

Estados de transición y variedades invariantes

Fabio Revuelta

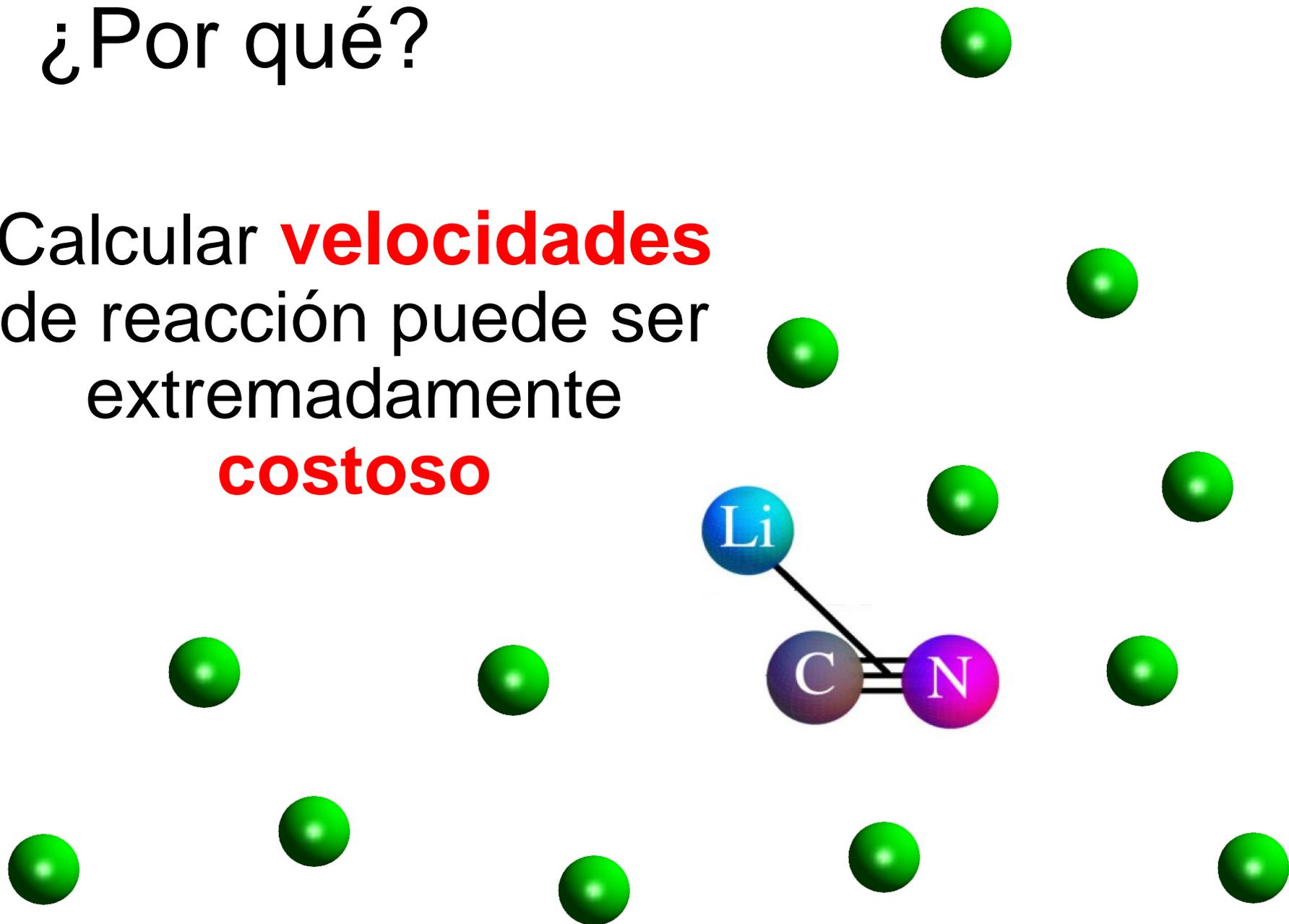
Universidad Politécnica de Madrid & ICMAT

T. Bartsch, R. M. Benito y F. Borondo

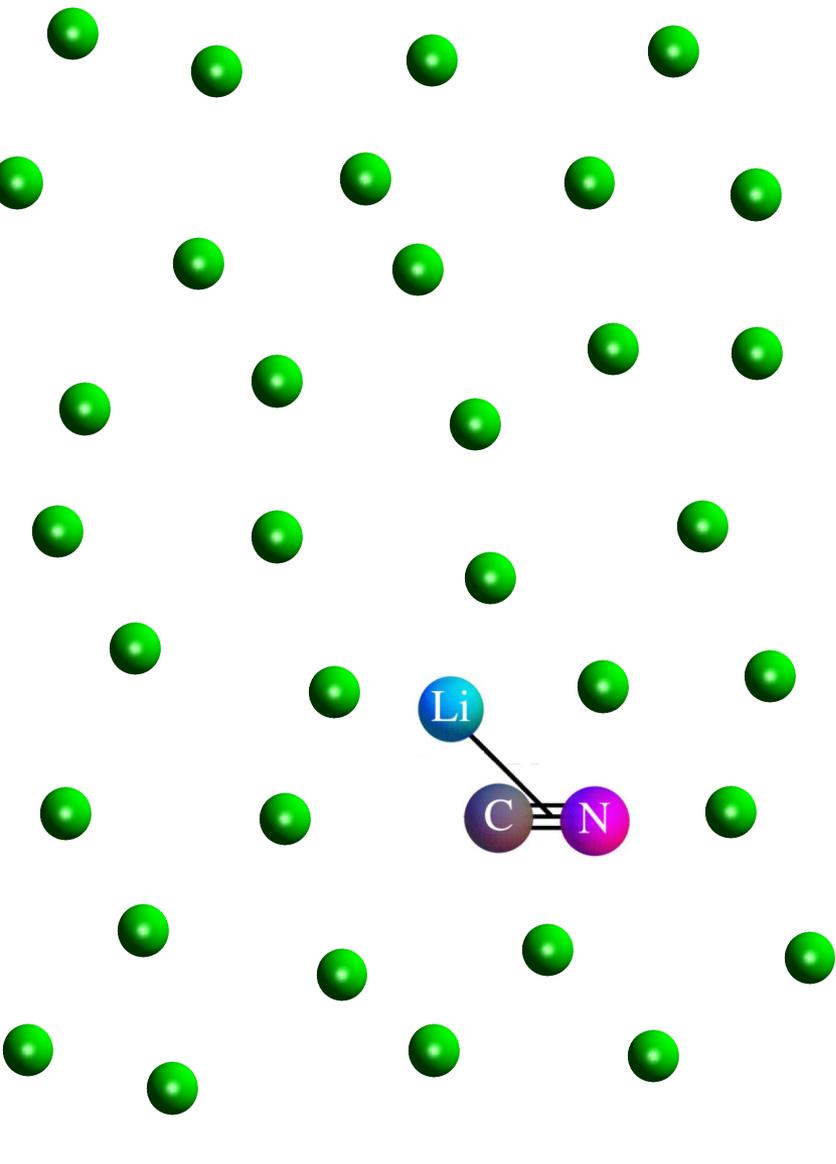
Ddays2016, Salou, 9 Noviembre de 2016

¿Por qué?

Calcular **velocidades**
de reacción puede ser
extremadamente
costoso



¿Por qué?



**Teoría del
estado de
transición**



An hourglass with orange sand is shown against a dark background. A wooden gavel is positioned diagonally across the hourglass. The sand is flowing from the top bulb to the bottom bulb. The text 'Reactivos' is on the left, 'Estado de transición' is in the middle, and 'Productos' is at the bottom.

Reactivos

**Estado de
transición**
(cuello del botella en
barrera de energía)

Productos

Reactivos

**Estado de
transición**
(cuello del botella en
barrera de energía)

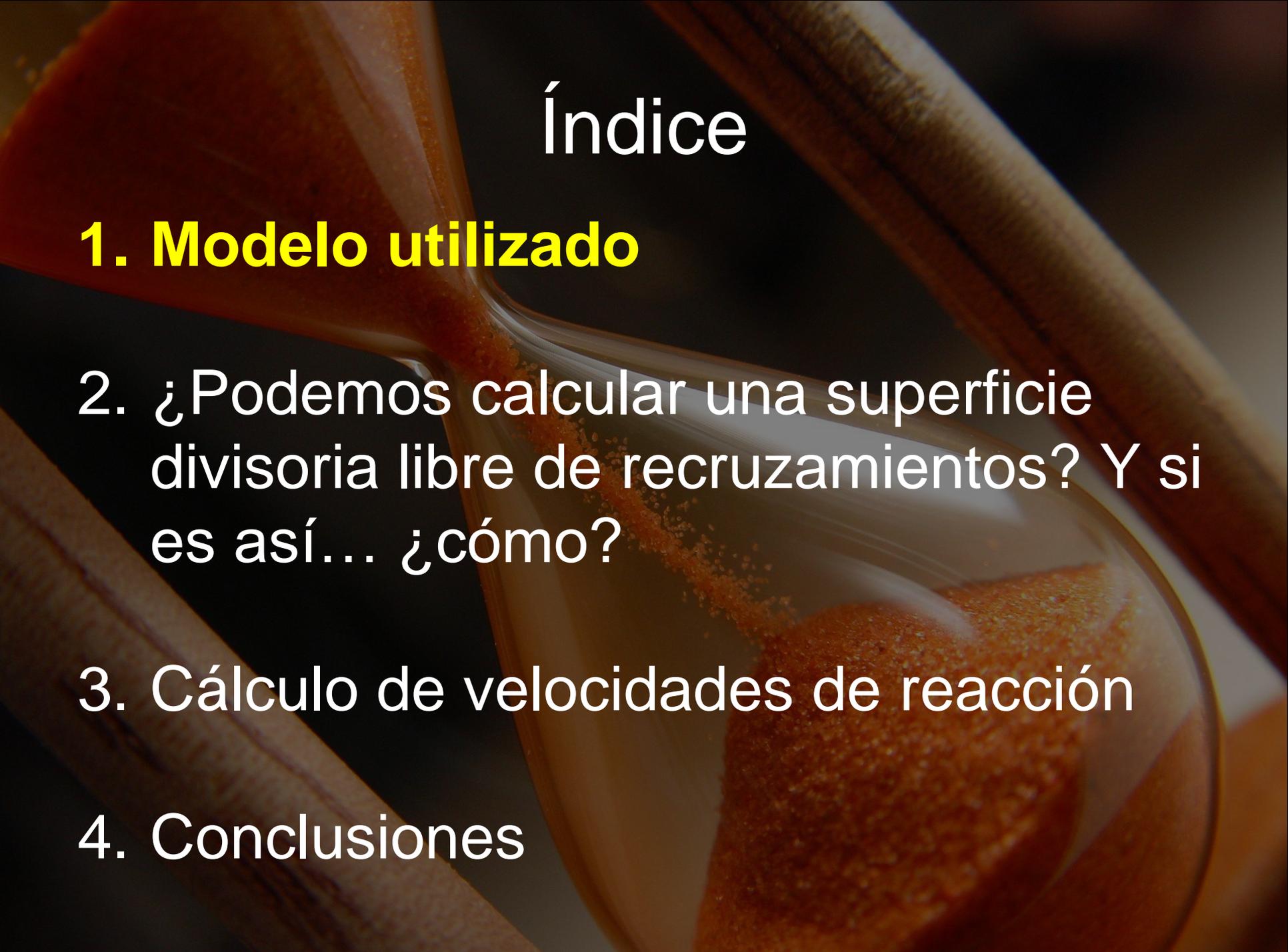
**Superficie
divisoria**

PREGUNTA
¿¿¿ Se puede
evitar???

PROBLEMA

Recruzamientos

Productos

An hourglass with orange sand is the background of the slide. The sand is falling from the top bulb to the bottom bulb. The hourglass is made of clear glass.

