

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Óptica



**ESTUDIO TEÓRICO DE AGREGADOS ATÓMICOS
MEDIANTE EL MÉTODO PATH INTEGRAL
MONTE CARLO.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ricardo Pérez de Tudela Ortega

Bajo la dirección de los doctores

Pablo Villarreal Herrán
Gerardo Delgado Barrio

Madrid, 2011

ISBN: 978-84-694-3119-1

© Ricardo Pérez de Tudela Ortega, 2010

Universidad Complutense de Madrid
Departamento de Óptica



Instituto de Física Fundamental, CSIC
Dpto. de Física Atómica,
Molecular y de Agregados



*Estudio teórico de agregados atómicos
mediante el método
path integral Monte Carlo*

Memoria presentada por

Ricardo Pérez de Tudela Ortega

para optar al grado de doctor en Ciencias Físicas.

Tesis dirigida por:

Profesor Pablo Villarreal Herrán

Profesor Gerardo Delgado Barrio

Madrid, 3 de diciembre de 2010

A mi llegada a Madrid, el departamento donde he pasado estos últimos años me acogió con los brazos abiertos. Esa sensación de haber estado como en casa me quedará toda la vida, y por ello estoy inmensamente agradecido. Hoy, esta tesis es la culminación del trabajo de un gran equipo durante todo este tiempo. Cada uno de los componentes ha contribuido de alguna forma a que este trabajo tuviera un final, largo, pero un final.

Las primeras palabras de agradecimiento van para mis directores de tesis, por los que mi admiración va más allá de lo puramente científico. El profesor Gerardo Delgado Barrio es el padre del departamento, y en cierto modo también el de todos nosotros, y como tal ha actuado en todo momento, preocupándose por los suyos siempre con la misma intensidad. El profesor Pablo Villarreal Herrán ha sido para mí la fuente de inspiración en muchas ocasiones, y si alguna vez no tenía la respuesta, sugería caminos que conducían a ella. De ellos he aprendido muchas cosas: a no dar por sentado casi nada, a disfrutar discutiendo de física y a ver más allá de los libros de texto.

Al Dr. González, Tomás, le agradezco de corazón su enorme paciencia conmigo, sus buenos consejos, su ácido humor y las comilonas en el japonés para celebrar los artículos.

Por supuesto al Dr. Roncero, famoso por su durísimo curso de doctorado sobre hamiltonianos de sistemas moleculares y por su depurada técnica sobre patines. Espero que siempre lleves todo tu vasto conocimiento con la misma humildad y ganas por seguir aprendiendo, porque eso te hace único.

Quiero dar las gracias de una forma muy especial a la Dra. Prosmi, Rita, porque apostó por mí en un momento crucial y, aunque ella no lo crea, yo salí ganando con el trato.

A la antigua generación de la Leonera: Álvaro, Sergio, Josele, David, Susana y Ruth. Y a la nueva: Jesús, Maykel, Anaís y Néstor. Juntos hemos pasado muy buenos momentos.

Al Dr. Campos, Pepe, como no, por todas las conversaciones sobre ciencia-ficción, los traductores ruso-español y el PHP.

A Alex y Juan, dos grandes conversadores con los que pasar los cafés de media tarde.

Al resto del departamento, muchas gracias: Marta, Massi, Estela, Ángel, Carmela, Salva, Gustavo, Alberto y Pilar.

A Adela por hacerlo todo tan fácil con su sonrisa, y a María Jesús y Luis por tenerlo todo bajo control.

A Jordi Boronat, que hizo muy agradable mi estancia en Barcelona y del que aprendí mucho.

A Pedro, ese tenaz joven investigador, siempre inmerso en los misterios de las moléculas quirales. Compañero durante la tesis y un gran amigo para toda la vida, juntos hemos sido grandes. Tu apoyo y comprensión han sido muy importantes para mí en estos últimos meses. Gracias.

Al CSIC y al Ministerio de Ciencia y Tecnología por mi beca.

A mis amigos de Sevilla, que siempre estáis ahí, y que por cierto siempre estáis igual, muchas gracias.

A mis padres, porque siempre me han apoyado en todo y han hecho lo imposible por darme todo lo que ellos no pudieron tener. Y a mi hermano, que es un fenómeno. Al resto de mi familia: gracias por portaros siempre tan bien conmigo.

Y finalmente a Patri, porque es gracias a ella que hoy existe esta tesis. Durante los últimos meses ha sido mi apoyo y mi azote, ha trabajado conmigo y ha sufrido conmigo, y siempre ha estado dispuesta a dedicarme su tiempo, aconsejándome, ayudándome, aguantándome. Gracias por ser como eres conmigo.



A mis padres

Índice general

| | |
|---|----------|
| Índice general | V |
| Índice de figuras | IX |
| Índice de tablas | XII |
| I Teoría y métodos | 1 |
| 1. Introducción | 5 |
| 2. Método Monte Carlo | 13 |
| 2.1. Generalidades | 13 |
| 2.2. Integrales definidas | 14 |
| 2.3. El algoritmo de Metropolis | 17 |
| 2.4. Cálculo de errores | 20 |
| 2.4.1. Error de la media | 20 |
| 2.4.2. Promedio por bloques | 21 |
| 3. Path integral Monte Carlo | 25 |
| 3.1. Integrales de caminos | 25 |
| 3.1.1. El principio de mínima acción | 25 |
| 3.1.2. La integral de camino de Feynman | 26 |

ÍNDICE GENERAL

| | | |
|--------|---|----|
| 3.1.3. | Ecuación de Schrödinger | 28 |
| 3.2. | Mecánica estadística: La matriz densidad | 30 |
| 3.2.1. | Matriz densidad de una partícula libre | 34 |
| 3.2.2. | Analogía entre la matriz densidad y el propagador | 35 |
| 3.3. | Path Integral Monte Carlo | 36 |
| 3.3.1. | Propiedad de convolución de la matriz densidad | 36 |
| 3.3.2. | La aproximación primitiva | 37 |
| 3.3.3. | Isomorfismo clásico con polímeros anulares | 38 |
| 3.3.4. | Muestreo | 41 |
| 3.3.5. | Cálculo de propiedades | 44 |
| 3.3.6. | Consideraciones varias | 46 |
| 3.3.7. | El código | 48 |
| 3.4. | Probando el método: El oscilador armónico | 50 |
| 3.4.1. | Detalles de la simulación y resultados | 51 |
| 4. | Algoritmos evolutivos | 55 |
| 4.0.2. | Detalles del algoritmo | 59 |
| II | Aplicación a agregados atómicos | 61 |
| 5. | Microclusters de argón: Ar_2 y Ar_3 | 63 |
| 5.1. | Introducción | 63 |
| 5.2. | Potencial de interacción | 65 |
| 5.3. | Ar_2 | 66 |
| 5.3.1. | Espectro vibracional analítico | 66 |
| 5.3.2. | Espectro rovibracional numérico: método de Truhlar-Numerov. | 68 |
| 5.3.3. | Espectro continuo: la partícula en una caja | 69 |
| 5.3.4. | Detalles computacionales | 70 |
| 5.3.5. | Resultados | 71 |

