0. However, the *GGA*, *meta-GGA* and hybrid *DFT* energy values are all *below* the exact  
14 *FCI* value. As a general rule, the differences between energy values provided by the  
15 *GGA*, *meta-GGA* and hybrid *DFT* functionals are system dependent and larger for  
16 systems with larger number of electrons. A similar picture of the Löwdin function is  
17 obtained using different basis sets with a small variation of the  $f(0)$  value (except  
18 perhaps when using the roughly approximated symmetrized Huckel basis set). Also, a  
19 significant change of the weight of the reference determinant in the ground state is  
20 observed for the differents orbital sets, with the larger value obtained using the natural  
21 orbitals of the *FCI* ground state. This value provides an estimation of the contribution  
22 of the one electron density matrix to the *FCI* wave function.  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36

37 In view of the previous discussion, the equivalence between  $E[\rho]$  and the  
38 expression of the Löwdin function at  $E = 0$  provides an argument to explain this  
39 dispersion of results in terms of the complexity of the particular functional (larger  
40 number of parameters leads to lower energy) and the lack of variationality with respect  
41 to  $E$ . This comparison model suggests that the present *DFT* approaches require a  
42 revision to include an additional variational term in addition to the density  $\rho$ , playing  
43 the role that the variable  $E$  plays in the Löwdin function. From this comparison scheme  
44 it is clear that the variable  $E$  controls the variational requirements in order to achieve a  
45 consistent description of the molecular electronic structure of both ground and excited  
46 states. The lack of an explicit dependence on  $E$  in current *DFT* based approaches (along  
47 with the difficulties to treat open shell states) explains the limitations of this theory to  
48 describe excited states. Finally, this formal mathematical correspondence also suggests  
49 that *DFT* functionals can be seen as effective single determinant approaches in the sense  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

used by Clementi and coworkers to define their semi-empirical density functional approximations to obtain correlation energies from *HF* wave-functions [33].

## 5. Conclusions

The results exposed in the previous sections reveals that the Löwdin function of Eq. (9) provides a tool of comparison model between the wave function and the density functional theories. This model provides an explicit form of the exact energy functional for a fermion system and reveals the inherent structure of both theories in order to be compared. The *DFT* functionals can be seen as special cases of Löwdin function **that do not satisfy all necessary and sufficient conditions on  $\rho$** . The latter implies that, if we are given any density function  $\rho$  which are not correctly derivable from a spin and space symmetry adapted wave function, there will always exist at least a functional which is capable of detecting this fact, in the sense that  $\rho$  will yield to an energy for this functional which is lower than its minimum energy. Ignoring the type of restrictions imposed by the spin and space symmetry adapted when making a variational calculation on such a system leads to an energy minimum that will exhibit the phenomenon of "overcorrelation". That is, the correlations expressed by the  $\rho$  function will be inconsistent with a  $\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1')$  function derivable from a spin and space symmetry adapted wave function  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n)$ , even for a closed-shell system.

From this analysis, the increasing empiricism in defining current  $E_{XC}$  based on the statistical performance is clearly limited by the form of the exact energy functional. Extension of *DFT* to include the dependence with  $E$  to restore variationality may improve existent functionals to describe the ground and excited states.

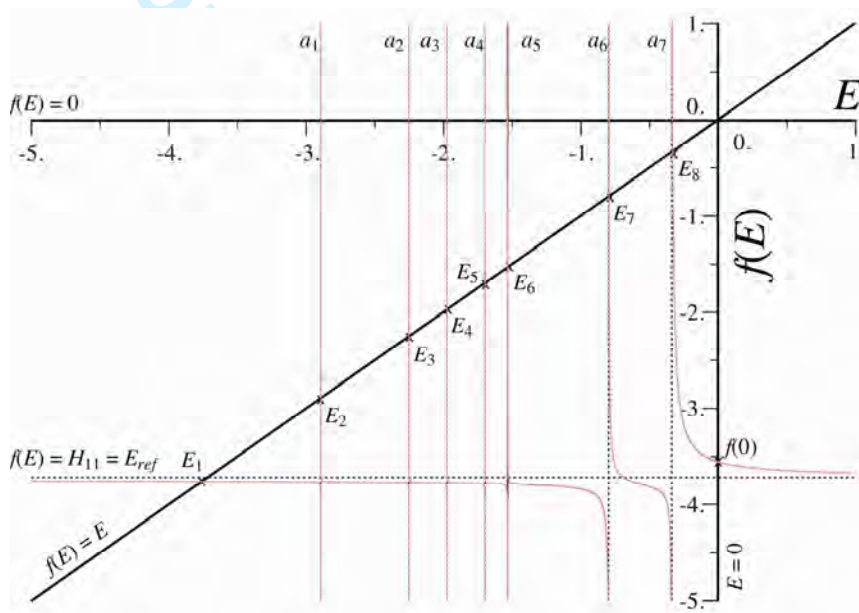
## Acknowledgements

Financial support has been provided by the Spanish *Ministerio de Economía y Competitividad* (formerly *Ministerio de Ciencia e Innovación*) through grants CTQ2011-22505 and FIS2008-02238) and by the Generalitat de Catalunya through grants 2009SGR-1472, 2009SGR-1041 and XRQTC. Part of the computational time has been provided by the Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA) which is also gratefully acknowledged.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

For Peer Review Only

**Figure 1.** Qualitative representation of the Löwdin function  $f(E)$  for a *FCI* problem with  $K = 8$  *CSFs* and  $H_{11} = E_{ref}$ , to show the general behaviour of this function. In this example, the horizontal asymptote corresponds to  $E_{ref}$  (i.e. single configuration representations: *RHF* for closed shell systems, *ROHF* or *GVB* for open shell singlets and triplets). The points  $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots \leq E_8$  correspond to the set of eigenvalues of the full  $\mathbf{H}$  matrix of dimension  $K = 8$  (i.e.: those in which  $f(E) = E$ ). The  $K - 1 = 7$  vertical asymptotes  $a_1 \leq a_2 \leq a_3 \leq \dots \leq a_7$  correspond to the eigenvalues of the  $K - 1$  reduced  $\mathbf{H}$  matrix, namely,  $\mathbf{H}_{II,II}$ . See text for more explanation details of this plot.



**Table 1.** Relevant energy values for the *FCI* energies and energies of representative  $E_{XC}[\rho]$  functionals. In all cases, the basis set is *STO-3G* and the geometries correspond to *CISD/6-31++g\*\** optimised structures (see text for details). The same sets of *FCI* eigenvalues are obtained independently of the orbitals used to construct the determinants discussed in Table II.

	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>SH<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>2</sub></b>
<b><math>K = N</math> (<i>FCI</i>)</b>	70	616	382	1436	1436	148	106
$E_1$	<b>-75.012114</b>	<b>-55.517543</b>	<b>-394.354092</b>	<b>-39.805451</b>	<b>-55.946702</b>	<b>-38.472608</b>	<b>-147.747895</b>
$E_2$	-74.419386	-54.989548	-393.780008	-38.973091	-55.099684	-37.943644	-147.146834
$E_3$	-74.015740	-54.931878	-393.610959	-38.917079	-55.065056	-37.888937	-146.901982
...							
$E_{K-1}$	-28.052661	-16.773511	-179.589921	-9.0789790	-13.342182	-11.697235	-103.312082
$E_K$	-27.401570	-16.607329	-177.750980	-8.9003961	-13.139050	-11.366848	-101.543057
<b><math>E</math>(HF/ROHF)</b>	-74.962674	-55.453330	-394.311615	-39.726846	-55.866554	-38.429892	-147.632382
<b><math>E</math>(SVWN5)</b>	-74.731653	-55.289280	-393.511068	-39.616730	-55.709647	-38.235051	-147.197578
<b><math>E</math>(PW91PW91)</b>	-75.278919	-55.752563	-394.908835	-40.006167	-56.167937	-38.617965	-148.238832
<b><math>E</math>(BLYP)</b>	-75.277026	-55.744244	-394.899925	-39.994248	-56.157526	-38.614300	-148.245053
<b><math>E</math>(PBEPBE)</b>	-75.225100	-55.706750	-394.755311	-39.966679	-56.123036	-38.581657	-148.141707
<b><math>E</math>(revTPSS)</b>	-75.326254	-55.796958	-394.970071	-40.051700	-56.210114	-38.666296	-148.328874
<b><math>E</math>(PKZBPKZB)</b>	-75.193024	-55.688394	-394.529979	-39.958448	-56.104226	-38.573009	-148.079450
<b><math>E</math>(VSXC)</b>	-75.349301	-55.814583	-395.109922	-40.059908	-56.228813	-38.668603	-148.359499
<b><math>E</math>(PBE0)</b>	-75.245260	-55.725543	-394.816928	-39.984130	-56.141393	-38.599394	-148.155159
<b><math>E</math>(B3LYP)</b>	-75.312120	-55.784317	-394.951857	-40.038517	-56.197663	-38.646414	-148.273295



**Table 2.** Relevant values for the Löwdin function using different sets of orbitals to construct the  $FCI$  wave-functions. The exact energy and the coefficient of the dominant  $CSF$  in the ground-state wave-function. In all cases, the basis set is  $STO-3G$  and the geometries correspond to  $CISD/6-31++g^{**}$  optimised structures (see text for details).

Set of orbitals	Values of	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Any basis set	E <sub>1</sub> (FCI)	-75.012114	-55.517543	-394.354092	-39.805451	-55.946702	-38.472608	-147.747895
<b>A (HF/ROHF)</b>	$f(e=0)$	-74.961208	-55.450762	-394.311791	-39.722529	-55.863139	-38.427856	-147.630696
	H <sub>11</sub> =E <sub>ref</sub>	-74.962674	-55.453330	-394.311615	-39.7726846	-55.866554	-38.429892	-147.632382
	C <sub>1</sub>	0.986696	0.983285	0.984308	0.978663	0.980382	0.984650	0.964675
<b>B (HUCKEL)</b>	$f(e=0)$	-74.786224	-55.339712	-394.222358	-39.668650	-55.620189	-38.383558	-147.425754
	H <sub>11</sub> =E <sub>ref</sub>	-74.798071	-55.352970	-394.224813	-39.681593	-55.640734	-38.391683	-147.432219
	C <sub>1</sub>	0.915902	0.947372	0.952231	0.968963	0.924157	0.972571	0.888461
<b>C (SVWNS)</b>	$f(e=0)$	-74.960433	-55.448991	-394.306786	-39.718038	-55.861455	-38.424765	-147.628781
	H <sub>11</sub> =E <sub>ref</sub>	-74.961994	-55.451890	-394.307012	-39.7723099	-55.865245	-38.427251	-147.630406
	C <sub>1</sub>	0.986716	0.982793	0.983480	0.977685	0.980036	0.983824	0.964702
<b>D (BLYP)</b>	$f(e=0)$	-74.960340	-55.450229	-394.308881	-39.721216	-55.862556	-38.426380	-147.628770
	H <sub>11</sub> =E <sub>ref</sub>	-74.961829	-55.452929	-394.309088	-39.725839	-55.866113	-38.428604	-147.630366
	C <sub>1</sub>	0.986732	0.983233	0.984110	0.978485	0.980332	0.984134	0.964645
<b>E (PBE0)</b>	$f(e=0)$	-74.960765	-55.450279	-394.309820	-39.721269	-55.862793	-38.426936	-147.629808
	H <sub>11</sub> =E <sub>ref</sub>	-74.962221	-55.452924	-394.310009	-39.725781	-55.866272	-38.429077	-147.631382
	C <sub>1</sub>	0.986774	0.983179	0.984119	0.978379	0.980275	0.984413	0.964792
<b>F (NAT(E1))</b>	$f(e=0)$	-74.960933	-55.450587	-394.311263	-39.722552	-55.862873	-38.427516	-147.630374
	H <sub>11</sub> =E <sub>ref</sub>	-74.962366	-55.453167	-394.311433	-39.726880	-55.866301	-38.429564	-147.631921
	C <sub>1</sub>	0.986859	0.983372	0.984442	0.978664	0.980487	0.984885	0.964836

For Peer Review Only

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49

## References

- [1] R. McWeeny, *Philos. Mag. B* **69**, 727 (1994).
- [2] P.-O. Löwdin, *Adv. Phys.* **50**, 597 (2001).
- [3] The standard definition of the one- and two-electron density matrices,  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$ , from the  $n$ -electron wave function  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n)$  is given by
- $$\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) = n \int \cdots \int \int \cdots \int \Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n) \Psi^*(\mathbf{r}'_1s'_1, \dots, \mathbf{r}_ns_n) ds_1 \cdots ds_n d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n$$
- and
- $$\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \frac{n(n-1)}{2} \int \cdots \int \int \cdots \int \left\{ \Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2, \dots, \mathbf{r}_ns_n) \Psi^*(\mathbf{r}'_1s'_1, \mathbf{r}'_2s'_2, \dots, \mathbf{r}_ns_n) \right\} ds_1 \cdots ds_n d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_n$$
- [4] C. Garrod and J.K. Percus, *J. Math. Phys.* **5**, 1756 (1964).
- [5] R.J. Harrison and N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 386 (1983).
- [6] R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **94**, 5021 (1991).
- [7] C.W. Bauschlicher, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **85**, 2779 (1986).
- [8] C.W. Bauschlicher, S.R. Langhoff, P.R. Taylor, *Adv. Chem. Phys.* **77**, 103 (1990).
- [9] F. Illas, J. Rubio, J.M. Ricart and P.S. Bagus, *J. Chem. Phys.* **95**, 1877 (1991).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [11] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **76**, 6062 (1979).
- [12] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [13] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (2nd edition) Academic Press, Oxford (1992).
- [14] M. Caballero, I. de P. R. Moreira and J. M. Bofill, *J. Chem. Phys.* **138**, 174107 (2013).
- [15] P.-O. Löwdin, *J. Math. Phys.* **3**, 969 (1962).
- [16] P.-O. Löwdin in *Perturbation Theory and its Application in Quantum Mechanics*, edited by C. H. Wilcox (Wiley, New York, 1966), p. 255.
- [17] B.O. Roos, P.R. Taylor, and P.E.M. Siegban, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).
- [18] W. Duch and J. Karwowski, *Comput. Phys. Report* **2**, 93 (1985).
- [19] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).

- 
- [20] M.S. Gordon, M.W. Schmidt in *Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years*, edited by C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria, editors Elsevier, Amsterdam, 2005, Chapter 41, pp 1167-1189.
- [21] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [22] J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids*, Vol. 4 (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [23] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [24] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992). Erratum: *ibid.* **48**, 4978 (1993).
- [25] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [26] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). Erratum: *ibid.* **78**, 1396 (1997).
- [28] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [29] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [30] T. Van Voorhis and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **109**, 400 (1998).
- [31] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [32] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [33] G. Corongiu and E. Clementi, *Theor. Chem. Acc.* **123**, 209 (2009).

# The reaction between HO and $(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n = 1, 3$ ) clusters: reaction mechanisms and tunneling effects

Javier Gonzalez · Marc Caballero · Antoni Aguilar-Mogas · Miquel Torrent-Sucarrat · Ramon Crehuet · Albert Solé · Xavier Giménez · Santiago Olivella · Josep M. Bofill · Josep M. Anglada

Received: 5 July 2010 / Accepted: 13 September 2010 / Published online: 30 September 2010  
© Springer-Verlag 2010

**Abstract** The reaction between the HO radical and  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1, 3$ ) clusters has been investigated employing high-level quantum mechanical calculations using DFT-BH&HLYP, QCISD, and CCSD(T) theoretical approaches in connection with the 6-311 + G(2df,2p), aug-cc-pVTZ, and aug-cc-pVQZ basis sets. The rate constants have also been calculated and the tunneling effects have been studied by means of time-dependent wavepacket calculations, performed using the Quantum-Reaction Path Hamiltonian method. According to the findings of previously reported theoretical works, the reaction between HO and  $\text{H}_2\text{O}$  begins with the formation of a pre-reactive complex that is formed before the transition state, the formation of a post-reactive complex, and the release of the

products. The reaction between HO and  $(\text{H}_2\text{O})_2$  also begins with the formation of a pre-reactive complex, which dissociates into  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HO} + \text{H}_2\text{O}$ . The reaction between HO and  $(\text{H}_2\text{O})_3$  is much more complex. The hydroxyl radical adds to the water trimer, and then it occurs a geometrical rearrangement in the pre-reactive hydrogen-bonded complex region, before the transition state. The reaction between hydroxyl radical and water trimer is computed to be much faster than the reaction between hydroxyl radical and a single water molecule, and, in both cases, the tunneling effects are very important mainly at low temperatures. A prediction of the atmospheric concentration of the hydrogen-bonded complexes studied in this work is also reported.

Published as part of the special issue celebrating theoretical and computational chemistry in Spain.

J. Gonzalez · M. Torrent-Sucarrat · R. Crehuet · S. Olivella · J. M. Anglada (✉)  
Departament de Química Biològica i Modelització Molecular, Institut de Química Avançada de Catalunya, IQAC-CSIC, c/Jordi Girona, 18, 08034 Barcelona, Spain  
e-mail: anglada@iqac.csic.es

M. Caballero · A. Aguilar-Mogas · A. Solé · X. Giménez  
Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, c/Martí i Franqués, 1, 08028 Barcelona, Spain

J. M. Bofill (✉)  
Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona, c/Martí i Franqués, 1, 08028 Barcelona, Spain  
e-mail: jmbofill@ub.edu

M. Caballero · A. Aguilar-Mogas · A. Solé · X. Giménez · J. M. Bofill  
Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona (IQTCUB), c/Martí i Franqués, 1, 08028 Barcelona, Spain

**Keywords** Atmospheric chemistry · Hydroxyl radical · Water clusters · Reaction mechanism · Tunneling effects

## 1 Introduction

Hydroxyl radical (HO) is a very important species in several fields of chemistry. In the earth atmosphere, it plays a central role in the degradation processes of air pollutants such as carbon monoxide or volatile organic compounds (VOCs) [1]. In atmospheric conditions with low  $\text{NO}_x$  concentrations, hydroxyl radical can destroy one ozone molecule producing molecular oxygen and hydroperoxyl radical, which destroys a second ozone molecule yielding molecular oxygen and recycling the hydroxyl radical [1–6]. Moreover, it also interacts with atmospheric gas-phase water, and it can be taken up by atmospheric aerosols or water droplets, so that it can oxidize soluble tropospheric pollutants [7–9]. In biological systems, hydroxyl radical is also a powerful oxidant. It is one of the well-known

“reactive oxygen species”, which play an important role in oxidative stress, aging, and cell damage [10–13]. In environmental chemistry, hydroxyl radical is a highly oxidant molecule reacting by addition to double bonds or by abstracting hydrogen atoms. Its chemistry is directly related to waste water treatments, and it is associated with the peroxone chemistry as one of the advanced oxidation processes [14–17].



Among the reactions involving hydroxyl radical, the reaction with water (reaction 1) has become a prototype for the hydrogen atom abstraction reactions by free radicals. This reaction is also relevant for atmospheric purposes because it can be associated with the isotopic composition of the atmospheric water [18]. In the troposphere, the concentration of hydroxyl radical is close to  $10^{-7}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  [3], and a typical gas-phase concentration of  $\text{H}_2\text{O}$  is  $6.95 \times 10^{17}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ , corresponding to 50% of relative humidity at 298 K, so reaction 1 can easily take place. Unfortunately, the direct measurement of the rate constant of reaction 1 is not possible because it is a silent reaction regarding the formation of the products. However, Dubey et al. [18] investigated the deuterium-labeled reactions, and they suggested an activation energy  $E_a = 4.2 \pm 0.5$  kcal  $\text{mol}^{-1}$  over the temperature range 300–420 K. Several theoretical studies have also been published in the literature regarding reaction 1 [18–25], reporting an energy of activation close to 10 kcal  $\text{mol}^{-1}$ , but pointing out an important contribution from quantum mechanical tunneling effect.

In the present work, we are considering the theoretical study of reaction 1 along with reactions of hydroxyl radical with a cluster of two and three water molecules. Our aim is twofold: (a) Firstly, to investigate how additional water molecules affect reaction 1. It has been recently shown in the literature that water vapor produces a catalytic effect in several reactions of atmospheric relevance [26–34], and therefore it is relevant to have a deeper knowledge of the role that water vapor plays in gas-phase reactions involving hydrogen atom abstraction processes; (b) Secondly, to analyze the quantum chemical tunneling effect in the studied reactions and consequently its influence on the reaction rate. In this regard, it is known that complex structures involving hydrogen transfer processes might lead to enhanced tunneling [35–37]. In addition, it is worth noting that water clusters exhibit a network of hydrogen bonds, whose continuous rearrangement is inherently of quantum mechanical origin. Zero-point energy issues add to the former phenomena, thereby restricting the available energy flows and substantially altering the ensuing H-atom motion, when compared to classical mechanics predictions [38]. Therefore, this quantum effect is studied here with

emphasis on multidimensional issues and, in particular, on specificities involving water clusters of increasing size, by means of an efficient quantum reaction path methodology.

As far as we know, there are no data yet in the literature regarding the reaction between hydroxyl radical and the water dimer and trimer, despite its potential importance in the chemistry of the troposphere and in climate change. Pfeilsticker and coworkers [39] detected water dimers in the atmosphere by near-infrared absorption spectroscopy, and they suggested an atmospheric concentration of  $6 \times 10^{14}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  at 292 K; Dunn et al. [40] predict a dimer concentration of  $9 \times 10^{14}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  and Goldman et al. [41] predict concentrations up to  $1.7 \times 10^{15}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  at high relative humidity. In these studies, it has also been speculated that water trimers may also exist in the troposphere, with a predicted concentration of  $2.6 \times 10^{12}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ . Overall, these data stress the potential role that water dimer and trimer can play in the atmosphere.

## 2 Technical details of the calculations

We employed density functional BH&HLYP method [42] with the 6–311 + G(2df,2p) basis set [43, 44] to optimize all stationary points investigated in this work. At this level of theory, we also computed the harmonic vibrational frequencies to verify the nature of the corresponding stationary points (minimum or saddle point) and to provide the zero-point vibrational energy (ZPE) and the thermal contributions to the enthalpy and Gibbs energy. Moreover, we performed intrinsic reaction coordinate calculations (IRC) [45–48] to ensure that the transition states connect the desired reactants and products. More accurate relative energies have been obtained by performing single-point CCSD(T) [49–52] energy calculations at the optimized geometries using the more flexible aug-cc-pVTZ basis set [53, 54].

The reliability of our results has been checked by performing two additional sets of calculations on the water dimer and trimer as well as on the prototype reaction 1. The first one involves single-point CCSD(T) energy calculations using the aug-cc-pVQZ basis set at the BH&HLYP optimized geometries. The second one, involves re-optimization of some selected stationary points employing the QCISD method [55] with the 6–311 + G(2df,2p) basis set and then carrying out single-point CCSD(T) energy calculations at the optimized geometries using the aug-cc-pVTZ basis set. In this case, we checked that the harmonic vibrational frequencies obtained at QCISD and BH&HLYP levels of theory compare well, which is necessary for the study of the tunneling effects.

Moreover, for reaction 1, we also carried out additional CASSCF calculations [56] to investigate the possibility of finding valley-ridge inflection (VRI) points along the potential energy surface (PES). In this case, we employed the 6-311 + G(2df,2p) basis set and an active space consisting in three electrons and three orbitals. Furthermore, to get a reliable energy position of the VRI point, we performed single-point energy calculations at the CCSD(T) level of theory with the aug-cc-pVTZ basis set for the transition state and the VRI point located at the CASSCF level of theory.

All the DFT, QCISD, and CCSD(T) calculations have been performed by using the Gaussian 03 suite of programs [57], whereas the CASSCF calculations have been done using the GAMESS program [58].

The tunneling dynamics have been studied by means of time-dependent wavepacket calculations, performed using our recently developed Quantum–Reaction Path Hamiltonian method (Q–RPH) [59]. A coherent state wavepacket is propagated in time along a potential energy profile, obtained from the IRC associated with each of the present reactions, under a position-dependent mass term, which accounts for the effect of the transversal vibrational modes. It is thus an effective one-dimensional reaction–path implementation of the nuclear dynamics [60]. Thanks to the reduced-dimensional nature of the method, it favorably scales with an increase in the number of degrees of freedom, being suitable for multidimensional dynamics studies of large polyatomic systems [61, 62], including quantum effects. The variable mass term is found to depend on gradients and Hessians along the reaction path, so that it is fully computed prior to the propagation step and stored along with the potential energy profile [63]. The Q–RPH method has proven to reliably describe the multidimensional dynamics of several polyatomic reactions such as  $\text{H} + \text{H}_2$  and, remarkably,  $\text{F} + \text{H}_2$  (including the low-energy resonances), by means of the above effective one-dimensional, variable mass method. The transmission factor, i.e., the Fourier transform of a suitable wavepacket's autocorrelation function, has been used to provide quantitative estimations of the tunneling effect. Calculations are made defining a sufficiently large spatial grid and then obtaining the time evolution with small time increments, by means of an Askar–Cakmak numerical method [64]. The number of grid points and the time increment are used as convergence parameters to ensure stability of results.

### 3 Results

As usual in many reactions of atmospheric interest, all reactions investigated in this work begin with the formation of hydrogen-bonded complexes occurring before the transition states, the formation of post-reactive hydrogen-

bonded complexes, and the release of products. Moreover, all reactions considered in this work are symmetric, so that pre-reactive and post-reactive complexes are the same species and the reactants and products too. In what follows the pre-reactive complexes are labeled by the prefix **CR** followed by a number and the transition states are labeled by the prefix **TS** followed by a number too. In many cases, it occurs that there are isomers of a given stationary point that differ in the relative orientation of dangling hydrogen atoms. To distinguish between these isomers, we appended lower case letters to the acronym of the corresponding stationary point.

#### 3.1 The water dimer and trimer

The water dimer and trimer have already been reported in the literature, and we considered them as reactants in the present study. The results regarding their relative stabilities are contained in Table 1, whereas Fig. 1 shows the most relevant geometrical parameters. As shown in Table 1 we checked the reliability of our calculations by performing geometry optimizations at the BH&HLYP and QCISD levels of theory, and the computed bond lengths obtained using both methods differ in less than 0.03 Å. At the optimized geometries, we carried out single-point energy calculations at the CCSD(T) level of theory with the aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVQZ basis sets for the dimer and with the aug-cc-pVTZ for the trimer.

The water dimer ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> has  $C_s$  symmetry. Its electronic state is  $X^1A'$ , and we computed a binding energy of 2.86 kcal mol<sup>-1</sup> in an excellent agreement with the 3.3 kcal mol<sup>-1</sup> reported in the literature [40, 65].

The water trimer has two isomers having a three-membered ring structure, and we labeled them as ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>3</sub>-a and ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>3</sub>-b. Both differ in the orientation of the dangling hydrogen atoms (two toward one side and the third toward the opposite side in ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>3</sub>-a; and the three pointing to the same side in ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>3</sub>-b, see Fig. 1). The probability that the water trimer is formed by a collision of three water molecules is very low, and therefore we assumed that it is formed by reaction between a water dimer and a water molecule. Thus, taking ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> +  $\text{H}_2\text{O}$  as reactants, the computed binding energies are 7.73 and 7.40 kcal mol<sup>-1</sup> for ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>3</sub>-a and ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>3</sub>-b, respectively, which compares very well with the 7.26 kcal mol<sup>-1</sup> reported in the literature [40].

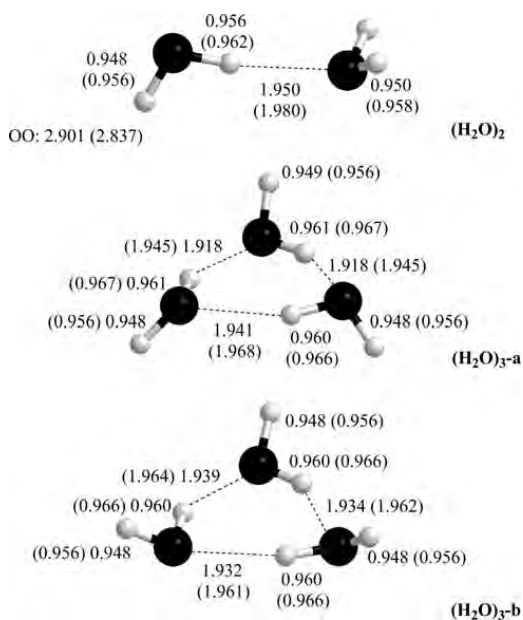
#### 3.2 The reaction between hydroxyl radical and a single water molecule

As pointed out previously, there are several theoretical studies in the literature dealing with this reaction [18, 19, 21–24]. Therefore, we considered only the reaction path

**Table 1** Zero-point energies (ZPE in kcal mol<sup>-1</sup>), entropies (S in a.u.), and relative energies, ZPE-corrected energies, enthalpies, and Gibbs energies (in kcal mol<sup>-1</sup>) for the formation of the water dimer and trimer

Compound	Method <sup>a</sup>	ZPE	S	ΔE	Δ(E + ZPE)	ΔH(298 K)	ΔG(298 K)
H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	A	27.88	90.0	0.00	0.00	0.00	0.00
	B	27.27	90.1	0.00	0.00	0.00	0.00
	C	27.27	90.1	0.00	0.00	0.00	0.00
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	A	30.10	69.4	-5.23	-3.01	-3.52	2.62
	B	29.50	69.7	-5.20	-2.97	-3.45	2.63
	C	20.59	69.7	-5.09	-2.86	-3.34	2.75
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	A	44.05	114.4	0.00	0.00	0.00	0.00
	B	44.05	114.4	0.00	0.00	0.00	0.00
(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -a	A	47.38	80.0	-11.07	-7.73	-9.00	1.24
	B	47.38	80.0	-11.00	-7.67	-8.93	1.31
(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -b	A	46.88	83.8	-10.24	-7.40	-8.34	0.77
	B	46.88	83.8	-10.19	-7.36	-8.29	0.82

<sup>a</sup> Method A stands for values computed at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p) level with ZPE, enthalpy, and Gibbs energy corrections obtained at the BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p) level; Method B stands for values computed at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//QCISD/6-311 + G(2df,2p) level with ZPE, enthalpy, and Gibbs energy corrections obtained at the QCISD/6-311 + G(2df,2p) level; Method C stands for values computed at the CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//QCISD/6-311 + G(2df,2p) level with ZPE, enthalpy, and Gibbs energy corrections obtained at BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p) level



**Fig. 1** Selected geometrical parameters obtained at BH&HLYP and QCISD levels of theory for the optimized structures of water dimer and trimer. Values in parenthesis correspond to QCISD-optimized geometries

having the lowest energy barrier, and we will focus on the main trends regarding the reaction mechanism. For this reaction, we also checked the reliability of our calculations by performing geometry optimizations at

BH&HLYP and QCISD levels of theory, and the computed bond lengths obtained using both methods differ in less than 0.04 Å. At the optimized geometries, we carried out single-point energy calculations at the CCSD(T) level of theory with the aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVQZ basis sets.