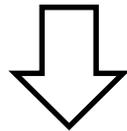
Índice

1. Modelo utilizado

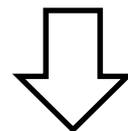
2. ¿Podemos calcular una superficie divisoria libre de recruzamientos? Y si es así... ¿cómo?
3. Cálculo de velocidades de reacción
4. Conclusiones

Modelo: La ecuación de Langevin

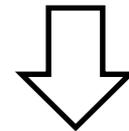
$$\ddot{x}(t) = -V'(x) - \gamma v(t) + \xi_\alpha(t)$$



Fuerza del
potencial

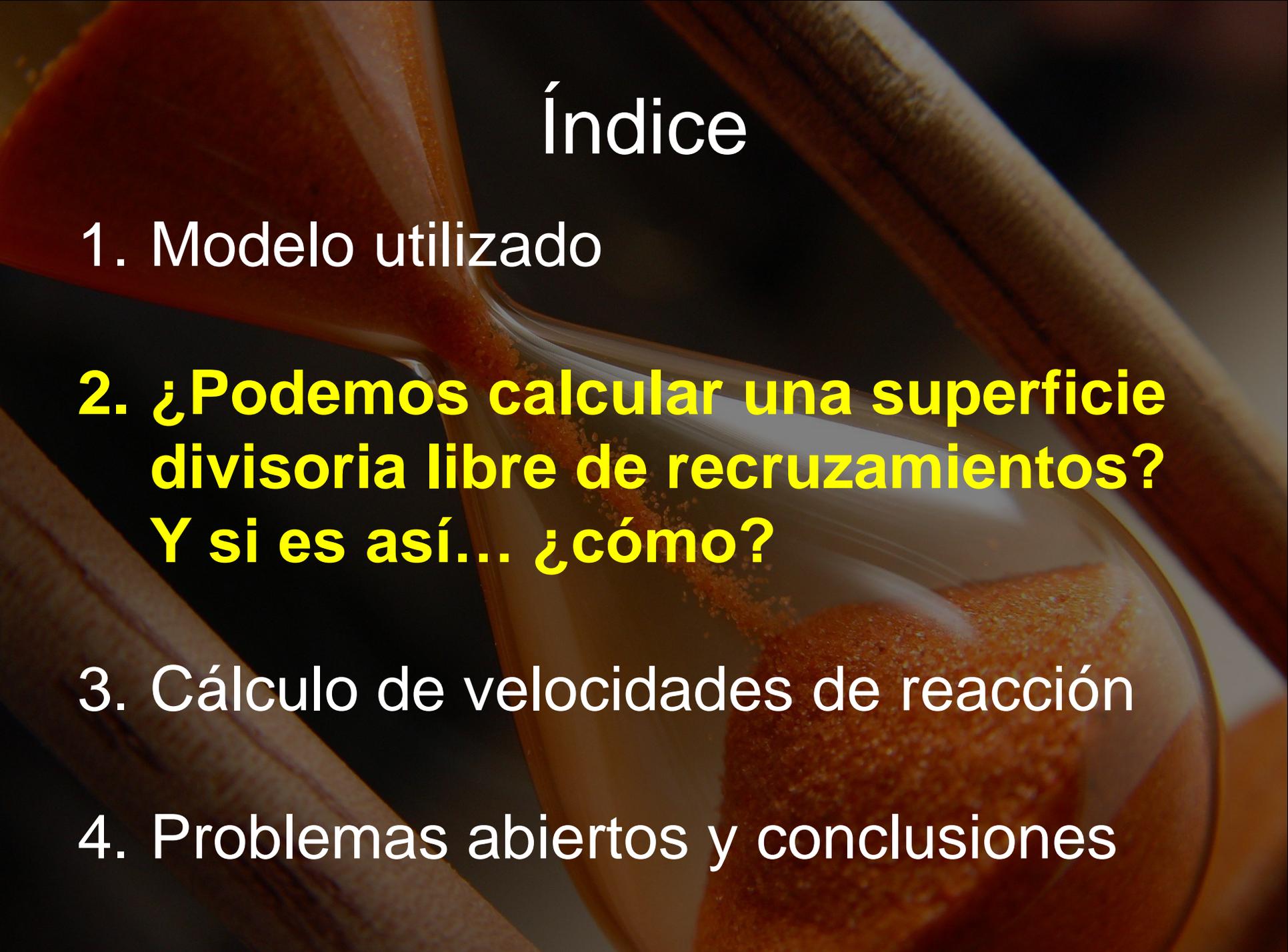


Fricción



Fuerza
estocástica
(entorno)

$$\langle \xi_\alpha(t) \xi_\alpha(t') \rangle = 2\gamma k_B T \delta(t - t')$$

An hourglass with orange sand falling from the top bulb to the bottom bulb, set against a dark background with a wooden gavel.

Índice

1. Modelo utilizado

**2. ¿Podemos calcular una superficie divisoria libre de recruzamientos?
Y si es así... ¿cómo?**

3. Cálculo de velocidades de reacción

4. Problemas abiertos y conclusiones

**¿Superficie libre de
recruzamientos?**



**Trayectoria
del estado de
transición**

Separatrices

(variedades invariantes)

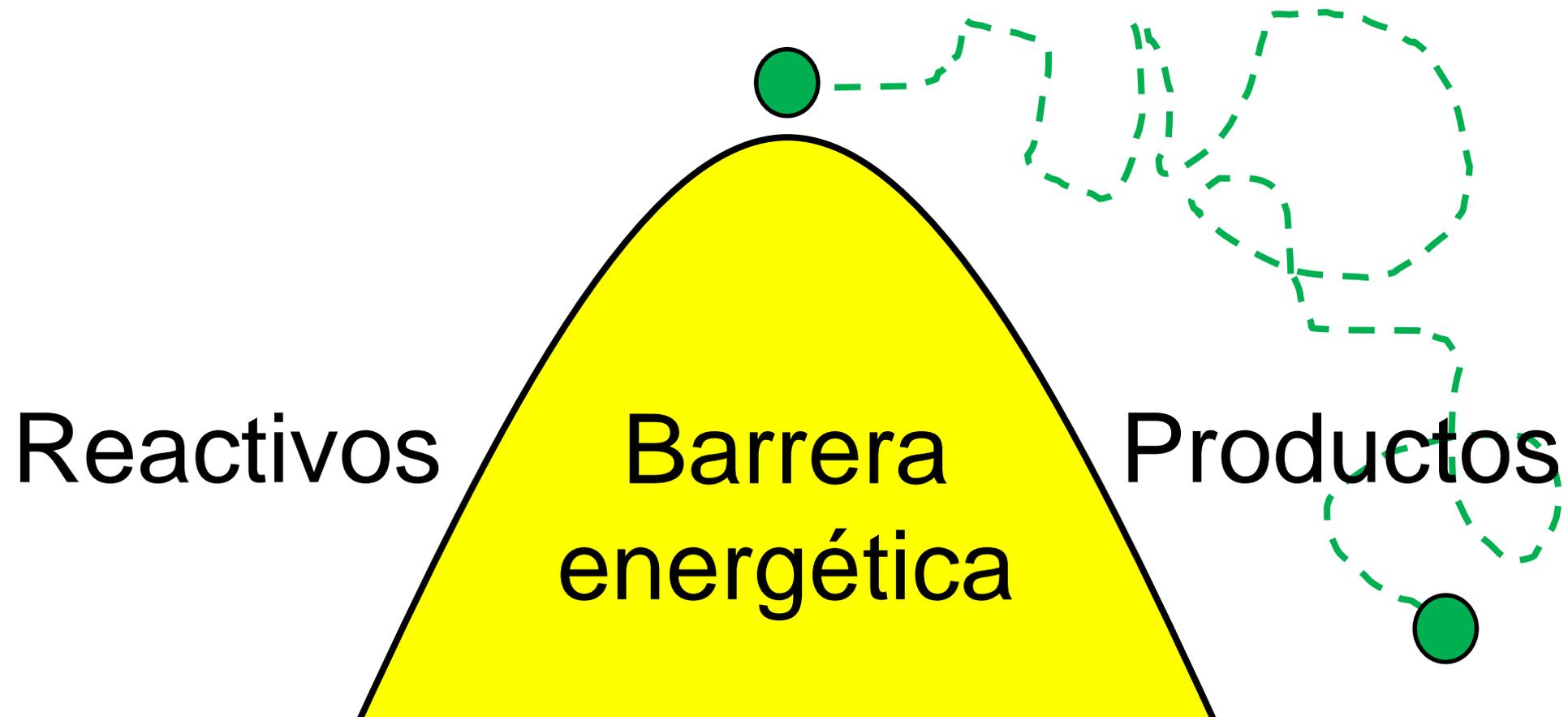
An hourglass with orange sand falling from the top bulb to the bottom bulb. The hourglass is positioned vertically, and the sand is captured in mid-fall, creating a narrow stream. The background is dark and out of focus.