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|------------|
| 5.4. Ar ₃ | 76 |
| 5.4.1. Modelo analítico | 76 |
| 5.4.2. Detalles numéricos | 78 |
| 5.4.3. Resultados y discusión | 79 |
| 6. Agregados protonados de hidrógeno: H₅⁺ | 93 |
| 6.1. Introducción | 93 |
| 6.2. Superficie de energía potencial | 94 |
| 6.3. Detalles de la simulación | 99 |
| 6.3.1. H ₂ | 101 |
| 6.4. Resultados y discusión | 102 |
| 7. El agregado Cs₂He_n | 113 |
| 7.1. Introducción | 113 |
| 7.2. Superficie de energía potencial del He-Cs ₂ (³ Σ _u ⁺) | 116 |
| 7.3. Detalles numéricos | 119 |
| 7.4. Resultados | 120 |
| 7.4.1. Geometrías y energías clásicas de equilibrio | 120 |
| 7.4.2. Geometrías y energías cuánticas a 1 K | 122 |
| 8. Conclusiones | 127 |
| Bibliografía | 131 |
| Artículos | 141 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| 2.1. Cálculo de integrales definidas mediante el método de las cuadraturas | 15 |
| 2.2. Estimación de π mediante el método Monte Carlo. | 16 |
| 2.3. Diagrama de flujo que describe el algoritmo de Metropolis | 19 |
| 2.4. Método de promedios por bloques | 24 |
| 3.1. Esquema que muestra uno de los posibles “camino” | 28 |
| 3.2. Imagen de una partícula cuántica como un polímero anular. | 39 |
| 3.3. Función de distribución radial del helio líquido a 1 K, calculada a partir del factor de estructura medido experimentalmente | 47 |
| 3.4. Cuantificación de los efectos cuánticos en el oscilador armónico mediante del número de cuentas | 53 |
| 4.1. Diagrama de flujo de un algoritmo evolutivo. | 57 |
| 5.1. Potencial efectivo del dímero de argón para distintos valores del momento angular. | 68 |
| 5.2. Espectro rovibracional del Ar_2 . El valor máximo del momento angular total para el que el sistema soporta estados ligados es $j = 38$ | 69 |
| 5.3. Convergencia del número de cuentas para el Ar_2 a 1 K. | 71 |
| 5.4. Energía interna del Ar_2 en función de la temperatura | 72 |
| 5.5. Modelo analítico aplicado al Ar_2 | 74 |
| 5.6. Cálculos PIMC para Ar_2 a 20 K y 40 K, usando dos radios de confinamiento, 2,3 Å y 4 Å. | 75 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|-----|
| 5.7. Distribuciones radiales a $T= 20$ K, 30 K y 40 K, usando dos radios de confinamiento, 2,3 Å y 4 Å. | 75 |
| 5.8. Convergencia en el número de cuentas para el Ar_3 a dos temperaturas, 1 K y 10 K. | 78 |
| 5.9. Proceso de termalización para el Ar_3 a dos temperaturas, 0,1 K y 10 K | 80 |
| 5.10. Energía interna del Ar_3 en función de la temperatura con diferentes radios de confinamiento. | 81 |
| 5.11. Comparación de la energía interna del Ar_3 en función de la temperatura calculada mediante PIMC y mediante los modelos analíticos | 82 |
| 5.12. Capacidades caloríficas en función de la temperatura calculadas mediante el método PIMC, para varios radios de confinamiento, $R_c = 2,6, 4, 10$ Å | 84 |
| 5.13. Cálculos PIMC para el Ar_3 a 20 K sin radio de confinamiento. | 86 |
| 5.14. Cálculos PIMC para el Ar_3 a 22 K sin radio de confinamiento. | 87 |
| 5.15. Cálculo PIMC de Ar_3 a 22 K sin radio de confinamiento. Se muestran a cada paso MC la energía potencial, las distancias interatómicas y los cosenos de los ángulos y los histogramas correspondientes | 89 |
| 5.16. Energía promedio clásica y cuántica del sistema Ar_3 como función de la temperatura, ambas calculadas usando un radio de confinamiento de $R_c = 2,6$ Å | 90 |
| 5.17. Funciones de densidad de probabilidad radial clásica y cuántica del Ar_3 a 1 K, 5 K y 15 K | 91 |
| 6.1. Distintos cortes de la superficie de energía potencial del H_5^+ calculada mediante el funcional DFT/B3(H) y la base cc-pVQZ. | 95 |
| 6.2. Las diez estructuras de más baja energía del H_5^+ calculadas con el funcional DFT/B3(H). | 96 |
| 6.3. Energías totales optimizadas para el H_5^+ calculadas mediante MP2 y DFT/B3(H) usando la base cc-pVTZ | 99 |
| 6.4. Comparación entre la superficie analítica de Xie et al. y la calculada mediante DFT/B3(H) | 100 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------|---|-----|
| 6.5. | Curvas de potencial para el H ₂ calculadas con CCSD(T), MP2 y DFT/B3(H). | 102 |
| 6.6. | Comparación de dos técnicas de muestreo para el H ₂ a 10 K, <i>cuenta a cuenta</i> y <i>staging</i> | 103 |
| 6.7. | Cálculo de la ZPE del H ₂ mediante una suma de Boltzmann sobre niveles calculados mediante el método de Truhlar-Numerov, comparado con un cálculo PIMC a 1 K | 104 |
| 6.8. | Distribuciones radiales clásicas y cuánticas del H ₅ ⁺ a 10 K. | 106 |
| 6.9. | Distribuciones angulares clásicas y cuánticas del H ₅ ⁺ a 10 K. | 107 |
| 6.10. | Distribuciones posición del protón interno <i>vs</i> tamaño del agregado, clásica y cuántica, para el H ₅ ⁺ a 10 K | 108 |
| 6.11. | Estudio de convergencia en el número de cuentas para el H ₅ ⁺ a 10 K. | 109 |
| 7.1. | Coordenadas de Jacobi para el complejo He-Cs ₂ . | 117 |
| 7.2. | Superficie de Energía Potencial del agregado He-Cs ₂ (³ Σ _u) | 117 |
| 7.3. | Comparación de las curvas de energía potencial He-He y He-Cs ₂ para las configuraciones lineal y en forma de T. | 118 |
| 7.4. | Distribución angular para los átomos de helio en los agregados Cs ₂ -He _N , con N=6, 8, 10, a una temperatura de 1 K. | 124 |
| 7.5. | Distribución angular de pares de helios para los agregados Cs ₂ -He _N , con N=6, 8, 10, a una temperatura de 1 K. | 125 |
| 7.6. | Configuración final del Cs ₂ -He ₃₀ a una temperatura de 1 K. | 125 |
| 7.7. | Distribución radial para los agregados Cs ₂ -He _N , con N=6, 8, 10, a una temperatura de 1 K. | 126 |
| 7.8. | Distribución de pares para los agregados Cs ₂ -He _N , con N=6, 8, 10, a una temperatura de 1 K. | 126 |