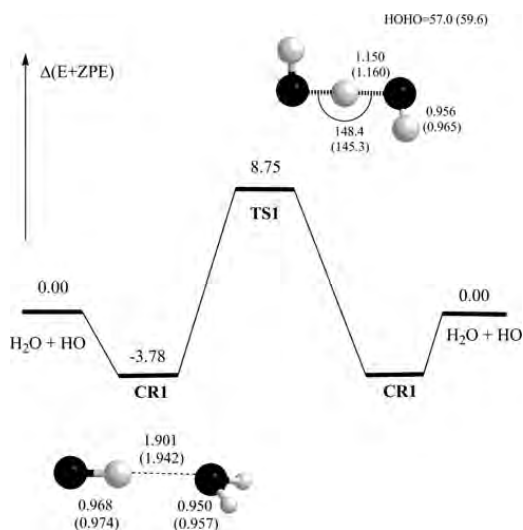
Table 2 contains the relative energies of reaction 1, and Fig. 2 shows an energy profile along with the most relevant geometrical parameters of the stationary points. The reaction begins with the barrierless formation of a pre-reactive hydrogen-bonded complex (**CR1**), occurring before the transition state (**TS1**), followed by the formation of a post-reactive hydrogen-bonded complex (**CR1**) and the release of the products. **CR1** has *C<sub>s</sub>* symmetry (*X<sup>2</sup>A'*), and it is formed by interaction between the hydrogen of the hydroxyl radical and the oxygen of water. The computed hydrogen bond length is 1.898 Å, and its binding energy is computed to be 3.78 kcal mol<sup>-1</sup>. Our results are in excellent agreement with other experimental and theoretical results from the literature [27, 66–71]. **TS1** has *C<sub>2</sub>* symmetry (*<sup>2</sup>B*), and it involves a hydrogen atom transfer (HAT) mechanism. The hydrogen atom being transferred is placed midway between the two oxygen atoms (*d<sub>OH</sub>* = 1.150 Å). The process corresponds to the homolytic breaking and forming of the OH bonds, and it involves an adiabatic energy barrier of 12.53 kcal mol<sup>-1</sup>, relative to **CR1**, which is in good agreement with other results from the literature [19, 21, 22, 24]. Table 2 shows that the energy barrier computed at different levels of theory used in this work differs in less than 0.26 kcal mol<sup>-1</sup>. This provides further support to the reliability of our results.



**Table 2** Zero-point energies (ZPE in kcal mol<sup>-1</sup>), entropies (S in a.u.), and relative energies, ZPE-corrected energies, enthalpies, and Gibbs energies (in kcal mol<sup>-1</sup>) for the reaction between HO and H<sub>2</sub>O

Compound	Method <sup>a</sup>	ZPE	S	$\Delta E$	$\Delta(E + ZPE)$	$\Delta H(298\text{ K})$	$\Delta G(298\text{ K})$
HO + H <sub>2</sub> O	A	19.5	87.5	0.00	0.00	0.00	0.00
	B	19.0	87.6	0.00	0.00	0.00	0.00
	C	19.5	87.5	0.00	0.00	0.00	0.00
CRI	A	21.5	67.3	-5.90	-3.85	-4.49	1.54
	B	21.2	67.0	-5.87	-3.72	-4.39	1.77
	C	21.5	67.3	-5.83	-3.78	-4.42	1.61
TS1	A	18.8	60.2	9.27	8.55	7.00	15.14
	B	18.4	60.3	9.15	8.56	7.02	15.17
	C	18.8	60.2	9.48	8.75	7.21	15.35

<sup>a</sup> Method A stands for values computed at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p) level with ZPE, enthalpy, and Gibbs energy corrections obtained at the BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p); Method B stands for values computed at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//QCISD/6-311 + G(2df,2p) level with ZPE, enthalpy, and Gibbs energy corrections obtained at the QCISD/6-311 + G(2df,2p); Method C stands for values computed at the CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p) level with ZPE, enthalpy, and Gibbs energy corrections obtained at the BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p)



**Fig. 2** Schematic reaction profile and selected geometrical parameters, at BH&HLYP and QCISD levels of theory, for the stationary points of the H<sub>2</sub>O + HO reaction. Values in parenthesis correspond to QCISD-optimized geometries

With respect to the PES of the HO + H<sub>2</sub>O reaction, there is a controversy in the literature regarding the features of the pre-reactive hydrogen-bonded complex. Unresolved question concerns whether the pre-reactive complex is the HOH...OH species, as suggested by Hand et al. [22], or the global minimum H<sub>2</sub>O...HO (CRI), as pointed out by Masgrau et al. [19] and by Uchimaru et al. [21]. To bring more light to this point, we also considered the possibility that along the PES, it could exist a branching of the

reaction that could occur through a VRI point [72]. We note that the steepest descent from the transition state in mass-weighted Cartesian coordinates is the simplest and widely used representation of a reaction path, which is well known as the IRC [48]. However, it should be taken into account that the IRC does not bifurcate, and due to this fact this representation of a reaction path is not well adapted to tackle the problem of branching reaction paths. Nevertheless, the VRI points gain importance when tackling the problem of reaction path branching. In fact, the possible existence of a VRI point along the PES in many cases explains the mixture of products observed experimentally, and now it is considered in many mechanistic studies [73]. From strictly theoretical point of view, the VRI points may form a manifold in the configuration space of the chemical species. This manifold can have the dimension  $N-2$ , if the configuration space of the PES has dimension  $N$  [74]. The characteristic attribute of a VRI point is that at least an eigenpair of the Hessian at this point has zero eigenvalue. This eigenvalue changes its sign when going along the gradient, where the corresponding eigenvector is orthogonal to the gradient. This means that a valley changes into a ridge or vice versa. The above two conditions, namely eigenvalue zero and zero overlap between the corresponding eigenvector with the gradient, characterize the  $N-2$  dimensional manifold. In addition to the VRI points another possibility emerges, that is, the IRC meets in a point a direction with zero curvature of the PES orthogonal to the gradient. There, the gradient is not orthogonal to one of the eigenvectors of the PES, in the general case, the eigenvalues are not zero. The zero curvature of the PES along the level line comes from a suitable linear combination of the eigenvectors. This point is labeled as valley-ridge transition point (VRTp). Notice that the features of a

VRI point are stronger than those of a VRTp point. As will see below, the present PES possesses this type of point.

In the PES associated with the present reaction mechanism, the IRC curve leads directly from the transition state **TS1** to the corresponding deeper valley. The IRC curve does not follow the crest of the ridge that leads to another transition state, and it leads to one minimum that corresponds to the global  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}$  (**CR1**) minimum. In other words, the located IRC leaves the asymmetric ridge, and it goes to a minimum. However, this IRC path crosses an equipotential line or contour line of the PES with null curvature and meets with the border of the ridge region. At the CASSCF level of theory, the VRTp is characterized by a  $\text{HO}\cdots\text{HOH}$  length of 1.458 Å and a  $\text{HO}\cdots\text{H}-\text{OH}$  angle of 151 degrees. Taking into account the CCSD(T) energies computed at the CASSCF geometries, we predict that the VRTp is located at 3.99 kcal mol<sup>-1</sup> below **TS1**. The border of the ridge region is defined by the set of points such that the projected Hessian matrix  $[(\mathbf{I} - \mathbf{P}^T)\mathbf{H}(\mathbf{I} - \mathbf{P})]$ , where the **P** matrix is build by the gradient direction and the six zeros corresponding to translations and rotations] has eigenvectors with null eigenvalues in addition to these seven mentioned directions. These eigenvectors with null eigenvalues are orthogonal to the gradient vector. Notice that these eigenvectors are not eigenvectors of the full Hessian matrix. At each point of the border line of the ridge region, the direction of the equipotential line has null curvature, and this direction is a linear combination of a subset of eigenvectors of the full Hessian matrix. The existence of a VRTp has important implications since both the  $\text{HOH}\cdots\text{OH}$  complex and the global minimum  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}$  (**CR1**) can be reached through this reaction.

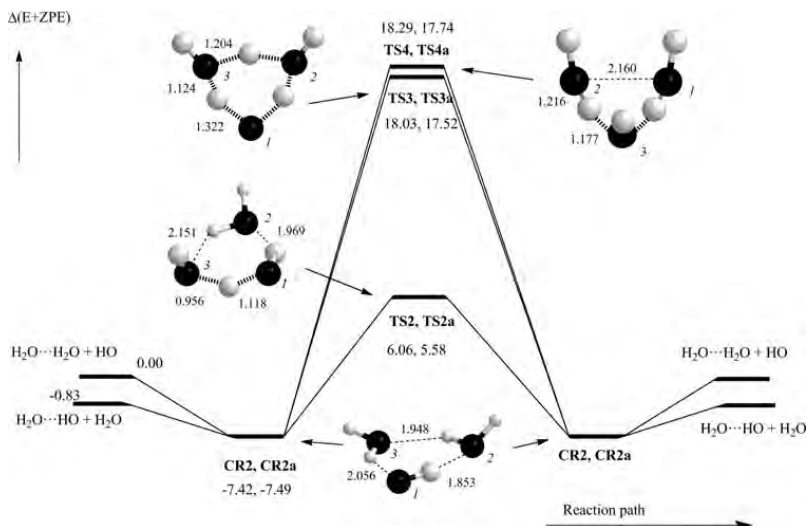
### 3.3 The reaction between hydroxyl radical and a water dimer

Figure 3 displays a schematic representation of the energy profile of the reaction, along with the most relevant geometrical parameters of the corresponding stationary points. Table 3 contains their relative energies. For each of the stationary points, we found two isomers differing in the relative orientations of the dangling hydrogen atoms. These two isomers are distinguished from each other by appending the letter a, and the results displayed in Table 3 show that the two isomers of each stationary point are almost energetically degenerate. For the sake of clarity, we have drawn in Fig. 3 only one of these two isomers for each stationary point, and the discussion along the text will refer to only one of these isomers.

The potential energy profile schematized in Fig. 3 shows that, starting at the  $(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{HO}$  reactants, the reaction begins with the formation of a hydrogen bond complex **CR2**, for which we computed a binding energy of 7.42 kcal mol<sup>-1</sup>. This complex has a three-membered ring structure where the two water molecules and the hydroxyl radical are held together by three hydrogen bonds. The calculated geometrical parameters compare quite well with those reported recently by Tsuji et al. [75]. Then, the reaction can proceed in two different ways, namely (a) dissociating into the  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}$  hydrogen bond complex plus  $\text{H}_2\text{O}$  and (b) proceeding through three different transition states. In this case, the exit channels are the same species than in the reactant channels.

Regarding to path (a), the **CR2a** complex has a geometric orientation that allows to dissociate directly into

**Fig. 3** Schematic reaction profile and selected geometrical parameters, at BH&HLYP level of theory, of the stationary points of the  $(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{HO}$  reaction

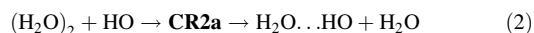


**Table 3** Zero-point energies (ZPE in kcal mol<sup>-1</sup>), entropies (S in a.u.), and relative energies, ZPE-corrected energies, enthalpies, and Gibbs energies (in kcal mol<sup>-1</sup>) for the reaction between HO and (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

Compound	ZPE	S	ΔE	Δ(E + ZPE)	ΔH(298 K)	ΔG(298 K)
H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O + OH	35.7	111.9	0.00	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O...HO + H <sub>2</sub> O	35.5	112.3	-0.66	-0.83	-0.96	-1.07
<b>CR2</b>	38.5	79.7	-10.28	-7.42	-8.67	0.93
<b>CR2a</b>	38.1	77.9	-9.94	-7.49	-9.03	1.12
<b>TS2</b>	35.5	76.2	6.27	6.06	4.28	14.95
<b>TS2a</b>	35.4	76.7	5.85	5.58	3.86	14.36
<b>TS3</b>	34.8	66.9	18.86	18.03	14.90	28.31
<b>TS3a</b>	34.7	67.0	18.45	17.52	14.41	27.80
<b>TS4</b>	36.2	67.7	17.79	18.29	15.38	28.55
<b>TS4a</b>	35.8	68.2	17.60	17.74	14.90	27.94

Values computed at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p) level with ZPE, enthalpy, and Gibbs energy corrections obtained at the BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p)

H<sub>2</sub>O...HO + H<sub>2</sub>O products, and the computed reaction energy is -0.83 kcal mol<sup>-1</sup>. This process is tagged in the present work as reaction 2, and it is very important from atmospheric purposes as it contributes to the formation of the hydrated hydroxyl radical in the atmosphere.



Regarding to path (b), we found three different elementary reactions. The first one occurs through **TS2a**, which has a three-membered ring structure. This reaction involves the homolytic breaking and forming of the O3-H and H-O1 bonds, respectively, so that the hydroxyl radical abstracts one hydrogen atom from a water molecule through a HAT mechanism. Figure 3 shows that the hydrogen atom being transferred is slightly closer (0.956 Å) to the oxygen atom of the water moiety than to the oxygen atom of the radical (1.118 Å) and that the transition state is stabilized by two hydrogen bonds. From an energetic point of view, our calculations predict this transition state to lie 5.58 kcal mol<sup>-1</sup> above the energy of the reactants water dimer plus hydroxyl radical (see Table 3). At this point, it is worth comparing this value with the 8.75 kcal mol<sup>-1</sup> computed for the transition state of the H<sub>2</sub>O + HO reaction described in the previous section (see Table 2). Consequently, the addition of a second water molecule produces a relative energy stabilization of the transition state of 3.17 kcal mol<sup>-1</sup>, which can be attributed to the energy stabilization produced by the formation of two hydrogen bonds in **TS2a**. However, looking at the energy barrier relative to the **CR2a** complex, the computed value is 13.07 kcal mol<sup>-1</sup>, which is even slightly larger than that reported for the naked reaction (12.40 kcal mol<sup>-1</sup>, see Table 2). Consequently, it seems that the possible catalytic effect originated by the hydrogen bond stabilizations occurring in the transition state is counteracted by the enhanced stability of the pre-reactive complex, in a similar

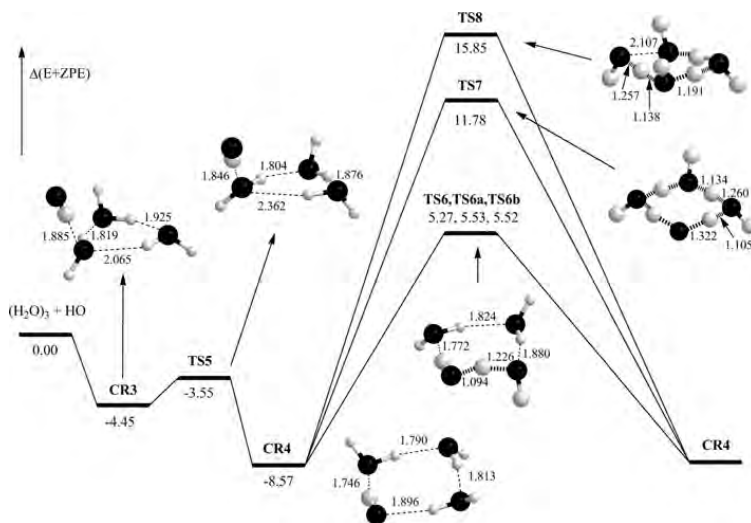
way as reported by Allodi et al. [70] for the methane oxidation by hydroxyl radical.

The second and third elementary reactions occur through **TS3** and **TS4**, which lie very high in energy (about 18 kcal mol<sup>-1</sup> above the energy of the (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> + HO reactants; see Table 3; Fig. 3), so that it is expected that they do not play any role. However, these elementary reactions are interesting from a mechanistic point of view. The analysis of **TS3** wave function indicates that the unpaired electron is mainly located over the hydroxyl radical moiety. It does not participate at all in the process, and the reaction mechanism involves a *triple proton transfer process*. In **TS4**, the different atoms are oriented in such a way that the unpaired electron of the hydroxyl radical moiety interacts with one oxygen atom of a water molecule, so that it occurs a transfer of an electron from this oxygen atom (O2) to the oxygen of the hydroxyl radical (O1), and this originates a simultaneous transfer of two protons (from O2 to O3 and from O3 to O1, see Fig. 3). This elementary reaction corresponds to a *proton coupled electron transfer mechanism* (pcet), and similar processes have been described recently in the literature for the gas-phase oxidation of formic acid by hydroxyl radical and for the same process assisted by a single water molecule [25, 27, 76].

### 3.4 The reaction between hydroxyl radical and water trimer

Figure 4 contains a schematic energy profile of the reaction between (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> and HO radical, along with the most relevant geometrical parameters of the main stationary points. Table 4 contains the relative energies. Figure 4 shows that the reaction begins with the formation of a complex between the water trimer and the hydroxyl radical (**CR3**), with a computed binding energy of 4.45 kcal mol<sup>-1</sup>. This complex retains the three-membered ring structure of the

**Fig. 4** Schematic reaction profile and selected geometrical parameters, at BH&HLYP level of theory, of the stationary points of the  $(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{HO}$  reaction. The reaction products are the same species than the reactants, and therefore they are not explicitly drawn



**Table 4** Zero-point energies (ZPE in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ), entropies ( $S$  in a.u.), and relative energies, ZPE-corrected energies, enthalpies, and Gibbs energies (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) for the reaction between HO and  $(\text{H}_2\text{O})_3$

Compound	ZPE	S	$\Delta E$	$\Delta(E + \text{ZPE})$	$\Delta H(298 \text{ K})$	$\Delta G(298 \text{ K})$
$(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{OH}$	52.9	122.6	0.00	0.00	0.00	0.00
$(\text{H}_2\text{O})_2 \dots \text{HO} + \text{H}_2\text{O}$	52.5	124.7	4.71	4.23	4.25	3.61
<b>CR3<sup>a</sup></b>	54.8	99.3	-6.27	-4.45	-4.86	2.07
<b>TS5<sup>a</sup></b>	53.9	99.9	-4.55	-3.55	-4.03	2.74
<b>CR4</b>	55.3	93.4	-10.91	-8.57	-9.42	-0.72
<b>TS6</b>	52.3	89.2	5.90	5.27	3.87	13.82
<b>TS6a</b>	52.1	90.4	6.38	5.53	4.24	13.83
<b>TS6b</b>	52.2	89.8	6.25	5.52	4.18	13.94
<b>TS7</b>	50.1	78.4	14.63	11.78	8.86	22.03
<b>TS8</b>	51.3	78.6	17.45	15.85	13.04	26.14

Values computed at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p) level with ZPE, enthalpy and Gibbs energy corrections obtained at the BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p)

<sup>a</sup> For the enthalpic, and Gibbs energy corrections, see Footnote 1

water trimer, and the hydrogen atom of the radical interacts with one of the oxygen atoms of  $(\text{H}_2\text{O})_3$  cluster. As in the previous section, for each stationary point there are three isomers differing in the relative orientations of the dangling hydrogen. They are almost degenerate in energy and, for the sake of clarity, we will consider the lowest energy one along the discussion.

The reaction goes on through **TS5**<sup>1</sup> to form the **CR4** complex, which has a four-membered ring structure (see Fig. 4). It is stabilized by four hydrogen bonds, and it lies  $8.57 \text{ kcal mol}^{-1}$  below the sum of the energies of the water

<sup>1</sup> The  $\text{CR3} \rightarrow \text{CR4}$  path is very flat and we have failed to find **TS5** at BH&HLYP level of theory. We have optimized it, and **CR3** too, using the B3LYP functional and their corresponding ZPE, entropy and enthalpy corrections have been employed in this case.

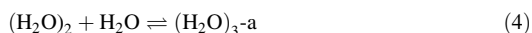
trimer and the hydroxyl radical reactants. Our computed geometrical parameters compare quite well with those reported recently by Tsuji et al. [75]. After this complex, the reaction can proceed through three different reaction paths. The three elementary reactions have the same electronic features as described in the previous section for the reaction of the water dimer with the hydroxyl radical, and they will be not discussed here. The first reaction (HAT process) goes through **TS6**, and it involves the homolytic breaking and forming of the O4-H and H-O1 bonds, respectively. Our calculations predict this transition state to lie  $5.27 \text{ kcal mol}^{-1}$  above the reactants energy, and the computed energy barrier is  $13.84 \text{ kcal mol}^{-1}$  relative to **CR4**. As discussed in the previous section, **TS6** lies lower in energy, relative to the separate reactants, than **TS1** of the

naked reaction, due to the extra stabilization originated by the hydrogen bond interactions. However, the energy barrier is also slightly larger because of the stability of the pre-reactive complex, counteracting, in part, thus the possible catalytic effect.

The transition structure of the second reaction path (TS7) lies 11.78 kcal mol<sup>-1</sup> above the energy of the reactants, and the process involves the simultaneous transfer of four protons. The third reaction path goes through TS8, and it lies 15.85 kcal mol<sup>-1</sup> above the energy of the reactants. In the same way as discussed for TS5 above, this process involves the transfer of an electron from oxygen atom (O4) to the oxygen of the hydroxyl radical (O1), and this originates a simultaneous transfer of three protons (from O2 to O1, from O3 to O2, and from O4 to O3), through proton-coupled electron transfer mechanism. The large energy barrier computed for these processes suggests that they will not play any role in the chemistry of the atmosphere.

### 3.5 Tropospheric concentration of the (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O...HO, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>...HO, and (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>...HO complexes

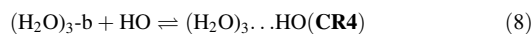
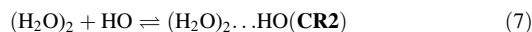
The calculations carried out in this work allow us to obtain the equilibrium constants for the formation of the water adducts reported in this work. With these values, we can estimate the atmospheric concentration of water dimer and trimer and the adducts formed between these complexes and the hydroxyl radical. This information is very interesting for atmospheric purposes, and therefore we considered three different conditions of relative humidity, namely 25, 50, and 75%, and temperatures ranging between 278 and 308 K. Reactions 3–8 have been considered for estimating the concentration of these species and, for the complexes containing hydroxyl radical, we considered a HO concentration of 1.0 × 10<sup>7</sup> molecules cm<sup>-3</sup>.



**Table 5** Calculated equilibrium constants ( $K_{\text{eq}}$  in cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>) for the formation of the (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>O...HO, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>...HO, and (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>...HO complexes at different temperatures

Reaction <sup>a</sup>	278 K	288 K	298 K	308 K
3	5.55 × 10 <sup>-21</sup>	4.60 × 10 <sup>-21</sup>	3.87 × 10 <sup>-21</sup>	3.30 × 10 <sup>-21</sup>
4	8.61 × 10 <sup>-20</sup>	5.06 × 10 <sup>-20</sup>	3.09 × 10 <sup>-20</sup>	1.95 × 10 <sup>-20</sup>
5	1.72 × 10 <sup>-19</sup>	1.05 × 10 <sup>-19</sup>	6.68 × 10 <sup>-20</sup>	4.37 × 10 <sup>-20</sup>
6	9.75 × 10 <sup>-21</sup>	7.61 × 10 <sup>-21</sup>	6.05 × 10 <sup>-21</sup>	4.89 × 10 <sup>-21</sup>
7	8.87 × 10 <sup>-21</sup>	5.41 × 10 <sup>-21</sup>	3.40 × 10 <sup>-21</sup>	2.21 × 10 <sup>-21</sup>
8	6.83 × 10 <sup>-19</sup>	3.84 × 10 <sup>-19</sup>	2.24 × 10 <sup>-19</sup>	1.36 × 10 <sup>-19</sup>

<sup>a</sup> For the reaction see text



In Table 5, we collected the computed equilibrium constants of these reactions, and Table 6 contains the estimated concentration of the (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O...HO, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>...HO, and (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>...HO complexes. Our calculations predict that the dimer concentration ranges between 5.95 × 10<sup>13</sup> and 1.06 × 10<sup>16</sup> molecule cm<sup>-3</sup>, whereas the trimer concentration ranges between 1.59·10<sup>12</sup> and 1.21 × 10<sup>15</sup> molecule cm<sup>-3</sup>. These values compare with the estimated values between 6 and 9 × 10<sup>14</sup> molecule cm<sup>-3</sup> for the dimer [39, 40] although Goldman et al. predict higher concentrations, up to 1.7 × 10<sup>15</sup> molecule cm<sup>-3</sup>, at higher relative humidity [41].

Regarding the concentrations of the (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>...HO complexes, the results displayed in Table 6 show that our calculations predict atmospheric concentrations of H<sub>2</sub>O...HO in the 1.01 × 10<sup>4</sup>–8.78 × 10<sup>4</sup> molecule cm<sup>-3</sup> range, whereas the concentrations of the (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>...HO and (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>...HO complexes are predicted to be much smaller, up to 1.14 × 10<sup>3</sup> molecule cm<sup>-3</sup>. For the H<sub>2</sub>O...HO, our results compare very well with the 5.5 × 10<sup>4</sup> molecule cm<sup>-3</sup> predicted by Allodi et al. at 298 K [70] but for the (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>...HO and (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>...HO complexes our calculations differ in about one order of magnitude from those predicted by Allodi et al. In analyzing these values, it should be pointed out that they have been obtained considering a population of the hydroxyl radical of 10<sup>7</sup> molecule cm<sup>-3</sup>, and therefore predicted concentration of these complexes will increase several orders of magnitude if local conditions imply higher concentrations of hydroxyl radical.

### 3.6 Tunneling dynamics and rate constants

The energy profiles shown in Figs. 2, 3, and 4 evidence that the present symmetric HAT proceeds across barrier heights of several kcal mol<sup>-1</sup>. This means, as it is well known, that tunneling transmission is instrumental for the accurate description of the reaction mechanism. In addition, the pre-

**Table 6** Estimated tropospheric concentrations (in molecule  $\text{cm}^{-3}$ ) of the  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HO}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2\dots\text{HO}$ , and  $(\text{H}_2\text{O})_3\dots\text{HO}$  complexes at different relative humidities (RH) and temperatures (T)

T	RH = 25%			RH = 50%			RH = 75%		
	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_2\text{O})_2$	$(\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_2\text{O})_2$	$(\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_2\text{O})_2$	$(\text{H}_2\text{O})_3$
278	$1.04 \times 10^{17}$	$5.95 \times 10^{13}$	$1.59 \times 10^{12}$	$2.07 \times 10^{17}$	$2.38 \times 10^{14}$	$1.27 \times 10^{13}$	$3.11 \times 10^{17}$	$5.36 \times 10^{14}$	$4.30 \times 10^{13}$
288	$1.92 \times 10^{17}$	$1.70 \times 10^{14}$	$5.08 \times 10^{12}$	$3.84 \times 10^{17}$	$6.79 \times 10^{14}$	$4.06 \times 10^{13}$	$5.76 \times 10^{17}$	$1.53 \times 10^{15}$	$1.37 \times 10^{14}$
298	$3.48 \times 10^{17}$	$4.68 \times 10^{14}$	$1.59 \times 10^{13}$	$6.95 \times 10^{17}$	$1.87 \times 10^{15}$	$1.27 \times 10^{14}$	$1.04 \times 10^{18}$	$4.21 \times 10^{15}$	$4.29 \times 10^{14}$
308	$5.99 \times 10^{17}$	$1.18 \times 10^{15}$	$4.47 \times 10^{13}$	$1.20 \times 10^{18}$	$4.73 \times 10^{15}$	$3.58 \times 10^{14}$	$1.80 \times 10^{18}$	$1.06 \times 10^{16}$	$1.21 \times 10^{15}$
	$\text{H}_2\text{O}\dots\text{HO}$	$(\text{H}_2\text{O})_2\dots\text{HO}$	$(\text{H}_2\text{O})_3\dots\text{HO}$	$\text{H}_2\text{O}\dots\text{HO}$	$(\text{H}_2\text{O})_2\dots\text{HO}$	$(\text{H}_2\text{O})_3\dots\text{HO}$	$\text{H}_2\text{O}\dots\text{HO}$	$(\text{H}_2\text{O})_2\dots\text{HO}$	$(\text{H}_2\text{O})_3\dots\text{HO}$
278	$1.01 \times 10^4$	9.28	7.24	$2.02 \times 10^4$	$3.71 \times 10^1$	$5.79 \times 10^1$	$3.03 \times 10^4$	$8.35 \times 10^1$	$1.96 \times 10^2$
288	$1.46 \times 10^4$	$1.52 \times 10^1$	$1.32 \times 10^1$	$2.92 \times 10^4$	$6.08 \times 10^1$	$1.05 \times 10^2$	$4.39 \times 10^4$	$1.37 \times 10^2$	$3.55 \times 10^2$
298	$2.10 \times 10^4$	$2.49 \times 10^1$	$2.44 \times 10^1$	$4.21 \times 10^4$	$9.95 \times 10^1$	$1.95 \times 10^2$	$6.31 \times 10^4$	$2.24 \times 10^2$	$6.58 \times 10^2$
308	$2.93 \times 10^4$	$3.87 \times 10^1$	$4.21 \times 10^2$	$5.85 \times 10^4$	$1.55 \times 10^2$	$3.36 \times 10^2$	$8.78 \times 10^4$	$3.48 \times 10^2$	$1.14 \times 10^3$

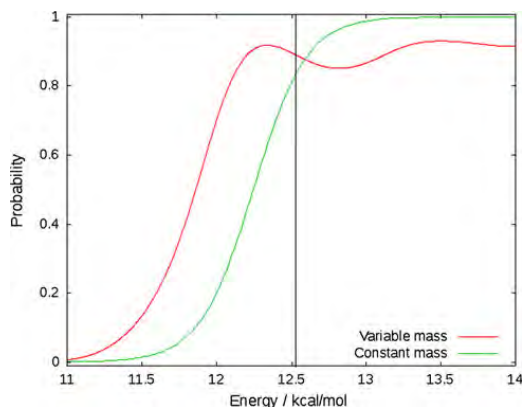
These estimations have been done according Eqs. 3–8

The concentration of the hydroxyl radical employed for the formation of the  $(\text{H}_2\text{O})_n\dots\text{HO}$  complexes is  $1.0 \times 10^7$  molecules  $\text{cm}^{-3}$

reactive complexes also play a determining role in the form of interferences (resonances) that may be reflected in the transmission factor.

Quantifying the above tunneling, resonance features requires performing some sort of quantum dynamics study. The present systems involve a large number of coupled degrees of freedom, so that solving exactly the nuclear dynamics problem proves as a daunting task. To alleviate this problem, some of the authors recently developed a quantum dynamics methodology, based on restricting the molecular motion to the reaction path, so that the computational requirements are reduced to a minimal amount. Specific details of the methodology are given elsewhere [59]. Here, it suffices to understand that a properly defined wavepacket has been time evolved along the reaction profile, as provided by the reaction path, and the energy-dependent transmission factor is computed afterward, by means of a suitable Fourier transform of a reactants autocorrelation function. Results of the tunneling dynamics are shown below, restricted to one- and two-water cases, for the sake of deeming clearer the ensuing comparisons. Since in all the cases, the HAT mechanism is energetically favored (see Figs. 2, 3, 4), we limited ourselves to it. This process has proven to have an important tunneling contribution for reaction 1 as it has been pointed out in previous studies of the literature [19, 21].