Espacio de configuraciones

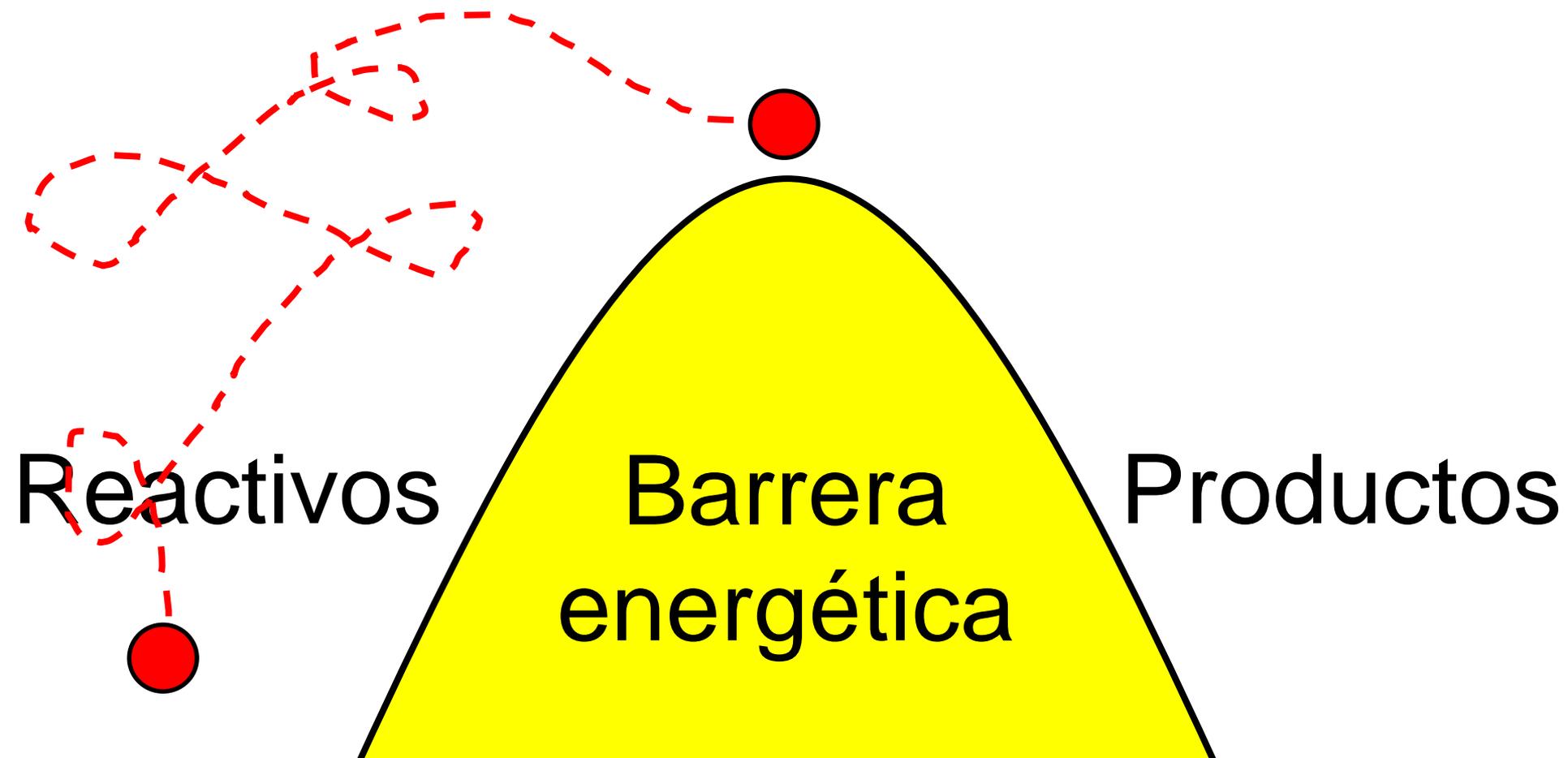


Espacio de fases

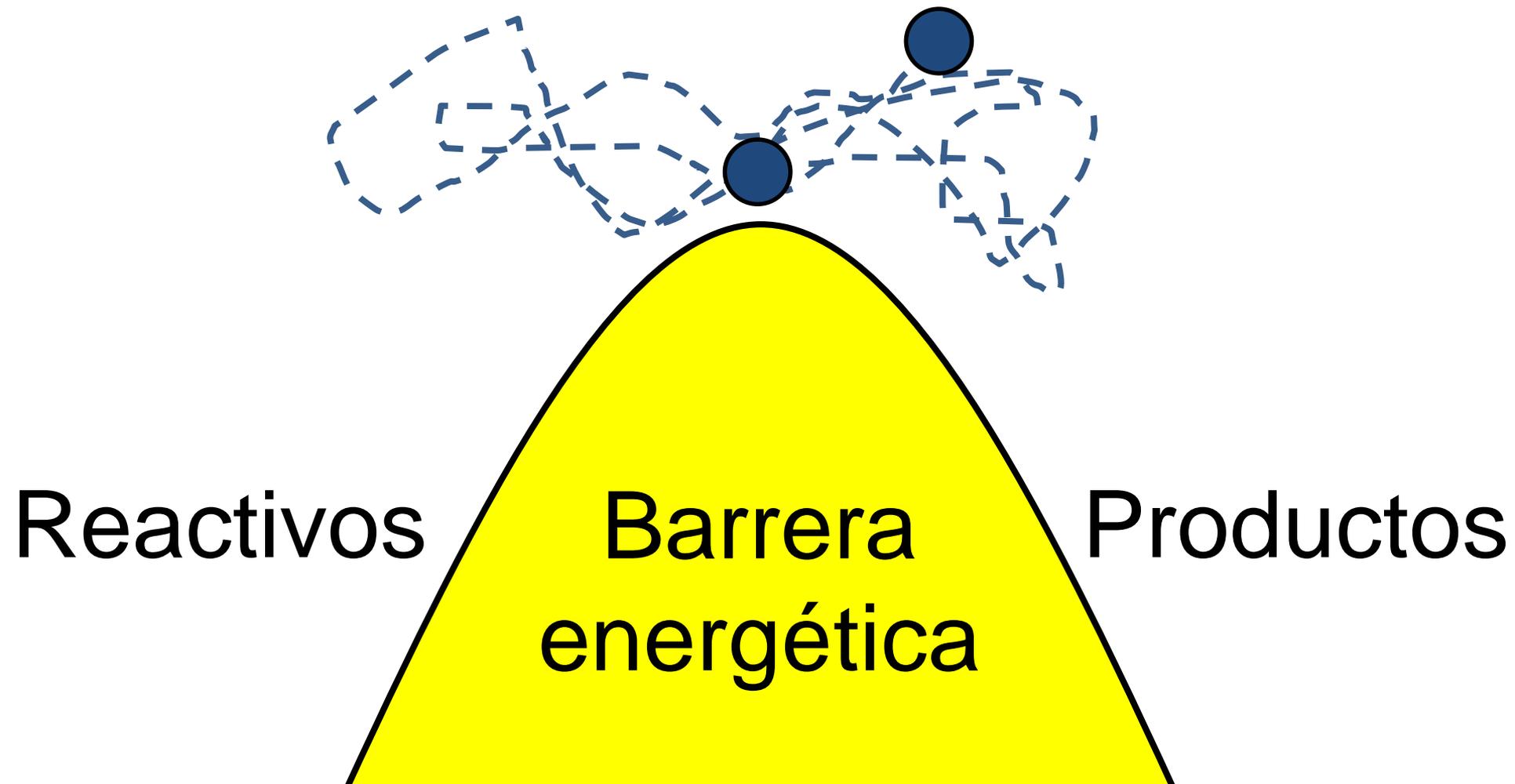
¿Qué es la trayectoria del estado de transición?



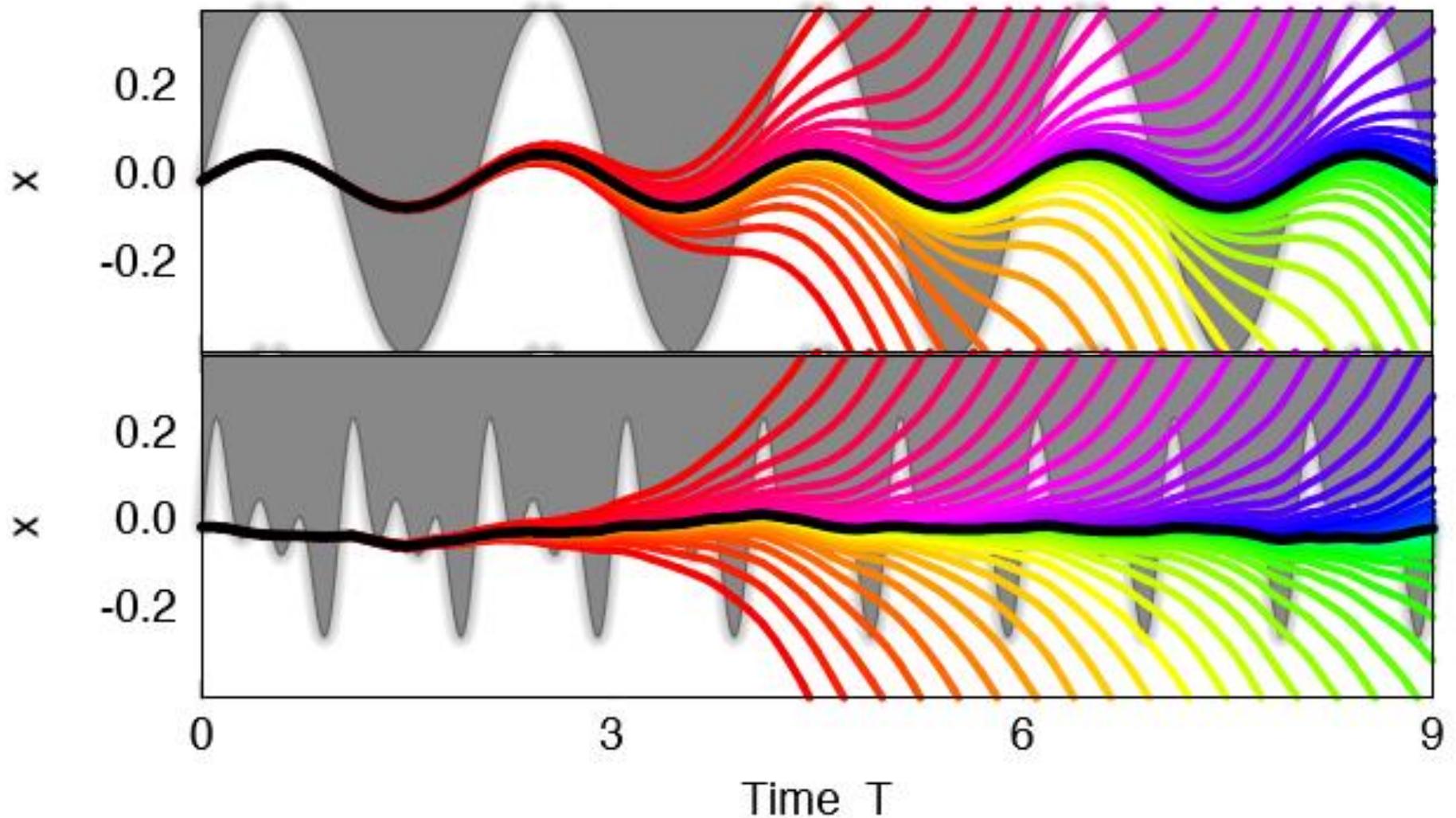
¿Qué es la trayectoria del estado de transición?



¿Qué es la trayectoria del estado de transición?

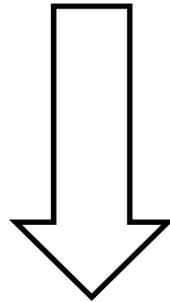


La trayectoria del estado de transición (no hay recruzamientos)



¿Cómo se la trayectoria del estado de transición?

$$\ddot{x} = -V'(x) - \gamma \dot{x} + \xi_\alpha(t)$$



$$\dot{x} = v_x$$

$$\dot{v}_x = -V'(x) - \gamma v_x + \xi_\alpha(t)$$

¿Cómo se la trayectoria del estado de transición?

$$\dot{x} = v_x$$

$$\dot{v}_x = -V'(x) - \gamma v_x + \xi_\alpha(t)$$

Si la barrera es armónica...

$$\dot{x} = v_x$$

$$\dot{v}_x = \omega_b^2 x - \gamma v_x + \xi_\alpha(t)$$

¿Cómo se la trayectoria del estado de transición?

1. Cambio de coordenadas

$$\begin{matrix} \mathcal{E} \\ \mathcal{C} \\ \mathcal{E} \end{matrix} u = \frac{v_x - l_s x}{l_u - l_s}, \quad S = \frac{-v_x + l_u x \ddot{\theta}}{l_u - l_s} \div \emptyset$$

$$\dot{x} = v_x$$

$$\dot{v}_x = \omega_b^2 x - \gamma v_x + \xi_\alpha(t)$$

¿Cómo se la trayectoria del estado de transición?

$$\dot{u} = \lambda_u u + \frac{1}{\lambda_u - \lambda_s} \xi_\alpha(t)$$

$$\dot{s} = \lambda_s s - \frac{1}{\lambda_u - \lambda_s} \xi_\alpha(t)$$

¿Cómo se la trayectoria del estado de transición?

$$\dot{u}^\ddagger = \lambda_u u^\ddagger + \frac{1}{\lambda_u - \lambda_s} \xi_\alpha(t)$$

$$\dot{s}^\ddagger = \lambda_s s^\ddagger - \frac{1}{\lambda_u - \lambda_s} \xi_\alpha(t)$$

$$x^\ddagger = u^\ddagger + s^\ddagger$$

¿Cómo se la trayectoria del estado de transición?

$$u^{\ddagger}(t) = \frac{1}{\lambda_u - \lambda_s} S[\lambda_u, \xi_\alpha; t]$$

$$s^{\ddagger}(t) = -\frac{1}{\lambda_u - \lambda_s} S[\lambda_s, \xi_\alpha; t]$$

Dinámica en la vecindad de la trayectoria del estado transición

2. Desplazamiento del origen

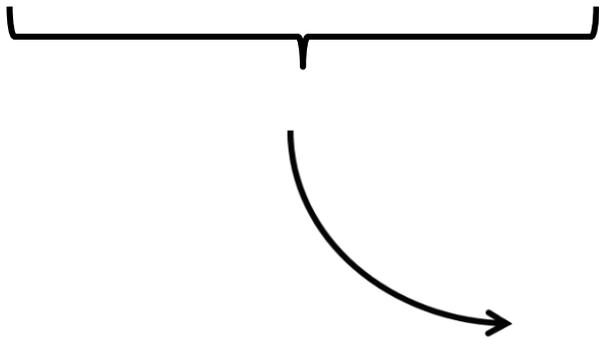
$$Du = u - u^\ddagger$$

$$Ds = s - s^\ddagger$$

Dinámica en la vecindad de la trayectoria del estado transición

$$\Delta \dot{u} = \lambda_u \Delta u$$

$$\Delta \dot{s} = \lambda_s \Delta s$$



$$\Delta u(t) = \Delta u(0) e^{\lambda_u t}$$

$$\Delta s(t) = \Delta s(0) e^{\lambda_s t}$$

SUPERFICIE
DIVISORIA ($x=0$)