Índice de tablas

| | |
|---|-----|
| 3.1. Longitudes de onda térmica para distintas especies y temperaturas. | 40 |
| 3.2. Parámetros utilizados en el cálculo de la energía del oscilador cuántico mediante PIMC. | 52 |
| 4.1. Características principales de los algoritmos evolutivos. | 58 |
| 4.2. Parámetros de un algoritmo evolutivo. | 60 |
| 5.1. Parámetros del potencial Morse para los agregados de argón. | 66 |
| 5.2. Parámetros de los dos potenciales Morse usados en el modelo analítico | 79 |
| 6.1. Energía total (en u.a.) de la estructura del mínimo global 1-C _{2v} y energías relativas (en kcal/mol) de los tres siguientes confórmeros de menor energía predichos por los cálculos DFT/B3(H) usando las bases cc-pVTZ y cc-pVQZ. Se muestran resultados de otros cálculos de alto nivel. | 97 |
| 6.2. Frecuencias de vibración armónicas para los confórmeros 1-C _{2v} , 2-D _{2d} , 3-C _{2v} and 4-D _{2h} del H ₅ ⁺ calculadas con el nivel de teoría B3(H)/cc-pVTZ | 98 |
| 6.3. Coste computacional de los distintos niveles de teoría para el cálculo de un punto (en segundos) y para un millón de puntos (en días). | 100 |
| 6.4. Convergencia con el número de cuentas para el H ₂ a 10 K de la energía potencial y la energía total usando los estimadores termodinámico y del virial | 103 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|-----|
| 6.5. Energías del H_3^+ y sus fragmentos, H_3^+ y H_2 , a 10 K. | 108 |
| 6.6. Energías de disociación del H_5^+ experimentales y teóricas | 110 |
| 7.1. Parámetros del algoritmo evolutivo optimizados para los agregados Cs_2-He_N | 120 |
| 7.2. Geometrías clásicas de equilibrio de agregados de helio puro y dopados con Cs_2 calculadas mediante un algoritmo evolutivo. | 121 |
| 7.3. Energías mínimas globales de los complejos He_N y Cs_2He_N , con $N \leq 30$, calculadas mediante un algoritmo evolutivo | 122 |
| 7.4. Energías cuánticas de los complejos Cs_2He_N , con $N \leq 30$, calculadas mediante PIMC a una temperatura de $T = 1$ K, comparadas con las energías de los agregados puros de helio calculadas mediante DMC | 123 |

*Me lo contaron y lo olvidé
lo vi y lo entendí
lo hice y lo aprendí.*

(Confucio)

Parte I

Teoría y métodos

En esta primera parte se comienza con una breve introducción en la que se sitúa tanto la metodología como los sistemas estudiados en esta tesis dentro de la química física, a la vez que se intenta dar una visión general del campo. A continuación se describen los métodos que se han utilizado en este trabajo. En el capítulo 2 se explican los conceptos fundamentales del método Monte Carlo, el algoritmo de Metropolis y el cálculo de errores. En el capítulo 3 se detalla la base teórica que subyace bajo el método *Path Integral Monte Carlo*. Después de una breve introducción histórica en la que se resalta el papel fundamental del principio de mínima acción en la física, se exponen las ideas de Feynman sobre la generalización de este principio a la mecánica cuántica, que dieron como resultado una reformulación de ésta basada en integrales de caminos, alternativa a las ya existentes de Schrödinger y Heisenberg. Para asimilar mejor esta nueva visión de la mecánica cuántica, se establece el nexo de unión entre esta nueva formulación y la mucho más familiar de Schrödinger. A continuación se hace un breve repaso del formalismo de la matriz densidad en mecánica estadística, y se establece una analogía entre esta magnitud y la pieza clave de la teoría de Feynman: el propagador cuántico. Finalmente, en el capítulo 4 se habla de un algoritmo evolutivo muy útil a la hora de encontrar mínimos globales de superficies de energía potencial.

Capítulo 1

Introducción

El problema formal de muchos cuerpos en mecánica clásica se resume en calcular las posiciones y velocidades de un conjunto de partículas puntuales interactuantes en cualquier instante de tiempo, conocidas sus posiciones y velocidades iniciales.

El determinismo causal que Laplace plasmó en su *Tratado de Mecánica Celeste* [1], escrito en cinco volúmenes entre 1799 y 1825, afirma que quien conociese las posiciones y velocidades de todas las partículas que existen y las interacciones entre ellas en un instante cualquiera, podría conocer el pasado y el futuro de todo el universo:

El presente estado de la Naturaleza es evidentemente una consecuencia de lo que era en el momento precedente y, si concebimos una inteligencia que conociera todas las fuerzas que animan la Naturaleza así como la situación respectiva de los seres que la componen, podría abarcar en una sola fórmula los movimientos de los cuerpos más grandes del universo y los de los átomos más ligeros. Nada le resultaría incierto y tanto el futuro como el pasado estarían presentes ante sus ojos.