Figure 5 shows the energy-dependent transmission factor, for the reaction between OH radical and one water molecule. Fixed-mass calculations are compared with variable mass, since this comparison provides interesting clues on the role played by perpendicular modes in the reaction dynamics. Fixed-mass calculations show an important tunneling contribution to transmission, as well as antitunneling at energies above the barrier. These are



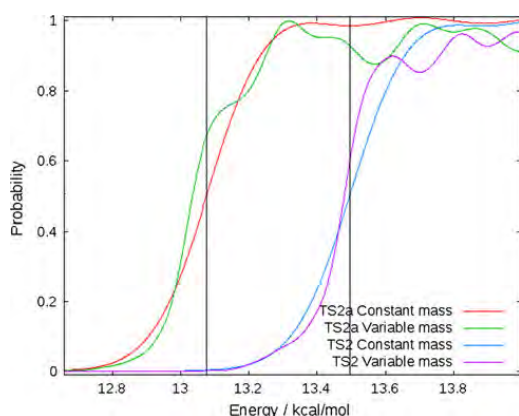
**Fig. 5** Calculated transmission factor for the reaction between HO and  $\text{H}_2\text{O}$ . The vertical black line corresponds to the classical energy barrier

rather expected results, considering the fact that, in the present process, a light atom, hydrogen, is transmitted between two heavy centers ( $\text{H}_2\text{O}$  and O). In addition, inspection of the potential energy profile along the IRC clearly tells that one should expect tunneling to be important, since the barrier develops a rather thin profile, becoming thinner as energy is increased. This has been done by considering the geometries and frequencies obtained at BH&HLYP/6-311 + G(2df,2p) level of theory and the energies computed at CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level of theory. However, tunneling appears even more enhanced, when one considers variable-mass results. One might then say that the influence of perpendicular modes is, rather surprisingly, to enhance reactivity below the

potential energy barrier. This is in contrast to numerous previous studies on tunneling, where the inclusion of more degrees of freedom normally inhibits tunneling. In addition, oscillations in the transmission factor, as energy is increased, are more intense in the variable-mass case, indicating that interference phenomena are enhanced by the inclusion of perpendicular modes. This is a suggestive result, whose origin may be traced back to the symmetric character of the present reactions and their Heavy–Light–Heavy nature.

Tunneling contribution to reaction, for the reaction between OH and two water molecules, is analyzed in Fig. 6. Q–RPH transmission factor, as a function of energy, is shown for *cis* and *trans* configurations of the water dimer. Results show, first, that *cis*–*trans* differences are only an energy shift, the qualitative shape being fairly equal. This is the reason why we do not show results for all the isomers in all cases, limiting ourselves to this case. Second, the contribution to tunneling is again remarkable, but the most outstanding feature is the oscillating nature of the transmission factor in the threshold and post-threshold regions. These oscillations are much more pronounced than the previous case. It is clearly an influence of the deeper **CR1** well (ca. 7.5 kcal mol<sup>-1</sup> for the two-water case, versus ca. 3.8 kcal mol<sup>-1</sup> well depth for the one-water reaction).

Further comparison between one- and two-water reactions evidences that, whereas tunneling is of similar importance for both reactions, antitunneling is remarkably larger in the one-water case. It is shown by the slower trend to unity, in the large energy regime, when comparing Figs. 5 and 6. This feature is interesting, since this large



**Fig. 6** Calculated transmission factor through **TS2** and **TS2a** for the reaction between HO and (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. The vertical black lines correspond to the classical energy barriers

antitunneling appears only in the variable mass case of the one-water reaction, *i.e.*, only when the perpendicular modes to reaction are taken into account. The primary conclusion is then that energy sequestering (from that available to reaction) is more effective for one-water than for two-water reactions. The explanation for such behavior might resort to a kind of entropic effect: energy flow concentrates more easily in a small number of non-reacting modes than in a larger number of them. In addition, the higher symmetry content, of the two-water TS, also suggests a much higher difficulty in concentrating the energy flow in non-reacting modes, when compared to the one-water reaction.

Once analyzed the behavior of the transmission factor along the reaction path, we computed the rate constant of the reaction. To do this, we considered the reactions to occur at 1 atm. of pressure, and we applied the steady-state approximation to the pre-reactive complex, and the rate constant is given by Eq. 9.

$$\kappa_{\text{TOT}} = K_{\text{eq}} \cdot k_2 \cdot \kappa_{\text{tun}} \quad (9)$$

where  $K_{\text{eq}}$  is the equilibrium constant,  $k_2$  is the unimolecular rate constant, and  $\kappa_{\text{tun}}$  is the tunneling contribution that has been computed by Eq. 10.

$$\kappa_{\text{tun}}(T) = \frac{\int_0^{\infty} T(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_{V_s}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} \quad (10)$$

We have to mention here that applying Eq. 9 is just a limiting case, and the effect of low pressures would require a different treatment that is beyond the scope of the present work.

In Table 7, we collected the computed rate constant. For the H<sub>2</sub>O + HO reaction, our computed values range between  $2.76 \times 10^{-17}$  and  $6.04 \times 10^{-17}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in the 200–400 K range of temperatures and compare very well with the results reported by Masgrau et al. [19] and Uchimaru et al. [21], the differences with the last one being mainly attributed to the fact that they use a reaction profile beginning in the reactants without taking into account the pre-reactive complex. It is worth noting here the importance of the tunneling contribution, mainly at low temperatures, as it was pointed out in previous works on this reaction [19, 21].

Although for the case of the reaction between HO and (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> we report rate constants, we pointed out in a previous section that the pre-reactive complex **CR2** dissociates into H<sub>2</sub>O...HO + H<sub>2</sub>O and therefore, we can conclude that the reaction through **TS2** would not occur at all.

The reaction between hydroxyl radical and water trimer is much more complex, and  $k_2$  is computed using Eq. 11 according to the unified statistical model [77], and the

**Table 7** Computed rate constants for the reaction between hydroxyl radical and water, water dimer, and water trimer

Reaction OH + H <sub>2</sub> O					
Temperature	$K_{\text{eq}}$	$k_{\text{TS1}}$	$\tau_{\text{tun}}$	$K_{\text{TOT}}$	
200	$1.72 \times 10^{-19}$	$5.09 \times 10^{-6}$	$3.15 \times 10^7$	$2.76 \times 10^{-17}$	
250	$2.19 \times 10^{-20}$	$1.32 \times 10^{-2}$	$5.33 \times 10^4$	$1.54 \times 10^{-17}$	
298	$6.05 \times 10^{-21}$	2.04	$1.40 \times 10^3$	$1.73 \times 10^{-17}$	
350	$2.32 \times 10^{-21}$	$9.92 \times 10$	$1.28 \times 10^2$	$2.95 \times 10^{-17}$	
400	$1.21 \times 10^{-21}$	$1.58 \times 10^3$	$3.16 \times 10^1$	$6.04 \times 10^{-17}$	
Reaction OH + (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>					
Temperature	$K_{\text{eq}}$	$k_{\text{TS2}}$	$\tau_{\text{tun}}$	$K_{\text{TOT}}$	
200	$1.90 \times 10^{-17}$	$2.24 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^7$	$4.47 \times 10^{-14}$	
250	$2.59 \times 10^{-19}$	$4.04 \times 10^{-1}$	$2.78 \times 10^4$	$2.91 \times 10^{-15}$	
298	$1.57 \times 10^{-20}$	$4.98 \times 10$	$9.47 \times 10^2$	$7.40 \times 10^{-16}$	
350	$1.77 \times 10^{-21}$	$2.05 \times 10^3$	$1.02 \times 10^2$	$3.70 \times 10^{-16}$	
400	$3.70 \times 10^{-22}$	$2.9 \times 10^4$	$2.76 \times 10$	$2.97 \times 10^{-16}$	
Reaction OH + (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>					
Temperature	$K_{\text{eq}}$	$k_{\text{TS5}}$	$k_{\text{TS6}}$	$\tau_{\text{tun}}^a$	$K_{\text{TOT}}$
200	$4.50 \times 10^{-16}$	$6.14 \times 10^{11}$	$1.24 \times 10^{-5}$	$2.24 \times 10^7$	$1.25 \times 10^{-13}$
250	$4.40 \times 10^{-18}$	$1.20 \times 10^{12}$	$3.89 \times 10^{-2}$	$4.01 \times 10^4$	$6.86 \times 10^{-15}$
298	$2.24 \times 10^{-19}$	$1.89 \times 10^{12}$	6.95	$1.11 \times 10^3$	$1.73 \times 10^{-15}$
350	$2.27 \times 10^{-20}$	$2.73 \times 10^{12}$	$3.83 \times 10^2$	$1.08 \times 10^2$	$9.37 \times 10^{-16}$
400	$4.45 \times 10^{-21}$	$3.56 \times 10^{12}$	$6.76 \times 10^3$	$2.77 \times 10$	$8.33 \times 10^{-16}$

$K_{\text{eq}}$  are in  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ ,  $K_2$  are in  $\text{s}^{-1}$ , then total constants  $K_{\text{TOT}}$  are in  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$\tau_{\text{tun}}$  is the tunneling correction

$K_2$  stands for  $k_{\text{TS1}}$ ,  $k_{\text{TS2}}$ ,  $k_{\text{TS5}}$ , and  $k_{\text{TS6}}$ , respectively

<sup>a</sup>  $\tau_{\text{tun}}$  applies to reaction through  $k_{\text{TS6}}$

$$\frac{1}{k_2} = \frac{1}{k_{\text{TS5}}} + \frac{1}{k_{\text{TS6}}} \quad (11)$$

results displayed in Table 5 show that in this case, the reaction is much faster than reaction 1, with values ranging between  $1.25 \times 10^{-13}$  and  $8.33 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in the 200–400 K range of temperatures. Here, it is important to note that the tunneling contribution is very similar to those occurring in reaction 1.

#### 4 Conclusions

The reactions between HO and (H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> (*n* = 1, 3) have been investigated using high-level theoretical methods, and the results obtained allow us to highlight the following points.

Regarding the water dimer and trimer, our calculations predict a binding energy of 2.86 kcal mol<sup>-1</sup> for (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> relative to H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O and 7.67 kcal mol<sup>-1</sup> for (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> relative to (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

Our calculations predict atmospheric concentration for the (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> complex in the range between  $5.95 \times 10^{13}$  and  $1.06 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$  and for the (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> complex in the range between  $1.59 \times 10^{12}$  and  $1.21 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$ ; depending on the atmospheric conditions of

relative humidity and temperature. For the H<sub>2</sub>O...HO complex, we predict atmospheric concentrations in the  $1.01 \times 10^4 - 8.78 \times 10^4 \text{ molecule cm}^{-3}$ , depending on the atmospheric conditions and considering a hydroxyl radical population of  $10^7 \text{ molecule cm}^{-3}$ . The concentration of the (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>...HO and (HO)<sub>3</sub>...HO is predicted to be about two orders of magnitude smaller.

All the reactions considered are symmetric, and they begin with the formation of a pre-reactive hydrogen-bonded complex.

For the reaction of hydroxyl radical with a single water molecule, our calculations predict that the pre-reactive hydrogen-bonded complex **CR1** has a binding energy of 3.78 kcal mol<sup>-1</sup>, whereas the transition state lies 12.53 kcal mol<sup>-1</sup> above **CR1**. Very interestingly, we found a VRI point along the reaction path, which is energetically located close to 4 kcal mol<sup>-1</sup> below the transition state, which allows branching the reaction path. The computed rate constant for this reaction range between  $2.76 \times 10^{-17}$  and  $6.04 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in the 200–400 K range of temperatures.

For the reaction between hydroxyl radical and water dimer, our calculations predict the pre-reactive complexes (**CR2** and **CR2a**) to have binding energies close to 7.5 kcal mol<sup>-1</sup>. Then, the reaction can proceed in two different ways: (a) dissociating directly into the H<sub>2</sub>O...HO



complex and  $\text{H}_2\text{O}$ , requiring an energy of ca 6.6 kcal mol<sup>-1</sup> and (b) proceeding through three different elementary reactions. In this case, the more favorable path occurs through **TS2a**, which is predicted to lie 13.07 kcal mol<sup>-1</sup> above **CR2a**, and it involves a hydrogen atom transfer mechanism. The high energy barrier computed for **TS2a** along with the rate constant computed for this elementary reaction indicated that the reaction between HO and  $(\text{H}_2\text{O})_2$  will produce  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , and it will contribute to the atmospheric formation of hydrated hydroxyl radical, which has an important significance in the chemistry of the atmosphere.

The reaction with hydroxyl radical and water trimer begins with the addition of the HO radical to the three-membered ring of the water trimer forming the **CR3** complex. Then, it occurs a geometrical rearrangement to form the four-membered ring **CR4** complex, which is computed to be 8.57 kcal mol<sup>-1</sup> more stable than the reactants. Then, the reaction can go on through three different reactions paths. The more favorable one occurs through **TS6**, which is predicted to lie 5.27 kcal mol<sup>-1</sup> above the separate reactants, and it involves a hydrogen atom transfer mechanism. This reaction is predicted to be faster than the reaction between hydroxyl radical and one water molecule, which has a rate constant in the range  $1.25 \times 10^{-13} - 8.33 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in the 200–400 K range of temperatures, a fact that is attributed to the complexity of the whole reaction path.

For all the reactions considered, the transmission via tunneling effect is found to be very important, especially at low temperatures. Other features that also appear to be relevant from a dynamical point of view and that deserve more studies are the enhancement of tunneling due to the inclusion of perpendicular modes via the Q-RPH, the remarkable antitunneling for the reaction between HO and  $\text{H}_2\text{O}$ , and the oscillations in the transmission factor for the reaction of the HO radical and  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . The latter is attributed to an increment of resonances due to the deeper well of the corresponding **CR1** compared with the HO +  $\text{H}_2\text{O}$  case.

**Acknowledgments** This research has been supported by the Generalitat de Catalunya (Grant 2009SGR01472) and the Spanish Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGYCIT, grants CTQ2008-06536/BQU and CTQ2008-02856/BQU). The calculations described in this work were carried out at the Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA), at the Computational Center of CTI–CSIC, and at the cluster of workstations of our group. Antoni Aguilar-Mogas and Marc Caballero gratefully thank to Ministerio de Ciencia e Innovación for a predoctoral fellowship. Javier González and Miquel Torrent-Sucarrat acknowledge CSIC for a JAE-DOC contract.

## References

- Wayne RP (2000) Chemistry of atmospheres, 3rd edn. Oxford University Press, Oxford
- Wennberg PO, Hanisco TF, Jaeglé L, Jacob DJ, Hintsas EJ, Lanzendorf EJ, Anderson JG, Gao RS, Keim ER, Donnelly SG, Negro LAD, Fahey DW, McKeen SA, Salawitch RJ, Webster CR, May RD, Herman RL, Proffitt MH, Margitan JJ, Atlas EL, Schauffler SM, Flocke F, McElroy CT, Bui TP (1998) Science 279:49–53
- Monks PS (2005) Gas-phase radical chemistry in the troposphere. Chem Soc Rev 34:376–395
- Jaeglé L, Jacob DJ, Brune WH, Wennberg PO (2001) Atmos Environ 35:469–489
- Hofzumahaus A, Rohrer F, Lu KD, Bohn B, Brauers T, Chang CC, Fuchs H, Holland F, Kita K, Kondo Y, Li X, Lou SR, Shao M, Zeng LM, Wahner A, Zhang YH (2009) Science 324(5935):1702–1704. doi:10.1126/science.1164566
- Mansergas A, Anglada JM (2007) ChemPhysChem 8:1534–1539
- Jacob DJ (2000) Atmos Environ 34(12–14):2131–2159
- Chameides WL, Davis DD (1982) J Geophys Res Oceans Atmospheres 87(NC7):4863–4877
- Hanson DR, Burkholder JB, Howard CJ, Ravishankara AR (1992) J Phys Chem 96(12):4979–4985
- Kregel KC, Zhang HJ (2007) Am J Physiol Regul Integr Comp Physiol 292(1):R18–R36
- Pryor WA, Houk KN, Foote CS, Fukuto JM, Ignarro LJ, Squadrito GL, Davies KJ (2006) Am J Physiol Regul Integr Comp Physiol 291(3):R491–R511
- Fridovich I (1998) J Exp Biol 201(Pt 8):1203–1209
- Kehler JP (2000) Toxicology 149(1):43–50
- Cooper WJ, Cramer CJ, Martin NH, Mezyk SP, O'Shea KE, von Sonntag C (2009) Chem Rev 109(3):1302–1345. doi:10.1021/cr078024c
- Sein MM, Gollock A, Schmidt TC, von Sonntag C (2007) ChemPhysChem 8(14):2065–2067
- Lesko TM, Colussi AJ, Hoffmann MR (2004) J Am Chem Soc 126:4432–4436
- Sehested K, Corfitzen H, Holman J, Hart EJ (1998) J Phys Chem A 102:2667–2672
- Dubey MK, Mohrschlager R, Donahue NM, Anderson JG (1997) J Phys Chem A 101(8):1494–1500
- Masgrau L, Gonzalez-Lafont A, Lluch JM (1999) J Phys Chem A 103(8):1044–1053
- Masgrau L, Gonzalez-Lafont A, Lluch JM (1999) J Comput Chem 20(16):1685–1692
- Uchimaru T, Chandra AK, Tsuzuki S, Sugie M, Sekiya A (2003) J Comput Chem 24:1538–1548
- Hand MR, Rodriguez CF, Williams IH, Balint-Kurti GG (1998) J Phys Chem A 102(29):5958–5966
- Basch H, Hoz S (1997) J Phys Chem A 101(24):4416–4431
- Deyl HJ, Luong AK, Clements TG, Continetti RE (2000) Faraday Discuss 115:147–160
- Olivella S, Anglada JM, Sole A, Bofill JM (2004) Chem Eur J 10:3404–3410. doi:10.1002/chem.200305714
- Vohringer-Martinez E, Hansmann B, Hernandez H, Francisco JS, Troe J, Abel B (2007) Science 315(5811):497–501
- Anglada JM, Gonzalez J (2009) ChemPhysChem 10(17):3034–3045. doi:10.1002/cphc.200900387
- Luo Y, Maeda S, Ohno K (2009) Chem Phys Lett 469:57–61
- Aloisio S, Francisco JS, Friedl RR (2000) J Phys Chem A 104:6597–6601

30. Zhu RS, Lin MC (2002) *Chem Phys Lett* 354(3–4):217–226
31. Anglada JM, Aplincourt P, Bofill JM, Cremer D (2002) *Chem-PhysChem* 2:215–221
32. Crehuet R, Anglada JM, Bofill JM (2001) *Chem Eur J* 7(10):2227–2235
33. Neeb P, Sauer F, Horie O, Moortgat GK (1997) *Atmos Environ* 31(10):1417–1423
34. Gonzalez J, Torrent-Sucarrat M, Anglada JM (2010) *Phys-ChemChemPhys* 12(9):2116–2125. doi:10.1039/b916659a
35. Bahnson BJ, Colby TD, Chin JK, Goldstein BM, Klinman JP (1997) *Proc Natl Acad Sci USA* 94(24):12797–12802
36. Giese K, Petkovic M, Naundorf H, Kuhn O (2006) *Phys Rep Rev Sect Phys Lett* 430(4):211–276. doi:10.1016/j.physrep.2006.04.005
37. Guallar V, Gherman BF, Miller WH, Lippard SJ, Friesner RA (2002) *J Am Chem Soc* 124(13):3377–3384. doi:10.1021/ja0167248
38. Makri N (1999) *Annual Rev Phys Chem* 50:167–191
39. Pfeilsticker K, Lotter A, Peters C, Bosch H (2003) *Science* 300(5628):2078–2080
40. Dunn ME, Pokon EK, Shields GC (2004) *J Am Chem Soc* 126:2647–2653
41. Goldman N, Fellers RS, Leforestier C, Saykally RJ (2001) *J Phys Chem A* 105(3):515–519
42. Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98:1372
43. Frisch MJ, Pople JA, Binkley JS (1984) *J Chem Phys* 80:3265–3269
44. Hehre WJ, Radom L, Schleyer PvR, Pople JA (1986) *Ab initio molecular orbital theory*. Wiley, New York, pp 86–87
45. Ishida K, Morokuma K, Kormornicki A (1977) *J Chem Phys* 66:2153
46. Gonzalez C, Schlegel HB (1989) *J Chem Phys* 90:2154
47. Gonzalez C, Schlegel HB (1990) *J Phys Chem* 94:5523
48. Fukui K (1970) *J Phys Chem* 74(23):4161
49. Cizek J (1969) *Adv Chem Phys* 14:35
50. Barlett RJ (1989) *J Phys Chem* 93:1963
51. Pople JA, Krishnan R, Schlegel HB, Binkley JS (1978) *Int J Quant Chem XIV*:545–560
52. Pople JA, Head-Gordon M, Raghavachari K (1989) *J Chem Phys* 90(8):4635–4636
53. Dunning THJ (1989) *J Chem Phys* 90:1007
54. Kendall RA, Dunning TH, Harrison RJ (1992) *J Chem Phys* 96(9):6796–6806
55. Pople JA, Head-Gordon M, Raghavachari K (1987) *J Chem Phys* 87:5968
56. Roos BO (1987) *Adv Chem Phys* 69:399
57. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JA Jr, Montgomery J, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2004) *Gaussian 03, revision C.01* edn. Gaussian, Inc., Wallingford, CT
58. Schmidt MW, Baldridge KK, Boatz JA, Elbert ST, Gordon MS, Jensen JH, Koseki S, Matsunaga N, Nguyen KA, Su SJ, Windus TL, Dupuis M, Montgomery JA (1993) *Gamess 2004*. *J Comput Chem* 14:1347–1363
59. Gonzalez J, Gimenez X, Bofill JM (2009) *J Chem Phys* 131(5):054108. doi:10.1063/1.3194135
60. Gonzalez J, Gimenez X, Bofill JM (2001) *J Phys Chem A* 105(20):5022–5029. doi:10.1021/jp003793k
61. Gonzalez J, Gimenez X, Bofill JM (2007) *J Comput Chem* 28(13):2111–2121. doi:10.1002/jcc.20729
62. Gonzalez J, Gimenez X, Bofill JM (2007) *J Comput Chem* 28(13):2102–2110. doi:10.1002/jcc.20728
63. Gonzalez J, Gimenez X, Bofill JM (2004) *Theor Chem Acc* 112(2):75–83. doi:10.1007/s00214-004-0571-6
64. Askar A, Cakmak AS (1978) *J Chem Phys* 68(6):2794–2798
65. Klopper W, de Rijdt J, van Duijneveldt FB (2000) *PhysChem-ChemPhys* 2(10):2227–2234
66. Zhou Z, Qu Y, Fu A, Du B, He F, Gao H (2002) *Int J Quant Chem* 89:550–558
67. Cooper PD, Kjaergaard HG, Langford VS, McKinley AJ, Quickenden TI, Schofield DP (2003) *J Am Chem Soc* 125(20):6048–6049
68. Engdahl A, Karlstrom G, Nelander B (2003) *J Chem Phys* 118(17):7797–7802
69. Ohshima Y, Sato K, Sumiyoshi Y, Endo Y (2005) *J Am Chem Soc* 127(4):1108–1109
70. Allodi MA, Dunn ME, Livada J, Kirschner KN, Shields GC (2006) *J Phys Chem A* 110(49):13283–13289
71. Soloveichik P, O'Donnell BA, Lester MI, Francisco JS, McCoy AB (2010) *J Phys Chem A* 114(3):1529–1538. doi:10.1021/jp907885d
72. Quapp W, Hirsch M, Heidrich D (1998) *Theor Chem Acc* 100(5–6):285–299
73. Ess DH, Wheeler SE, Iafe RG, Xu L, Celebi-Olcum N, Houk KN (2008) *Angew Chem Int Ed Engl* 47(40):7592–7601. doi:10.1002/anie.200800918
74. Valtazanos P, Ruedenberg K (1986) *Theor Chim Acta* 69(4):281–307
75. Tsuji K, Shibuya K (2009) *J Phys Chem A* 113(37):9945–9951. doi:10.1021/jp903648z
76. Anglada JM (2004) *J Am Chem Soc* 126(31):9809–9820
77. Miller WH (1976) *J Chem Phys* 65:2216–2223

# A Relation Between the Eikonal Equation Associated to a Potential Energy Surface and a Hyperbolic Wave Equation

Josep Maria Bofill,<sup>\*,†,‡</sup> Wolfgang Quapp,<sup>\*,§</sup> and Marc Caballero<sup>||,‡</sup><sup>†</sup>Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain<sup>‡</sup>Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona (IQTUB), Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain<sup>§</sup>Mathematisches Institut, Universität Leipzig, PF 100920, D-04009 Leipzig, Germany<sup>||</sup>Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

**ABSTRACT:** The potential energy surface (PES) of a molecule can be decomposed into equipotential hypersurfaces. We show in this article that the hypersurfaces are the wave fronts of a certain hyperbolic partial differential equation, a wave equation. It is connected with the gradient lines, or the steepest descent, or the steepest ascent lines of the PES. The energy seen as a reaction coordinate plays the central role in this treatment.

## 1. INTRODUCTION

The potential energy surface (PES)<sup>1–3</sup> is the basic element of the chemical reaction path and of theories of chemical dynamics. The PES is a continuous function with respect to the coordinates of the nuclei, having also continuous derivatives up to a certain order not specified here, but required by the operations which are to be carried out. The PES can be seen as formally divided in catchments associated with local minimums.<sup>1</sup> The minimums are associated with chemical reactants and products. The first order saddle points or transition states (TSs) are located at the deepest points of the boundary of the basins. According to these definitions, both points, TS and minimums, correspond to stationary points of the PES, but they differ in the structure of the Hessian matrix. Two minimums of the PES can be connected through a TS via a continuous curve in the  $N$ -dimensional coordinate space, describing the coordinates of the nuclei. The curve characterizes a reaction path (RP). One can define many types of curves satisfying the above requirement. This is the reason for the variety of RP models. One of the most used RP models is the steepest descent (SD) from the TS to the reactant or product. The SD reaction path in mass weighted coordinates is normally called the intrinsic reaction coordinate (IRC).<sup>4–6</sup> The discussion of a coordinate independent definition of SD curves was already given.<sup>7</sup>

The SD curves and in particular the IRC path are in fact orthogonal trajectories to the contour hypersurfaces,  $V(\mathbf{q}) = \nu = \text{constant}$ , if the corresponding metric relations are used, see ref 7. In this paper, we will assume  $N$  orthogonal and equidistant coordinates,  $\mathbf{q}$ , thus Cartesians of the  $n$  atoms with  $N = 3n$ , for simplicity only. Then the metric matrix reduces to the unity matrix. In the determination of the SD curves, the relation between the gradient field and the associated orthogonal trajectories is relevant. At this point it is important to remember that the Hamilton–Jacobi equation or eikonal equation describes a relation between the contour of a surface and curves.<sup>8</sup> In addition the difference between two contour hypersurfaces is related to a functional depending on some arguments that characterize the SD curves. The connection

between the field of SD curves of a PES and the picture of the Hamilton–Jacobi theory was discussed by Bofill and Crehuet.<sup>8</sup> From a theoretical point of view (however not numerically) the SD curves and the inverse ones, the steepest ascent (SA) curves, are equivalent. (Intensive numerical treatments of IRC following procedures are known.<sup>9</sup>) The SA curves emerging from a minimum of the PES can be seen as traveling in an orthogonal manner through the contour hypersurfaces of this PES. In addition, it should be noted that the construction of the contour hypersurface,  $V(\mathbf{q}) = \nu = \text{constant}$ , such that all points satisfying this equation possess the same equipotential difference with respect to another contour hypersurface and specifically with the value of the PES in the minimum, is similar to the construction of the Fermat–Huygens of propagation of the cone rays. Notice that the construction of the Fermat–Huygens of propagation of rays and Hamilton–Jacobi theory are strongly connected.<sup>10</sup> Using this analogy, we will develop a wave equation theory for contour hypersurfaces of the PES.

## 2. THE EIKONAL EQUATION

The eikonal equation of SD curves in a PES domain is<sup>8,11,12</sup>

$$\nabla_{\mathbf{q}}^T V(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) = G(\mathbf{q}) \quad (1)$$

where  $\nabla_{\mathbf{q}}^T = (\partial/\partial q_1, \dots, \partial/\partial q_N)$  and  $G(\mathbf{q})$  is the square of the gradient norm at the point  $\mathbf{q}$ . The equation means that, if a function  $G(\mathbf{q})$  is given, then we search for a potential  $V(\mathbf{q})$  fulfilling this eikonal condition. In eq 1 the PES function  $V(\mathbf{q})$  represents the minimal total geodesic distance, and  $G(\mathbf{q})$  is the geodesic distance function at each point  $\mathbf{q}$  of the PES domain. This geodesic distance function is defined at the beginning of the problem, and the solution  $V(\mathbf{q})$  to the above problem represents the total geodesic distance, which is the smallest obtainable integral of  $G(\mathbf{q})$ , considered over all possible curves throughout the computational domain from a start point to a

Special Issue: Berny Schlegel Festschrift

Received: June 23, 2012

Published: August 22, 2012

final point. The integral of  $G(\mathbf{q})$  on the SA curve joining these two points is<sup>8,11–14</sup>

$$V(\mathbf{q}) = \int_{t_0}^{t_f} \sqrt{G(\mathbf{q}) \left( \frac{d\mathbf{q}}{dt} \right)^T \left( \frac{d\mathbf{q}}{dt} \right)} dt \quad (2)$$

where  $t$  is the parameter that characterizes the SA curve and  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{SA}}(t)$ . From a practical point of view, first order nonlinear partial differential eq 1 is solved for this total geodetic distance function  $V(\mathbf{q})$  first, and the actual stationary or cheapest path from  $\mathbf{q}_{\text{SD}}(t_f)$  to  $\mathbf{q}_{\text{SD}}(t_0)$  is obtained by starting at the final point and integrating a trajectory backward along the gradient field  $\nabla_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q})$ . Eikonal eq 1 is an example of the general static Hamilton–Jacobi equation. In other words, eikonal eq 1 tells us that as the parameter  $t$  evolves, the coordinates  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{SA}}(t)$  evolve, and the contour hypersurface with constant potential energy  $V(\mathbf{q}) = \nu$  changes, through the coordinates  $\mathbf{q}$ . A point of this contour hypersurface is linked to a point of the neighborhood contour hypersurface. This set of points defines a SD curve that makes the integral functional, eq 2, extreme. One can establish some analogies between the propagation of light through a medium having a variable index of refraction and the present problem. Just as the light rays are given as extremal paths of least time, now the SD curves are extremal paths of the PES.

### 3. AN ANSATZ OF A WAVE EQUATION

The SA curves starting at a minimum are a set of curves traveling in an orthogonal manner through the contour hypersurfaces of the PES. Notice the important fact that each SA curve cuts each member of the family of contour hypersurfaces in one and only one point. Additionally, the SA curves are strictly monotonic in  $\nu$  between stationary points. Thus, we can establish a one-to-one relation between a point of the curve and the energy value of the member of the family of contour hypersurfaces. In other words the SA curve,  $\mathbf{q}(t)$ , can be expressed as  $\mathbf{q}(\nu)$  being  $\nu$  the energy of the contour hypersurface at the point  $\mathbf{q}(t)$ .<sup>13</sup> The family of contour hypersurfaces is geodesically equidistant. In the present understanding the distance is the energy difference. It is known that a family of energy equidistant contour hypersurfaces is the solution of eikonal eq 1.<sup>10</sup> But the construction of a solution of eikonal eq 1 as a contour hypersurface with constant potential energy is similar to the Fermat–Huygens principle for the construction of wave fronts.<sup>8,11,15</sup> The aim of this paper is to find the equation that governs the propagation of the “wave” associated with the SA curves. The unique possibility is a second order partial differential equation such that its associated characteristic equation is eikonal eq 1, which is related with the PES. Furthermore, characteristic curve solutions of eq 1 are just the SA curves.<sup>8</sup> Consequently, let us consider a wave equation in  $N + 1$  dimensions,  $q_1, \dots, q_N$  and  $\nu$

$$\nabla_{\mathbf{q}}^2 \psi(\mathbf{q}, \nu) - G(\mathbf{q}) \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} \psi(\mathbf{q}, \nu) = 0 \quad (3)$$

where  $\nabla_{\mathbf{q}}^2 = \nabla_{\mathbf{q}}^T \nabla_{\mathbf{q}} = \partial^2 / \partial q_1^2 + \dots + \partial^2 / \partial q_N^2$ . Note that we treat  $\nu$  as an independent variable.  $\psi(\mathbf{q}, \nu)$  is, for the time being, an abstract field in any medium with slowness  $1/G(\mathbf{q})^{1/2}$ , which also emerges in eq 1. Equation 3 looks like a wave equation where the time variable,  $t$ , is replaced by the variable  $\nu$  and where the factor  $1/G(\mathbf{q})^{1/2}$  plays the role of the velocity of the corresponding wave solution. The concept of “medium” is used here by comparison with the propagation of waves associated

with rays of light that propagate in a (maybe inhomogeneous) medium.