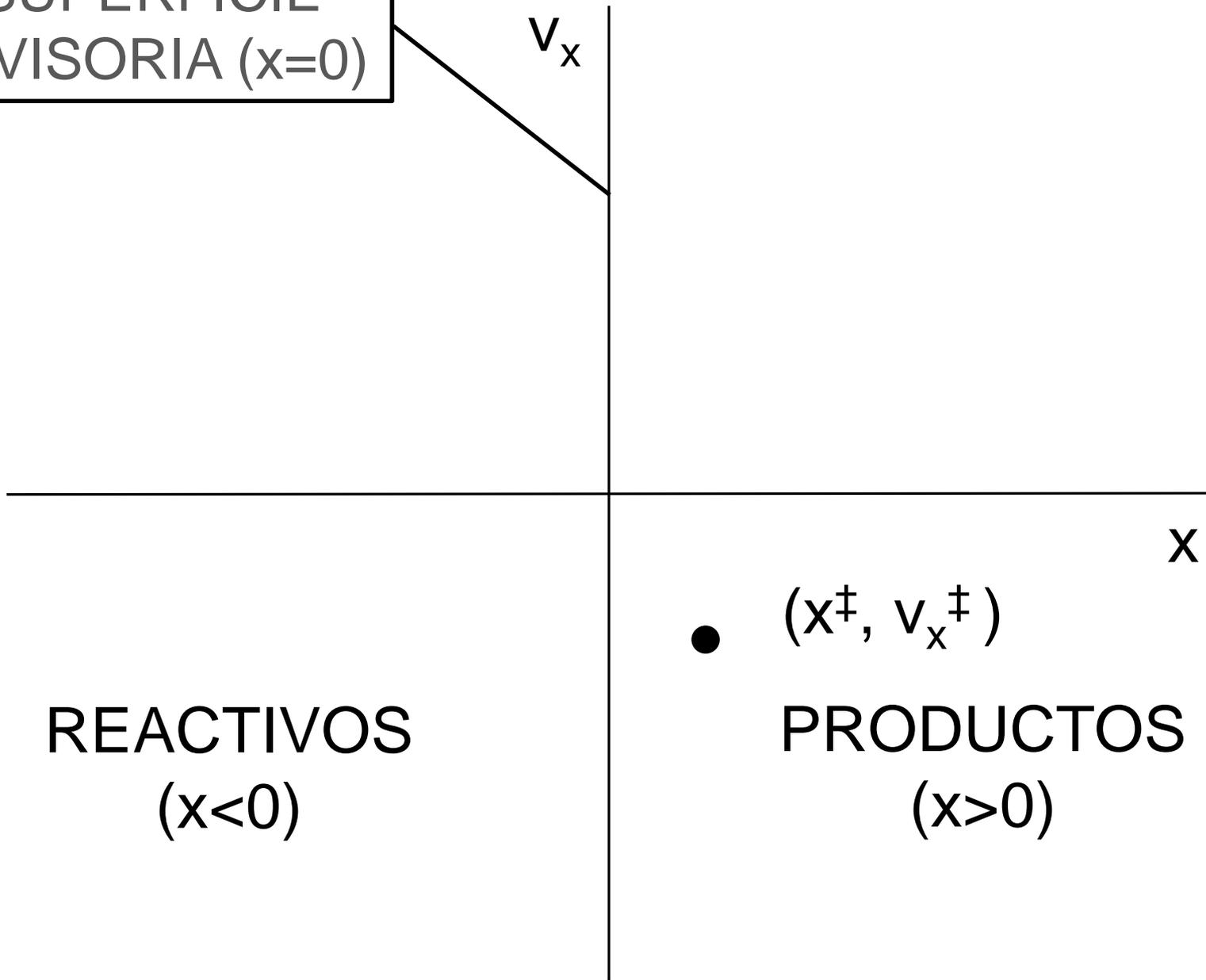
v_x

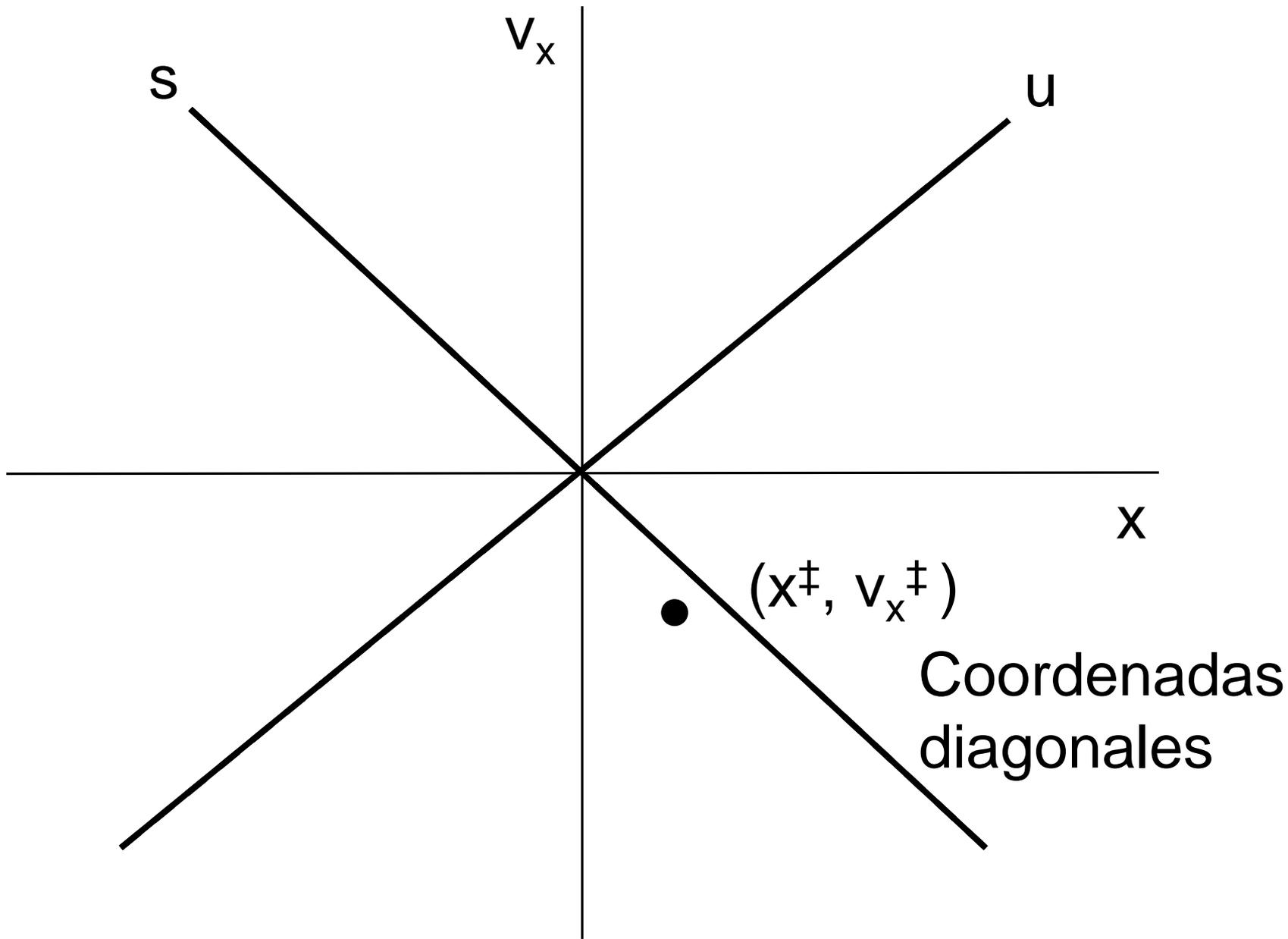
x

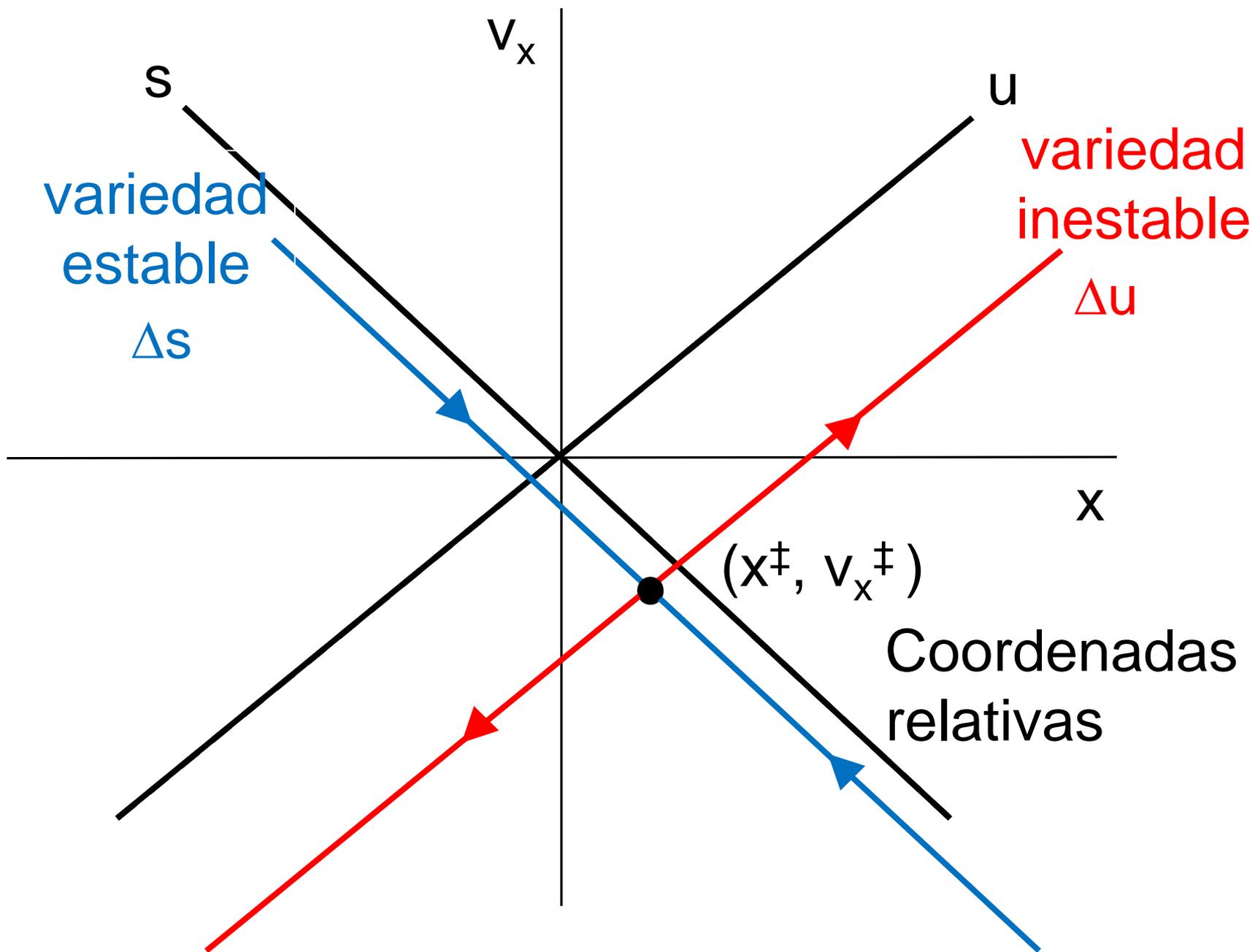
● $(x^\ddagger, v_x^\ddagger)$

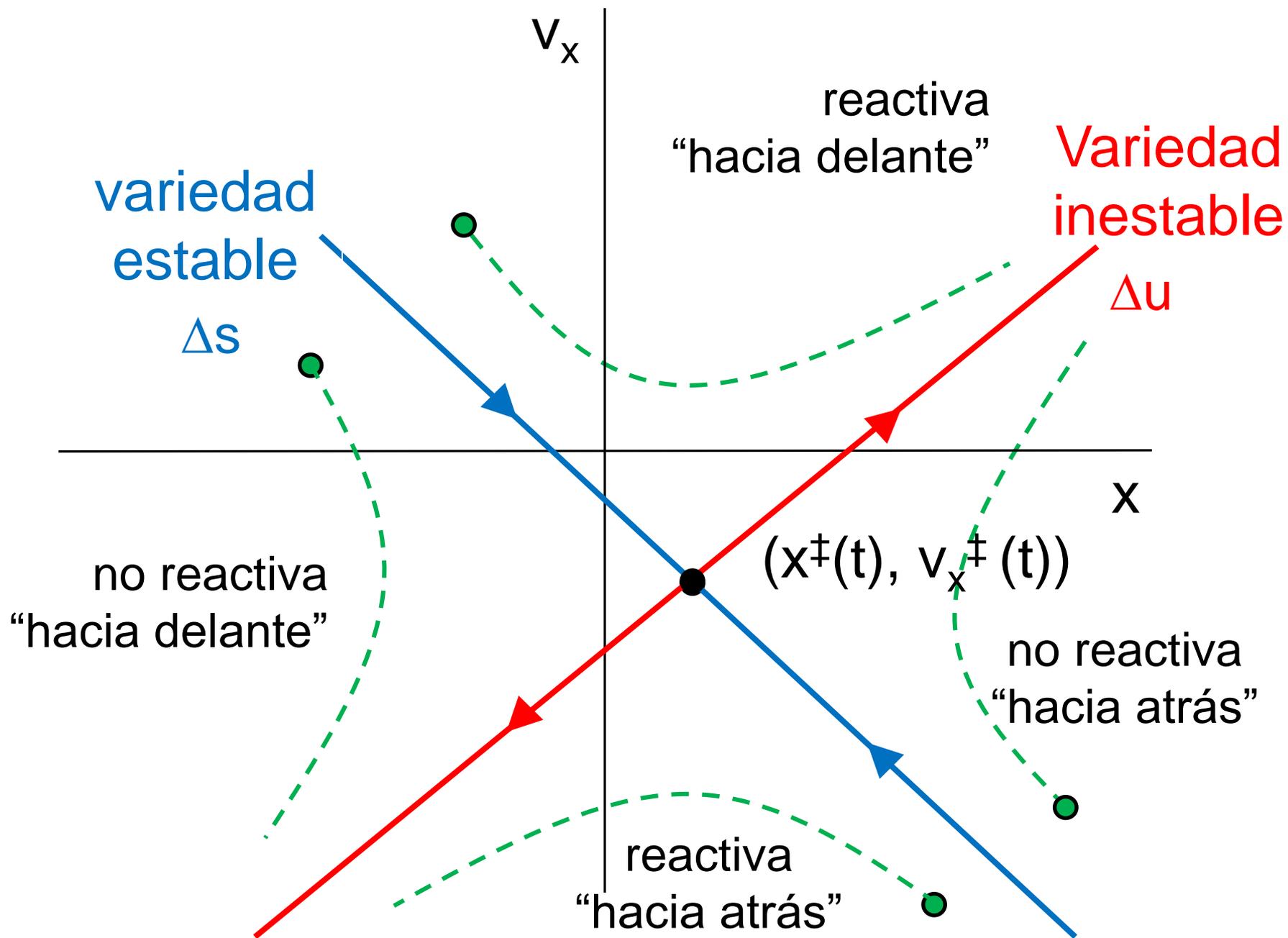
REACTIVOS
($x < 0$)