Sin embargo, en física, sólo unos pocos problemas son resolubles de manera analítica. La visión clásica y determinista de la naturaleza que presentaba Laplace, predominó en la comunidad científica hasta finales del siglo XIX, cuando Henri Poincaré demostró que las ecuaciones del movimiento para un sistema de tres o más partículas no pueden resolverse analíticamente. Al contrario de lo que defendía Laplace, no existe una fórmula matemática que rijan la dinámica

de un sistema de muchos cuerpos. Esto no significa que el problema sea irresoluble, de hecho el matemático finlandés Karl Sundman encontró una solución general para el problema de tres cuerpos en términos de una serie convergente. Para sistemas con más de tres cuerpos, se debe recurrir al cálculo numérico.

La imposibilidad de condensar la dinámica de los sistemas de muchos cuerpos en una sola fórmula sencilla está estrechamente relacionada con el hecho de que en estos sistemas conceptualmente tan simples surgen fenómenos extremadamente complejos como el caos determinista, caracterizado por una alta sensibilidad a las condiciones iniciales y a pequeñas perturbaciones externas. Estos fenómenos aparecen ya para tres partículas, lo que provocó que rápidamente se cuestionase la estabilidad de sistemas reales como el mismo Sistema Solar. En 1954, Kolmogorov, Arnold y Moser, mediante su teorema KAM, demostraron el mecanismo de persistencia de órbitas cuasi-periódicas bajo el efecto de perturbaciones no lineales. Sin embargo, el teorema no da una respuesta concluyente al problema de la estabilidad del Sistema Solar, y hoy en día sigue existiendo una gran controversia en torno a este tema [2].

Los inicios de las computadoras electrónicas con ENIAC (Electronic Numerical Integrator And Computer) en 1947 y MANIAC (Mathematical Analyzer, Numerical Integrator and Computer) en 1953, abrieron un mundo de posibilidades de cálculo antes impensable. Los primeros cálculos que se realizaron en estas primeras computadoras fueron de carácter militar. A finales de los años 40 se estaba intentando desarrollar una bomba termonuclear, descendiente de la bomba atómica que se utilizó a finales de la Segunda Guerra Mundial. Se barajaban modelos de trayectorias de neutrones dentro de materiales fisiónables, para los que debían describirse las trayectorias erráticas de las partículas dentro del material. Un nuevo método, basado en el uso de números aleatorios generados por aquellas computadoras, daba una solución muy eficaz a estos problemas. Era el método de Monte Carlo. Pronto se mostró interés en aplicar esta nueva técnica a problemas de carácter meramente científico. Metropolis y colaboradores desarrollaron en 1953 un algoritmo que mejoraba considerablemente las capacidades del Monte Carlo. En su primer trabajo calcularon de manera muy eficiente la ecuación de estado de un sistema de 224 esferas rígidas. Desde entonces, el algoritmo de Metropolis ha sido un referente en cálculos de propiedades de líquidos y sólidos.

El nacimiento de estas máquinas calculadoras provocó una auténtica explosión de nuevos métodos numéricos con los que atacar problemas hasta entonces inabordables. En estos años de frenética actividad en la concepción de nuevos algoritmos, surgió el método llamado *Dinámica Molecular* (MD, de las siglas en inglés), que directamente integra las ecuaciones de Newton del movimiento

de los átomos. Mediante este método es posible tener acceso a la dinámica del sistema en la escala del picosegundo, que es la escala de tiempo natural en la que ocurren fenómenos como el plegamiento de proteínas. Uno de los primeros trabajos en el que se usa esta técnica de hecho estudia el plegamiento del inhibidor de la tripsina pancreática bovina [3]. Se incluyeron 500 átomos y se logró simular el comportamiento del sistema durante un tiempo de 9.2 ns.

En mecánica cuántica existen limitaciones muy similares a las que se han mencionado para la mecánica clásica. En este caso, se debe resolver la ecuación de Schrödinger para obtener la función de onda del sistema. El problema de dos partículas es analíticamente resoluble sólo para unos pocos potenciales de interacción. Para tres cuerpos, vuelve a ser imposible resolver la ecuación de manera analítica. Como única excepción, se encuentra la especie molecular más simple que existe en la naturaleza, el ión H_2^+ , para el que sí existen soluciones analíticas usando las coordenadas elípticas cofocales [4], en términos de las funciones especiales W de Lambert, ya que este caso especial se engloba dentro del problema de tres cuerpos de Euler, donde dos partículas ejercen de centros de fuerzas para una tercera mucho más ligera. Más allá de este caso, es necesario recurrir a aproximaciones y al cálculo numérico en ordenadores.

Centrándonos en la física molecular y de agregados, existen dos grandes grupos de sistemas de muchos cuerpos: los electrones y los núcleos. Una primera aproximación que es comúnmente utilizada en este ámbito es la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer. Esta aproximación toma como punto de partida la gran diferencia de masas entre ambas especies (de al menos tres órdenes de magnitud), lo que provoca que las dinámicas de estos dos grupos se muevan en escalas temporales muy diferentes. Los electrones, mucho más ligeros, poseen una dinámica mucho más rápida que la de los núcleos, por este motivo la aproximación de Born-Oppenheimer es también conocida como de *núcleos fijos*. Los electrones se acomodan a cualquier nueva configuración nuclear de manera casi instantánea en la escala temporal nuclear. Por este motivo, se puede resolver la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger para cada configuración nuclear, obteniéndose una función escalar que asigna a cada punto del espacio configuracional nuclear un valor de la energía electrónica. Esto es lo que se denomina una superficie de energía potencial (PES, de las siglas en inglés). Una vez conseguida la PES, se procede a la segunda parte del problema, la dinámica nuclear. Bajo este marco, se tienen métodos propios para resolver la parte electrónica y métodos para la parte nuclear.