Of course, eq 3 is of hyperbolic type by signature  $++\dots+-$  since  $G(\mathbf{q}) > 0$ , thus outside of stationary points. Note that the factor,  $G(\mathbf{q})$ , changes the character of eq 3 into a differential equation with variable coefficients. The solution of such equations is usually assumed to be more difficult than that of equations with constant coefficients. However, in this case, a particular solution will become easier, see section 4.

First, we look for the characteristic manifold of eq 3, see ref 10, part II, chapter VI, paragraph 2. The solutions of hyperbolic equations are “wave-like”. If a disturbance is done in the initial data of a hyperbolic differential equation, then not every point of space feels the disturbance at once. Relative to the fixed “energy” coordinate,  $\nu$ , the disturbances have a finite propagation speed. They travel along the so-called characteristics of the equation. The method of characteristics is a technique to solve this type of partial differential equation. Though it is usually applied to first order equations, the method of characteristics is valid also for our second order hyperbolic equation. The idea is to reduce a partial differential equation to a family of ordinary differential equations along which the solution can be integrated from some initial data given on a suitable hypersurface. To find here the characteristics, we have to treat the quadratic form, which is connected with eq 3

$$\sum_{i=1}^N \varphi_{q_i}^2 - G(\mathbf{q}) \varphi_{\nu}^2 = 0 \quad (4)$$

where  $\varphi_{q_i}$  means the derivation to  $q_i$  of the characteristic function  $\varphi$ , and the last derivation to energy,  $\nu$ , with number  $(N + 1)$  is symbolized by the index  $\nu$ . We note that the factor  $G(\mathbf{q})$  creates problems since it becomes zero at stationary points. The shapes of the solution of eq 4, the characteristics, are  $N$ -dimensional hypersurfaces. They are conoids in regions outside of a stationary point of the PES. The global behavior is distorted by the zero of the gradient at a stationary point. On the other hand, the characteristic equation of eq 3 has an associated characteristic plane

$$\left( (\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^T, (\nu - \nu_0) \right) \begin{pmatrix} \nabla_{\mathbf{q}} \varphi|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} \\ \partial \varphi / \partial \nu|_{\nu=\nu_0} \end{pmatrix} = 0 \quad (5)$$

We call the vector  $\mathbf{r}$  the resulting vector of the normalization of the vector  $(\nabla_{\mathbf{q}}^T \varphi, \partial \varphi / \partial \nu)$ . An element of the  $\mathbf{r}$  vector, say  $r_j$ , is the cosine of the angle between the normal vector to the characteristic plane and the  $q_j$  axis. Because the characteristic equation, eq 4, is homogeneous with respect to the vector  $(\nabla_{\mathbf{q}}^T \varphi, \partial \varphi / \partial \nu)$ , we can replace it by the normalized vector  $\mathbf{r}$  and get in eq 4

$$r_{\mathbf{q}}^T \mathbf{r}_{\mathbf{q}} - G(\mathbf{q}) r_{\nu}^2 = \underbrace{[(r_{\mathbf{q}}^T \mathbf{r}_{\mathbf{q}})^{1/2} - G(\mathbf{q})^{1/2} r_{\nu}]}_{\text{forward conoid}} \underbrace{[(r_{\mathbf{q}}^T \mathbf{r}_{\mathbf{q}})^{1/2} + G(\mathbf{q})^{1/2} r_{\nu}]}_{\text{backward conoid}} = 0 \quad (6)$$

Using the normalization condition of the  $\mathbf{r}$  vector, the left-hand side of the equation can be transformed in the following manner

$$r_{\mathbf{q}}^T \mathbf{r}_{\mathbf{q}} - G(\mathbf{q}) r_{\nu}^2 = 1 - (1 + G(\mathbf{q})) r_{\nu}^2 = 0 \quad (7)$$

From this, we find

$$r_{\nu} = \frac{1}{(1 + G(\mathbf{q}))^{1/2}} \quad (8)$$

which is the cosine of the angle between the  $\nu$  axis and the normal vector to the characteristic plane. Using the forward conoid expression, we obtain the radius of the “circle” of the conoid, for an intersection hyperplane to a fixed  $\nu$ ,

$$(\mathbf{r}_{\mathbf{q}}^T \mathbf{r}_{\mathbf{q}})^{1/2} = \frac{G^{1/2}(\mathbf{q})}{(1 + G(\mathbf{q}))^{1/2}} \quad (9)$$

A schematic view to a straightforward cone with apex  $\mathbf{q}_0$  is given in Figure 1.

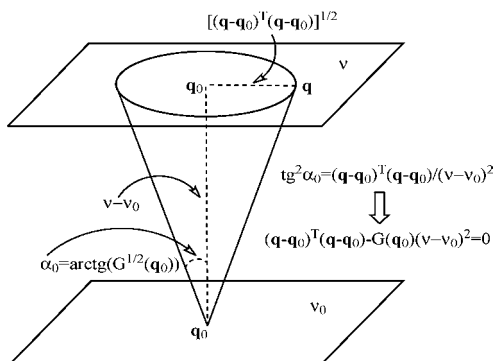


Figure 1. Schematic forward cone in three dimensions, if  $G(\mathbf{q}) = 1$  is used for simplicity.

A surface  $\varphi(\mathbf{q}, \nu) = 0$ , such that at every point  $(\mathbf{q}, \nu)$  the gradient vector  $(\nabla_{\mathbf{q}}^T \varphi, \partial \varphi / \partial \nu)$  has the same direction as the  $\mathbf{r}$  vector, is a characteristic surface. The Cauchy–Kowalewsky theorem breaks down at such points.

A trivial conclusion is the following. If  $d\mathbf{q}/dt$  is the tangent of a steepest ascent (descent) curve, then the two relations hold

$$\mathbf{r}_{\nu} = 1 / (1 + (d\mathbf{q}/dt)^T (d\mathbf{q}/dt))^{1/2} \quad (10)$$

$$(\mathbf{r}_{\mathbf{q}}^T \mathbf{r}_{\mathbf{q}})^{1/2} = \frac{[(d\mathbf{q}/dt)^T (d\mathbf{q}/dt)] / (1 + (d\mathbf{q}/dt)^T (d\mathbf{q}/dt))^{1/2}}{1} \quad (11)$$

which determine the direction of the tangential hyperplane of a characteristic surface,  $\varphi(\mathbf{q}, \nu)$ , through the curve.

We develop a one-dimensional example ( $N = 1$ ), and we use  $x = q_1$  for the coordinate. The test function is a double well potential

$$V(x) = (x^2 - 1)^2 \quad (12)$$

The gradient of the function is  $\nabla_x V(x) = 4x(x^2 - 1)$ , and  $G(x)$  is the square of the gradient. The stationary points of the surface are located at  $x = 0$  and  $\pm 1$ , point 0 being a first order saddle point with  $V(0) = 1$ . The two other points are the minimums with  $V(\pm 1) = 0$ . We have

$$\mathbf{r}_{\nu} = 1 / (16x^2(x^2 - 1)^2 + 1)^{1/2} \quad (13)$$

So, for both  $x = 0$  (saddle point) and  $x = 1$  (minimum), it is  $\mathbf{r}_{\nu} = 1$  and  $\mathbf{r}_x = 0$ . For the coordinate  $x$ , we have the following relation on the  $(0, 1)$  interval

$$\mathbf{r}_x = 4x(x^2 - 1) / (16x^2(x^2 - 1)^2 + 1)^{1/2} \quad (14)$$

The development of the vector  $(\mathbf{r}_x, \mathbf{r}_{\nu})$  is shown in Figure 2.

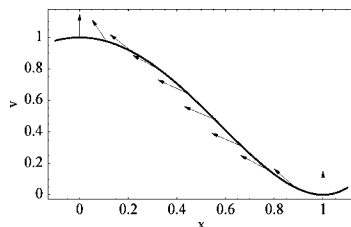


Figure 2. Function  $V(x)$  and vectors of the characteristic direction  $(\mathbf{r}_x, \mathbf{r}_{\nu})$  along the profile.

The opening angle of the conoid changes along the profile. At the stationary points, the cone apex is a pure vector head. Its opening angle is zero. The vector is “energy-like” along the energy axis,  $\nu$ . The vector is orthogonal to the gradient, which is zero. It is obvious that only nonstationary points with  $G(\mathbf{q}) > 0$  are useful points for any treatments. In analogy, if the profile is a minimum energy path (MEP) in a higher dimensional example, say for  $V(x, y) = (x^2 - 1)^2 + y^2$ , and we move a tiny step away from the SP, then we can calculate the steepest descent from SP to a minimum, as well as have the steepest ascent, and vice versa. Note, at values  $x_1 = 0.27$  and  $x_2 = 0.84$ , the characteristic direction crosses the gradient. The gradient has an “energy-like” direction inside the interval  $(x_1, x_2)$ . (One could speculate that along “energy-like” gradients a steepest descent method works well; however, if the gradient is “space-like,” then such a method can tend to zig-zag.)

To solve eq 4, we try a function  $\varphi(\mathbf{q}, \nu)$  in the form<sup>16</sup>

$$\varphi(\mathbf{q}, \nu) = e^{i[\nu - V(\mathbf{q})]} - 1 \quad (15)$$

Its substitution into eq 4 fulfills this equation, because the derivations of  $\varphi$  lead directly to eikonal eq 1. If we put  $\varphi = \text{constant} = 0$ , we can obtain the solution for the variable  $\nu$ , with  $\nu = V(\mathbf{q})$ , which is exactly its definition; thus it is correct. The wavefront of eq 3 develops along its characteristic manifold along a curve in the  $(N + 1)$  space, which is described by a SA curve with  $V(\mathbf{q}) = \nu$  for the current  $t$  value. We can say that the progression of wave eq 3, which is a hyperbolic partial differential equation, is regulated by eikonal eq 1, a first order partial differential equation. A general rigorous proof of this result is based on the theory of characteristics of partial differential equations.<sup>10,17,18</sup>

#### 4. A MORE REFINED WAVE EQUATION

The function  $\varphi(\mathbf{q}, \nu)$  from eq 15 does not fulfill the first ansatz of wave eq 3 because of the chain rule. There emerges an additional term besides the eikonal terms of eq 1. However, we can attempt an extension of eq 3 via a “friction” term

$$\left( \nabla_{\mathbf{q}}^2 - G(\mathbf{q}) \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} + \text{Trace } \mathbf{H} \frac{\partial}{\partial \nu} \right) \psi(\mathbf{q}, \nu) = 0 \quad (16)$$

$\mathbf{H}$  is the Hessian of the PES at the current point  $\mathbf{q}$ ; thus  $\mathbf{H} = \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{g}^T$  with the gradient of the PES,  $\mathbf{g}$ . If  $F$  is any function of one real variable,  $F(x)$ , with first and second continuous derivations, then

$$\Psi(\mathbf{q}, \nu) = F(\nu - V(\mathbf{q})) \quad (17)$$

is a solution of extended wave eq 16. The proof is straightforward. The solution is a kind of generalized plane

wave with the fixed phase function,  $Z(\mathbf{q}, \nu) = \nu - V(\mathbf{q})$ , and the waveform function  $F$ , see ref 10, part II, chapter VI, paragraph 18. Note that the solution, eq 17, is simpler than some spherical wave solutions for wave equations with constant coefficients,<sup>19</sup> and ref 10 part II, chapter VI, paragraph 13, section 4, because we can drop the so-called “distortion” factor. The principal part of eq 16 is the same as in eq 3; thus the characteristic manifold here is also the same. Since the friction term is of low order, eikonal eq 1 is not affected. Note that the plus sign in the “friction” term with the *Trace H* coefficient is somewhat “unphysical” if *Trace H* > 0.

The solution, eq 17, of the refined wave equation allows the application of deep conclusions concerning the Huygens principle, see section 7 below.

In the general theory of hyperbolic differential equations, one uses the normal form of the wave equation. We will now derive it. The part of second order in eq 3, or eq 16, is

$$\nabla_{\mathbf{q}}^2 \psi(\mathbf{q}, \nu) - G(\mathbf{q}) \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} \psi(\mathbf{q}, \nu) \quad (18)$$

Note that the factor  $G(\mathbf{q})$  depends only on the space variables,  $\mathbf{q}$ , but not on the potential variable,  $\nu$ . The so-called metric matrix in eq 18 is

$$(g^{ij})_{i,j=1,\dots,N+1} = \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0}^T & -G(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \quad (19)$$

$\mathbf{E}$  is the  $N$ -dimensional unit matrix, and  $\mathbf{0}$  is the  $N$ -dimensional zero vector. Because the metric matrix here is only a diagonal matrix, its inverse matrix is simply

$$(g_{ij})_{i,j=1,\dots,N+1} = \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0}^T & -1/G(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \quad (20)$$

(Compare a remark in the Introduction: the metric matrix in  $\mathbf{q}$  space is a simplification.) The absolute value of the determinant of the inverse matrix is  $\gamma = 1/G(\mathbf{q})$ .

Now, we can write the  $\nu$  part of eq 18:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{q})^{1/2} \frac{\partial}{\partial \nu} \left( G(\mathbf{q})^{-1/2} G(\mathbf{q}) \frac{\partial}{\partial \nu} \right) \psi(\mathbf{q}, \nu) \\ = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \frac{\partial}{\partial \nu} \left( \sqrt{\gamma} g^{N+1,N+1} \frac{\partial}{\partial \nu} \right) \psi(\mathbf{q}, \nu) \end{aligned} \quad (21)$$

For the space variables,  $\mathbf{q}$ , we have

$$G(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial}{\partial q_i} V(\mathbf{q}) \right)^2, \text{ thus } \frac{\partial}{\partial q_k} G(\mathbf{q}) = 2 \sum_{i=1}^N V_{q_i} V_{q_i q_k} \quad (22)$$

Because it holds for the coefficients  $g^{ij} = \delta^{ij}$ , for  $ij = 1, \dots, N$ , we can try an ansatz

$$\frac{1}{\sqrt{\gamma}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \sqrt{\gamma} \frac{\partial}{\partial q_i} \right) \psi(\mathbf{q}, \nu) \quad (23)$$

If we differentiate the factor  $\sqrt{\gamma}$  inside the formula, with the product rule we get

$$\frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \psi(\mathbf{q}, \nu) + G(\mathbf{q})^{1/2} \left( -\frac{1}{2} \right) \frac{1}{G(\mathbf{q})^{3/2}} 2 \sum_{i=1}^N V_{q_i} V_{q_i q_k} \frac{\partial}{\partial q_k} \psi(\mathbf{q}, \nu) \quad (24)$$

Consequently, we get for the second order part of eq 18

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{q}}^2 \psi(\mathbf{q}, \nu) - G(\mathbf{q}) \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} \psi(\mathbf{q}, \nu) \\ = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \sqrt{\gamma} g^{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} \right) \psi(\mathbf{q}, \nu) - \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \frac{\partial}{\partial \nu} \\ \left( \sqrt{\gamma} g^{N+1,N+1} \frac{\partial}{\partial \nu} \right) \psi(\mathbf{q}, \nu) + \frac{1}{G(\mathbf{q})} \sum_{i=1}^N ((\nabla_{\mathbf{q}}^T V) \mathbf{H}_i) \\ \frac{\partial}{\partial q_i} \psi(\mathbf{q}, \nu) \end{aligned} \quad (25)$$

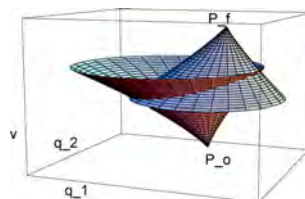
where  $\mathbf{H}_i$  means the  $i$ th column of  $\mathbf{H}$ . The first two parts of the right-hand side build the normal form of a second order wave equation with  $(N + 1)$  variables and with variable coefficients. For such a normal form, we have an integration theory which guarantees the existence of exactly one forward (and one backward) fundamental solution.<sup>20</sup> But we stop here and look for other properties of the phase function  $V(\mathbf{q}) = \nu$ .

### 5. A CHARACTERISTIC INITIAL VALUE PROBLEM

No stationary point should emerge between a  $\mathbf{q}(t_0)$  on a hypersurface for  $\nu_0$  and the corresponding  $\mathbf{q}(t_f)$  on an upper hypersurface at energy  $\nu_f$ . A wave equation with a second order part like eq 18 allows a characteristic initial value problem posed for the characteristic surface in section 3. If we put the value  $\nu = V(\mathbf{q})$  into solution, eq 17, we get

$$\psi(\mathbf{q}, \nu)|_{\nu=V(\mathbf{q})} = F(\nu - V(\mathbf{q})) = F(0) \quad (26)$$

everywhere on the characteristic surface, because for  $\nu = V(\mathbf{q})$  we are also on the characteristic surface  $\varphi(\mathbf{q}, \nu) = 0$  with eq 15. Without a loss of generality, we can assume  $F(0) = 0$ . We treat a double-conoid (DC) between two points  $P_0 = (\mathbf{q}(t_0), \nu_0)$  and  $P_f = (\mathbf{q}(t_f), \nu_f)$ , see Figure 3, compare Figure S6 in ref 10,



**Figure 3.** Three-dimensional schematic representation of two intersecting conoids, one forward conoid with the apex in  $P_0$  and one backward conoid with the apex in  $P_f$ . They form by their curve of intersection a double conoid: all points in the interior of both conoids between  $P_0$  and  $P_f$ .

chapter VI, paragraph 6, section 1. The corresponding defining formula is eq 4. We can multiply eq 18 by  $(-2\psi_\nu)$  everywhere in the DC, and we have

$$2\psi_\nu (G(\mathbf{q})\psi_{\nu\nu} - \sum_{i=1}^N \psi_{q_i q_i}) = 0 \quad (27)$$

where the indices mean the corresponding derivation. It is equal to

$$(G(\mathbf{q})\psi_\nu^2)_\nu - 2 \sum_{i=1}^N (\psi_{q_i} \psi_{\nu q_i}) + \sum_{i=1}^N (\psi_{q_i}^2)_\nu = 0 \quad (28)$$

# The Variational Structure of Gradient Extremals

Josep Maria Bofill,<sup>\*,†,‡</sup> Wolfgang Quapp,<sup>§</sup> and Marc Caballero<sup>‡,||</sup><sup>†</sup>Departament de Química Orgànica and <sup>||</sup>Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Catalunya, Spain<sup>‡</sup>Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona (IQTUB), C/Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Catalunya, Spain<sup>§</sup>Mathematisches Institut, Universität Leipzig, PF 100920, D-04009 Leipzig, Germany

**ABSTRACT:** The gradient extremals can be taken as a representation of reaction paths. We prove that this type of curve possesses a variational nature. We report the conditions such that these curves have the character of a minimal curve. Finally we discuss the relations between the points of these curves being turning points with respect to other special points of the potential energy surface, like the valley-ridge inflection points.

## 1. INTRODUCTION

The potential energy surface (PES) is the basic tool of the mechanistic and dynamical studies of the chemical reactivity. Some reactions with a diradical character approach the extreme case where the flatness of some regions of the PES precludes the definite assignment of distinct minima, saddle points (SPs), and lowest-energy pathways on the way from a reactant to several products. An example is the PES associated with the mechanism of the rearrangement vinylcyclopropane–cyclopentene.<sup>1</sup> In these examples the non-intrinsic reaction coordinate (IRC) pathways emerge. The IRC is the most widely used curve to represent a reaction path (RP). The dynamic behavior of these reactions has been studied by several authors observing a deviation from that predicted by the well-known transition-state theory (TST) which is a statistical, dynamical theory.<sup>2–5</sup> For these reactions the RP matched by the bulk of trajectories joining the reactant and product regions is different from the IRC pathway.<sup>6</sup> As a starting point, we explain this behavior. One hypothesizes a PES such that an utter flat intermediate region has one entrance and two exits. It is quite unlikely that a particular entrance will be dynamically coupled with equal strength to the two exits, even when the symmetry properties of the PES would appear to make the two exits equivalent.<sup>2</sup> We associate this dynamical situation with the mechanism that a reagent A can go to two products B and C. We explain this nonsymmetric rearrangement bifurcation,  $A \rightarrow B$  and  $A \rightarrow C$ , in terms of the PES model saying that in between the two SPs of the entrance to this region there exists a nonsymmetrical bifurcation implying that there is not a monkey SP.<sup>7</sup> An example of this PES may be represented by the function

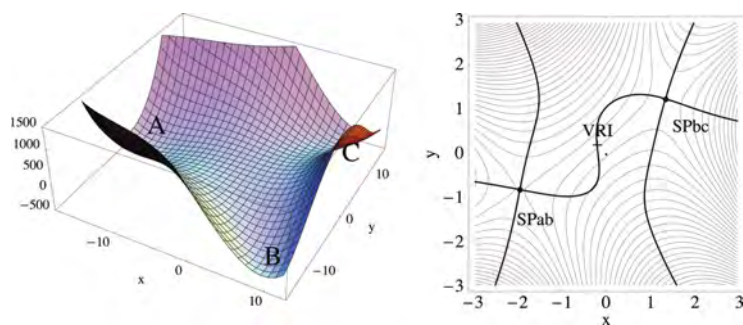
$$V(x, y) = \frac{1}{3}(x^3 - 3xy^2) - \pi(x - y) + \frac{1}{40}\left(\left(x + \frac{7}{4}\right)^4 + y^4\right) \quad (1)$$

This PES has two adjacent first-order SPs. In the left panel of Figure 1, the PES of eq 1 is depicted. There are two SPs, which we name the  $SP_{ab}$  for the pathway from A to B and  $SP_{bc}$  for the pathway from B to C. By inspection of the two SPs, we note

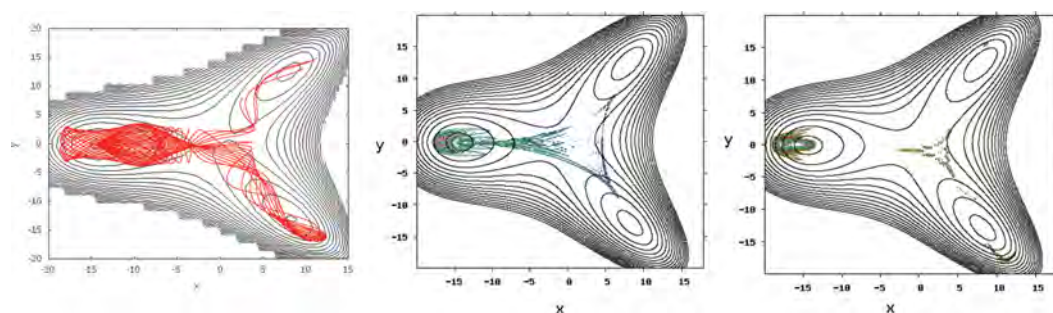
that  $SP_{ab}$  is higher in energy units than  $SP_{bc}$ . In this PES, the SPs may be nodes of a RP, however, from the left minimum A to the minimum C top right, no direct steepest descent (SD) exists, or anything that is equivalent to an IRC path. The SD from the two SPs leads to the minimum B at the right bottom. The fat curves in the right panel of Figure 1 are gradient extremals (GE).<sup>8–18</sup> The combination of the GE branches from minimum A to  $SP_{ab}$ , further to  $SP_{bc}$ , and then further to minimum C can be seen as a static model of a RP, which indeed connects the two minima A and C. This is a non-IRC path and matches the cloud of dynamic trajectories that, starting in the minimum A, end in the region associated with the minimum C, see Figure 2. In the left panel of Figure 2 we show a set of classical trajectories at a given time. The starting point of the trajectories is the minimum A. At this time, some of them reside in the initial region, but a big portion of these trajectories are located in the region associated to the minimum B. A subset of a few trajectories crosses the region of the transition state  $SP_{bc}$  arriving to the region of the minimum C. The classical trajectories were computed using a code described in ref 19. In the central and right panels we show two different times of a Gaussian wave packet propagation on the same PES. At the initial time the Gaussian wave packet is centered in the region of the minimum A. In the central panel it is shown the time that an important portion of the Gaussian wave packet is located in the region of the PES where not only the valley bifurcates but also the wave packet spreads in this region. In the right panel we show the behavior of this quantum propagation after a long time. An important portion of the Gaussian wave packet resides in the region of the minimum A, whereas the reminder resides mainly in the bifurcation region, around the minimum B, but a small part resides in the region of the minimum C. As in classical simulation, the transformation from A to B is favored before A to C. For this example we can say that the IRC is the curve representing the RP being more favored according to the classical and quantum dynamic models, whereas the GE curve represents the RP being less favored according to these models.

Received: November 10, 2011

Published: January 23, 2012



**Figure 1.** Left panel: PES associated to the mechanism of the reaction  $A \rightarrow B + C$ . The mechanism for this reaction consists of two elementary reactions, namely,  $A \rightarrow B$  and  $A \rightarrow C$ . Each product is associated with different minima in the PES. Right panel: GE in the enlarged center of the left panel. VRI: The valley from minimum B separates into two valleys over the SPs and a ridge between. The VRI point is crossed by the GE, which connects the two adjacent SPs.



**Figure 2.** Left panel: A representative set of exact classical trajectories on the PES given in eq 1. A static RP, which is represented by a curve, can be understood as the curve that matches the average position of the cloud of trajectories after a long time. The IRC can be seen as an approximation to the average position of the set of trajectories that goes from the minimum A to B, whereas the GE curve is the approximation from A to the minimum C. Central panel: Quantum propagation of a Gaussian wave packet at the time that spreads into the bifurcation region of the PES. Notice that an important portion of the Gaussian wave packet resides in the region of the minimum A. Right panel: The propagation of the Gaussian wave packet at a latter time. Portions of the wave packet reside in the bifurcation region and the minima as well. The portion of wave packet in the minimum B is bigger than that in the minimum C.

The quantum propagation was computed using the MCTDH program.<sup>20–22</sup> From the classical dynamic theory, the RP model, which always is represented by a curve, can be envisaged as the curve that matches in the best way the average in position of the cloud of trajectories after a long time. In the present case, both the IRC and the GE play this role, because both match the average of the two different clouds of trajectories after a long time.<sup>23</sup> From a quantum point of view this relation between quantum dynamics and RP model is more difficult. However, in some cases we can say that the curve representing a RP can be seen as the curve that matches in the best way the maximum of the square of the wave function with respect to the position after a long time.<sup>24</sup>

Nevertheless, in the present study we are interested in the variational properties of the GE curves. The GEs are curves that usually run along valley floors or ridges of a PES. More rigorously and specifically speaking, the GEs of a PES,  $V(\mathbf{q})$ , are defined as the curves,  $\mathbf{q}(t)$ , where  $t$  is the curve parameter, which cuts at each point a member of the isopotential hypersurfaces of this PES,  $V(\mathbf{q}(t)) = v(t)$ , and the square of the gradient norm,  $\nabla_{\mathbf{q}}^T V(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) = \mathbf{g}(\mathbf{q})^T \mathbf{g}(\mathbf{q})$ , is stationary at each point of this curve in respect of the variations of  $\mathbf{q}$  within

the member of isopotential hypersurfaces that is cut by the curve at this point.<sup>11,16</sup> Because one can use GEs as model reaction pathways, we treat this kind of curves in this letter. We note that also another sort of curves, Newton trajectories (NT),<sup>25–29</sup> is well adapted to the connection of adjacent SPs, compare refs 30 and 31 and references therein.

As explained before in studies on dynamics of chemical reactions, examples of nonstatistical dynamical behavior in large organic systems involve cases in which transient intermediates occupy plateau regions or at best shallow minima on the PES.

These regions are accessible by GEs, and due to this fact, a GE can be seen as a representation of some average of a representative ensemble of classical trajectories.

In principle it is plausible to believe that intermediates in deeper minima show some statistical behavior due to the higher density of vibrational states at energies near their exit channels. A rapid intramolecular vibrational energy redistribution should often be present. But examples of this kind suggest that nonstatistical dynamics can persist even in these cases.

The RP model is roughly defined as a curve in the coordinate space, which connects two minima by passing the SP, the



transition structure (TS) of a PES. If the RP curve is totally confined in a valley floor, then the RP takes the category of a minimum energy path (MEP). It is a secondary question, how a RP ascends to the SP and descends from it to a minimum. This looseness makes a variety of RP definitions possible, the most widely used being the IRC, the NT and the GE type of curves. A parametrization  $t$  of the RP curve  $\mathbf{q}(t) = (q_1(t), \dots, q_N(t))^T$  is called reaction coordinate. In the last years the use of the variational theory of calculus of variations in the analysis and derivation of the different type of curves satisfying the features of the RP model has been reviewed.<sup>31–46</sup> The variational analysis of a RP curve representation provides, at least from a mathematical point of view, the nature and the features of the associated curves to this representation, like the extremal properties do, and what type of curves satisfy the minimum conditions. As noted before, the GE model has been studied in detail by the works of Ruedenberg and Jensen,<sup>17,18</sup> however in this article we present a study based on the theory of calculus of variations<sup>47</sup> to give the grounds and features of this type of curve.

In this article we analyze the variational nature of the GE curves and their implications. Also the tangent of a GE curve is derived through a perturbation method widely used in quantum mechanics. The characterization of a GE curve as a maximum or minimum is reported. The relation between special points of the GE curve in respect of special points of the PES is discussed. Finally some conclusions are given.

## 2. LAGRANGE–BOLZA VARIATIONAL PROBLEM AS A THEORETICAL BASIS OF THE GE CURVES

**2.1. The First-Order Variational Condition.** We show here that, in contrast to a remark in ref 44, the GE curves are extremal curves that belong to the problem of the theory of calculus of variations called Lagrangian or Bolza problem.<sup>48,49</sup> Briefly, within the possible generalizations of the simplest problems in the calculus of variations, one of the most important is the well-known problem of Lagrange and its generalizations, the so-called Bolza problem. In this type of variational problem, the extremal curve affording a stationary value to the fundamental integral is required to satisfy certain subsidiary conditions. The same requirements are also imposed on the curves of comparison being necessary to evaluate and analyze the necessary and sufficient extremal conditions.