PRODUCTOS
($x > 0$)

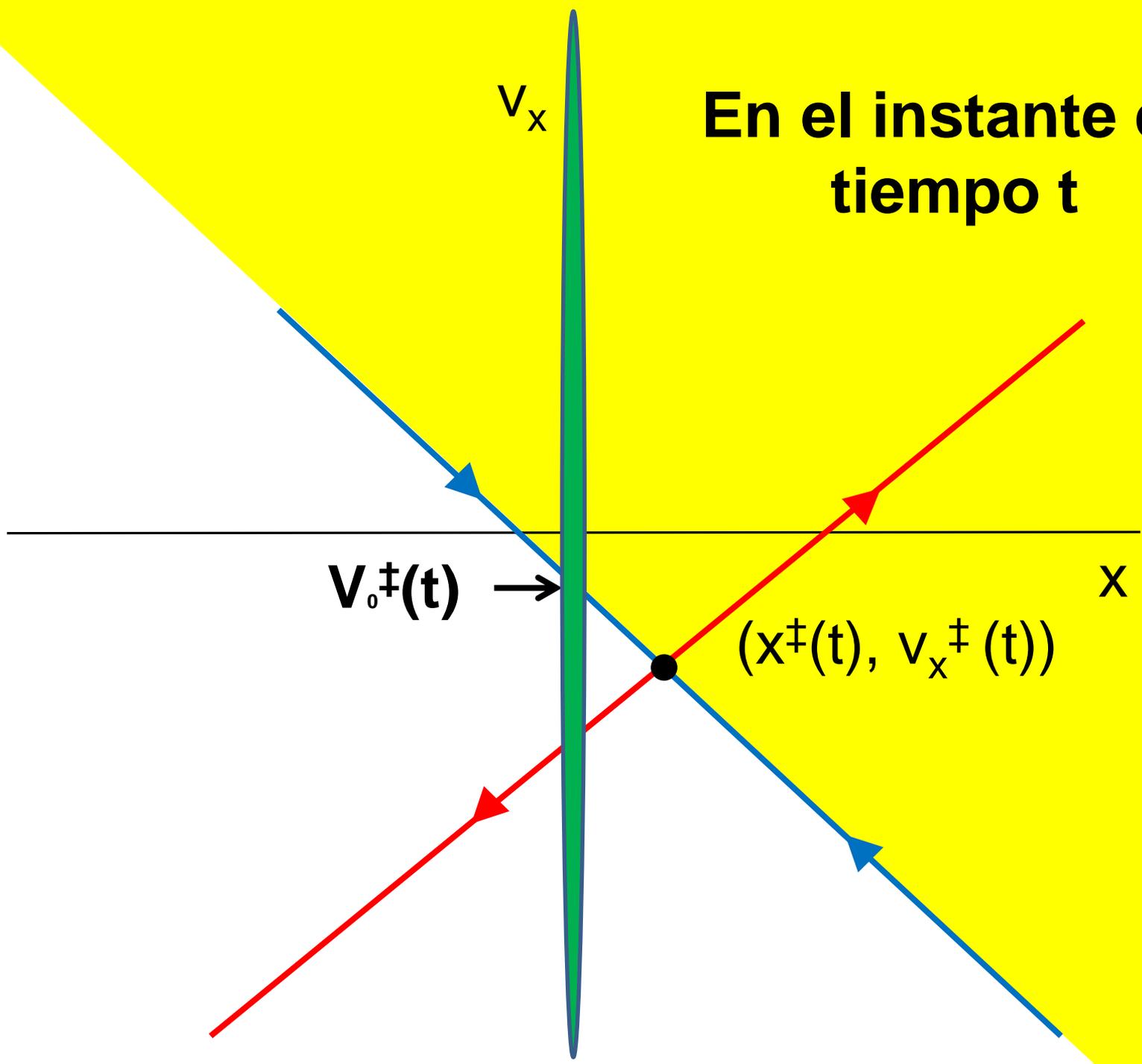




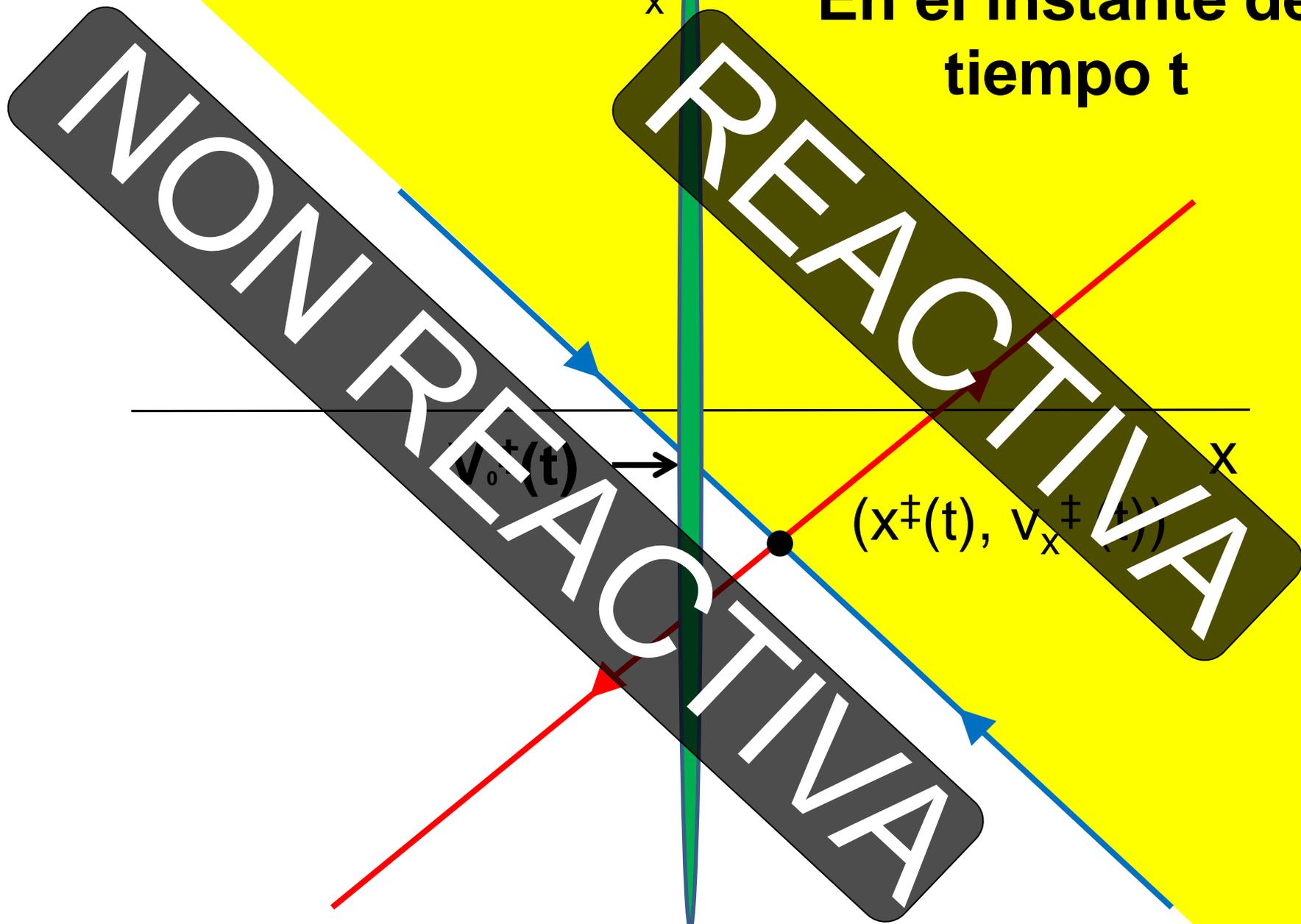


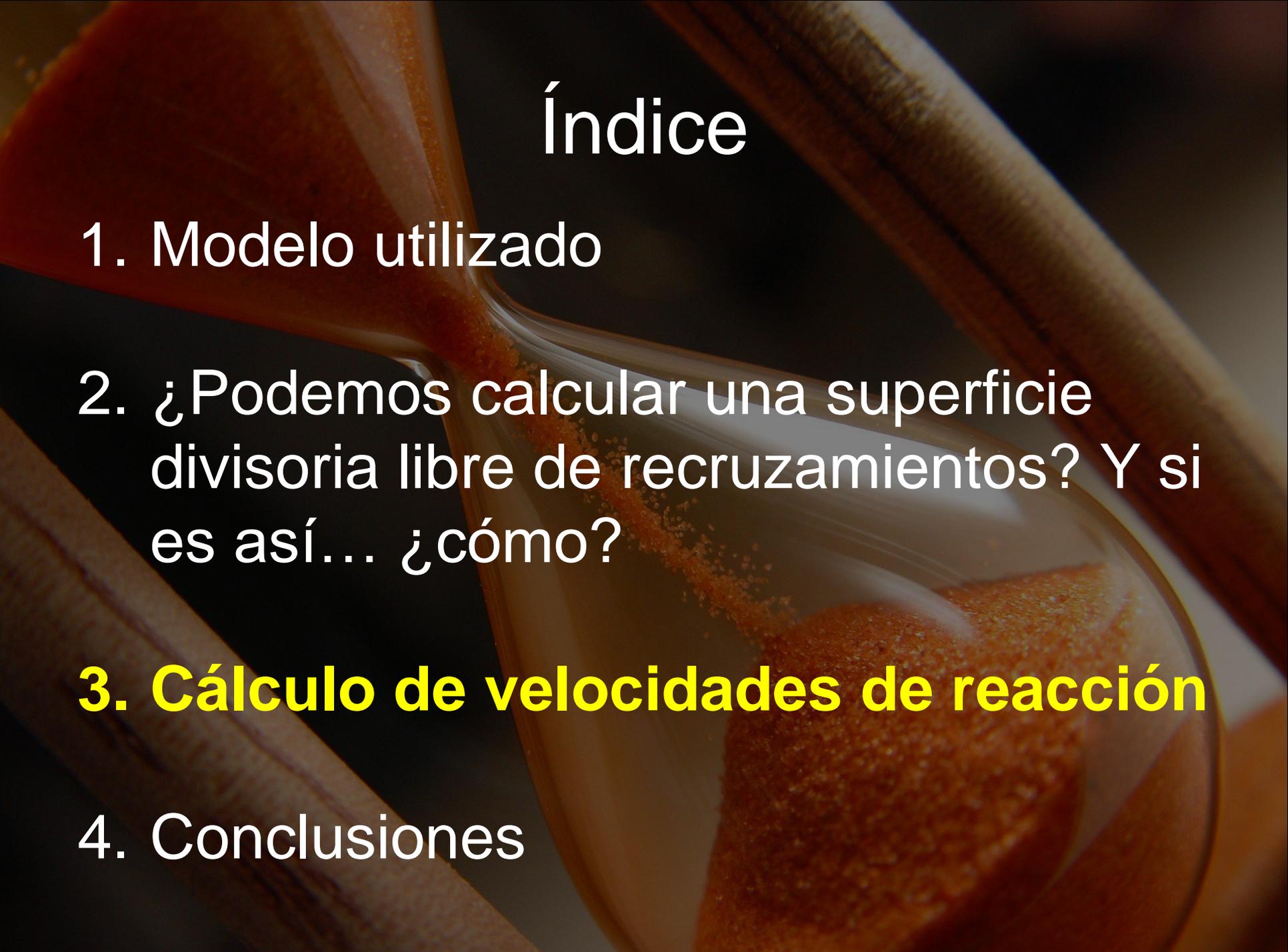


En el instante de tiempo t



En el instante de tiempo t



An hourglass with orange sand is the background of the slide. The sand is falling from the top bulb into the bottom bulb. The hourglass is positioned vertically, with the top bulb at the top and the bottom bulb at the bottom. The sand is a bright orange color, and the glass is clear. The background is dark, making the hourglass stand out.