Para la parte electrónica, la primera aproximación al problema es el denominado de *partículas independientes*, y se trata de asumir que los electrones no sienten ninguna interacción entre ellos, de este modo se transforma el problema

de muchos cuerpos a un problema de un cuerpo. El siguiente paso lo constituye el método Hartree-Fock [5], donde se considera que cada electrón siente la interacción del resto en forma de un campo promediado. La función de onda electrónica se construye como un determinante de Slater, de este modo se recoge la correlación que introduce el principio de exclusión de Pauli. Este método se suele tomar como punto de partida para otros más sofisticados que incluyen el resto de la correlación electrónica, los llamados métodos post-Hartree-Fock. Esta categoría engloba una gran variedad de enfoques diferentes para incluir dicha correlación, sin embargo requieren en general mucha potencia computacional. Existen otras técnicas computacionales que resultan más adecuadas cuando el número de electrones aumenta y los métodos anteriores se vuelven inviables. Resulta útil recurrir entonces a los métodos Monte Carlo (MC) o la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Los métodos Monte Carlo cuánticos son una buena opción debido al excelente escalado que ofrecen con el número de grados de libertad. El *Variational Monte Carlo* (VMC) [6] es un método variacional en el que las integrales multidimensionales que aparecen en los valores esperados de las magnitudes se calculan mediante el método Monte Carlo. El *Diffusion Monte Carlo* (DMC) [7–9] transforma la ecuación de Schrödinger en una ecuación de difusión en un tiempo imaginario, que se resuelve mediante el uso de réplicas del sistema, cuyo “movimiento” difusivo queda determinado a través de funciones estocásticas dependientes del potencial de interacción.

La DFT proporciona un método más aproximado y con una menor exigencia de cálculo. Está basada en el teorema de Hohenberg-Kohn, que establece que el estado fundamental electrónico de un sistema puede describirse en términos de un funcional de una función densidad electrónica, un campo escalar que depende exclusivamente de las tres dimensiones espaciales. De nuevo, se ha reducido el problema de muchos cuerpos a un problema de tres dimensiones, lo que acelera enormemente los cálculos. Este enfoque ha sido utilizado con éxito para sistemas con muchas partículas como sólidos, líquidos o macromoléculas de interés biológico, ya que para estos sistemas no es viable el uso de ninguno de los métodos de estructura electrónica post-HF, que son demasiado costosos. No obstante, esta aproximación lleva consigo unas limitaciones. La teoría en principio no da cabida a interacciones en las que predominen términos de dispersión, como es el caso de las interacciones entre átomos de gases nobles, aunque actualmente existe toda una colección de funcionales, cada uno de ellos ajustado a un caso concreto, que pueden modificar sus parámetros para adecuarse a las necesidades del problema. Una de las críticas más fuertes contra la DFT es precisamente el uso de parámetros en los funcionales, lo que según algunos autores desvirtúa los resultados obtenidos mediante esta técnica.

Los métodos de estructura electrónica han ocupado un puesto protagonista en el campo de la física-química teórica, ya que en definitiva son los encargados de describir las interacciones entre átomos y/o moléculas, responsables en la formación tanto de pequeños agregados como de entidades macroscópicas como sólidos, líquidos y gases. Además, son los métodos que requieren una mayor potencia de cálculo actualmente, por lo que hoy en día se sigue investigando sobre nuevos métodos de cálculo de estructura electrónica; un ejemplo es el formalismo de las matrices de densidad reducidas.

En sistemas grandes como sólidos o fluidos se hace imposible un cálculo de la estructura de todos los electrones mediante estas técnicas. Una aproximación frecuentemente usada es suponer que la energía potencial puede describirse como suma de pares. Esto funciona bien para especies con poca polarizabilidad como los gases nobles, aunque se ha utilizado en primera aproximación para sistemas muy polarizables como el agua o el hidrógeno. En un primer paso, se calcula mediante un método de estructura electrónica la energía potencial de un dímero para un número elevado de configuraciones, para posteriormente ajustar los datos a una curva analítica; las más sencillas son de tipo Lennard-Jones o Morse. Finalmente, el potencial total será la suma de los potenciales entre pares de núcleos.

Una vez se ha descrito la interacción entre los átomos o las moléculas mediante cualquier método de estructura electrónica, se procede a estudiar la dinámica de los núcleos, la cual es clave para entender procesos de agregación y fragmentación, colisiones, reactividad química, superfluides, y espectroscopía molecular.

Es posible adaptar los métodos de estructura electrónica para describir la dinámica de los núcleos, ya que, en definitiva, se trata de resolver el problema de muchos cuerpos en mecánica cuántica. De este modo, se utiliza el método Hartree o Hartree-Fock para el tratamiento de átomos bosónicos o fermiónicos respectivamente. Los métodos Monte Carlo cuánticos VMC y DMC no son específicos para estructura electrónica, y pueden utilizarse para obtener el estado fundamental del sistema nuclear. Incluso la DFT puede adaptarse para la descripción nuclear [10].

Además de estas posibilidades, existen herramientas teóricas propias que describen de manera muy precisa la dinámica nuclear de hasta tres núcleos. De este modo, se puede resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo o la dependiente del tiempo. Se dice que se trabaja en el dominio de la energía o del tiempo respectivamente. Ambos enfoques proporcionan resultados complementarios, que a menudo se utilizan a modo de doble chequeo para asegurar los cálculos. Básicamente, con la visión independiente del tiempo se obtienen

los niveles cuánticos del sistema, necesarios para obtener valores esperados de magnitudes observables, como momentos de transición, espectros de absorción y emisión, así como otras propiedades de carácter vectorial, como distribución de momentos angulares y velocidades en procesos de fragmentación. En este caso se debe resolver un sistema de ecuaciones acopladas. En el dominio temporal, se obtiene la evolución en el tiempo de cualquier paquete de ondas que se proponga como inicial. El método de paquetes de onda (*wave packet*) nos ayuda a tener una visión de procesos como la colisión entre átomos y moléculas a un nivel microscópico, esencial para entender la reactividad macroscópica. En la actualidad se están realizando grandes esfuerzos por incluir una cuarta partícula en este tipo de tratamientos, aunque por el momento no parece que sea éste el camino para describir sistemas mayores.