The definition of a GE curve implies that as the curve evolves, the hypersurface  $v$  changes as a function of  $t$ , the parameter that characterizes the curve. In order to formulate the present problem, it is important to take into account that the arguments of the functional are subject to the boundary conditions and an additional condition. These conditions refer to the entire course of the arguments of the functional leading to an essential modification of the Euler differential equations. We are facing a variational problem with a finite subsidiary condition. The specific formulation consists in making the integral

$$I(\mathbf{q}) = \int_{t_0}^{t'} F(t, \mathbf{q}) dt = \int_{t_0}^{t'} 1/2\mathbf{g}^T \mathbf{g} dt \quad (2)$$

stationary in comparison to curves  $\mathbf{q}(t)$  which satisfy in addition to the boundary conditions,  $\mathbf{q}(t_0)$ ,  $\mathbf{q}(t')$ , a subsidiary condition of the form

$$G(t, \mathbf{q}) = V(\mathbf{q}(t)) - v(t) = 0 \quad (3)$$

where as before  $\mathbf{g} = \nabla_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}(t))$ . Geometrically speaking, we want to determine a curve  $\mathbf{q}(t)$  lying on the PES by the extremal requirement. This problem can be formulated in a more compact form in the following way:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= \int_{t_0}^{t'} L(t, \mathbf{q}) dt = \int_{t_0}^{t'} [F(t, \mathbf{q}) - \lambda(\mathbf{q}(t))G(t, \mathbf{q})] dt \\ &= \int_{t_0}^{t'} \{1/2\mathbf{g}^T \mathbf{g} - \lambda(\mathbf{q}(t))[V(\mathbf{q}(t)) - v(t)]\} dt \end{aligned} \quad (4)$$

where  $\lambda$  is the Lagrangian multiplier which depends on  $t$  through  $\mathbf{q}$ . The extremal curve satisfies the following set of equations at each point

$$\mathbf{H}\mathbf{g} - [V(\mathbf{q}) - v]\nabla_{\mathbf{q}}\lambda(\mathbf{q}) - \lambda(\mathbf{q})\mathbf{g} = \mathbf{0} \quad (5)$$

where we have dropped the dependence on  $t$  and  $\mathbf{H} = \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{g}^T$  is the Hessian matrix at the point  $\mathbf{q}$  of the PES. Equation 5 is the resulting Euler–Lagrange equation of the variational problem (eq 4). Substituting eq 3 into eq 5 we get

$$\mathbf{H}\mathbf{g} - \lambda(\mathbf{q})\mathbf{g} = \mathbf{0} \quad (6)$$

It means that the gradient is an eigenvector of the Hessian. It is the “coining” property of GEs. To eliminate the Lagrange multiplier  $\lambda(\mathbf{q})$  from eq 6, we first multiply it from the right by  $\mathbf{g}^T/\mathbf{g}^T\mathbf{g}$  and its transposed form from the left by  $\mathbf{g}/\mathbf{g}^T\mathbf{g}$ , subtracting and taking into account that  $\mathbf{H} = \mathbf{H}^T$ , we obtain

$$\mathbf{H} \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} - \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} \mathbf{H} = \mathbf{H}\mathbf{P} - \mathbf{P}\mathbf{H} = \mathbf{0} \quad (7)$$

where  $\mathbf{P}$  is the projector onto the  $\mathbf{g}$  subspace and  $\mathbf{O}$  is the zero matrix. This equation is necessary but not sufficient; it must be combined with the auxiliary condition that the eigenvector is normal

$$(\mathbf{g}|\mathbf{g}^{-1})^T (\mathbf{g}|\mathbf{g}^{-1}) = 1 \quad (8)$$

where  $|\mathbf{g}| = (\mathbf{g}^T\mathbf{g})^{1/2}$ . Multiplying this condition from the left by  $\mathbf{g}|\mathbf{g}^{-1}$  and from the right by  $\mathbf{g}^T|\mathbf{g}^{-1}$ , we get

$$\frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} = \mathbf{P}\mathbf{P} = \mathbf{P} = \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} \quad (9)$$

The condition 9 is called idempotency being characteristic of the projectors like  $\mathbf{P}$  introduced in eq 7. We emphasize that eqs 7 and 9 are equivalent to the eq 6 and the normalization condition, (eq 8). Finally, from eq 9 we have,  $\mathbf{O} = \mathbf{P} - \mathbf{P}\mathbf{P} = (\mathbf{I} - \mathbf{P})\mathbf{P}$ , where  $\mathbf{I}$  is the unity matrix and  $(\mathbf{I} - \mathbf{P})$  is the projector that projects to the orthogonal subspace of the subspace spanned by the  $\mathbf{g}$  vector. If we multiply eq 7 from the left by  $(\mathbf{I} - \mathbf{P})$  and from the right by  $\mathbf{g}$  we obtain, using the last equality

$$(\mathbf{I} - \mathbf{P})\mathbf{H}\mathbf{P}\mathbf{g} = \left( \mathbf{I} - \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\mathbf{g}^T\mathbf{g}} \right) \mathbf{H}\mathbf{g} = \mathbf{0} \quad (10)$$

Equations 9 and 10 are equivalent to eq 6 and the normalization condition, (eq 8). Equation 6 plus the normalization condition (eq 8) or eqs 7 and 9 or eqs 10 and 9 are equivalent forms to provide the necessary and sufficient conditions for the stationarity of the functional (eq 4). In ref 17, eq 10 was used as the starting point to implicitly obtain the curve solution,  $\mathbf{q}(t)$ , the GE.

**2.2. Tangent Derivation of the Extremal Curve, GE, from an Application of Perturbation Theory.** In the variational problem (eq 4), the integrand does not involve the tangent argument,  $\mathbf{t} = d\mathbf{q}/dt$ . Thus, the set of Euler–Lagrange equations reduces to the simple form given in eqs 6 and 8 or their equivalent form 7 and 9. Either of these two sets of equations determines the GE curve  $\mathbf{q} = \mathbf{q}(t)$  implicitly. We note that in this case the boundary values,  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}(t_0)$  and  $\mathbf{q}_f = \mathbf{q}(t_f)$ , cannot be prescribed arbitrarily if the problem should have a solution.<sup>47</sup> On the contrary, one has to look for a solution starting at a  $\mathbf{q}_0$  and take the value  $\mathbf{q}_f$  from there. The tangent vector,  $\mathbf{t}$ , is necessary to integrate the curve but it does not appear in the expression. Here we use the perturbation theory due to McWeeny which is widely used in quantum mechanics<sup>50</sup> to implicitly derive the tangent of the GE from the eqs 7 and 9. First we assume that the current point,  $\mathbf{q} = \mathbf{q}(t)$ , is located on a GE, so that the eqs 7 and 9 are satisfied.

The basic idea is to start at a point located on a GE in the absence of any first-order variation in  $\mathbf{q}$  and to seek the necessary first-order changes in the gradient to maintain the GE condition when the perturbation in  $\mathbf{q}$  is applied. In this manner the first-order variation in the gradient due to the first-order perturbation in  $\mathbf{q}$  is the tangent of the GE. With eq 7, the problem of perturbation theory merely consists of restoring the GE condition when, due to a perturbation or variation in  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H} + \Delta\mathbf{H}$ , and other quantities, change accordingly. This problem is easily solved using the properties of projection operators.

Let us assume that all quantities appearing in eqs 7 and 9 can be expanded in powers of a perturbation parameter  $t$ , so that

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 + (t - t_0) \frac{d}{dt} \mathbf{H} \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} + (t - t_0)^2 \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{H} \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} \\ &+ \dots = \mathbf{H}_0 + (t - t_0) \mathbf{H}_0^{(1)} + (t - t_0)^2 \mathbf{H}_0^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{P}_0 + (t - t_0) \frac{d}{dt} \mathbf{P} \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} + (t - t_0)^2 \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{P} \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} \\ &+ \dots = \mathbf{P}_0 + (t - t_0) \mathbf{P}_0^{(1)} + (t - t_0)^2 \mathbf{P}_0^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (11b)$$

where  $\mathbf{H}_0$  and  $\mathbf{P}_0$  are the unperturbed Hessian and projector matrices evaluated at the point  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}(t_0)$  belonging to the extremal curve. From the eqs 7, 11a, and 11b separating the orders, it follows readily that

$$(\mathbf{H}_0 \mathbf{P}_0^{(1)} + \mathbf{H}_0^{(1)} \mathbf{P}_0) - (\mathbf{P}_0 \mathbf{H}_0^{(1)} + \mathbf{P}_0^{(1)} \mathbf{H}_0) = \mathbf{O} \quad (12)$$

will determine the first-order change in  $\mathbf{P}_0$  with the auxiliary equation

$$\mathbf{P}_0 \mathbf{P}_0^{(1)} + \mathbf{P}_0^{(1)} \mathbf{P}_0 = \mathbf{P}_0^{(1)} \quad (13)$$

which arises from eq 9. This auxiliary condition requires that  $\mathbf{P}_0^{(1)}$  be of the form

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} = \mathbf{P}_0^{(1)} = (\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) \mathbf{M}_0 \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_0 \mathbf{M}_0^T (\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) \quad (14)$$

where the matrix  $\mathbf{M}_0$  is

$$\mathbf{M}_0 = \mathbf{H}_0 \left( \frac{d\mathbf{q}}{dt} \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} \right) (\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0)^{-1} \mathbf{g}_0^T = \mathbf{H}_0 \mathbf{t}_0 (\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0)^{-1} \mathbf{g}_0^T \quad (15)$$

where  $\mathbf{g}_0$  and  $\mathbf{t}_0$  are the gradient and the tangent vectors evaluated at  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}(t_0)$ , respectively. The form of the  $\mathbf{M}_0$  matrix results from the application of the directional derivative,  $d/dt = [\nabla_{\mathbf{q}}] (d\mathbf{q}/dt) = [\nabla_{\mathbf{q}}] \mathbf{t}$ , on the normalized gradient vector, being  $\nabla_{\mathbf{q}}^T = (\partial/\partial q_1, \dots, \partial/\partial q_N)$ . On substituting eq 14 in eq 12 and multiplying from the left and right by  $(\mathbf{I} - \mathbf{P}_0)$  and  $\mathbf{P}_0$ , respectively, we obtain

$$\begin{aligned} (\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) \mathbf{H}_0 (\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) \mathbf{M}_0 \mathbf{P}_0 - (\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) \mathbf{M}_0 \mathbf{P}_0 \mathbf{H}_0 \mathbf{P}_0 \\ + (\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) \mathbf{H}_0^{(1)} \mathbf{P}_0 = \mathbf{O} \end{aligned} \quad (16)$$

where we have noted that  $\mathbf{H}_0 \mathbf{P}_0 - \mathbf{P}_0 \mathbf{H}_0 = \mathbf{O}$  and that  $(\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) \mathbf{P}_0 = \mathbf{O}$ . The eq 16 incorporates all quantities and completely determines the first-order change in  $\mathbf{P}_0^{(1)}$ , which in turn determines the tangent vector,  $\mathbf{t}_0$ , of the gradient extremal at  $\mathbf{q}_0$ .

A solution is obtained most conveniently by multiplying eq 16 from the right by  $\mathbf{g}_0 |\mathbf{g}_0|^{-1}$ , then we have

$$\left( \mathbf{I} - \frac{\mathbf{g}_0 \mathbf{g}_0^T}{\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0} \right) \left[ (\mathbf{F}_0 \mathbf{g}_0) + \mathbf{H}_0^2 - \frac{\mathbf{g}_0^T \mathbf{H}_0 \mathbf{g}_0}{\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0} \mathbf{H}_0 \right] \mathbf{t}_0 = \mathbf{O} \quad (17)$$

where we have applied that  $(\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) \mathbf{H}_0 \mathbf{P}_0 = \mathbf{O}$ , since  $\mathbf{q}_0$  is a point of the GE.  $\mathbf{F}_0$  is the third energy derivative tensor with respect to  $\mathbf{q}$  evaluated at  $\mathbf{q}_0$ . The  $\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{g}_0 \rangle$  symbolism is used to indicate a square matrix that is a contracted product of a three-index array with a vector yielding a two-index array; thus,

$$\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{g}_0 \rangle_{ij} = \sum_{k=1}^N (\mathbf{F}_0)_{ijk} g_k^0 \quad (18)$$

where  $g_k^0$  is the  $k$  element of the  $\mathbf{g}_0$  vector. The term  $\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{g}_0 \rangle$  arises from the last term of the left-hand side part of eq 16, that is

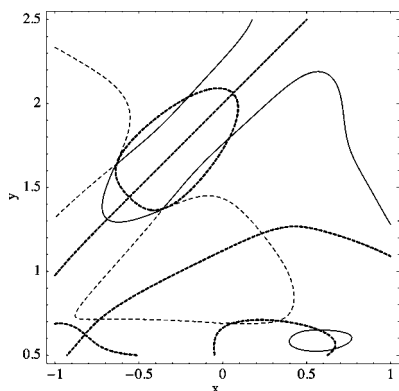
$$\mathbf{H}_0^{(1)} \mathbf{g}_0 = \left( \frac{d}{dt} \mathbf{H} \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} \right) \mathbf{g}_0 = \langle \mathbf{F}_0 \mathbf{t}_0 \rangle \mathbf{g}_0 = \langle \mathbf{F}_0 \mathbf{g}_0 \rangle \mathbf{t}_0 \quad (19)$$

where the directional derivative and eq 18 have been used. The eq 17 was derived for the first time by Sun and Rudenberg.<sup>17</sup> We represent the projector  $(\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) = \mathbf{V}_0 \mathbf{V}_0^T$  being  $\mathbf{V}_0$  a rectangular matrix of dimension  $N \times (N-1)$  containing the  $N-1$  eigenvectors of  $\mathbf{H}_0$  orthonormal to  $\mathbf{g}_0 |\mathbf{g}_0|^{-1}$  and the tangent vector as  $\mathbf{t}_0 = \mathbf{g}_0 |\mathbf{g}_0|^{-1} e_N^0 + \mathbf{V}_0 e_{N-1}^0$ , where  $e_{N-1}^0$  is a vector of dimension  $N-1$ . Substituting this in eq 17 we obtain after multiplying from the left by  $\mathbf{V}_0^T$

$$-\mathbf{V}_0^T \langle \mathbf{F}_0 \mathbf{g}_0 \rangle \frac{\mathbf{g}_0}{|\mathbf{g}_0|} e_N^0 = \mathbf{V}_0^T \left[ (\mathbf{F}_0 \mathbf{g}_0) + \mathbf{H}_0^2 - \frac{\mathbf{g}_0^T \mathbf{H}_0 \mathbf{g}_0}{\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0} \mathbf{H}_0 \right] \mathbf{V}_0 e_{N-1}^0 \quad (20)$$

Notice that  $\mathbf{V}_0^T \mathbf{H}_0 \mathbf{V}_0 = {}^D \mathbf{H}_0^{N-1} = \{h_{ij}^0 \delta_{ij}, j=1, \dots, N-1\}$ ,  $\mathbf{V}_0^T \mathbf{H}_0 \mathbf{g}_0 / |\mathbf{g}_0|^{-1} = \mathbf{0}_{N-1}$  and  $\mathbf{V}_0^T \mathbf{V}_0 = \mathbf{I}_{N-1}$  because we are in a point of a GE. The vector  $\mathbf{0}_{N-1}$  is the zero vector of dimension  $N-1$ , while  $\mathbf{I}_{N-1}$  is the unitary matrix of dimension  $(N-1) \times (N-1)$ . When the determinant of the square matrix of the right-hand side





**Figure 4.** GE curves (fat dashes) and two level lines of eigenvalues (continuous line and thin dashes) at exactly 313.1 units. The two level lines cross on the GE curve.

eq 15 into eq 16, multiply the equation from the right of the resulting expression by  $\mathbf{g}_0 |\mathbf{g}_0|^{-1}$ , and assume that  $\mathbf{q}_0$  is a point on a GE curve,

$$\begin{aligned} \mathbf{g}(\mathbf{q}(t)) &\approx (\mathbf{P}_0 + (t - t_0)\mathbf{P}_0^{(1)})\mathbf{g}_0|\mathbf{g}_0|^{-1} \\ &= \mathbf{g}_0|\mathbf{g}_0|^{-1} + (t - t_0)\mathbf{V}_0\mathbf{V}_0^T\mathbf{H}_0\mathbf{t}_0|\mathbf{g}_0|^{-1} \\ &= (\mathbf{g}_0 + (t - t_0)\mathbf{V}_0\mathbf{V}_0^T\mathbf{H}_0(\mathbf{g}_0|\mathbf{g}_0|^{-1}\mathbf{e}_g^0 \\ &\quad + \mathbf{V}_0\mathbf{e}_{N-1}^0)|\mathbf{g}_0|^{-1} \\ &= (\mathbf{g}_0 + (t - t_0)\mathbf{V}_0^D\mathbf{H}_0^{N-1}\mathbf{e}_{N-1}^0)|\mathbf{g}_0|^{-1} \\ &= (\mathbf{g}_0 + (t - t_0)\sum_{i=1}^{N-1}v_i^0h_{ii}^0(\mathbf{e}_{N-1}^0)_i)|\mathbf{g}_0|^{-1} \end{aligned} \quad (23)$$

where we have taken that  $(\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) = \mathbf{V}_0\mathbf{V}_0^T$  and  $v_i^0$  and  $(\mathbf{e}_{N-1}^0)_i$  are the  $i$  column vector and the  $i$  element of the  $\mathbf{V}_0$  matrix and the  $\mathbf{e}_{N-1}^0$  vector, respectively. Notice that due to the structure of this particular perturbation problem, it is irrelevant that the eigenvector which points in the same direction like the gradient vector be degenerate or not in respect of the others eigenvectors of the Hessian matrix, since the division by differences between eigenvalues does not appear as it usually appears in the application of perturbation methods. In the same way, one has the corresponding expression to compute the first-order eigenvector correction to each eigenvector of the subset,  $\{v_i^0\}_{i=1}^{N-1}$ . Because  $\mathbf{I} = \mathbf{P}_0 + (\mathbf{I} - \mathbf{P}_0) = \mathbf{P}_0 + \mathbf{Q}_0$  then  $-\mathbf{dQ}_0/\mathbf{dt} = \mathbf{dP}_0/\mathbf{dt} = -\mathbf{Q}_0^{(1)} = \mathbf{P}^{(1)}$ . Substituting  $\mathbf{g}(\mathbf{q}(t))$  by  $v_i(\mathbf{q}(t))$ ,  $\mathbf{P}_0$  by  $\mathbf{Q}_0$ ,  $\mathbf{P}_0^{(1)}$  by  $-\mathbf{Q}_0^{(1)}$  and  $\mathbf{g}_0$  by  $v_i^0$  in eq 23, we obtain the desired expression. The projector  $\mathbf{Q}_0$  is represented by  $\mathbf{V}_0\mathbf{V}_0^T$ .

**2.4. The Extremal Sufficient Conditions. Conjugate Points of GE Curves.** The set of Euler differential eqs 6 is a necessary condition for an extremum. However, a particular extremal curve satisfying the boundary conditions can furnish an actual extremal, let us say with the character of a minimum, only if it satisfies certain additional necessary conditions that take the form of inequalities, normally denoted as  $\delta^2 I \geq 0$ . The formulation of such inequalities together with their refinement into sufficient conditions is an important part of the theory of

calculus of variations.<sup>47,55</sup> To prove this we first replace in the integral  $I(\mathbf{q})$  of eq 4, the argument  $\mathbf{q}$  by  $\mathbf{q}_C(t, \varepsilon) = \mathbf{q}(t) + \varepsilon \mathbf{p}(t)$ , being  $\varepsilon$  a small number. The curve  $\mathbf{q}(t)$  must be an extremal and  $\mathbf{q}_C(t, \varepsilon)$  is an arbitrary curve both satisfying the eq 3. The functions  $\mathbf{p}(t)$  are variations of the extremal curve  $\mathbf{q}(t)$  and satisfy the equation:

$$\mathbf{P}(t, \mathbf{p}) = \mathbf{p}^T \nabla_{\mathbf{q}} G(t, \mathbf{q}) = \mathbf{p}^T \nabla_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) = \mathbf{p}^T \mathbf{g} = 0 \quad (24)$$

with  $\mathbf{p}(t_0) = \mathbf{0}$ . In this way the comparison curves satisfy the subsidiary condition. Second, we expand  $I(\mathbf{q})$  by the Taylor theorem until the second order in  $\varepsilon$

$$\begin{aligned} H(\varepsilon) &= I(\mathbf{q} + \varepsilon \mathbf{p}) \\ &= I(\mathbf{q}) + \varepsilon \delta I(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \frac{\varepsilon^2}{2} \delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + O(\varepsilon^2) \end{aligned} \quad (25)$$

Since  $I(\mathbf{q})$  is stationary for the extremal curve  $\mathbf{q}(t)$ ,  $\mathbf{dH}(\varepsilon)/\mathbf{d\varepsilon}|_{\varepsilon=0} = \delta I(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  vanishes, where the Euler–Lagrange eq 6 follows. A necessary condition for a minimum is  $\mathbf{d}^2 H(\varepsilon)/\mathbf{d}^2 \varepsilon|_{\varepsilon=0} = \delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \geq 0$ . The derivative  $\delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  is expressible in the form

$$\begin{aligned} \delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= \int_{t_0}^{t'} \mathbf{p}^T [\nabla_{\mathbf{q}} \nabla_{\mathbf{q}}^T L(t, \mathbf{q})] \mathbf{p} \mathbf{d}t \\ &= \int_{t_0}^{t'} \mathbf{p}^T \{[\mathbf{F}\mathbf{g}] + \mathbf{H}^2 - \lambda \mathbf{H}\} \mathbf{p} \mathbf{d}t = \int_{t_0}^{t'} \mathbf{p}^T \mathbf{C} \mathbf{p} \mathbf{d}t \end{aligned} \quad (26)$$

where we have dropped the dependence on  $t$ . This integral is evaluated along the GE and  $\lambda$  is just that given in eq 6. The condition  $\delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \geq 0$  implies a problem of Lagrange in the  $t\mathbf{q}$  space. The integral to be minimized is  $\delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ , and the equation of the condition corresponding to eq 3 is the eq 24. To this  $t\mathbf{p}$  problem we apply the Euler–Lagrange equation. The condition 24 can be introduced without the use of the multiplier rule if we consider that  $\mathbf{p}(t) = (\mathbf{I} - \mathbf{P}) \mathbf{m}(t)$ , where  $\mathbf{m}(t)$  is a vector of dimension  $N$ . We represent the projector  $(\mathbf{I} - \mathbf{P}) = \mathbf{V}\mathbf{V}^T$  being as before  $\mathbf{V}$ , the matrix of dimension  $N \times (N-1)$  containing the set of  $N-1$  eigenvectors of  $\mathbf{H}$  orthogonal to the  $\mathbf{g}|\mathbf{g}|^{-1}$  vector. With this consideration we write  $\mathbf{p}(t) = \mathbf{V}\mathbf{V}^T \mathbf{m}(t) = \mathbf{V}\mathbf{n}(t)$ , being  $\mathbf{n}(t)$  a vector of length  $N-1$ . Substituting this form of  $\mathbf{p}(t)$  vector in eq 26 we have,

$$\delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \int_{t_0}^{t'} \mathbf{p}^T \mathbf{C} \mathbf{p} \mathbf{d}t = \int_{t_0}^{t'} \mathbf{n}^T \mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V} \mathbf{n} \mathbf{d}t = \delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{n}) \quad (27)$$

where we have again dropped the dependence on  $t$ . From eq 27 we conclude that the GE will extremalize the integral (eq 4) with a minimization character if it applies along the curve  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) \geq 0$ .

More concisely, the minimum value of the integral of eq 26, or equivalently eq 27, defines the accessory problem of the variational problem under consideration. This variational  $t\mathbf{p}$  problem of eq 26, which is the same variational  $t\mathbf{n}$  problem of eq 27, is solved by the application of the Euler–Lagrange equations on the functional integral 27. These Euler–Lagrange equations are known as Jacobi equations of the accessory variational problem.<sup>56</sup> The accessory problem 27 affects the

existence of extreme values of the fundamental integral (eq 4). The application of the Euler–Lagrange equation on the integral functional 27 results in the next expression:

$$\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V} \mathbf{n} = \mathbf{0}_{N-1} \quad (28)$$

If  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) \neq 0$  along the GE between  $t_0$  and  $t'$ , then the unique solution of eq 28 is  $\mathbf{n}(t) = \mathbf{0}_{N-1}$ , which implies  $\mathbf{p}(t) = \mathbf{V} \mathbf{n}(t) = \mathbf{0}$ . From this we infer that the integral  $\delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ , or, that is, the same like  $\delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{n})$ , vanishes if  $\mathbf{n}$  is the solution of the Jacobi eq 28, which possesses zero at  $t = t_0$ . In addition if  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) > 0$  ( $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) < 0$ ) along this interval, then the GE curve extremalizes the integral (eq 4) with the character of a minimum (maximum). The value of integral (eq 4) evaluated using a different path,  $\mathbf{q}_C(t, \varepsilon)$ , is higher (lower) than that evaluated on the GE path  $\mathbf{q}(t)$ . If  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) = 0$  at any point of the GE curve, say  $t = t_1$ , then the procedure is close to that which follows eq 21. We diagonalize the matrix  $\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}$  of Jacobi eq 28 at this point. As before, let  $\mathbf{U}$  be the unitary matrix of dimension  $(N-1) \times (N-1)$ , such that  $\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V} = \mathbf{U} \mathbf{C}_D \mathbf{U}^T$ , where  $\mathbf{C}_D = \{c_{ij} \delta_{ij}\}_{i,j=1}^{N-1}$ , then eq 28 is transformed to

$$\mathbf{C}_D \mathbf{z} = \mathbf{0}_{N-1} \quad (29)$$

being  $\mathbf{z}(t_1) = \mathbf{U}^T \mathbf{n}(t_1)$ . Because  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) = 0$ , then at least one element of  $\mathbf{C}_D$  diagonal matrix is equal zero. Let us assume that  $c_{ii} = 0$  then two solutions of the  $\mathbf{z}(t_1)$  vector exist both of the form  $\mathbf{z}(t_1)^T = (0, \dots, z_i, \dots, 0_{N-1})$ , one with  $z_i = 0$  and other with  $z_i \neq 0$ . In the first case  $\mathbf{p}(t_1) = \mathbf{V} \mathbf{n}(t_1) = \mathbf{V} \mathbf{U} \mathbf{z}(t_1) = \mathbf{0}$  and in the second case  $\mathbf{p}(t_1) = \mathbf{V} \mathbf{n}(t_1) = \mathbf{V} \mathbf{U} \mathbf{z}(t_1) = \mathbf{V} \mathbf{u}_i z_i \neq \mathbf{0}$ , where  $\mathbf{u}_i$  is the  $i$  column vector of the  $\mathbf{U}$  matrix. This result implies that in a point of the GE curve,  $\mathbf{q}(t_1)$ , so that  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) = 0$  there exist two solutions of the Jacobi eq 28, namely,  $\mathbf{p}(t_1) = \mathbf{0}$  and  $\mathbf{p}(t_1) \neq \mathbf{0}$ , making the value of the integrand of eq 27 equal to zero at this point of the GE curve,  $\mathbf{q}(t_1)$ . According to the discussion that follows eq 20, a point of the GE curve so that  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) = 0$  can be either a TP or a BP. In the case of a TP, the two solutions of eq 29, namely,  $\mathbf{p}(t_1) = \mathbf{0}$  and  $\mathbf{p}(t_1) \neq \mathbf{0}$  coincide with the GE curve since in the last case the structure  $\mathbf{p}(t_1)$  is equal to the structure of the tangent vector  $\mathbf{t}$  at this point. The same occurs for the BP, because for  $\mathbf{p}(t_1) = \mathbf{0}$  the arbitrary curve  $\mathbf{q}_C(t_1)$  coincides with both GE curves that meet at this point. The other solution,  $\mathbf{p}(t_1) \neq \mathbf{0}$ , the resulting arbitrary curve coincides with the GE curve that at the BP touches tangentially the isopotential contour hypersurface, since the form of the vector  $\mathbf{p}(t_1)$  is the same to the tangent vector  $\mathbf{t}$  of this GE curve. For this reason in these cases both solutions of eq 29 make the integrand of eq 27 equal zero at this point.

Once the value of the integral  $\delta^2 I(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  has been evaluated along a GE curve, we now explore the effect of the existence on the GE curve of a point so that  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) = 0$ . Let us assume a GE curve starting at the point  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}(t_0)$  being this point a stationary point with the character of a minimum of the PES and ending at a first-order SP located at  $\mathbf{q}_f = \mathbf{q}(t_f)$ . At the point  $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}(t_1)$  with  $t_0 < t_1 < t_f$  of this GE curve is the  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) = 0$  but at each point of the subarc within  $t_0$  and  $t_1$  is the  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) > 0$ . Let the point be a turning point for the GE under consideration, and after this turning point, the GE enters into a region where  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) < 0$  until the last point  $\mathbf{q}_f$ . Notice that  $\mathbf{C}$  is a continuous matrix function on  $\mathbf{q}$ . In this case we say that one can find an arbitrary curve, not necessarily a GE curve, joining the points  $\mathbf{q}_0$  and  $\mathbf{q}_f$  such that the integral (eq 4) takes a lower value in respect of the initial GE curve. In Figure 5, being equivalent to Figure 1 of the ref 17, exists two GE paths joining the points M2 and TP1 as well as the points M2 and TP2.

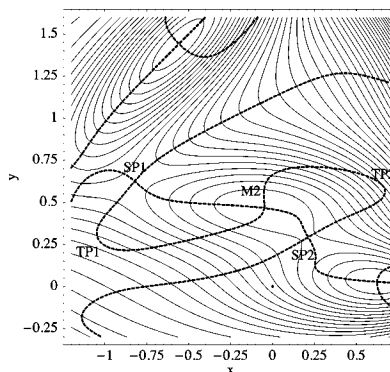


Figure 5. GE curves (fat dashes) on the mb-PES between SP1, minimum M2, and SP2 as well as turning points TP1 and TP2.

The value of the integral (eq 4) for the GE curve that coincides with the IRC path has a lower value in respect of the GE curve that evolves through the TP located at  $\sim(-1.00, 0.25)$ . The preceding explanation is supported by numerical results calculated with the Mathematica program.<sup>57</sup> At point  $\sim(-0.5, 0.5)$  on the direct GE path between the minimum M2 and TS1 of the mb-PES, the value of  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) = 1.0 \times 10^6$  is greater than zero. Notice that in the present case, since mb-PES is a two-dimensional PES, the  $\mathbf{V}$  matrix is in fact a vector of dimension two,  $\mathbf{v}^T = (v_x, v_y)$  and due to this fact,  $\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V} = \mathbf{v}^T \mathbf{C} \mathbf{v}$ , is already a number; in other words,  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) = \mathbf{v}^T \mathbf{C} \mathbf{v}$ . In contrast, the value at the point  $\sim(-1.00, 0.25)$  on the GE path that goes through the mountains  $\mathbf{v}^T \mathbf{C} \mathbf{v} = -200.00$ , it is less than zero.

The same argument can be used if the  $\mathbf{q}_1$  point is a BP. If the branch that achieves the point  $\mathbf{q}_f$  after the BP enters into a region where  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) < 0$  until the last point  $\mathbf{q}_f$  then, as before, one can find an arbitrary curve, which is not necessarily a GE curve, so that the integral (eq 4) takes a lower value in respect of the original GE curve. The conclusion is: A point on a GE curve so that  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}) = 0$  reminds us of a Jacobi conjugate point of the curves that extremalizes the functional integral where the tangent argument appears explicitly.<sup>55,56</sup> We say that these points of the GE curve are like Jacobi conjugate points if they represent a change on the sign of the determinant of the  $\mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V}$  matrix function in the evolution of the curve. Notice that the existence of Jacobi conjugate points in a curve extremalizing a functional integral where the tangent argument appears explicitly implies that the functional integral of the corresponding accessory problem cannot be reduced to a quadratic functional. From this follows that the value of the original functional integral evaluated using any curve can be lower than that of the value of the extremal curve.<sup>55</sup> In the present variational problem the accessory variational problem is already quadratic. Thus the existence of Jacobi-like conjugate points does not imply that the accessory problem can be reduced in a quadratic form. In the present case, these points may represent a change of sign of the quadratic functional  $\mathbf{n}^T \mathbf{V}^T \mathbf{C} \mathbf{V} \mathbf{n}$ , therefore it follows that from this point any curve can reduce the functional integral of eq 4. We emphasize that the Jacobi conjugate point concept takes its full complete relevance when the extremal curves under consideration form a field of extremals, like SD curves.<sup>39</sup> The GE curves do not form a field of extremals in the PES region. There exist  $N$  GE curves

only if the dimension of the PES is  $N$ . Nevertheless, we say that TP and BP points of a GE arc curve in some aspects resemble the original Jacobi conjugate point concept, and due to this fact, we say that these points can be seen as Jacobi-like conjugate points.