Índice

1. Modelo utilizado

2. ¿Podemos calcular una superficie divisoria libre de recruzamientos? Y si es así... ¿cómo?

3. Cálculo de velocidades de reacción

4. Conclusiones

Factor de transmisión y velocidad de reacción

$$K_0 = \frac{k^{\text{exact}}}{k^{\text{TST}}} = \left\langle e^{-\frac{(V_0^\ddagger)^2}{2k_B T}} \right\rangle_a = \frac{l_u}{W_b}$$

(Kramers)

¿Qué pasa si la barrera es anarmónica?

$$D\dot{u} = /_u Du + \frac{1}{/u - /s} f(x^\ddagger + Du + Ds)$$

$$D\dot{s} = /_s Ds - \frac{1}{/u - /s} f(x^\ddagger + Du + Ds)$$

¿Qué pasa si la barrera es anarmónica?

- **Formas normales**
(T. Komatsuzaki, H. Teramoto...)
- **Teoría de perturbaciones**
(T. Bartstch, R. M. Benito, F. Borondo y FR)
- **Descriptores lagrangianos**
(G. T. Craven, R. Hernandez...)

SURFICIE
DIVISORIA ($x=0$)

v_x

Variedad
estable

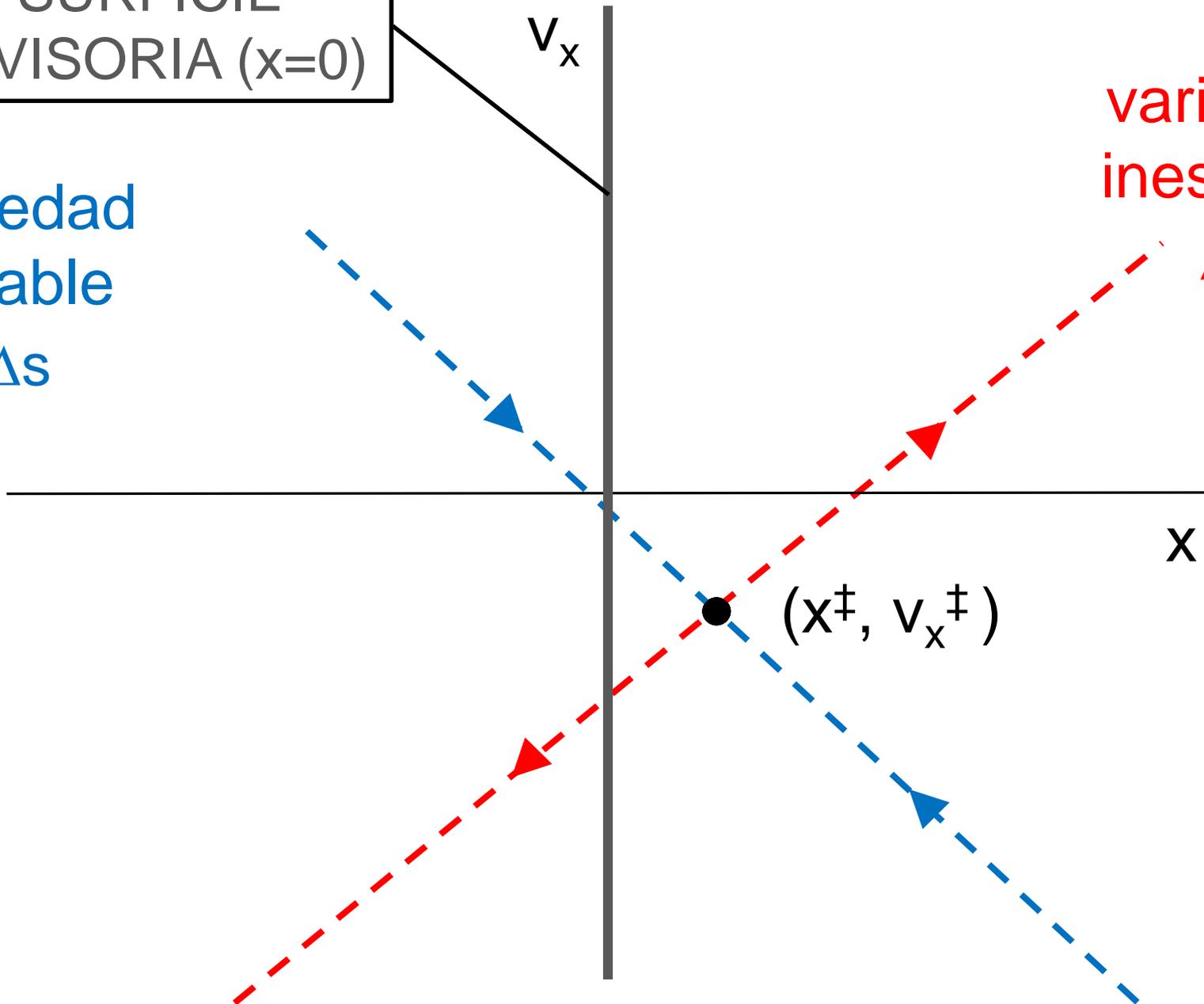
Δs

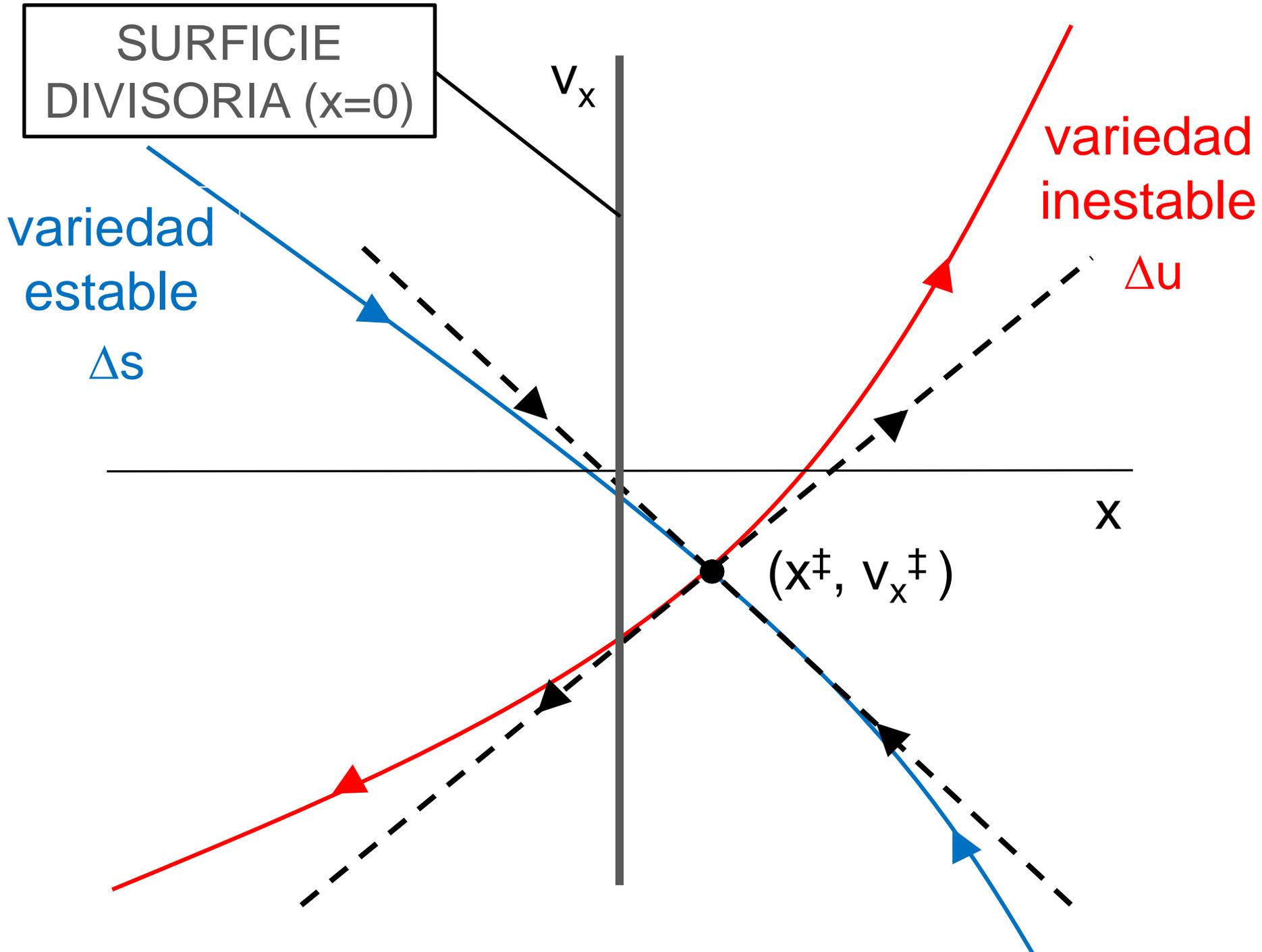
variedad
inestable

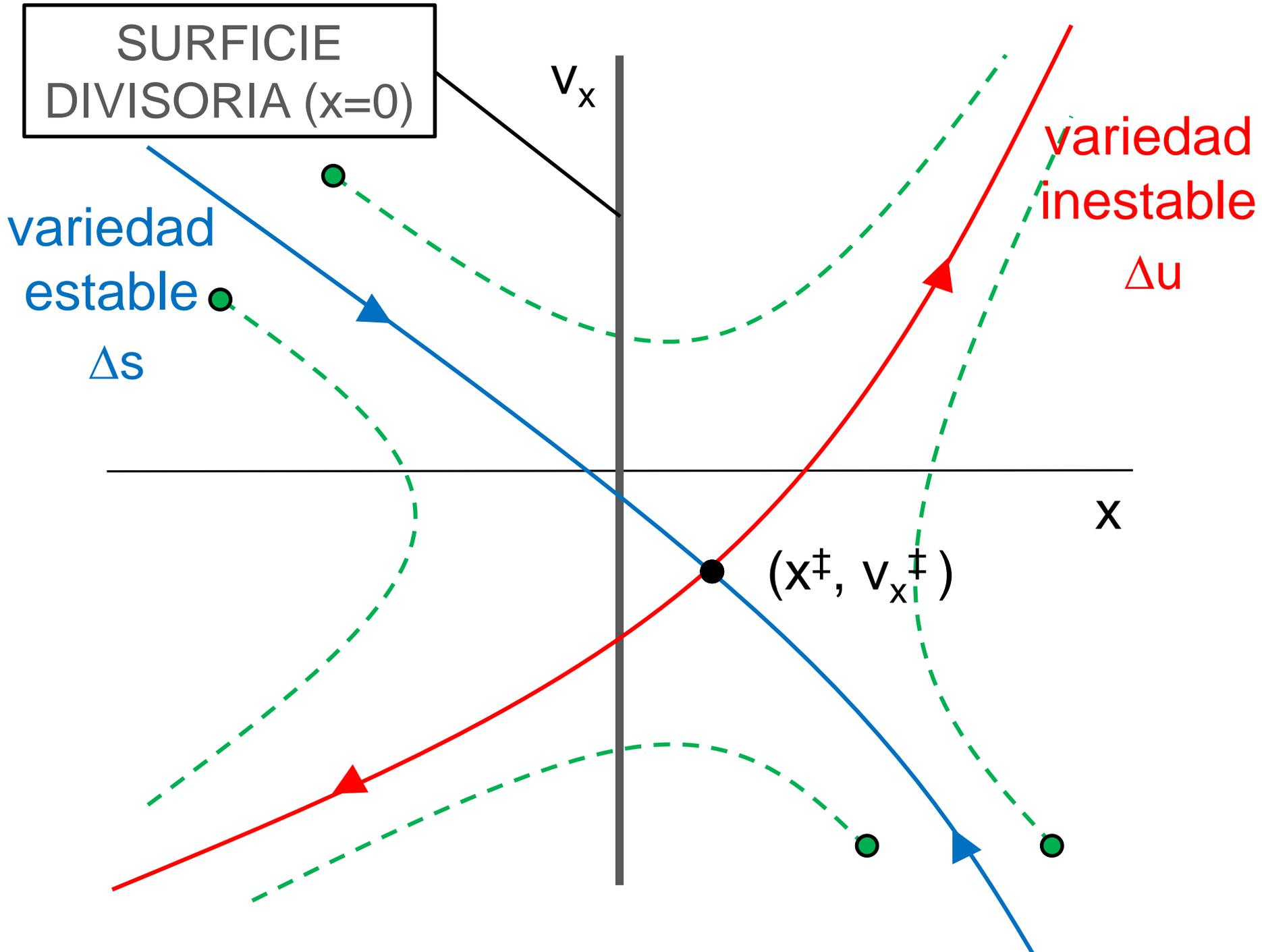