Por otra parte, en todos estos tratamientos la temperatura está ausente, y sólo se incluye *a posteriori* asignando a cada nivel cuántico un peso estadístico de tipo Boltzmann. Un tratamiento teórico que incluya de forma correcta la temperatura debe partir del hecho de que el sistema es abierto, y por lo tanto una función de onda no es suficiente para describir el sistema. Ahora el sistema se encuentra en un estado mezcla, una combinación no coherente de estados cuánticos, algo que viene descrito mediante una matriz densidad. La simulación de sistemas cuánticos de muchas partículas a una temperatura finita debe tener como origen la matriz densidad, a partir de la cual se calculen todas las propiedades termodinámicas del sistema. Para conseguir este objetivo, existen distintos caminos. El que se usó por primera vez, y que hoy en día se sigue utilizando extensamente es el método *Path Integral Monte Carlo* (PIMC), cuyo curioso origen está íntimamente relacionado con los fundamentos de la mecánica cuántica y con la aparición de las primeras computadoras electrónicas a finales de los años 40.

En 1948, Richard Feynman culminó el desarrollo de una formulación de la mecánica cuántica alternativa a las ya existentes de Schrödinger y Heisenberg, basadas en una ecuación diferencial y en álgebra de matrices respectivamente. El nuevo formalismo rescataba la idea de Dirac sobre la importancia del concepto de *acción* en la física, desde la óptica hasta la mecánica lagrangiana, y la necesidad de generalizar este concepto para incluirlo en la mecánica cuántica. De este modo, Feynman logró adaptar estas ideas en una formulación de la mecánica cuántica en la que se describía el propagador cuántico en términos de integrales de caminos. Sólo un año más tarde, el mismo Feynman se dio cuenta de que la matriz densidad de un sistema cuántico en equilibrio térmico a una cierta temperatura finita, puede descomponerse en multitud de matrices densidad en equilibrio a una temperatura superior, de la misma forma que el proyector cuántico se describía mediante multitud de caminos virtuales. Esta

similitud formal llevó a la formulación de un método con el que era posible calcular las propiedades termodinámicas de sistemas cuánticos. El nacimiento del método Monte Carlo por aquella época resultó fundamental en el desarrollo de esta técnica. En 1966 se publicó el primer trabajo de aplicación de este método a las propiedades del helio líquido [11].

Actualmente, se están realizando muchos esfuerzos dirigidos a simular sistemas con un gran número de partículas, desde sistemas con interés biológico o farmacológico, como es el estudio de las proteínas, virus o compuestos organometálicos, al mundo de la nanotecnología, donde se pueden encontrar una gran cantidad de sistemas como los nanotubos de carbono, las superficies de óxido de titanio o nuevos nanocatalizadores. En este ámbito, la DFT resulta la herramienta más útil en el cálculo de la estructura electrónica, ya que combina precisión y bajo coste computacional, y para la dinámica nuclear resulta muy adecuado el método PIMC, porque se incluye de manera natural la temperatura, parámetro que está presente en cualquier experimento o sistema natural, a la vez que mantiene unas excelentes propiedades de escalado con el número de partículas.

El objetivo principal de esta tesis ha sido desarrollar un código PIMC para posteriormente aplicarlo a sistemas compuestos por átomos de muy distinta naturaleza en orden creciente de complejidad. En cada caso, se investigan las propiedades de estos sistemas en equilibrio a una temperatura finita, siempre dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer y considerando el estado electrónico fundamental.

En primer lugar, se han estudiado las propiedades termodinámicas de agregados pequeños de argón (dímero y trímero) con el propósito de entender procesos macroscópicos como la evaporación en términos de variables microscópicas. Se hará especial hincapié en discutir la validez de la técnica comúnmente utilizada de restringir el espacio configuracional accesible al sistema con el fin de evitar evaporaciones espúreas.

El siguiente sistema estudiado ha sido el H_5^+ , especie presente en el medio interestelar [12, 13], que presenta un alto interés debido a su implicación en la reacción del ión H_3^+ [14] con moléculas H_2 . Los átomos de hidrógeno, al ser los más ligeros, son los que poseen una mayor naturaleza cuántica, y muestran por tanto una importante deslocalización espacial, que el código PIMC desarrollado se encarga de describir. La descripción electrónica que proporciona la superficie de energía potencial ha sido calculada mediante DFT, utilizando un funcional especialmente diseñado para especies hidrogenadas. Mediante el acoplamiento del paquete comercial *Gaussian03* [15] al código desarrollado, se ha conseguido obtener la energía electrónica sobre la marcha a cada paso de la simulación

nuclear. Los resultados obtenidos se comparan con otros estudios teóricos y con medidas experimentales recientemente publicadas.

Por último, y dirigiendo la investigación a sistemas más grandes, se ha estudiado el agregado $(^3\Sigma)\text{Cs}_2\text{He}_N$, con $N \leq 30$. Desde mediados de los años 90, las nanogotas de helio se han venido usando como matrices donde albergar distintos tipos de moléculas. Debido al carácter superfluido del helio, la gota se comporta como un laboratorio a escala nanoscópica perfecto en el que la molécula inmersa puede rotar libremente, lo que ha supuesto un enorme avance en el campo de la espectroscopía molecular de alta resolución [16, 17]. Sin embargo, existen especies moleculares que los átomos de helio no son capaces de solvatar, quedándose éstas en la superficie de la gota. En este ámbito, el sistema que se estudia en esta tesis resulta de particular interés, ya que las características especiales de las interacciones interatómicas juegan a favor de esta disposición en la que el dopante queda fuera del agregado de helio, sin embargo, se hace necesario un estudio cuántico para elucidar esta cuestión. Este sistema resulta difícil de tratar teóricamente debido a la combinación de dos factores: la masa tan ligera de los átomos de helio y las interacciones extremadamente débiles. No obstante, el hecho de poseer una PES analítica ajustada a puntos *ab initio* de alto nivel, ha permitido un estudio preciso de este tipo de sistemas a un coste computacional asequible.

Capítulo 2

Método Monte Carlo

2.1. Generalidades

El método Monte Carlo [18–21] engloba una serie de técnicas que se usan para simular sistemas físicos o matemáticos. Se distingue de otros métodos de simulación como la dinámica molecular en que es estocástico, ya que se hace un uso extensivo de números aleatorios. Su origen se remonta al proyecto Manhattan, donde surgió el problema de determinar el recorrido de los neutrones en diferentes materiales fisionables. John von Neumann y Stanislaw Ulam comenzaron a desarrollar un revolucionario método que hacía uso del azar para describir las erráticas trayectorias de estas partículas debido a las colisiones con los átomos del medio que atravesaban. El nombre en clave empleado fue *Monte Carlo*.