### 3. RELATION BETWEEN TPs OF A GE CURVE AND VALLEY-RIDGE INFLECTION POINTS

Regarding Figure 1, a valley-ridge inflection point (VRI) emerges in the GE subarc that goes from the TP located at the point  $\sim(-0.2, -0.6)$  and to the TP located at the point  $\sim(0.0, 1.0)$ . The VRI point is related to the existence of a bifurcation in the PES. The VRI is a feature of the PES and does not always have relations with the nature of the curve.<sup>58</sup> In Figure 4 of the mb-PES, looking at the GE subarc being orthogonally to the GE RP at the minimum M2, which goes from the TP1 located at the point  $\sim(-1.00, 0.25)$  to the TP2 located at the point  $\sim(0.6, 0.6)$ , a point of this subarc is the minimum M2. This GE subarc is orthogonal to the GE RP at the stationary point, M2. As before, a stationary point is a feature of the PES and does not always have relations to the nature of the curve going through it. However the most important is a possible relation between TPs of a GE and VRIs of the PES. In Figure 5 of ref 59 is shown the TPs of the different GEs and the VRI points of the mb-PES. With this observation, we enunciate the next proposition.

A GE touches at its TP,  $\mathbf{q}(t_{\text{TP}})$ , an isopotential hypersurface of the full PES. At other GE points, it crosses a family of isopotential hypersurfaces transversally. We may assume that at  $\mathbf{q}(t_{\text{TP}})$  and the next points  $\mathbf{q}(t)$  of the GE, with  $t_{\text{TP}} < t$ , the family of isopotential hypersurfaces is pseudoconvex with the pseudoconvexity index:<sup>60</sup>

$$\mu = \frac{\mathbf{g}^T \mathbf{A} \mathbf{g}}{\mathbf{g}^T \mathbf{g}} > 0 \text{ (or vice versa)} \quad (30)$$

If along the GE the index  $\mu$  changes the sign then there is a VRI point. In eq 30 the  $\mathbf{A}$  matrix is the adjoint matrix of the Hessian matrix  $\mathbf{H}$ , and it satisfies the relation,  $\mathbf{A}\mathbf{H} = \mathbf{I} \det(\mathbf{H})$ .

The proof of the proposition is the following: At the transition point of the GE through the contour valley-ridge, we have to find a zero eigenvector of the Hessian matrix lying in the tangential plane of the corresponding isopotential hypersurface. Because this point belongs to a GE, the gradient is an eigenvector of the Hessian matrix, and due to this fact, the gradient vector is orthogonal to the eigenvector with null eigenvalue. This is nothing more than the definition of a VRI point.<sup>60</sup> Notice that it is not necessary that a TP point of the GE curve exists before the GE transverses a contour valley-ridge inflection. In Figure 5 of ref 59 exists an isolated VRI point on a GE curve, but no TP of this GE exists near to this VRI point. On the other hand, there can be two consecutive TPs of a GE without a VRI point in between, see again Figure 5 of ref 59.

Finally we remark that if a GE having a VRI point in a subarc, then it does not imply that in this subarc  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C}\mathbf{V}) \geq 0$  holds, or vice versa. In other words, the VRI point does not affect the extremal character of the subarc. Let us assume a GE subarc without TP lifting a valley region with  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C}\mathbf{V}) \geq 0$  and entering in a ridge region through a VRI point, where in this new region the GE has  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C}\mathbf{V}) \geq 0$ . This result is a direct consequence of the discussion of Section 2.4.

### 4. DISCUSSION, SUMMARY, AND CONCLUSION

The GE curve can be used to determine the TS and intermediates of any reaction mechanism starting at the reactant minimum.

Examples are demonstrated for methyleneimine ( $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ ) computed using a CASSCF calculation,<sup>15</sup> the electrocyclic reaction of cyclobutene to butadiene,<sup>9</sup> or the formation of amino-acetonitrile.<sup>61</sup> As reported in the Introduction Section, the GE path is also a type of curve that can be used as a representation of a RP in the cases that fail the IRC as a representation. Due to the importance of this type of path, we have proved the variational nature of the GE path. GEs are curves where the norm of the gradient has a local extremum on isopotential hypersurfaces of the PES,  $V(\mathbf{q}(t)) = v(t)$ . An example is discussed in ref 53, where the IRC is going down across a ridge, but the GE represents the MEP which is parallel nearby. The PES of that example is a modified PES of an alanine dipeptide rearrangement.<sup>62</sup> The GE paths are extremal curves of a variational problem that is formulated in expression (eq 4). The tangent of this type of curves has been derived using the perturbation theory due to McWeeny that is widely used in quantum mechanics. In addition their extremal sufficient conditions are studied and reported being summarized as follows. If the curve starts at a minimum of the PES with  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C}\mathbf{V}) > 0$ , with eq 27, and ends at a first-order stationary point, the extremal curve achieves its condition of a minimal curve. However, if this curve has a TP or a BP, then from this point to the end point may be  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C}\mathbf{V}) < 0$ , and the GE curve loses its minimum character, see Figure 1. If  $\det(\mathbf{V}^T \mathbf{C}\mathbf{V}) < 0$  from the TP to the end point, then other curves exist. Not necessarily a GE curve joins the initial and final point so that the integral (eq 4) takes a lower value. The TP and the BP of a GE curve can be seen as a Jacobi conjugate point of this type of curves. Nevertheless, this equivalence should be taken carefully since the GE curves do not form a field of curves covering the PES region as occurs with the SD curves or with NTs. In the later cases the concept of Jacobi conjugate points takes its important relevance. The missing "field" property may be an advantage of the GE calculation. In ref 30 was found a VRI point of the ring closure of the allyl radical, however that point is located after a small ring-opening. The search with NT failed because it was done in the false direction. But a search of the minimal GE along the minimum valley of the allyl radical found that point. The VRI points are important on PESs where the RP bifurcates.<sup>58</sup> The relation between the VRI points and the GE curve is also analyzed. VRIs are the type of points related to the curve which leaves a valley region and enters into a ridge region of the PES, or vice versa. The behavior of the GE path can be used as a way to take information on the topology of the PES region where the reaction mechanism takes place.<sup>63</sup>

### ■ AUTHOR INFORMATION

#### Corresponding Author

\*E-mail: jmbofill@ub.edu. Telephone: 34 93 402 11 96.

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación, DGI project CTQ2011-22505 and, in part from the Generalitat de Catalunya projects 2009SGR-1472 are fully acknowledged. M.C. gratefully thanks the Ministerio de Ciencia e Innovación for a predoctoral fellowship.

### ■ REFERENCES

- (1) Doubleday, C. J. *Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6333.
- (2) Carpenter, B. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3340.
- (3) Doubleday, C.; Li, G.; Hase, W. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 304.

- (4) Carpenter, B. K. *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 858.
- (5) Doubleday, C.; Suhrada, C. P.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 90.
- (6) Ammal, S. C.; Yamataka, H.; Aida, M.; Dupuis, M. *Science* **2003**, *299*, 1555.
- (7) Valtazanov, P.; Ruedenberg, K. *Theor. Chim. Acta* **1986**, *69*, 281.
- (8) Pancir, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1975**, *40*, 1112.
- (9) Basilevsky, M. V.; Shamov, A. G. *Chem. Phys.* **1981**, *60*, 347.
- (10) Rowe, D. J.; Ryman, A. *J. Math. Phys.* **1982**, *23*, 732.
- (11) Basilevsky, M. V. *Chem. Phys.* **1982**, *67*, 337.
- (12) Hoffman, D. K.; Nord, R. S.; Ruedenberg, K. *Theor. Chim. Acta* **1986**, *69*, 265.
- (13) Jørgensen, P.; Jensen, H. J. Aa.; Helgaker, T. *Theor. Chim. Acta* **1988**, *73*, 55.
- (14) Quapp, W. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 447.
- (15) Schlegel, H. B. *Theor. Chim. Acta* **1991**, *83*, 15.
- (16) Heidrich, D.; Kliesch, W.; Quapp, W. *Properties of Chemically Interesting Potential Energy Surfaces, Lecture Notes in Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1991; Vol. 56, Section 3.
- (17) Sun, J.-Q.; Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 9707.
- (18) Bondensgård, K.; Jensen, F. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8025.
- (19) Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T. *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2003.
- (20) Worth, G. A.; Beck, M. H.; Jäckle, A.; Meyer, H.-D. *The MCTDH Package*, version 8.2; University of Heidelberg: Heidelberg, Germany, 2000.
- (21) Meyer, H.-D.; Manthe, U.; Cederbaum, L. S. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 73.
- (22) Beck, M. H.; Jäckle, A.; Worth, G. A.; Meyer, H.-D. *Phys. Rep.* **2000**, *324*:1, 1.
- (23) González, J.; Giménez, X.; Bofill, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2921.
- (24) González, J.; Giménez, X.; Bofill, J. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 054108.
- (25) Quapp, W.; Hirsch, M.; Imig, O.; Heidrich, D. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1087.
- (26) Quapp, W.; Hirsch, M.; Heidrich, D. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 285.
- (27) Anglada, J. M.; Besalú, E.; Bofill, J. M.; Crehuet, R. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 387.
- (28) Bofill, J. M.; Anglada, J. M. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 463.
- (29) Crehuet, R.; Bofill, J. M.; Anglada, J. M. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 130.
- (30) Quapp, W.; Bofill, J. M.; Aguilar-Mogas, A. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 83.
- (31) Bofill, J. M.; Quapp, W. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 074101.
- (32) Tachibana, A.; Fukui, K. *Theor. Chim. Acta* **1978**, *49*, 321.
- (33) Tachibana, A.; Fukui, K. *Theor. Chim. Acta* **1979**, *51*, 189.
- (34) Tachibana, A.; Fukui, K. *Theor. Chim. Acta* **1979**, *51*, 275.
- (35) Tachibana, A.; Fukui, K. *Theor. Chim. Acta* **1980**, *57*, 81.
- (36) Fukui, K. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **1981**, *15*, 633.
- (37) Olender, R.; Elber, R. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1997**, *63*, 398.
- (38) Stachó, L. L.; Dömötör, G.; Bán, M. I. *J. Math. Chem.* **2000**, *28*, 241.
- (39) Crehuet, R.; Bofill, J. M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234105.
- (40) Aguilar-Mogas, A.; Crehuet, R.; Giménez, X.; Bofill, J. M. *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 2475.
- (41) Aguilar-Mogas, A.; Giménez, X.; Bofill, J. M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 104102.
- (42) Vanden-Eijnden, E.; Heymann, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 061103.
- (43) Heymann, M.; Vanden-Eijnden, E. *Comm. Pure Appl. Math.* **2008**, *61*, 1052.
- (44) Quapp, W. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *121*, 227.
- (45) Bofill, J. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 176102.
- (46) Aguilar-Mogas, A.; Giménez, X.; Bofill, J. M. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2510.
- (47) Courant, R.; Hilbert, D. *Methods of Mathematical Physics*; Wiley: New York, 1953.
- (48) Carathéodory, C. *Variationsrechnung und Partielle Differentialgleichungen Erster Ordnung*; Teubner: Leipzig, Germany, 1935.
- (49) Bliss, G. A. *Lectures on the Calculus of Variations*; The University of Chicago Press: Chicago IL, 1946.
- (50) McWeeny, R. *Phys. Rev.* **1961**, *126*, 1028.
- (51) Petrovsky, I. G. *Lectures on Partial Differential Equations*; Dover Publications: New York, 1991.
- (52) John, F. *Partial Differential Equations*; Springer: Heidelberg, Germany, 1974.
- (53) Hirsch, M.; Quapp, W. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 150.
- (54) Müller, K.; Brown, L. D. *Theor. Chim. Acta* **1979**, *53*, 75.
- (55) Gelfand, I. M.; Fomin, S. V. *Calculus of Variations*; Dover Publications: New York, 2000.
- (56) Rund, H. *The Hamilton-Jacobi Theory in the Calculus of Variations*; Van Nostrand: London, U.K., 1966.
- (57) Wolfram, S. *Mathematica*; Addison-Wesley: New York, 1988.
- (58) Quapp, W. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, *695–696*, 95.
- (59) Quapp, W.; Hirsch, M.; Heidrich, D. *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *112*, 40.
- (60) Hirsch, M.; Quapp, W. *J. Math. Chem.* **2004**, *36*, 307.
- (61) Koch, D. M.; Toubin, C.; Peslherbe, G. H.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2972.
- (62) Neria, E.; Fischer, S.; Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1902.
- (63) Lucas, J. M.; Andrés, J.; de Sogas, J.; Alberti, M.; Bofill, J. M.; Bassi, D.; Ascenzi, D.; Tosi, P.; Aguilar, A. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 024306.



## Search for conical intersection points (CI) by Newton trajectories

Wolfgang Quapp<sup>a,\*</sup>, Josep Maria Bofill<sup>b,d</sup>, Marc Caballero<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup> Mathematisches Institut, Universität Leipzig, PF 100920, D-04009 Leipzig, Germany

<sup>b</sup> Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona, c/Martí i Franqués, 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>c</sup> Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, c/Martí i Franqués, 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>d</sup> Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona (IQTCUB), c/Martí i Franqués, 1, 08028 Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 28 February 2012

In final form 22 May 2012

Available online 30 May 2012

### ABSTRACT

Recently, valley–ridge inflection points on the potential energy surface for the ring opening of the cyclopropyl radical have been determined using Newton trajectories (NTs) [W. Quapp, J.M. Bofill, A. Aguilar-Mogas, *Theor. Chem. Acc.* 129 (2011) 803]. This Letter is the report about the utilization of NTs for the search for conical intersection (CI) points. These points play a main role in the understanding of intersections of different electronic surfaces which open the door for photochemical reactions. We explain the reason why Newton trajectories can find CI points, and report a CI seam on the CASSCF (3,3) surface of the allyl radical ring closure.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction: the theory of Newton trajectories and the attraction of NTs by CI points

The concept of the potential energy surface (PES) is the basic ground of many theoretical chemistry models [1]. It is here an  $n$ -dimensional surface over the  $n$  internal coordinates ( $n = 3N - 6$ ) for an  $N$ -atomic molecule. Intersections of two or more electronic PES play a main role in the understanding of photochemical reactions. The key here is the event of a conical intersection (CI) [2,3]. Up to date, the calculation of CI points is a difficult job which has to include all the involved electronic PESs for a constrained optimization, see references [4–6] and further references therein. From a general point of view, the methods to locate CI points can be classified according to the type of the objective function used for this task. Whereas in reference [4] the restrictions are imposed through a set of Lagrange multipliers, in the references [5,6] the restrictions are given implicitly by using the energy difference or its square form between the electronic states of the energy as objective function that are assumed to have at least a contact point.

Usually, CI points are not directly connected with the concepts of a reaction path (RP) and its more restrictive definition minimum energy path. On the ground state PES, the RP is defined as a continuous curve in the coordinate space, which connects two minimums of the PES by passing through a first order saddle point (SP), also called transition structure (TS). One special definition of an RP is the reduced gradient following (RGF) [7–14] and its equivalent definition, the so-called Newton trajectory (NT) [15,16]. In this Letter,

we extend the application of NTs to search a CI point on the ground state PES.

An NT can be calculated by an Euler–Branin-step method following along the direction of the vector field  $\mathbf{A}\mathbf{g}$  of the so called Branin differential equation [17]

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \pm \mathbf{A}(\mathbf{x}(t)) \mathbf{g}(\mathbf{x}(t)), \quad (1)$$

where  $\mathbf{A}$  is the adjoint matrix to the Hessian, its desingularized inverse, and  $\mathbf{g}$  is the gradient of the PES.  $t$  is a curve length parameter,  $\mathbf{x}$  is the current point. A second definition of the NT is given by the projector equation

$$\mathbf{P}_r \mathbf{g}(\mathbf{x}(t)) = \mathbf{0}. \quad (2)$$

The projector can be defined by a dyadic product with a normalized search direction,  $\mathbf{r}$

$$\mathbf{P}_r = \mathbf{E} - \mathbf{r} \mathbf{r}^T, \quad (3)$$

where  $\mathbf{E}$  is the unit matrix. Then the curve can be calculated numerically by the derivation of the projector equation along the curve parameter  $t$  giving also the tangent of the NT [9]. The Eq. (2) means that along an NT the gradient always points into the  $\mathbf{r}$ -direction.

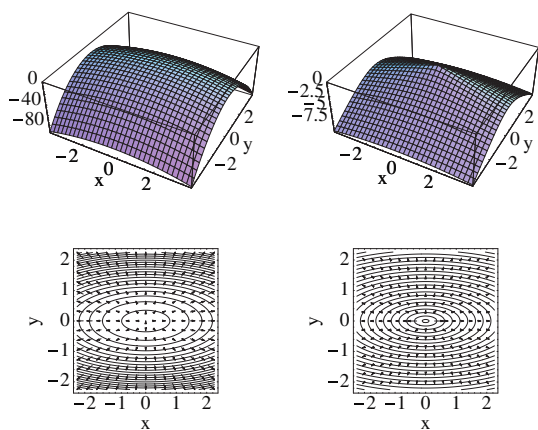
Stationary points of the PES have a zero gradient. Thus, NTs into all directions can start from here if one adequately selects the sign of Eq. (1) according to the index of the stationary point [8,9,18]. This means that the search direction of an NT,  $\mathbf{r}$ , is optional from here. Thought inversely, this is the reason why stationary points are attractive points for NTs from all directions. An SP of index 2 on a PES is also the crossing point of infinitely many NTs, see Figure 1. It is an attractor if we take the positive sign in Eq. (1). There on the left hand side the summit surface  $-x^2 - 5y^2$  is shown, on the

\* Corresponding author. Fax: +49 341 97321 99.

E-mail address: [quapp@uni-leipzig.de](mailto:quapp@uni-leipzig.de) (W. Quapp).

URL: <http://www.mathematik.uni-leipzig.de/MI/~quapp> (W. Quapp).





**Figure 1.** Summit surface on the left hand side, and funnel on the right: both have analogous  $\mathbf{A} \mathbf{g}$  fields shown below.

upper left hand panel, and on the lower line the field  $\mathbf{A} \mathbf{g}$  is shown. The summit is at the point (0,0); it is an SP of index 2. Starting an NT uphill anywhere around the summit it will find the summit itself. Analogously, a funnel surface of a typical peaked ( $n-2$ ) CI event [2,3] is shown on the right hand side of Figure 1. It is the surface  $-\sqrt{x^2 + 5y^2}$ . Here, an analogous vector field  $\mathbf{A} \mathbf{g}$  emerges. At this point it is important to emphasize that both types of problems, finding an SP of index two, a summit, or a peaked ( $n-2$ ) conical intersection point, are quite close, both conceptually and computationally. This is a hint that the NT method too finds CI points as well as summits. However, there are differences to the summit case:

- (i) The two components of the gradient in the branching subspace do not go to zero around the peaked ( $n-2$ )-CI point, but hold any slope, and their direction is indefinite at the CI point. In Figure 1 right panel the gradient is

$$\frac{1}{\sqrt{x^2 + 5y^2}} (x, 5y)^T. \quad (4)$$

At  $x = 0$  and  $y$  approximates zero, then the gradient points into the  $y$ -direction with value  $\pm\sqrt{5}$ , but at  $y = 0$  and  $x$  approximates zero, then the gradient points into the  $x$ -direction with value  $\pm 1$ .

- (ii) The two lowest Hessian's eigenvalues are indefinite values at the CI point because of the kink in the energy of any pathway passing the CI point. The Figure 1 right panel is a simplified case. The two eigenvalues of the Hessian are

$$\left(0, -5(x^2 + y^2)/\sqrt{x^2 + 5y^2}\right)^3. \quad (5)$$

The first eigenvalue belongs to the  $x$ -axis and concerns the points outside the apex; because the sign of the gradient direction jumps at the apex, the eigenvalue here is indefinite as well. If the point  $(x, y)$  moves to (0,0) then the second eigenvalue tends to minus infinity. In practical calculations, like the one reported here in this Letter, the two lowest Hessian's eigenvalues are large negative values near putative CI points. (The Hessian is computed by finite differences.)

For the left summit case, on the other hand, the two negative eigenvalues describe the curvature transversally, as well as longitudinally to the summit. In a neighbourhood of the CI point, this may also hold for the PES around this point. But at the peak, the usual differential calculation breaks down. In a path calculation on the PES, we

can follow an NT uphill to a CI point. The indicator to arrive at the CI region is the increase of the value  $|\mathbf{A} \mathbf{g}|$  which itself becomes very large at the CI point. We find factors of  $10^5$  and larger against "normal" NTs. The reason is the eigenvalues,  $\mu_i$ , of the  $\mathbf{A}$  matrix, which go with the eigenvalues of the Hessian, the  $\lambda_j$   $j = 1, \dots, n$  [18]

$$\mu_i = \prod_{j \neq i} \lambda_j. \quad (6)$$

The stopping criterium of the CI search, for the simple 2-dimensional case, would be a zigzagging of the predictor at the CI point. This can be indicated. In the high-dimensional praxis on the CASSCF surface, indefinite eigenvalues of the Hessian do not emerge. The quick increase of the  $|\mathbf{A} \mathbf{g}|$  value is a first sign that the NT is attracted by a CI point. Then anywhere happens a saturation. The CI seam is reached. Of course, a second indicator is a bad convergence of the CASSCF calculation. (We stop the calculation by hand.)

- (iii) For an SP of any index, the gradient has to be zero. Thus, the SP is an NT-attractor in all dimensions if we take the appropriate sign in Eq. (1). The CI kink concerns a two-dimensional subspace of the configuration space. For higher dimensional problems it is recommended first to estimate the two vectors,  $\mathbf{v}_d, \mathbf{v}_c$ , that define the linear subspace called branching subspace,  $S_b$ , and its orthogonal complement called the tangent intersection subspace,  $S_t$  [4]. The two basis vectors of the  $S_b$  subspace are the difference vector,  $\mathbf{v}_d$ , and the coupling vector,  $\mathbf{v}_c$ ,

$$\mathbf{v}_d = \nabla_x(\mathbf{W}_{1,1}(\mathbf{x}) - \mathbf{W}_{2,2}(\mathbf{x})) \quad (7)$$

$$\mathbf{v}_c = \nabla_x(\mathbf{W}_{1,2}(\mathbf{x})) \quad (8)$$

where  $\mathbf{W}_{ij}(\mathbf{x})$  is the  $ij$  element of the matrix  $\mathbf{L}(\mathbf{x})$  of the corresponding Lagrange problem [4]. The set of vectors that defines the basis of the  $S_{ti}$  subspace is taken orthogonally to the  $\mathbf{v}_d$  and  $\mathbf{v}_c$  vectors [4]. If the latter two vectors are collected in a rectangular matrix,  $\mathbf{T}_b = [\mathbf{v}_d \mathbf{v}_c]$ , and if the set of vectors of the  $S_{ti}$  subspace is collected in a  $\mathbf{T}_{ti}$  submatrix, then both rectangular submatrices build the transformation matrix,  $\mathbf{T} = [\mathbf{T}_b \mathbf{T}_{ti}]$  which transforms the given  $\mathbf{x}$  coordinates into new ones. Notice that  $\mathbf{T}$  itself depends on the  $\mathbf{x}$  coordinates. The process is summarized through the transformation [4],

$$\Delta \mathbf{q} = [\mathbf{T}_b \mathbf{T}_{ti}]^T \Delta \mathbf{x}. \quad (9)$$

One could apply the NT method in the new coordinate space. However, following NTs which lead to a CI point on the seam, automatically also lead to vectors in the subspace  $\mathbf{T}_b$ . Because these are two negative eigenvalues of the original Hessian of the ground state at, or near the crossed CI point. The mathematical proof of the statement is based on Löwdin's partitioning technique [19] and will be outlined in a next paper.

A technical problem is the following: Near CI points the Newton-Raphson method for corrector steps often fails, if we use the derivation of Eq. (2). Then we only work with predictor steps along Eq. (1), and we omit the corrector steps. The resulting NT is named quasi-NT, because it can deviate a little from the true one, especially if it is strongly curved. Such predictor-only steps work properly, because the  $\mathbf{A}$  matrix is the desingularized inverse of the  $\mathbf{H}$  matrix. It is calculable if the  $\mathbf{H}$  matrix is given.

Configuration interactions can take place in a sloped kind [2,3]. Such events are not found by the funnel search which we report here, because they do not show the pattern of the  $\mathbf{A} \mathbf{g}$  vector field which we need here. However, a quasi-NT search can also do well for sloped CI seams. If a seam is crossed then the vector  $\mathbf{A} \mathbf{g}$  usually jumps to another direction. The corresponding quasi-NT will show a sharp kink. We can study such nodes and do a corresponding

control calculation for upper surfaces. Examples can be found in Figs. 8, 9, 11 and 12 of reference [20].

## 2. Attraction of quasi-NTs by CI points on the PES of the allyl radical ring closure

In organic chemistry the prediction of stereochemistry of the electrocyclic ring closure reactions has been a long-standing question. For cyclic molecular structures in their ground state with an even number of electrons the reactions are governed by the Woodward–Hofmann rules [21]. The rules either predict a conrotatory or disrotatory stereochemistry evolution depending on the orbital diagram associated to the system. For the cyclopropyl radical, a system with an odd number of electrons, the Woodward–Hofmann rules predict that both the conrotatory and disrotatory stereochemistry evolution are nominally forbidden [22]. In the study [22] a highly asynchronous transition structure with  $C_1$  symmetry was identified. In a later study at the B3LYP/6-311G (2d) level of theory [23], the calculation of the intrinsic reaction coordinate was carried out from the  $C_1$ -TS to the allyl radical. The unsymmetric pathway avoids the crossing of CI points which are expected on the PES [24].

For the purpose of this Letter, our consideration of the allyl radical is purely a test system for a search of CI points. Figure 2 shows the atom labels of the allyl radical that will be used. The GAMESS-US program is utilized for the quantum chemical calculations by the CASSCF (3,3)/6-31G (d,p) method [25]. The NT-programs (in Fortran) can be downloaded from the web-page <http://www.math.uni-leipzig.de/~quapp/SkewVRIs.html>. Any tracing along NTs uses the curvilinear internal coordinates in the full dimension of  $n = 3N - 6 = 18$ . At every node of an NT, the metric matrix is taken from the GAMESS-US program to convert co- and contra-variate objects, as well as the energy, the gradient and the Hessian of the lowest electronic PES. In the z-matrix, the distances are given in Å, and the angles and the dihedrals are given in degrees, where in the GAMESS-US part Bohr and radiant units are used.

z-matrix	allyl radical				
c1					
c2	1	r1			
c3	1	r2	2	c2c1c3	
h4	1	hc1	2	hcc1	3 dih1
h5	2	hc2	1	hcc2	3 dih2
h6	3	hc3	1	hcc3	2 dih3
h7	2	hc4	1	hcc4	3 dih4
h8	3	hc5	1	hcc5	2 dih5

In the foregoing papers [20,26,27], we confirmed a valley-ridge inflection (VRI) point at the allyl radical end of the SP col. It was named  $VRI_{ca}$  to characterize the direction from the cyclopropyl bowl, the symbol is the lower case letter c, over  $SP_{ca}$  into the allyl radical bowl, the symbol is the lower case letter a. NTs are the curves which are well adapted to search for VRIs because they bifurcate there. The method of the search of VRI points is described in Ref. [28].

A VRI system of a bifurcating, singular NT consists of four branches. The character of the single branches determines the character of the VRI point. All VRI points can be classified into different main classes. A valley starting from an SP can bifurcate downhill and the two branches can lead to two valleys with their corresponding minimums. Between the two valleys a ridge emerges. However, the  $VRI_{ca}$  does not have this character. There

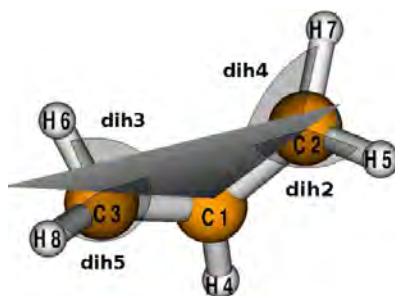


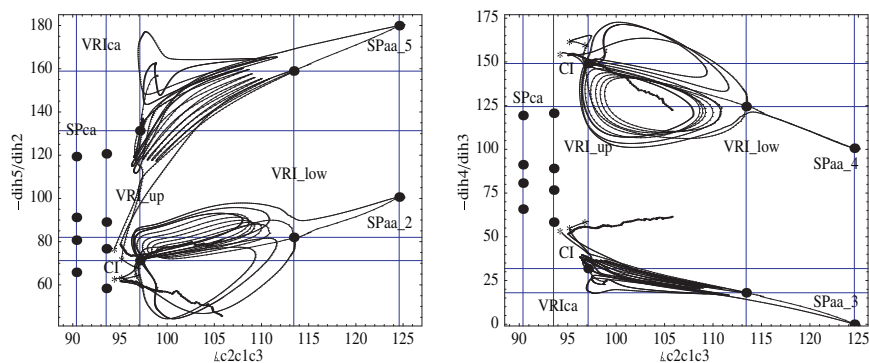
Figure 2. Ring closure of the allyl radical: numbering of atoms in the z-matrix.

is another possibility that a ridge on the PES bifurcates into two ridges, and between the two ridges emerges a valley. Then the VRI point is a ridge-pitchfork (rpVRI) bifurcation. The  $VRI_{ca}$  is of this character. The corresponding ridge from below is guessed to come from one of the allyl SPs, named  $SP_{aa}$ . They have a turned methylene group at one end, where the other methylene remains in the plane of the C-atoms [20,27]. If the methylene 1 group is turned out of the C-plane then the SP gets the index (2,4) where in the contrary case, if the methylene 2 group is turned, the index will be (3,5). Additionally to the  $VRI_{ca}$ , we found VRI points near the SPs in the allyl radical bowl, the  $SP_{aa}$ . These new VRIs are on the ridge over the  $SP_{aa}$ . They are named  $VRI_{ac}$  to accentuate their local connection to the allyl bowl. The character of the points found is either rpVRI or of the mixed type where ridges of a different index cross [20].

Using the PES of the very floppy allyl radical as an example, we tried to make relaxed surface scans of diverse dihedrals to generate a 2D surface. But we were not successful to create the usual, meaningful level lines in 2D subspaces of the configuration space in the past. There are too many dimensions where the PES changes. However, NTs are curves in the full-dimensional configuration space. They characterize a skeleton of valley- and ridge-lines. Their projection into 2-dimensional planes can be used to generate an imagination of the full PES. This is done in Figure 3. We report a new VRI point of the character  $ac_{2,4}$ , compare Ref. [20] which is here depicted by  $VRI_{low}$ . Its side branches lead to CI points where the central branch exhausts a valley. A further VRI point,  $VRI_{up}$ , is found upwards in the PES region, which is connected with  $VRI_{low}$  over the central branch. Its central branch then leads uphill to the CI seam.