Δu

x

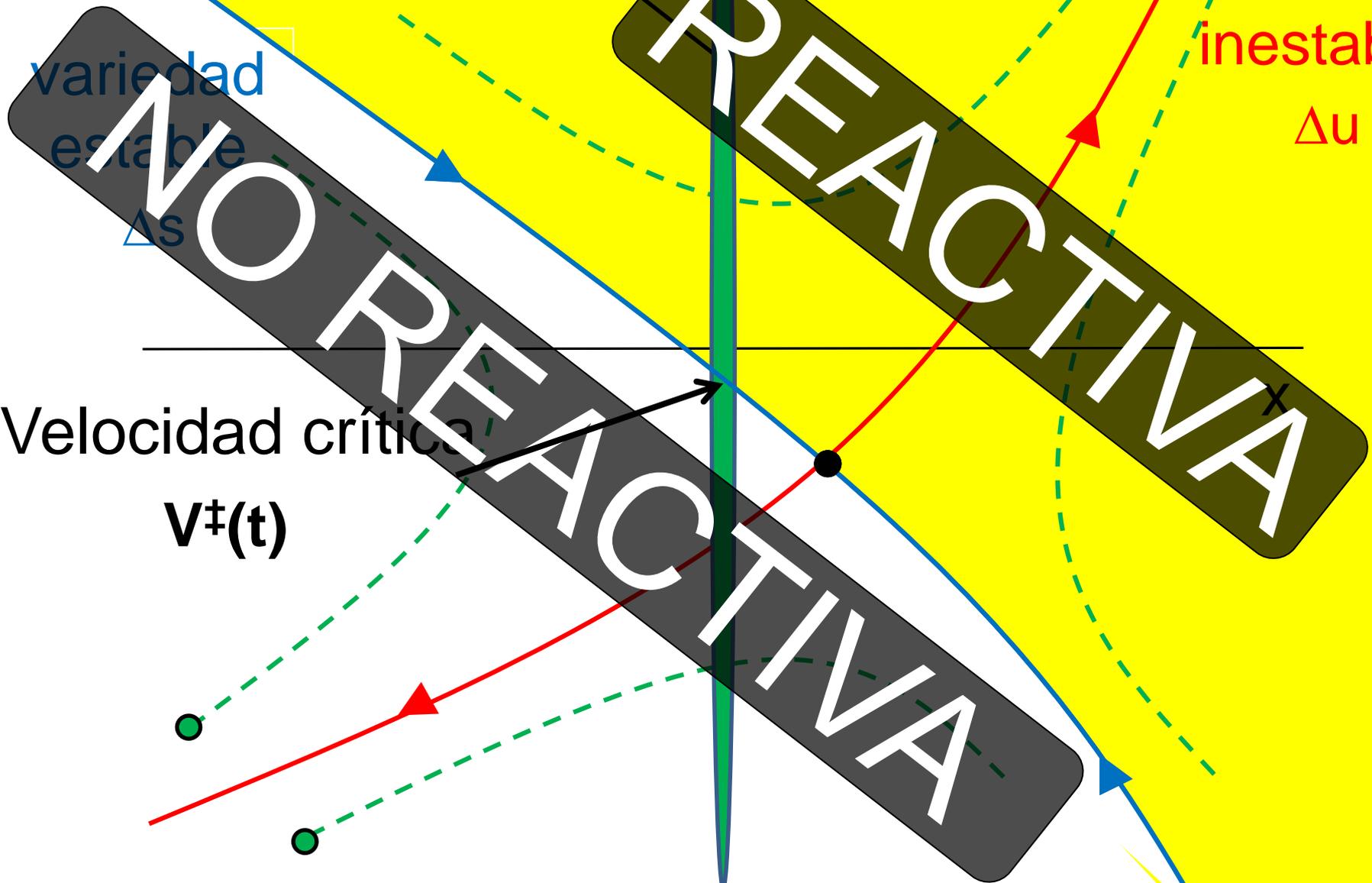
$(x^\ddagger, v_x^\ddagger)$







SURFICIE
DIVISORIA ($x=0$)



variedad
inestable

Δu

variedad
estable

Δs

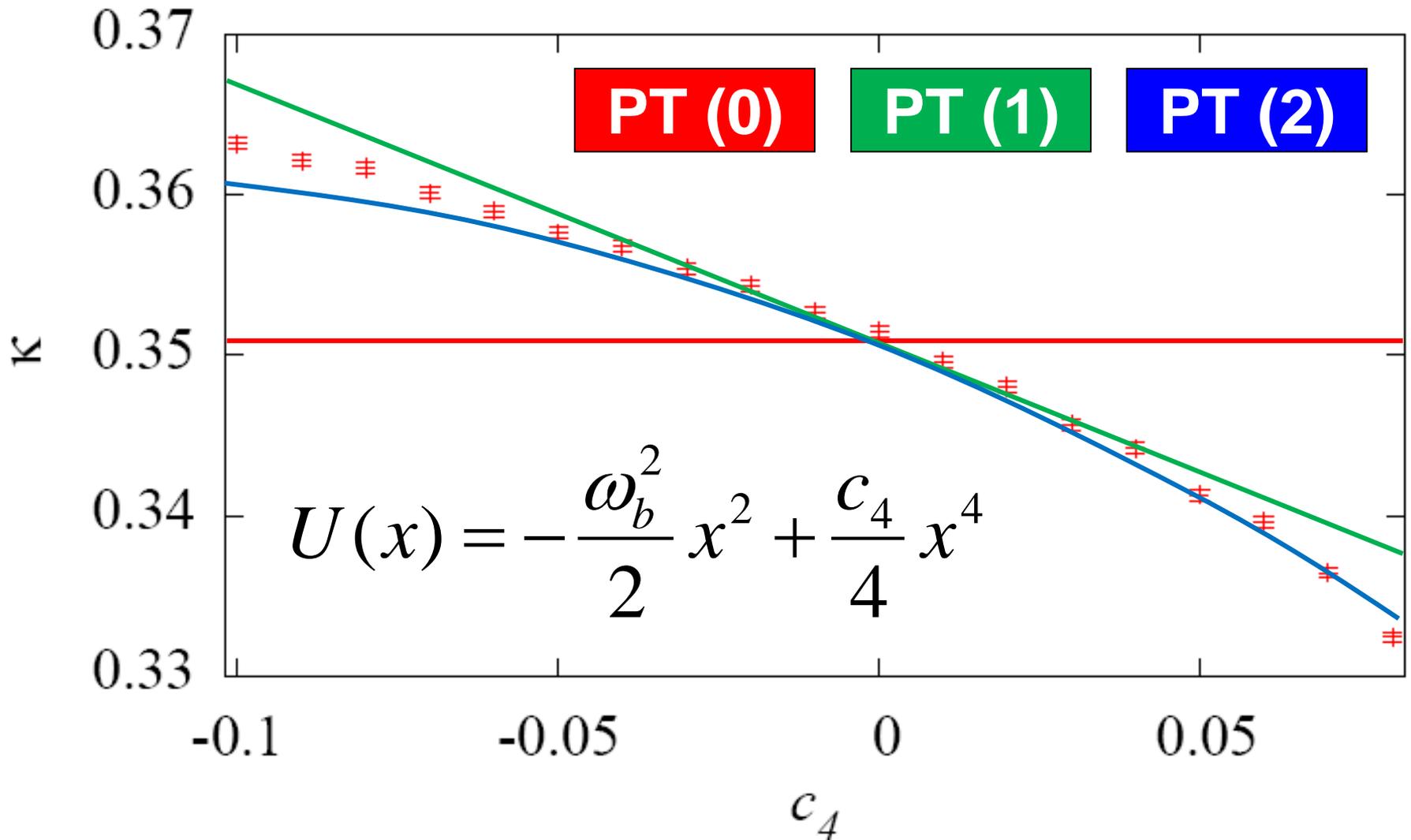
Velocidad crítica

$v_x^*(t)$

NO REACTIVA

REACTIVA

Factor de transmisión



¿Qué pasa en otros sistemas más complejos?

Sistemas con varios **grados de libertad**

Ruido con **color**

Barrera que se **mueve**

(mecanoquímica, pulso láser...)

Fricción depende de la **posición**

Sistemas **fuera** del **equilibrio**.

Temperatura no constante (control de plegamiento de proteínas modulando la temperatura)

Potencial con **varias barreras**

Ruido con color.

Ecuación generalizada de Langevin

$$m\ddot{x} = -\frac{dU(x)}{dx} - m \int_{-\infty}^t \gamma(t-s) \dot{x}(s) ds + mR_\alpha(t)$$

$$\langle R_\alpha(t) R_\alpha(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} \gamma(t) = \frac{k_B T}{m} \frac{\gamma_0}{\tau} e^{-t/\tau}$$