Existen dos grandes ramas dentro de los métodos MC. Por un lado, es capaz de describir procesos y sistemas que presentan una naturaleza intrínsecamente estocástica. Se encuentran aplicaciones de esta modalidad en teoría de juegos, análisis de colas, en el estudio del tráfico en una red de carreteras o en la estimación del tiempo de vida de piezas industriales complejas [19] o el precio de las opciones de compra y venta en matemáticas financieras [22]. Además de esta capacidad de describir sistemas estocásticos, este método resulta el más adecuado a la hora de resolver integrales definidas multidimensionales, imposibles de tratar con métodos de cuadratura. En los métodos como Monte Carlo Variacional (VMC) [6] o Monte Carlo de Difusión (DMC) [7], se explota esta característica para resolver la ecuación de Schrödinger. En este trabajo estamos interesados en resolver las integrales que aparecen en la mecánica estadística clásica y cuántica.

2.2. Integrales definidas

En esta sección veremos la diferencia que existe entre el enfoque de cuadraturas y el del método MC cuando se trata de resolver integrales definidas del tipo

$$I = \int_a^b dx f(x) \quad (2.1)$$

En los métodos de cuadraturas se discretiza la variable $x \in [a, b]$ a través de una malla de n intervalos de tamaño h y $n + 1$ puntos $\{x_i, i = 0, n\}$, donde $x_0 = a$ y $x_n = b$. En estos intervalos se realizan distintas interpolaciones de la función $f(x)$, generalmente polinomios, que resultan fácilmente integrables. El caso más sencillo hace uso de la regla del rectángulo, aproximando la función en cada uno de los n intervalos por una constante (polinomio de grado cero), que hacemos coincidir con el valor de la función en el punto intermedio de dicho intervalo, de esta manera se tiene la siguiente expresión para el valor de la integral:

$$I \approx h \sum_{j=0}^{n-1} f\left(\frac{x_j + x_{j+1}}{2}\right) \quad (2.2)$$

El error que se comete al utilizar esta aproximación es del orden $\mathcal{O}(h^2)$:

$$\Delta = \frac{M_2}{24}(b - a)h^2 \quad (2.3)$$

donde:

$$M_2 = \max_{x \in [a, b]} |f''(x)| \quad (2.4)$$

Si la función de interpolación se escoge de primer grado, estamos hablando del método del trapecio:

$$I \approx \frac{h}{2} \sum_{j=0}^{n-1} f(x_j) + f(x_{j+1}) \quad (2.5)$$

El error que introduce esta aproximación es del mismo orden que el anterior, $\mathcal{O}(h^2)$:

$$\Delta = \frac{M_2}{12}(b - a)h^2 \quad (2.6)$$

En el método de cuadratura de Simpson, se aproxima la función por un polinomio de segundo grado en cada intervalo. Para ello es necesario contar con

2.2 Integrales definidas

tres puntos, los extremos y el punto medio del intervalo. El valor de la integral viene dado entonces por la siguiente expresión:

$$I \approx \frac{h}{3} \left[f(x_0) + 2 \sum_{j=1}^{n/2-1} f(x_{2j}) + 4 \sum_{j=1}^{n/2} f(x_{2j-1}) + f(x_n) \right] \quad (2.7)$$

El error en esta ocasión es de orden $\mathcal{O}(h^4)$:

$$\Delta = \frac{f^{(4)}(\xi)}{180} (b-a)h^4, \quad \xi \in (a,b) \quad (2.8)$$

En la figura 2.1 puede verse cómo la función se aproxima por los distintos polinomios, ajustándose tanto mejor cuanto mayor es el grado de éste.

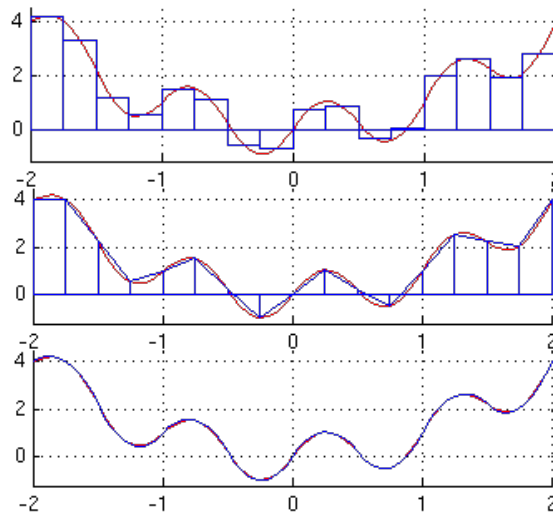


Figura 2.1: Cálculo de integrales definidas mediante el método de las cuadraturas. Los polinomios utilizados para interpolar son de orden 0 (regla del rectángulo), 1 (regla del trapecio) y 2 (regla de Simpson) respectivamente.

El método MC ofrece un enfoque totalmente diferente al de las cuadraturas. Siguiendo una visión más geométrica de la integral definida I como el área encerrada entre la función y el eje X , puede estimarse el valor de ésta siguiendo un sencillo esquema: se establece un marco para la función $f(x)$, para ello es necesario conocer el valor máximo que alcanza $f(x)$ en el intervalo $[a, b]$. El área de este marco se denota como S_T . A continuación se genera una serie de n números aleatorios para las coordenadas x e y dentro del marco, y finalmente se hace un recuento de los puntos que caen dentro y fuera del área subtendida

por $f(x)$. La relación entre el área de la función y la del marco será aproximadamente el cociente entre el número de puntos que han caído dentro (n_d) y el número total de puntos aleatorios generado (n):

$$\frac{S}{S_T} \approx \frac{n_d}{n} \quad (2.9)$$

En la figura (2.2) se muestra el uso de esta técnica para la evaluación del área del círculo de radio unidad (cuyo valor es π). Se ha escogido como marco el cuadrado que inscribe al círculo, de área conocida 4. La relación entre estas dos áreas queda:

$$\frac{\pi}{4} \approx \frac{794}{1000} \Rightarrow \pi \approx 3,173 \quad (2.10)$$

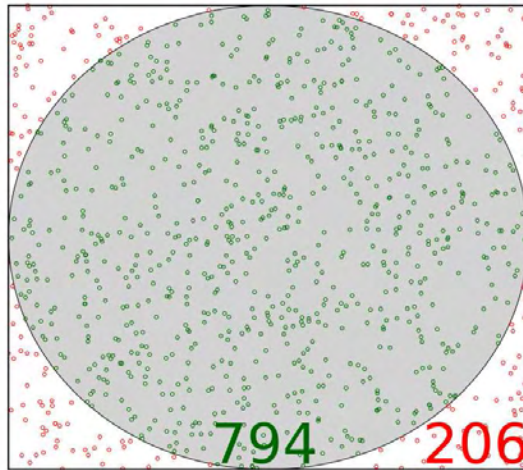


Figura 2.2: Estimación de π mediante el método Monte Carlo.