The representation is the following. We use the projection of one and the same full-dimensional quasi-NT to the both dihedrals, dih2 or -dih5, and the ring closure angle, in the left panel, as well as to the dih3 or -dih4, and the ring angle in the right panel. So, every panel contains two pictures of the singular quasi-NT of interest. The abscissae is the “reaction coordinate”. It is the angle between the C-atoms, compare Figure 2, which describes the ring closure of the allyl radical, from the right hand side to the left hand side. The singular quasi-NT is a fat curve. In both panels further bullets are included for dihedrals of the following special points:  $VRI_{low}$ ,  $VRI_{up}$  (see Table 1) and the points  $SP_{aa}$ ,  $SP_{ca}$ , and  $VRI_{ca}$  (see Ref. [20]). (For the latter all four bullets are included in every panel.) Their values on the abscissae are also highlighted by grid lines. All bullets on one upright grid line belong to one of the special points. Their descriptions emerge once on the grid line. The order of the bullets for  $SP_{ca}$  and  $VRI_{ca}$  is, from top to bottom, dih2, -dih5, dih3 and -dih4. Note, that the order of the bullets for the special points on the right hand side is another.

The new VRI points,  $VRI_{low}$  and  $VRI_{up}$ , of Figure 3 (see coordinates in Table 1) are a very special case where the two outer



**Figure 3.** Singular NT in the region over the transition state,  $SP_{aa}$ , along a ring closure of the allyl radical. The PES construction is based on the functional energy CASSCF (3,3)/6-31G (d,p). Bullets with a cross of grid lines are the VRI points,  $VRI_{low}$  and  $VRI_{up}$ , see text. The \* symbols indicate the CI seam reached by different branches of the singular quasi-NT. The bold, but not smooth curve is a part of the seam, scanned by one quasi-NT. Left: coordinates are the angle between the C-atoms, and the two dihedrals  $dih2$  and  $dih5$ . Right: the same quasi-NT for the ring-angle and the two dihedrals  $dih3$  and  $dih4$ . (For comparison the old known  $VRI_{ca}$  point is added. It is at the end of the  $SP_{ca}$  col, see Ref. [20].)

**Table 1**

Coordinates of  $VRI_{low}$ , of  $VRI_{up}$ , and an adjacent CI point in the order of the z-matrix (with energy in hartree,  $E_h$ ).

$VRI_{low}$ (-116.450 957)			$VRI_{up}$ (-116.311 746)			CI (-116.333 590)		
1.490			1.528			1.486		
1.360	113.42		1.413	97.11		1.492	97.78	
1.097	98.89	-153.11	1.214	71.52	-142.63	1.113	96.84	-136.00
1.081	114.66	82.02	1.087	108.32	71.24	1.082	112.59	58.68
1.083	118.73	17.00	1.093	117.25	31.86	1.085	113.23	56.29
1.077	124.12	-124.46	1.083	127.45	-149.10	1.079	126.57	-150.24
1.057	123.63	-158.97	1.043	127.57	-131.27	1.081	113.48	-73.34

branches of the lower bifurcating quasi-NT were attracted, after the bifurcation and after a long way over the PES, nearby by a CI seam. The central branch of the upper VRI also leads to this CI seam. Usually, the three branches of a singular NT wander after the bifurcation into different regions of the PES; that is even the character of a bifurcation to create dividing valleys or ridges.

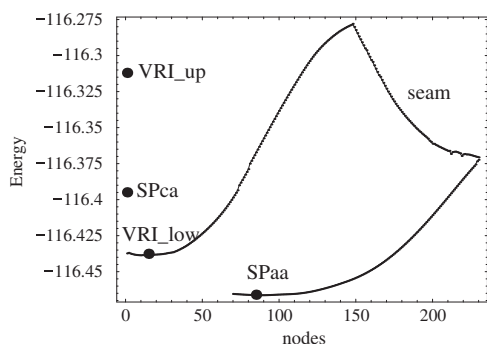
The character of the lower  $VRI_{low}$  point is rpVRI, a ridge pitchfork. The ridge of index one from  $SP_{aa,2,4}$  bifurcates into two outer forks being also ridges of index one, and into one central branch being a valley line. All three branches climb uphill on the energy surface, however the quasi-NTs of the outer branches later meet the seam at CI points symbolized by a '\*'. One branch touches the seam and is then "reflected", thus goes again downhill to the  $SP_{aa}$  region (the reflected part is not shown in Figure 3). The other branch touches the seam and scans then along the seam. The scan-part is built by the bold nodes in Figure 3, which are somewhat not smooth. After a long piece gliding along the seam, it also turns downhill to the  $SP_{aa}$ , by a turn near  $106^\circ$  of the ring angle. A putative CI point is given in Table 1.

The quasi-NT of the central branch of  $VRI_{low}$  starts as a valley line uphill. Then it forms a repeated circular pathway being more or less inside the outer branches. At the end of the valley, it meets the second VRI point,  $VRI_{up}$ . The character of the upper  $VRI_{up}$  point is also of rpVRI. The central branch comes uphill as a valley and goes further uphill to the CI seam as a ridge. If one uses the plus sign in Eq. (1) for the funnel search then the calculation scans along a seam going uphill in energy. (A minus sign would repel nodes from the summit.) Thus in this case the quasi-NT scan goes off from the usually searched minimum energy conical intersection. In the case of the

seam in Figure 3 we use the other method: we go along **A g** direction in Eq. (1) but always use the sign "forward", into the same "halfspace". It is the usual strategy to follow a quasi-NT. The  $\pm$  sign can then be used to decide to go uphill or downhill on the PES. Using this and sliding along the seam, the method glides a little along the seam, but then it jumps over the seam and goes down the other side to the  $SP_{ca}$ . (The piece of the NT is not shown in the picture.) One side branch from the upper  $VRI_{up}$  also returns as a ridge line into the valley region as a circular curve. After some circles over as well as below the central branch, it breaks out and goes down to  $SP_{aa}$ . The other side branch turns up as a ridge and goes directly anywhere into the PES mountains (not shown further).

We try to explain first the behaviour of the outer branches of  $VRI_{low}$ , as well as the central branch of  $VRI_{up}$ : they suffer under a quick increase of the  $|Ag|$  value. The two first eigenvalues of the Hessian from an output of GamessUS at the crossing of the central branch with the seam are:  $\lambda_1 = -1.75$ ,  $\lambda_2 = -0.051$ , so to say, that are moderate values. In the middle of the seam, there is a point with  $\lambda_1 = -34.44$ ,  $\lambda_2 = -2.16$  in the internal coordinates of GamessUS: in Bohr and radiant units. The absolute values are considerably large values. Usual eigenvalues in these units are  $\approx \pm 0.1$ . A bizarre observation is that also the largest eigenvalue on the seam is very large:  $\lambda_{18} = 11.44$ . We do not have an explanation for this number. The corresponding values for the CI point of Table 1 are:  $\lambda_1 = -24.40$ ,  $\lambda_2 = -3.182$  and  $\lambda_{18} = 6.956$ , where the minimum energy point at the end of the seam has:  $\lambda_1 = -14.61$ ,  $\lambda_2 = -3.77$  and  $\lambda_{18} = 3.55$ .

The connection, using  $VRI_{low}$  as a knot, of the SP of index one,  $SP_{aa}$ , and a CI point playing the role of a summit, an SP of index



**Figure 4.** Energy profile along an outer branch of the singular quasi-NT in  $VRI_{low}$ , along a ring closure of the allyl radical, up to the CI seam, then gliding downhill along the seam, and then going downhill back to  $SP_{aa}$ . (The last piece of the quasi-NT is not shown in Fig. 3.) Bullets depict the energy of special points, like  $VRI_{low}$ ,  $VRI_{up}$ ,  $SP_{ca}$  and  $SP_{aa}$ .

two, by the outer branches of the quasi-NT of  $VRI_{low}$  shows an index difference by one. It does not violate the index theorem for NTs [29,30] that a regular NT (without a VRI point) cannot connect two stationary points of the same index.

We guess that the CI points of the seam have a peaked topology [31], because we find two negative eigenvalues of the Hessian there. A further hint for a peaked topology is the following: different steepest descent pathways from the putative CI points go into accidental directions. It is a hint that such a point is like a summit. For a sloped CI, the direction would be fixed. The found CI points are not symmetric in the dihedrals. However, the distances  $r1$  and  $r2$  cross near some CI points their symmetry line at  $r1 = r2 = 1.4928$ . One should compare other symmetric CIs found in Refs. [32,33].

We guess that the growing string of the special branches of the singular quasi-NT meet the CI seam (by accident) anywhere and then we can jump over it, or we can scan along the CI seam with the quasi-NT. The condition for meeting the seam at all is that the search direction of the current quasi-NT fulfills the equation

$$1/Norm * ((\mathbf{vc} \mathbf{vc}^T + \mathbf{vd} \mathbf{vd}^T) \mathbf{g}) = \mathbf{r}, \quad (10)$$

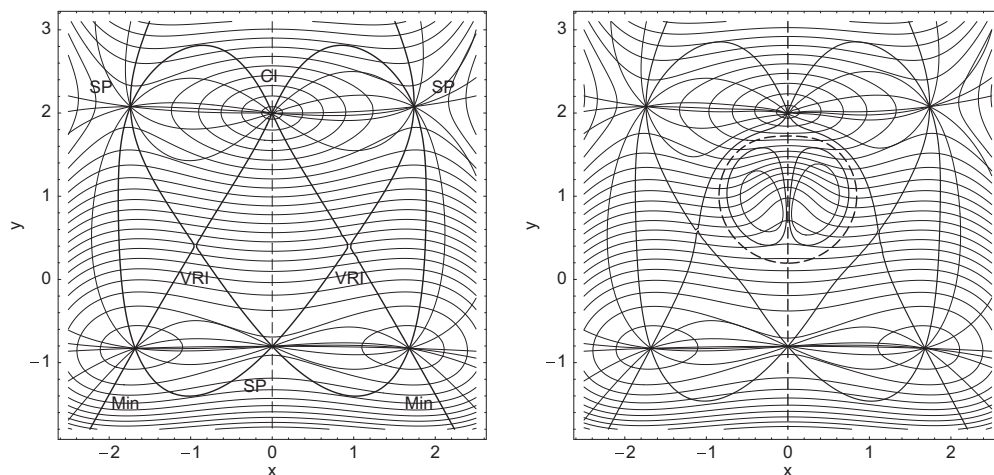
being  $\mathbf{r}$  the selected direction by the actual NT with Eq. (1).  $1/Norm$  is a normalization constant, and  $\mathbf{vc}$ ,  $\mathbf{vd}$  are the vectors of the branching  $T_b$  subspace, see Eqs. (7) and (8). Using the “forward” strategy along the seam by a search direction with formula (10), we can descend to a putative minimum energy point on the conical intersection seam at  $106^\circ$  of the ring angle, see Figure 3. The energy difference of the first seam crossing point of the three branches of the singular quasi-NT, and the minimal node, is from  $-116.28 E_h$  to  $-116.37 E_h$ , see Figure 4. At all, one should keep in mind that a quasi-NT slips from one true NT to another, step by step, and it can therefore end up at a different search direction than the NT it started from (though our predictor step length is very small). Figure 3 suggests that the branch connecting  $VRI_{up}$  with  $SP_{aa}$  does not belong to the same NT as the branch that connects  $SP_{aa}$  and  $VRI_{low}$ . However it emerges to a miracle that the central branch connects the  $VRI_{low}$  with the  $VRI_{up}$ .

A control calculation at a putative CI point of the seam, see Table 1, was done. A CASCI calculation of the corresponding first excited electronic surface,  $A^2B$ , at this configuration confirms the conjecture to be at a CI point: It is based on the natural orbitals extracted from the CAS (3,3) (quartet) set. The energy difference between the two doublet states is 0.5 kcal/mol, it is an excellent value. The description of the three states is

- state 1: energy =  $-116.328\ 448\ 481$ ,  $S = 0.5$ ,
  - state 2: energy =  $-116.327\ 647\ 388$ ,  $S = 0.5$ ,
  - state 3: energy =  $-116.315\ 182\ 186$ ,  $S = 1.5$ ,
- and  $SZ = 0.5$ , space sym = A holds in all three cases.

The central branch of the lower VRI point,  $VRI_{low}$ , needs a second explanation, as well as the existence of the upper  $VRI_{up}$  crossed by one singular NT. The lower central branch circulates five and a half times around a valley of the PES, up to the upper VRI point. The circular curves implicate the possibility that an NT can be quite convoluted on a hilly PES. In each case the uphill pathway is a valley line going up to a turning point, where the quasi-NT turns and goes parallel downhill. Then this pathway is a ridge line going down back to the initial region. And so on, five and a half rounds up to  $VRI_{up}$ .

There is a simplified analogy to a circular NT on a simple 2-dimensional surface, see the right panel of Figure 5 which may be compared with Fig. 3.11 of Ref. [30], the so-called dent of a



**Figure 5.** NTs connect stationary points. Left: A ridge to a CI point at (0,2). Two singular NTs connect the two minima with the CI point which plays the role of a summit. Right: Compact NTs emerge inside the dent of a thumb on the ridge. A further singular NT emerges with two VRIs on the y-axis (bold dashes).

thumb. Maybe that the example can explain the behaviour of the circular pieces of the NT in Figure 3. The formula of a 2-dimensional toy surface on the left hand side is

$$sl(x,y) = x^2(x^2 - 2 + 1.5y) + y^2(y - 4)^2 - 25\sqrt{x^2 + 3(y - 2)^2} \quad (11)$$

and additionally, for the right panel a dent is pressed into the ridge on the  $y$ -axis:

$$sr(x,y) = sl(x,y) - 25\exp(-3.48x^2 - 4(y - 1.093)^2). \quad (12)$$

The level lines of the PES are thin lines, where families of NTs are represented by bolder lines. In the left panel, a “usual” surface is drawn. Here two singular NTs of the mixed type connect the two lower minimums with the CI point at the top crossing one of the VRI points, and the other branches connect different SPs. On the right panel, an additional dent is pressed into the ridge which leads from the lower SP to the CI point. Now the VRIs are moved a little, and new compact NTs emerge. The dent on the slope of the ridge surface is filled by a pair of families of compact NTs, and a new singular NT (the dashes on the  $y$ -axis) divides the families. The singular NT crosses a lower VRI point at  $\approx (0.0, 0.2)$ , and a further, upper VRI point at  $\approx (0.0, 1.7)$ . Both VRIs are rpVRIs. The inner, circular NTs inside the dashed, singular NT do not cross stationary points or VRIs. They are compact curves. Note, the molecular case on the PES in Figure 3 may be a little more complicated. There are 18 dimensions for the PES. The central branch of the singular NT is a spiral line which cannot be in a 2-dimensional plane. Note further that the CI points first found must not be a minimum, or an SP on the high-dimensional seam, compare the Refs. [31,34].

### 3. Conclusion

Up to date, the calculation of CI points is a difficult job, see references [4–6] and further references therein. We have “simply” used the numerical following along quasi-NTs on the ground adiabatic PES and this leads to peaked CI points quite in analogy to the finding of SPs of index 2 [8,9]. The coordinates of a putative CI point on the allyl radical PES are given in Table 1. We think that we did not find the exact CI, however the point is assumed to be near the apex of the corresponding conoid. In Figure 3 we depict the projection of quasi-NTs into 2-dimensional planes. Even though quasi-NTs are curves in the full-dimensional configuration space, we assume that we can use their projections for four different, but important dihedrals to generate an imagination of the PES. NTs characterize a skeleton of valley- and ridge-lines. They bifurcate where valleys or ridges of the PES bifurcate. In the case discussed here, we find that a long valley exists on the ridge on the allyl radical PES (without an intermediate minimum), if one leaves the  $SP_{aa}$  uphill in a corresponding ridge direction. The lower entrance

into the valley goes through a VRI point. The upper departure gate is also a VRI point like in Figure 5. On the high-dimensional PES, the pathway of the central branch leaves the valley and later crosses the CI seam, as well as the two lower side branches. At the top near the former valley, a long CI seam is placed. The new avenue to find the structures is the Newton trajectory method.

### Acknowledgments

Financial support from the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad, DGI project CTQ2011-22505 and, in part from the Generalitat de Catalunya projects 2009SGR-1472 is fully acknowledged. M.C. gratefully thanks the Ministerio de Economía y Competitividad for a predoctoral fellowship.

We thank two referees for many helpful suggestions and comments.

### References

- [1] D. Heidrich (Ed.), *The Reaction Path in Chemistry: Current Approaches and Perspectives*, Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [2] D.R. Yarkony, *Rev. Mod. Phys.* 68 (1996) 985.
- [3] M.J. Bearpark, M.A. Robb, H.B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 269.
- [4] J.M. Anglada, J.M. Bofill, *J. Computat. Chem.* 18 (1996) 992.
- [5] F. Sicilia, L. Blancafort, M.J. Bearpark, M.A. Robb, *J. Theor. Chem. Computat.* 4 (2008) 257.
- [6] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *J. Chem. Theor. Computat.* 6 (2010) 1538.
- [7] I.H. Williams, G.M. Maggiora, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 89 (1982) 365.
- [8] W. Quapp, M. Hirsch, D. Heidrich, *Theor. Chem. Acc.* 100 (1998) 285.
- [9] W. Quapp, M. Hirsch, O. Imig, D. Heidrich, *J. Comput. Chem.* 19 (1998) 1087.
- [10] W. Quapp, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 537.
- [11] M. Hirsch, W. Quapp, *J. Comput. Chem.* 23 (2002) 887.
- [12] J.M. Anglada, E. Besalu, J.M. Bofill, R. Crehuet, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 387.
- [13] J.M. Bofill, J.M. Anglada, *Theor. Chem. Acc.* 105 (2001) 463.
- [14] R. Crehuet, J.M. Bofill, J.M. Anglada, *Theor. Chem. Acc.* 107 (2002) 130.
- [15] W. Quapp, *J. Mol. Struct.* 695–696 (2004) 95.
- [16] J.M. Bofill, W. Quapp, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 074101.
- [17] F.H. Brannin, *IBM J. Res. Dev.* 16 (1972) 504.
- [18] M. Hirsch, W. Quapp, *J. Math. Chem.* 36 (2004) 307.
- [19] P.-O. Löwdin, in: C.H. Wilcox (Ed.), *Perturbation Theory and Its Application in Quantum Mechanics*, Wiley, New York, 1966, p. 255.
- [20] W. Quapp, J.M. Bofill, *J. Math. Chem.* (2012), <http://dx.doi.org/10.1007/s10910-012-9995-8>.
- [21] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 395.
- [22] S. Olivella, A. Solé, J.M. Bofill, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2160.
- [23] P.A. Arnold, B.K. Carpenter, *Chem. Phys. Lett.* 328 (2000) 90.
- [24] Y. Haas, S. Cogan, S. Zilberg, *Int. J. Quant. Chem.* 102 (2005) 961.
- [25] Gamess-US program M.V. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347.
- [26] A. Aguilar-Mogas, X. Giménez, J.M. Bofill, *J. Comput. Chem.* 31 (2010) 2510.
- [27] W. Quapp, J.M. Bofill, A. Aguilar-Mogas, *Theor. Chem. Acc.* 129 (2011) 803.
- [28] W. Quapp, B. Schmidt, *Theor. Chem. Acc.* 128 (2011) 47.
- [29] I. Diener, *Globale Aspekte des kontinuierlichen Newtonverfahrens*, Habilitation, Universität Göttingen, Germany, 1991.
- [30] M. Hirsch, *Dissertation (Ph.D. Thesis)*, Universität Leipzig, Germany, 2004.
- [31] G.J. Atchity, S.S. Xanteas, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1862.
- [32] L. Castiglioni, A. Bach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2591.
- [33] M. Shaha, *Int. J. Quant. Chem.* 106 (2006) 501.
- [34] F. Sicilia, L. Blancafort, M.J. Bearpark, M.A. Robb, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 2182.



# Locating transition states on potential energy surfaces by the gentlest ascent dynamics



Josep Maria Bofill<sup>a,b,\*</sup>, Wolfgang Quapp<sup>c</sup>, Marc Caballero<sup>b,d</sup>

<sup>a</sup> Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>b</sup> Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, (IQTCUB), Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>c</sup> Mathematisches Institut, Universität Leipzig, PF 100920, D-04009 Leipzig, Germany

<sup>d</sup> Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 13 June 2013

In final form 26 July 2013

Available online 2 August 2013

## ABSTRACT

The system of ordinary differential equations for the method of the gentlest ascent dynamics (GAD) has been derived which was previously proposed [W. E and X. Zhou, *Nonlinearity* 24, 1831 (2011)]. For this purpose we use diverse projection operators to a given initial direction. Using simple examples we explain the two possibilities of a GAD curve: it can directly find the transition state by a gentlest ascent, or it can go the roundabout way over a turning point and then find the transition state going downhill along its ridge. An outlook to generalised formulas for higher order saddle-points is added.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The concepts of the potential energy surface (PES) [1,2] and of the chemical reaction path are the basis for the theories of chemical dynamics. The PES is a continuous function with respect to the coordinates of the nuclei. It is an  $N$ -dimensional hypersurface if  $N = 3n$  and  $n$  is the number of atoms. It must have continuous derivatives up to a certain order.

The PES can be seen as formally divided in catchments associated with local minima [1,3]. The first order saddle points or transition states (TSs) are located at the deepest points of the boundary of the basins. Two neighbouring minima of the PES can be connected through a TS via a continuous curve in the  $N$ -dimensional coordinate space. The curve characterises a reaction path. One can define many types of curves satisfying the above requirement. The reaction path model widely used is the steepest descent (SD).

There exist a large number of proposed methods that in principle reach a TS when the minimums associated to the reactant and product are known. See Ref. [4] and references therein. There are also methods that find the TS when only one minimum is known. In this case, the problem is much more cumbersome because the initial data are just the geometry coordinates of the minimum, however, the direction of the search is open. As in the first case many algorithms have been developed for this type of problem [4]. A great number of these algorithms are based in a generalisa-

tion of the Levenberg–Marquardt method [5–7] that basically consists of a modification of the Hessian matrix to achieve both, first the correct spectra of the desired Hessian at the stationary point, and second to control the length of the displacement during the location process. The first proposed algorithm within this philosophy is due to Scheraga [8] and from then up to now the list is very large [9–20]. None of the methods are foolproof, each of them has some problems. Recently E and Zhou [20] have proposed an approach called the ‘gentlest ascent dynamics’ method. This method can be seen as a new reformulation of the method proposed some time ago by Smith [12,13] under the name ‘image function’. The method is based on the generation of an image function that is a function which has its minima at exactly the points where the original PES has its TSs and moreover by an application of a minimum search algorithm to this image function. The converged point should correspond to a TS in the actual PES. Helgaker [14] modified the algorithm by the trust radius technique. Sun and Ruedenberg [21] analysed the method concluding that image functions do not exist for general PES so that a plain minimum search is inappropriate for them. A nonconservative field gradient of the image function exists. The global structure of the image gradient fields is considerably more complex than that of gradient fields of the original function. However, the image gradient fields appear to have considerably larger catchment basins around TSs. Besalú and Bofill [18] showed that the Smith algorithm is a special type of the Levenberg–Marquardt method.

In this Letter we show the connection between the Smith method [12,13] and that described by E and Zhou [20] to find TSs, and additionally, the mathematical basis of this algorithm is discussed. Finally, some examples are reported.

\* Corresponding author at: Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain. Fax: +34 933397878.  
E-mail address: [jmbofill@ub.edu](mailto:jmbofill@ub.edu) (J.M. Bofill).

## 2. Background of the method

Let us denote by  $V(\mathbf{q})$  the PES function and by  $\mathbf{q}^T = (q_1, \dots, q_N)$  the coordinates. The dimension of the  $\mathbf{q}$  vector is  $N$ . The superscript  $T$  means transposition. At every interesting point  $\mathbf{q}$  the PES function admits a local gradient vector,  $\mathbf{g}(\mathbf{q}) = \nabla_{\mathbf{q}}V(\mathbf{q})$ , and a Hessian matrix,  $\mathbf{H}(\mathbf{q}) = \nabla_{\mathbf{q}}\nabla_{\mathbf{q}}^T V(\mathbf{q})$ . The family of image functions of  $V(\mathbf{q})$ , labelled by  $W(\mathbf{q})$ , is defined by the differential equation [21]

$$\mathbf{f}(\mathbf{q}) = \mathbf{U}_v \mathbf{g}(\mathbf{q}) = \left[ \mathbf{I} - 2 \frac{\mathbf{v}(\mathbf{q})\mathbf{v}^T(\mathbf{q})}{\mathbf{v}^T(\mathbf{q})\mathbf{v}(\mathbf{q})} \right] \mathbf{g}(\mathbf{q}) \quad (1)$$

where  $\mathbf{f}(\mathbf{q})$  is the image gradient vector,  $\mathbf{U}_v$  is the Householder orthogonal matrix constructed by an arbitrary vector  $\mathbf{v}(\mathbf{q})$  being in principle a function of  $\mathbf{q}$ , and  $\mathbf{I}$  is the unit matrix. The Householder orthogonal matrix is a reflection at  $\mathbf{v}(\mathbf{q})$ . It has the property that  $\mathbf{U}_v = \mathbf{U}_v^T$ , and it is the result of the difference between the projectors  $(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v)$  and  $\mathbf{P}_v$ , because it holds trivially  $\mathbf{U}_v = \mathbf{I} - 2\mathbf{P}_v = (\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) - \mathbf{P}_v$ , being  $\mathbf{P}_v$  the projector that projects into the subspace spanned by the  $\mathbf{v}$ -vector [22]. If the derivatives of  $\mathbf{v}(\mathbf{q})$  with respect to  $\mathbf{q}$  are non-vanishing, the image Hessian matrix,  $\mathbf{F}(\mathbf{q}) = \mathbf{U}_v \mathbf{H}(\mathbf{q})$ , is not obtained by the differentiation of  $\mathbf{f}(\mathbf{q})$ . Taking into account Eq. (1), this differentiation results in

$$\nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{f}^T(\mathbf{q}) = \nabla_{\mathbf{q}} (\mathbf{g}^T(\mathbf{q}) \mathbf{U}_v) = \mathbf{F}^T(\mathbf{q}) + \mathbf{g}^T(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{U}_v \\ = \mathbf{F}^T(\mathbf{q}) - 2\mathbf{g}^T(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{q}} \left[ \frac{\mathbf{v}(\mathbf{q})\mathbf{v}^T(\mathbf{q})}{\mathbf{v}^T(\mathbf{q})\mathbf{v}(\mathbf{q})} \right]. \quad (2)$$

The term in brackets is usually not zero and not symmetric, and this non-symmetry is due to the effect of the differentiation on the  $\mathbf{P}_v$  projector. In other words,

$$\left( \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{f}^T(\mathbf{q}) \right)_{ij} - \left( \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{f}^T(\mathbf{q}) \right)_{ji} = \left( \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{f}^T(\mathbf{q}) \right)_{ij} \\ - \left( \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{f}^T(\mathbf{q}) \right)_{ij}^T \neq 0 \quad i \neq j. \quad (3)$$

The inequality of Eq. (3) implies that the image gradient field defined by Eq. (1) is not integrable to an 'image PES'  $W(\mathbf{q})$ . More explicitly,

$$W(\mathbf{q}_1) - W(\mathbf{q}_0) \neq \int_{t_0}^{t_1} \mathbf{f}^T(\mathbf{q})(d\mathbf{q}/dt) dt \quad (4)$$

where  $d\mathbf{q}/dt$  is the tangent of an arbitrary curve joining the points  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}(t_0)$  and  $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}(t_1)$ . Due to Eq. (3), this gradient field vector should be considered as a nonconservative force field. From this fact it follows an image of the PES function does, in general, not exist [21,23].

From Eq. (3) it is easy to see that at the stationary points, where  $\mathbf{g}(\mathbf{q}) = \mathbf{0}$ , the inequality is transformed to an equality if the  $\mathbf{v}$ -vector is an eigenvector of the Hessian matrix. Note that if  $h, \mathbf{v}/(\mathbf{v}^T\mathbf{v})^{1/2}$  is an eigenpair of the  $\mathbf{H}(\mathbf{q})$  matrix, then  $\mathbf{F}(\mathbf{q}) = \mathbf{U}_v \mathbf{H}(\mathbf{q}) = (\mathbf{I} - 2\mathbf{v}\mathbf{v}^T/(\mathbf{v}^T\mathbf{v})) \mathbf{H}(\mathbf{q}) = \mathbf{H}(\mathbf{q}) - 2\mathbf{v}\mathbf{v}^T/(\mathbf{v}^T\mathbf{v}) h = \mathbf{H}(\mathbf{q}) - h \frac{2\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T\mathbf{v}} = \mathbf{H}(\mathbf{q}) - \mathbf{H}(\mathbf{q}) \frac{2\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T\mathbf{v}} = \mathbf{H}(\mathbf{q}) (\mathbf{I} - 2\mathbf{v}\mathbf{v}^T/(\mathbf{v}^T\mathbf{v})) = \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{U}_v = \mathbf{F}^T(\mathbf{q})$ . As pointed out by Sun and Ruedenberg [21], the image functions do exist until the second order in the vicinity of its stationary points for any PES taking  $\mathbf{v}$  as an eigenvector of the Hessian matrix. Due to this fact the SD curves of the quadratic image function are approximations to the gradient image curves of  $W(\mathbf{q})$  being the image potential of  $V(\mathbf{q})$ .