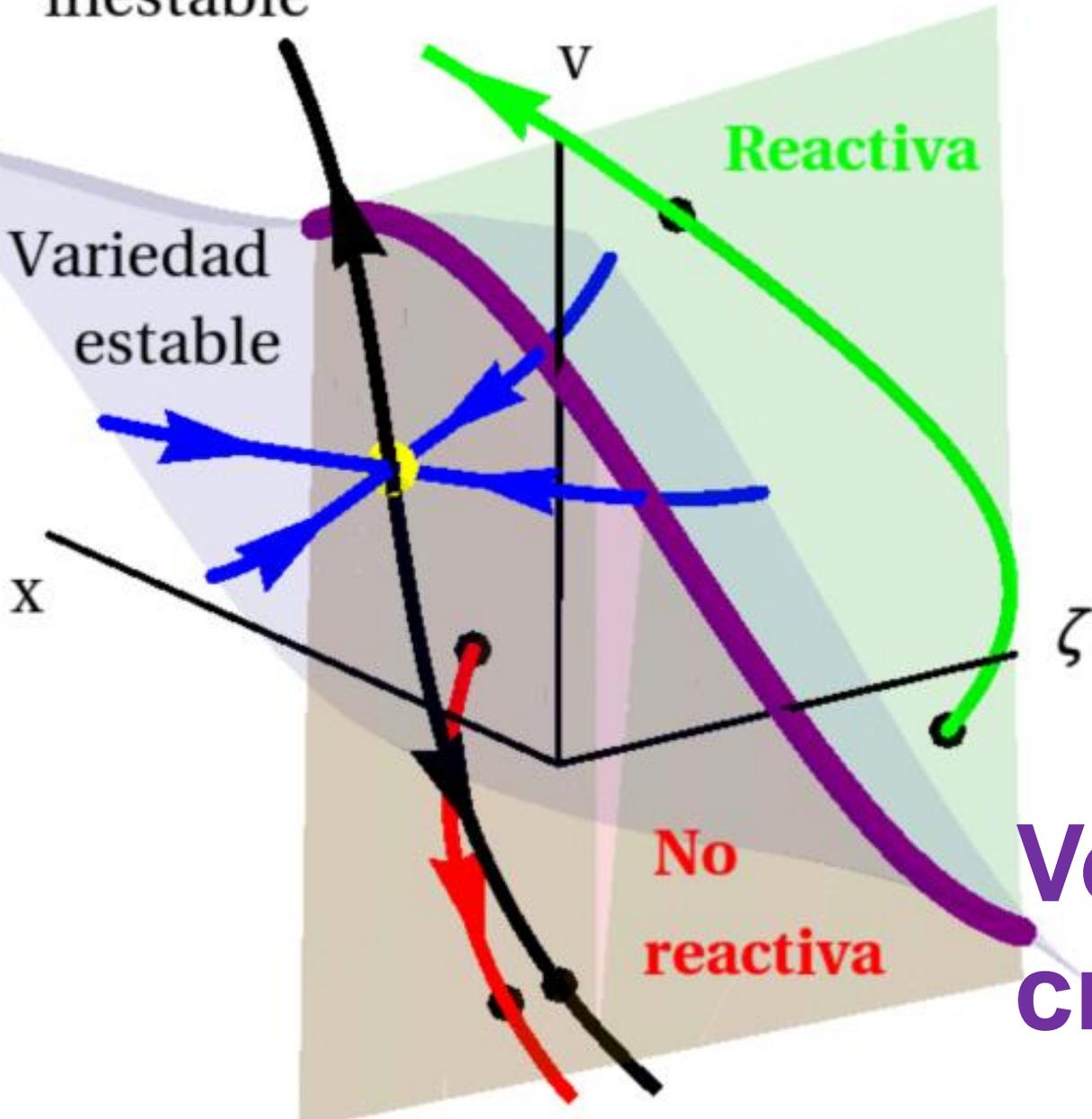
Variedad inestable

Variedad estable

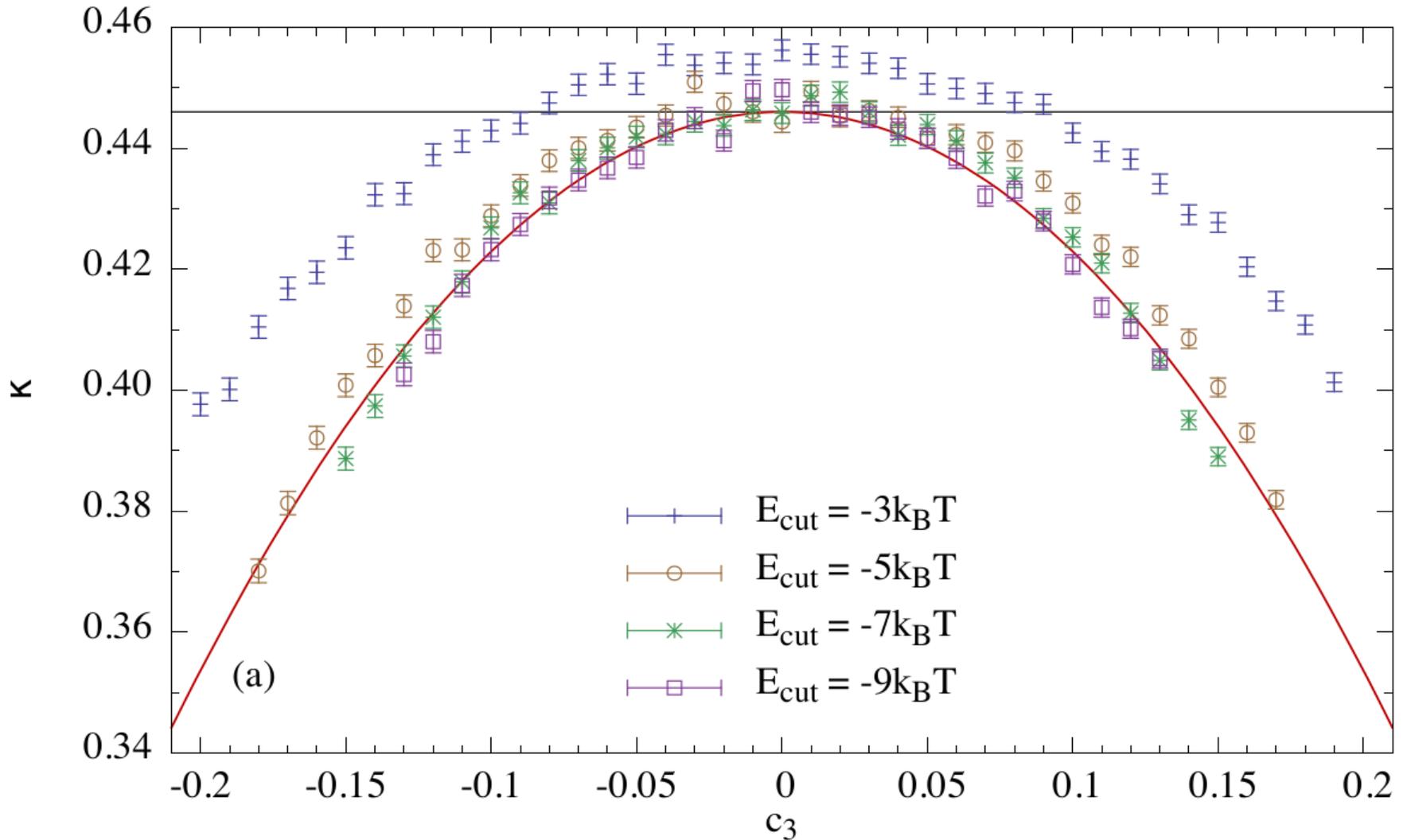
Reactiva

No reactiva

Velocidad crítica

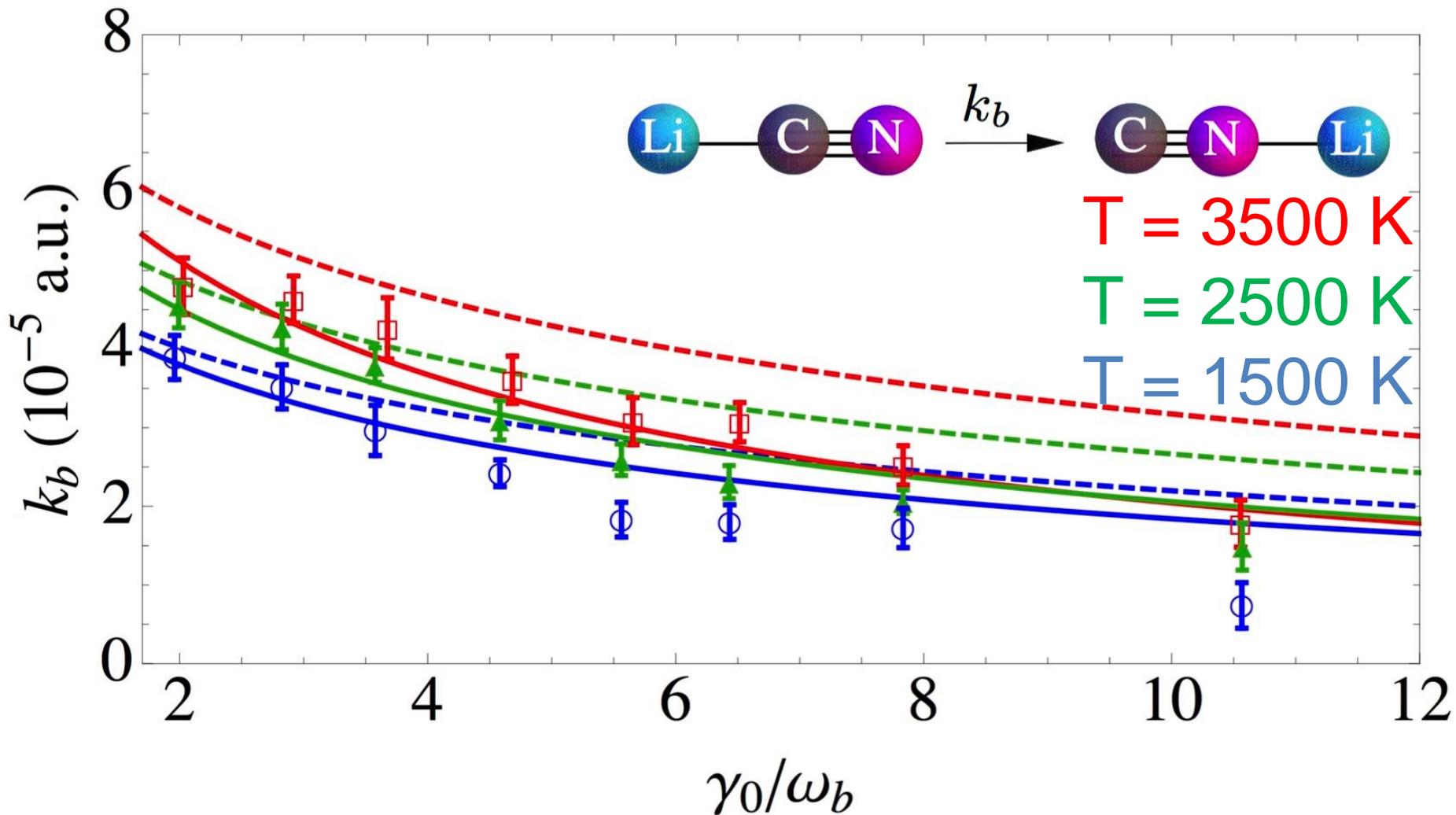


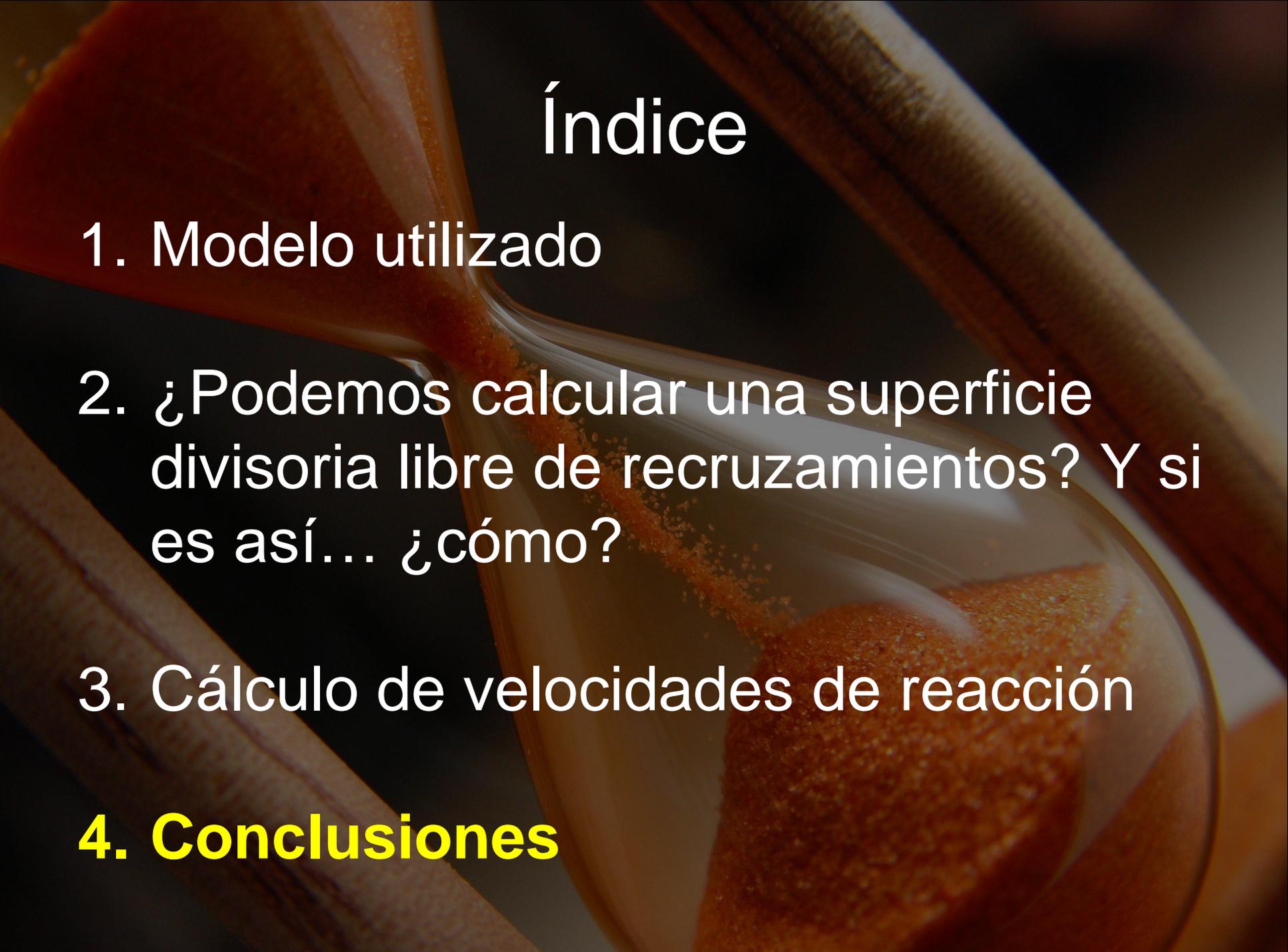
$$U(x) = -\frac{\omega_b^2}{2} x^2 + \frac{c_3}{3} x^3 + \text{ruido con color}$$



LiCN \rightarrow LiCN

--- GH (harm)
___ TD-TST



An hourglass with orange sand is the background of the slide. The sand is falling from the top bulb to the bottom bulb. The hourglass is made of clear glass and is positioned diagonally.

Índice

1. Modelo utilizado

2. ¿Podemos calcular una superficie divisoria libre de recruzamientos? Y si es así... ¿cómo?

3. Cálculo de velocidades de reacción

4. Conclusiones

Conclusión

La **geometría** del
espacio de fases

determina la **reactividad**
del sistema (con un láser, ruido
blanco, ruido con color...)

Estados de transición y variedades invariantes

Fabio Revuelta

Universidad Politécnica de Madrid & ICMAT

Ddays2016, Salou, 9 Noviembre de 2016