With the previous analysis of the general nonexistence of an image PES, we can take the image gradient field given in Eq. (1) to define the field of SD curves as,

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = -\mathbf{f}(\mathbf{q}) = -\mathbf{U}_v \mathbf{g}(\mathbf{q}) = -[(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) - \mathbf{P}_v] \mathbf{g}(\mathbf{q}) \quad (5)$$

where  $t$  is the parameter that characterises the SD curve,  $\mathbf{q}(t)$ . If Eq. (5) is multiplied consecutively from the left by the set of  $(N-1)$  linear

independent orthogonal vectors to the  $\mathbf{v}$ -vector, we see that it corresponds to a curve which is energy descending along this set of directions on the actual PES, whereas is ascending on the  $\mathbf{v}$ -vector direction. This property makes the set of curves defined in Eq. (5) suitable for the location of a TS from a minimum. This observation is supported by the fact that Eq. (5) can be rewritten as

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = -[(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) - \mathbf{P}_v] \mathbf{g}(\mathbf{q}) = -(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \mathbf{g}(\mathbf{q}) + \mathbf{P}_v \mathbf{g}(\mathbf{q}) \\ = -(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \mathbf{g}(\mathbf{q}) + l \frac{\mathbf{v}}{(\mathbf{v}^T\mathbf{v})^{1/2}} \quad (6)$$

being  $l = \mathbf{v}^T \mathbf{g}(\mathbf{q}) / (\mathbf{v}^T \mathbf{v})^{1/2}$ , where the definition of  $\mathbf{P}_v$  has been used. Eq. (6) is the basic equation of the string method proposed for the location of reaction paths and TSs [24]. The  $\mathbf{v}$ -vector in this method is the current tangent of the path. Because we are interested to find TSs from minimums of the PES we can use the nonconservative property of the gradient image field to modify the  $\mathbf{v}$ -vector, during the location process. For this purpose, we first consider that at the minimum, as well as at the TS, the last term of the right hand side part of Eq. (2) is equal zero due to  $\mathbf{g}(\mathbf{q}) = \mathbf{0}$ . Second, at the TS, the Hessian matrix,  $\mathbf{H}(\mathbf{q})$ , possesses only one eigenpair with negative eigenvalue. The associated Rayleigh-Ritz quotient of this eigenpair with a negative eigenvalue is the lowest that the Hessian matrix can achieve at this point being equal to the corresponding eigenvalue [25]. The Rayleigh-Ritz quotient for a given vector  $\mathbf{v}$  and matrix  $\mathbf{H}$  is defined as,  $\lambda(\mathbf{v}) = \mathbf{v}^T \mathbf{H} \mathbf{v} / (\mathbf{v}^T \mathbf{v})$ . The structure of this eigenvector is unknown. To find the TS one should, however, ensure that during the research process the path walks through the PES (given until second order) such that the character of the surface becomes closer to a first order saddle point. Taking into account these two considerations we transform Eq. (3) imposing that  $\mathbf{g}(\mathbf{q}) = \mathbf{0}$  at each point of the search and multiplying the resulting equation from the left by  $(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v)$  and from the right by  $\mathbf{P}_v$ ,

$$\frac{1}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \left[ \left( \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{f}^T(\mathbf{q}) \right) - \left( \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{f}^T(\mathbf{q}) \right)^T \right] \mathbf{P}_v \Big|_{\mathbf{g}(\mathbf{q})=\mathbf{0}} \\ = \frac{1}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) [\mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{U}_v - \mathbf{U}_v \mathbf{H}(\mathbf{q})] \mathbf{P}_v = -(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{P}_v. \quad (7)$$

The effect of this multiplication by the projectors,  $(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v)$  and  $\mathbf{P}_v$ , is that the resulting Eq. (7), multiplied from the right by the  $\mathbf{v}$ -vector, is the gradient of the Rayleigh-Ritz quotient with respect to this vector. If the  $\mathbf{v}$ -vector is an eigenvector of the  $\mathbf{H}(\mathbf{q})$  matrix then the right hand side part of Eq. (7) is equal zero because every eigenvector extremises the corresponding Rayleigh-Ritz quotient. We will denote the Rayleigh-Ritz quotient by  $\lambda_{\mathbf{q}}(\mathbf{v})$  to indicate its dependence on  $\mathbf{q}$  through the Hessian matrix. If a  $\mathbf{v}$ -vector makes the gradient of the Rayleigh-Ritz quotient equal zero then this vector is an eigenvector of the  $\mathbf{H}(\mathbf{q})$  matrix and the value of the Rayleigh-Ritz quotient coincides with the corresponding eigenvalue of the  $\mathbf{H}(\mathbf{q})$  matrix. These properties suggest that a  $\mathbf{v}$ -vector can be changed following the SD direction of the Rayleigh-Ritz quotient gradient with respect to  $\mathbf{v}$ ,

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{\mathbf{v}^T \mathbf{v}}{2} \nabla_{\mathbf{v}} \lambda_{\mathbf{q}}(\mathbf{v}) = -(\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{P}_v \mathbf{v} \quad (8)$$

Eq. (8) is also a function of  $\mathbf{q}$  through the Hessian matrix. The Rayleigh-Ritz quotient of the new  $\mathbf{v}$ -vector obtained from,  $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + d\mathbf{v}/dt \Delta t$ , will be lower with respect to the previous one and, in addition, Eq. (5) will give us a new energy ascent direction and a set of orthogonal  $N-1$  energy descent directions. Eq. (8) searches for either the lowest positive or the single negative Rayleigh-Ritz quotient if it exists, whereas Eq. (5) determines points on the PES along the action of an increase of the energy in the  $\mathbf{v}$ -vector, and a decrease along the set of orthogonal directions to this vector. The specific action of Eq. (5) defines the type of points of the

PES so that its structure until the second order on  $\mathbf{q}$  resembles a first order saddle point. In turn, Eq. (8) finds  $\mathbf{v}$ -vectors with lowest or possibly negative values of the Rayleigh–Ritz quotients of the corresponding Hessian matrix. These two coupled actions on the Eq. (5) and Eq. (8) describe a gradually or gentlest form to find the TS located on the boundary of the basin which contains the start minimum. Eqs. (5) and (8) are coupled since both depend on the  $\mathbf{v}$ -vector explicitly on  $\mathbf{q}$  through the gradient vector and the Hessian matrix respectively. The integration of Eqs. (5) and (8) implies the solution of the differential equation

$$\begin{pmatrix} \frac{d\mathbf{q}}{dt} \\ \frac{d\mathbf{v}}{dt} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} (\mathbf{I} - 2\frac{\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T\mathbf{v}})\mathbf{g}(\mathbf{q}) \\ (\mathbf{I} - \frac{\mathbf{v}\mathbf{v}^T}{\mathbf{v}^T\mathbf{v}})\mathbf{H}(\mathbf{q})\mathbf{v} \end{pmatrix} \quad (9.a)$$

with the initial conditions

$$\begin{pmatrix} \mathbf{q}(t_0) \\ \mathbf{v}(t_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{q}_0 \\ \mathbf{g}(\mathbf{q}_0) \end{pmatrix} \quad (9.b)$$

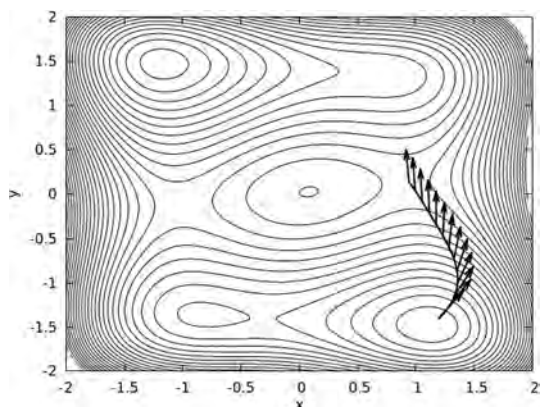
where  $\mathbf{q}_0$  is a slightly distorted point near the minimum. The gradient at point  $\mathbf{q}_0$  is selected automatically as the initial  $\mathbf{v}$ -vector. Eqs. (9) are the basic expressions of the algorithm proposed by E and Zhou [20] which are reviewed in this study.

Note that the system (9) is a system of differential equations. Corresponding to the initial conditions (9b) there emerges a full family of solution curves passing every point of a given region. This is in contrast to the long known gradient extremals (GE). They also realize a shallowest ascent idea; however, they are special solution curves of the equation  $\mathbf{H}\mathbf{g} = \lambda\mathbf{g}$ , where  $\lambda$  is an eigenvalue of  $\mathbf{H}$ . Thus the GEs pass only points where the gradient itself is an eigenvector of  $\mathbf{H}$  [2,26–31]. GEs do not cover a region.

### 3. Behaviour and analysis

The set of Eqs. (9) has been integrated using the explicit Runge–Kutta method of order 8(5,3) [32]. We have used two-dimensional PES models to analyse the behaviour of the gentlest ascent path. The first PES model used for this purpose is the Wolfe–Quapp PES [33,34]. The equation of this surface model is

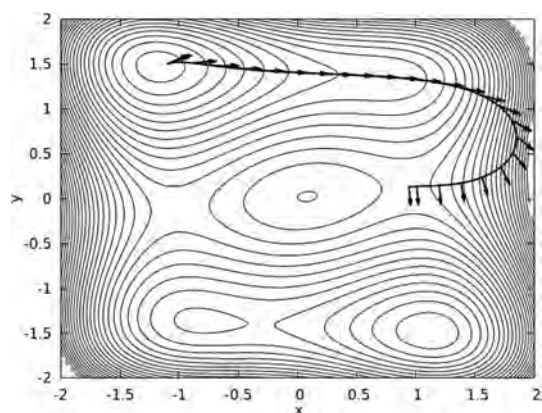
$$V(x, y) = x^4 + y^4 - 2x^2 - 4y^2 + xy + 0.3x + 0.1y \quad (10)$$



**Figure 1.** Behaviour of the GAD curve on the Wolfe–Quapp PES model [33,34]. The curve starts at point (1.2, –1.5) which is near to the minimum located at the point (1.124, –1.486). The curve evolution ends at the TS located at point (0.093, 0.174). The set of  $\mathbf{v}$ -vectors generated during the search is indicated by the set of bold arrows.

We look for the gentlest ascent dynamics if we start from the minimum located at the point (1.124, –1.486) with energy in arbitrary units –6.369. We take the corresponding gradient vector there as a starting point (1.2, –1.5) and as the initial  $\mathbf{v}$ -vector, according to Eq. (9.b). The curve line is depicted in Figure 1. It starts from the minimum. The curve ends at the TS located in (0.093, 0.174) with energy –0.644. It follows the valley joining these two stationary points. Figure 1 also shows the behaviour of the  $\mathbf{v}$ -vector. Initially the  $\mathbf{v}$ -vector has the same direction to the tangent of the curve but along the initial sub-arc of the curve the vector points to the direction where the energy increases very fast, and finally the vector corrects its direction towards the direction of the transition vector. The transition vector is the eigenvector of the Hessian matrix at the TS with the negative eigenvalue. At the end point, namely the TS, the  $\mathbf{v}$ -vector is the vector which produces the lowest value of the Rayleigh–Ritz quotient of the Hessian matrix. It is the eigenvalue of the transition vector. This behaviour conforms to that one which is explained in the previous section. The curve is determined by the condition that the  $\mathbf{v}$ -vector minimises the  $\lambda_{\mathbf{q}}(\mathbf{v})$  within the limits imposed by the Mini-Max eigenvalue theorem [25].

A second curve is computed on the same PES to get the same TS revealing new features of this type of GAD curves. In this case the curve starts near the minimum located at the point (–1.174, 1.477), with energy –6.762. The behavior of this curve is drawn in Figure 2. The path follows the valley in the direction where  $\lambda_{\mathbf{q}}(\mathbf{v})$  takes the possibly lowest value. The path arrives a highest energy value at a turning point and starts to descend along a ridge, and it ends again at the TS located at (0.093, 0.174) with energy –0.644. As shown in Figure 2, on a large sub-arc from the minimum the  $\mathbf{v}$ -vector has the same direction as the tangent of the curve. Of course, the large arc with the turning point at its highest energy does not represent the ‘gentlest ascent’, seen from the TS and the valley nearby. So, the name of the method, GAD, is a suggestive name but it is not realised in every case. However, note that the TS is in a side valley, but the method finds the TS, in general. At the point (1.849, 0.635) the curve achieves the highest energy value and starts its descents. This point is a turning point (TP) of the curve, where the next equation is satisfied



**Figure 2.** Behaviour of the GAD curve on the Wolfe–Quapp PES model [33,34]. The curve starts at the point near the minimum located at (–1.174, 1.477). The curve evolution ends at the TS located at the point (0.093, 0.174). At the point (1.849, 0.635) the curve achieves the highest energy so this point is the TP. The curve leaves the valley where the starting minimum is located at the point (1.842, 0.768). This point is a VRT point. The set of  $\mathbf{v}$ -vectors generated during the search are indicated by the set of bold arrows.



$$\frac{dV}{dt} = \mathbf{g}^T \frac{d\mathbf{q}}{dt} = -\mathbf{g}^T \mathbf{U}_v \mathbf{g} = -\mathbf{g}^T (\mathbf{I} - \mathbf{P}_v) \mathbf{g} + \mathbf{g}^T \mathbf{P}_v \mathbf{g} = 0 \quad (11)$$

where Eq. (5) has been used. In general a TP appears on the gentlest ascent path when the square of the gradient norm in the subspace spanned by the  $\mathbf{v}$ -vector is equal to the square of the gradient norm in the complementary subspace spanned by the set of linear independent vectors orthogonal to the  $\mathbf{v}$ -vector. This result is identical to the equality  $\mathbf{g}^T \mathbf{g} / 2 = \mathbf{g}^T \mathbf{P}_v \mathbf{g}$ , and with the definition of  $\mathbf{P}_v$  we can rewrite it as,  $1/2^{1/2} = \mathbf{g}^T \mathbf{v} / (\mathbf{g}^T \mathbf{g} \mathbf{v}^T \mathbf{v})^{1/2}$ , concluding that the GAD curve has a TP at the point where the  $\mathbf{v}$ -vector and the gradient of the actual PES form an angle of  $\pi/4$  radians. The curve leaves the valley where the starting minimum is located, at the point TP (1.842, 0.768) and it enters to a ridge region. Because this point satisfies the next equations

$$\frac{\mathbf{g}^T \mathbf{A}(\mathbf{q}) \mathbf{g}}{\mathbf{g}^T \mathbf{g}} = 0 \quad (12.a)$$

$$\frac{\mathbf{A}(\mathbf{q}) \mathbf{g}}{(\mathbf{g}^T \mathbf{g})^{1/2}} \neq 0 \quad (12.b)$$

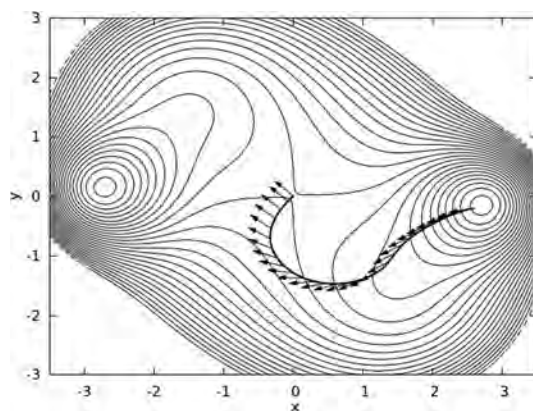
where  $\mathbf{A}(\mathbf{q})$  is the adjoint matrix of the Hessian  $\mathbf{H}(\mathbf{q})$  at the  $\mathbf{q}$  point, we conclude that this point is a valley–ridge transition point (VRT) rather than a valley–ridge inflexion point (VRI) [35–37]. In a VRI point both equations are equal zero. From the minimum to the VRT point the curve shows positive values of the Rayleigh quotient,  $\mathbf{g}^T \mathbf{A}(\mathbf{q}) \mathbf{g} / (\mathbf{g}^T \mathbf{g})$ , whereas they are negative from the VRT point to the TS. This quotient is taken as a convexity criterion of a PES region where a point is located. Positivity of the quotient means that the point is in a valley, otherwise it is on a ridge [38]. The result supports the above comment, namely, that one sub-arc of the curve is located in the deep valley from the minimum to the VRT point. At this point the curve turns into the direction of the ridge following the lowest value of  $\lambda_i(\mathbf{v})$ . But this corresponds to the  $\mathbf{v}$ -vector orthogonal to both, the ascent of the valley and the descending ridge directions. On the sub-arc located on the ridge at each point the gradient vector increases its orthogonality with respect to the current  $\mathbf{v}$ -vector. The curve evolves along a direction of decreasing energy. We can write  $dV/dt = \mathbf{g}^T d\mathbf{q}/dt = -\mathbf{g}^T \mathbf{U}_v \mathbf{g} = 2\mathbf{g}^T \mathbf{g} / (\mathbf{g}^T \mathbf{v})^2 / (\mathbf{g}^T \mathbf{g} - \mathbf{v}^T \mathbf{v}) - 1/2 \approx -\mathbf{g}^T \mathbf{g} < 0$  since  $\mathbf{v}^T \mathbf{g} \approx 0$ . In general the curve evolves so that the energy decreases at each step if the gradient vector  $\mathbf{g}$  and the  $\mathbf{v}$ -vector form an angle within the open domains  $(\pi/4, 3\pi/4)$  or  $(5\pi/4, 7\pi/4)$  radians.

In general we can mark the following features of a GAD curve. When along the sub-arc of the gentlest ascent curve its gradient vectors define an angle with the corresponding  $\mathbf{v}$ -vectors within the open domains  $(\pi/4, 3\pi/4)$  or  $(5\pi/4, 7\pi/4)$  radians, then the sub-arc shows an energy decrease. If the angle is within the open domains  $(3\pi/4, 5\pi/4)$  or  $(7\pi/4, \pi/4)$  radians it shows an energy growth. When the angle is equal to  $\pi/4$ ,  $3\pi/4$ ,  $5\pi/4$ , or  $7\pi/4$  radians the curve is stationary with respect to the variation of the energy, the TP situation.

The same type of calculations with the PES proposed by Neria et al. [39] and modified by Hirsch and Quapp [38] confirms the same facts. The equation of this surface model is

$$V(x, y) = 0.06(x^2 + y^2)^2 + xy - 9\exp(-(x-3)^2 - y^2) - 9\exp(-(x+3)^2 - y^2). \quad (13)$$

The central point is the TS located at (0,0) with energy  $-0.002$ . The minima are located at (2.71,  $-0.15$ ) and ( $-2.71$ , 0.15) with energy  $-5.24$ . The surface has gorges around the points (2,  $-2$ ) and ( $-2$ , 2) [38]. We start the gentlest ascent path at the point (2.6,  $-0.2$ ) near to a minimum. Its evolution goes over the gorge, it leaves the valley where the minimum is located and it enters the ridge, but then it enters again to the valley region of the min-

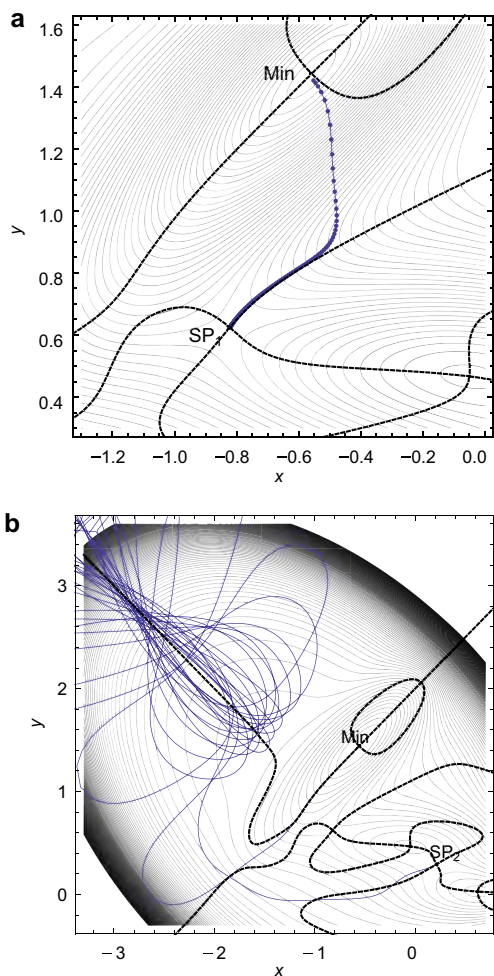


**Figure 3.** Behaviour of the GAD curve on the Neria–Fischer–Karplus PES model [39] modified according to that proposed by Hirsch and Quapp [38]. The curve starts at point (2.6,  $-0.2$ ) near the minimum located at (2.71,  $-0.15$ ). The curve evolution ends at the TS located at point (0,0). At point (0.871,  $-1.428$ ) the curve achieves the highest energy value. The point is the TP. The curve leaves the valley where the starting minimum is located at the point (0.002,  $-1.28$ ). This point is a VRT point. The set of  $\mathbf{v}$ -vectors generated during the search is indicated by the set of bold arrows.

imum. The ascending energy behaviour ends at the point (0.871,  $-1.428$ ) being a TP. On the sub-arc between the points TP and TS a VRT point exists at (0.002,  $-1.28$ ) corresponding to the descending energy. At this point the GAD curve enters a ridge that touches the TS. Figure 3 depicts this behaviour, the evolution of the  $\mathbf{v}$ -vector is also shown.

On the Müller–Brown PES [40], the GAD method exhausts its possibilities. The global minimum is located at a very deep valley. The coordinates are ( $-0.56$ , 1.44). We use two different starting points. The first starting point of the GAD method is at the point ( $-0.54$ , 1.4) near to the minimum. The GAD trajectory leads to the next TS, see Figure 4a where it is the dotted line. It goes over a TP but that is normal. In Figure 4a we show the behavior of the gradient extremal curve (GE) [2,26–31] for comparison. The GEs are the bold dashed lines. A part of the GAD on the ridge coincides with the GE. However, the coincidence is for different reasons. For the GAD case, in the ridge region the  $\mathbf{v}$ -vector is orthogonal to the gradient and due to this fact the trajectory shows a decrease in energy. In other words,  $dV/dt$  is reduced, it is,  $dV/dt = -\mathbf{g}^T \mathbf{g} < 0$  since  $\mathbf{v}^T \mathbf{g} = 0$ . Recall that the  $\mathbf{v}$ -vector evolves in this process to reach the eigenvector of the Hessian matrix of lowest eigenvalue. Analyzing the GE in the region of coincidence, the gradient at each point of this curve is by construction an eigenvector of the Hessian corresponding to a positive eigenvalue. The eigenvalue is positive because its eigenvector comes from the evolution of the Hessian at the TS labeled as  $SP_1$ , in direction orthogonal to the col. For the GE the variation energy is given by,  $dV/dt = (\mathbf{g}^T \mathbf{g})^{1/2} e_g$ , being  $e_g$  a component of the GE tangent equation [28,31] and depending of its sign, the curve increases or decreases in energy. One can conclude that in the region of coincidence the  $\mathbf{v}$ -vector is orthogonal to the gradient vector, an eigenvector of the Hessian matrix. Thus, the  $\mathbf{v}$ -vector is in this region an eigenvector of the Hessian.

For a second trajectory we use the point ( $-0.58$ , 1.427) for the start, also near the minimum, however, we get a totally different result, see Figure 4b. At the beginning, the GAD trajectory, a continuous line, goes along the deep valley of the minimum, uphill like the GE, which in Figure 4b is again represented by dashed lines, see also Figure 2 of Ref. [28], or Figure 5 of Ref. [41]. The initial evolution of GAD goes in the direction where the gradient and



**Figure 4.** (a) Behaviour of the GAD trajectory, dotted line, in the Müller-Brown PES model [40]. The curve starts at the point  $(-0.54, 1.4)$  near to the minimum located at  $(-0.56, 1.44)$ . It leads to the TS labeled as SP<sub>1</sub>. The GE is represented by fat, dashed lines, for comparison. (b) 'Chaotic' GAD trajectory, continuous lines, starting at point  $(-0.58, 1.427)$ . The curve goes through the large side valley at the left hand side by repeated arcs. At last it leaves the valley at an accidental point and finds the TS labeled as SP<sub>2</sub>, see text. The GE is represented by fat, dashed lines.

the  $\mathbf{v}$ -vector form an angle lower than  $\pi/4$  radians. In fact it coincides with the GE, which in turn implies that the  $\mathbf{v}$ -vector is parallel to the gradient. In the region where both curves coincide the increasing energy along the GAD curve is  $dV/dt = (\mathbf{g}^T \mathbf{v})^2 / \mathbf{v}^T \mathbf{v} > 0$ . The behavior ends at a TP which emerges near  $(-2.8, 0)$  in a region which is far away from the border line of the searched valley-ridge transition. In Figure 14 of Ref. [38] the borders between valleys and ridges of the Müller-Brown PES are shown. After the TP the trajectory turns into the left large side valley of the Müller-Brown surface. There is no stationary point, so GAD cannot find any one. The region is a kind of a trap, a 'dead' valley. The GE passes the region and leaves it to the mountains at the left hand side, but the GAD trajectory goes on and back, from one TP to the next, and again back, and only by an accident, it later leaves the region. How-

ever, then it immediately leads to the TS2 of the Müller-Brown surface. It seems to be accidentally which TS is found. After the 'chaotic' evolution, the GAD trajectory finally catches a TS.

#### 4. A different view of the theory and generalisation

Mathematically the above method can be reformulated as

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Max}_v \text{Min}_w \{U(v, \mathbf{w})\} | v = \mathbf{v}^T \mathbf{q}; \mathbf{w} = \mathbf{Z}^T \mathbf{q} \text{ and } \mathbf{Z}^T \mathbf{v} = [z_1 | \dots | z_{N-1}]^T \mathbf{v} = \mathbf{0}_{N-1} \\ \text{where the } \mathbf{v}\text{-vector satisfies } \text{Min}_v -\frac{\mathbf{v}^T \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v}}{\mathbf{v}^T \mathbf{v}} \end{array} \right. \quad (14)$$

where  $U(v, \mathbf{w})$  is the PES function,  $V(\mathbf{q})$ , expressed as a function of  $(v, \mathbf{w})$  coordinates being the  $\mathbf{w}$  vector of dimension  $N-1$ . Finally, the  $\mathbf{Z}$  matrix is formed by a set of  $N-1$  linear independent vectors orthogonal to the  $\mathbf{v}$ -vector. A suggested solution of the conditions is formulated in Eq. (9). As noted, the method is appropriate for a first-order saddle point search, and can be easily generalised to the search of higher order saddle-points. The importance of second order saddle-points is known [42,43]. If  $l$  is the order of the saddle-point, where  $l \leq N$ , then the set of Eqs. (9) takes the form

$$\begin{pmatrix} \frac{dq}{dt} \\ \frac{dv_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dv_l}{dt} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \left( \mathbf{I} - 2 \sum_{i=1}^l \mathbf{P}_{v_i} \right) \mathbf{g}(\mathbf{q}) \\ \left( \mathbf{I} - \sum_{i=1}^l \mathbf{P}_{v_i} \right) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v}_1 + \left( \sum_{i=1, i \neq 1}^l \mathbf{P}_{v_i} \right) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v}_1 \\ \vdots \\ \left( \mathbf{I} - \sum_{i=1}^l \mathbf{P}_{v_i} \right) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v}_l + \left( \sum_{i=1, i \neq l}^l \mathbf{P}_{v_i} \right) \mathbf{H}(\mathbf{q}) \mathbf{v}_l \end{pmatrix} \quad (15.a)$$

with the initial conditions

$$\begin{pmatrix} \mathbf{q}(t_0) \\ \mathbf{v}_1(t_0) \\ \vdots \\ \mathbf{v}_l(t_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{q}_0 \\ \mathbf{g}(\mathbf{q}_0) \\ \vdots \\ \mathbf{p}_0^l \end{pmatrix} \quad (15.b)$$

where  $\mathbf{P}_{v_i} = \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^T / (\mathbf{v}_i^T \mathbf{v}_i)$  for  $i = 1, \dots, l$ , and  $\{\mathbf{p}_0^i\}_{i=2}^l$  is a set of  $l-1$  orthogonal vectors which are orthogonal to the vector  $\mathbf{g}(\mathbf{q}_0)$ . If  $l = N$  then the identity matrix  $\mathbf{I}$  in Eq. (15.a) should be substituted by the resolution of identity

$$\mathbf{I} = \sum_{i=1}^N \mathbf{P}_{v_i}. \quad (16)$$

The variation energy through this curve is given by

$$\frac{dV}{dt} = -\mathbf{g}^T \frac{d\mathbf{q}}{dt} = -\mathbf{g}^T \left( \mathbf{I} - 2 \sum_{i=1}^l \mathbf{P}_{v_i} \right) \mathbf{g} = 2 \left( \sum_{i=1}^l \frac{(\mathbf{g}^T \mathbf{v}_i)^2}{\mathbf{g}^T \mathbf{g} \mathbf{v}_i^T \mathbf{v}_i} - \frac{1}{2} \right) \mathbf{g}^T \mathbf{g} \quad (17)$$

where the first  $N$  components of Eq. (15.a) have been used. Eq. (17) tells us that when the sum of the square of the components of the projected gradient vector in the subspace spanned by the set of  $\mathbf{v}_i$ -vectors is higher than  $1/2$  then the curve evolves in the direction of increasing the energy. If it is lower than  $1/2$  then evolves in the direction of a decrease of energy. When the sum is equal to  $1/2$  the curve is at a TP.

#### 5. Conclusion

In this study is reviewed the GAD method for the location of the saddle points which surround a given minimum. It behaves like a growing string method. The integration of the curve can be done by any method suitable to integrate a system of first order ordinary differential equations. The GAD constructs a curve supported by a

set of generated vectors. The numerical examples reported also show that GAD has a large convergence region.

### Acknowledgements

Financial support has been provided by the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (formally Ministerio de Ciencia e Innovación) through Grant No. CTQ2011-22505 and by the Generalitat de Catalunya through Grant No. 2009SGR-1472, and XRQTC. M.C. gratefully thanks the Ministerio de Economía y Competitividad for a predoctoral fellowship.

### References

- [1] P.G. Mezey, *Potential Energy Hypersurfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [2] D. Heidrich (Ed.), *The Reaction Path in Chemistry: Current Approaches and Perspectives*, Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [3] P.G. Mezey, *Theor. Chim. Acta* 58 (1981) 309.
- [4] H.B. Schlegel, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 790.
- [5] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.* 2 (1944) 164.
- [6] D.W. Marquardt, *SIAM J.* 11 (1963) 431.
- [7] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*, Wiley, New York, 1987.
- [8] G.M. Crippen, H.A. Scheraga, *Arch. Biochem. Biophys.* 144 (1971) 462.
- [9] S. Bell, J.S. Crighton, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 2464.
- [10] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 52.
- [11] J. Baker, *J. Comput. Chem.* 7 (1986) 385.
- [12] C.M. Smith, *Theor. Chim. Acta* 74 (1988) 85.
- [13] C.M. Smith, *Int. J. Quantum Chem.* 37 (1990) 773.
- [14] T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* 182 (1991) 503.
- [15] P. Culot, G. Dive, V.H. Nguyen, J.M. Ghuysen, *Theor. Chim. Acta* 82 (1992) 189.
- [16] J.M. Bofill, *J. Comput. Chem.* 15 (1994) 1.
- [17] P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 375.
- [18] E. Besalú, J.M. Bofill, *Theor. Chim. Acta* 100 (1998) 265.
- [19] L.J. Munro, D.J. Wales, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 3969.
- [20] W. E, X. Zhou, *Nonlinearity* 24 (2011) 1831.
- [21] J.Q. Sun, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 2157.
- [22] A.S. Householder, *J. ACM* 5 (1958) 339.
- [23] T. Helgaker, *Lectures in quantum chemistry*, in: B. Roos (Ed.), *Lecture Notes Chemistry*, vol. 58, Springer, Berlin, 1992, p. 295.
- [24] W. E, W. Ren, E. Vanden-Eijden, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 164103.
- [25] R. Courant, D. Hilbert, in: R. Courant (Ed.), *Methods of Mathematical Physics, Part 1*, Second English ed., Wiley, New York, 1953.
- [26] D.K. Hoffman, R.S. Nord, K. Ruedenberg, *Theor. Chim. Acta* 69 (1986) 265.
- [27] W. Quapp, *Theor. Chim. Acta* 75 (1989) 447.
- [28] H.B. Schlegel, *Theor. Chim. Acta* 83 (1992) 15.
- [29] J.-Q. Sun, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 9707.
- [30] M. Hirsch, W. Quapp, *Chem. Phys. Lett.* 395 (2004) 150.
- [31] J.M. Bofill, W. Quapp, M. Caballero, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 927.
- [32] E. Hairer, S.P. Nørsett, G. Wanner, *Solving Ordinary Differential Equations I: Nonstiff Problems*, Springer Series in Computational Mathematics, 2nd ed., Springer-Verlag, Heidelberg, 1993.
- [33] S. Wolfe, H.B. Schlegel, I.G. Csizmadia, F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2020.
- [34] W. Quapp, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 174106.
- [35] W. Quapp, M. Hirsch, D. Heidrich, *Theor. Chim. Acta* 112 (2004) 40.
- [36] W. Quapp, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 695–696 (2004) 95.
- [37] J.M. Bofill, W. Quapp, *J. Math. Chem.* 51 (2013) 1099.
- [38] M. Hirsch, W. Quapp, *J. Math. Chem.* 36 (2004) 307.
- [39] E. Neria, S. Fischer, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 1902.
- [40] K. Müller, L.D. Brown, *Theor. Chim. Acta* 53 (1979) 75.
- [41] W. Quapp, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 1607.
- [42] D. Heidrich, W. Quapp, *Theor. Chim. Acta* 70 (1986) 89.
- [43] R.M. Minyaev, I.V. Getmanskii, W. Quapp, *Russ. J. Phys. Chem.* 78 (2004) 1494.