La estimación de π no es demasiado fina, aunque lo importante es que el error asociado a esta medida es inversamente proporcional a la raíz del número de puntos aleatorios generado $1/\sqrt{n}$, como veremos más adelante. Para integrales de una dimensión, cualquier método de cuadraturas es mucho más eficaz que el método MC, no obstante, a medida que aumenta la dimensionalidad D de la integral, los métodos de cuadraturas obligan a evaluar el integrando en los n^D intervalos de la malla, mientras que en el método MC el número de evaluaciones depende exclusivamente del error estadístico que deseemos, y no de la dimensión.

2.3. El algoritmo de Metropolis

El método MC nos ha proporcionado un primer paso para poder calcular las integrales multidimensionales que van a aparecer en nuestros cálculos, que resulta fundamental para evitar que el número de evaluaciones del integrando escale con la dimensión. Sin embargo, veremos que esto no es suficiente.

El cálculo de cualquier magnitud física A de un sistema de partículas en equilibrio termodinámico con un baño térmico a temperatura T implica calcular integrales del tipo:

$$\langle A \rangle \propto \frac{\int d^{3N}p d^{3N}q A e^{-E/k_B T}}{\int d^{3N}p d^{3N}q e^{-E/k_B T}} \quad (2.11)$$

donde p son los momentos generalizados y q las posiciones generalizadas, que forman el espacio de las fases, E es la energía del sistema en un punto de este espacio, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del sistema. Si el potencial no depende de las velocidades de las partículas, lo que es un caso bastante general, la parte cinética de estas integrales se puede resolver de manera analítica, como se verá más adelante. Esto nos deja con integrales definidas en el espacio de configuraciones:

$$\langle A \rangle \propto \frac{\int d\mathcal{R} A(\mathcal{R}) e^{-E(\mathcal{R})/k_B T}}{\int d\mathcal{R} e^{-E(\mathcal{R})/k_B T}} \quad (2.12)$$

donde \mathcal{R} es un vector que recoge las coordenadas cartesianas de las partículas del sistema.

La forma más directa de hacer estas integrales mediante el método MC sería generar puntos aleatorios en el espacio de configuraciones \mathcal{R} , calcular sus energías $E(\mathcal{R})$ y darle a cada configuración el peso estadístico $e^{-E/k_B T}$. Cualquier magnitud $A(\mathcal{R})$ se calcula en cada una de las configuraciones que se visitan durante el proceso de integración, y el valor de la magnitud será el promedio pesado mediante dicho factor de Boltzmann. Sin embargo, este enfoque presenta dos problemas muy graves. En primer lugar, no se conocen a priori cotas del integrando, esto hace imposible definir el marco al que nos referimos antes. En segundo lugar, y aunque pudiésemos definir el marco, un muestreo aleatorio no es práctico en la simulación de sistemas con configuraciones compactas de las partículas, como sólidos y fluidos, ya que con mucha probabilidad se escogen configuraciones con $e^{-E/k_B T}$ muy pequeño, esto es, configuraciones con las partículas bien superpuestas o bien muy separadas, y por lo tanto configuraciones que no contribuyen significativamente a las integrales. Por ejemplo, para un fluido de 100 esferas rígidas en el punto de congelación, el factor de Boltzmann es distinto de cero en una de 10^{260} configuraciones. El artículo de

Metropolis y colaboradores del año 1953 [23] propone una mejora al método MC, y se utilizó por primera vez para estudiar la ecuación de estado de sólidos y líquidos clásicos, proporcionando una de las herramientas más utilizadas en la simulación computacional de sistemas físicos. De hecho, en la mayoría de los casos, cuando se habla del método MC en este ámbito, se asume que el algoritmo de Metropolis está también presente. La mejora que se introdujo en el método MC original consiste en realizar lo que se denomina un muestreo de importancia en el espacio configuracional, es decir, muestrear no todo el espacio de configuraciones, sino sólo aquella zona importante. Para ello, en lugar de escoger las configuraciones al azar y luego pesarlas con el factor $e^{-E/k_B T}$, se escogen las configuraciones con una probabilidad $e^{-E/k_B T}$ y luego se les da a todas el mismo peso estadístico. Para conseguir esto, se recurre a una cadena de Markov.

Una cadena de Markov [24] es un proceso en el que el estado del sistema depende exclusivamente de su estado inmediatamente anterior. Se diferencia de un proceso simple, en el que los sucesos son independientes, en que existe memoria, lo que añade cierto grado de complejidad al proceso. Se han aplicado las cadenas de Markov en tiempo discreto a una gran variedad de ámbitos, como el estudio del crecimiento de bacterias, fenómenos en finanzas o economía, como la modelización de los precios de ciertos activos o la quiebra de los mercados, o modelos atmosféricos sencillos. En tiempo continuo, el ejemplo paradigmático de cadenas de Markov es el movimiento browniano de difusión de partículas en fluidos. La ventaja que ofrece esta técnica es que la probabilidad de paso de un estado i a otro i' puede escogerse de tal manera que cada estado del espacio de configuraciones se visite con una probabilidad determinada. En el caso particular que estamos tratando de sistemas de partículas en equilibrio termodinámico, se pretende que el estado i se visite con una probabilidad $e^{-E_i/k_B T}$.

En el algoritmo de Metropolis, descrito en la figura 2.3 mediante un diagrama de flujo, se comienza con una configuración al azar \mathcal{R} y se calcula su energía E . A continuación se propone una nueva configuración diferente \mathcal{R}' a partir de \mathcal{R} , y se vuelve a calcular su energía E' . Si $E' < E$, se acepta la nueva configuración y se repite el proceso. Si no ocurre esto, la nueva configuración se acepta con una probabilidad $e^{-(E'-E)/k_B T}$. Mediante este sencillo esquema, se consigue muestrear de manera eficiente la zona del espacio de configuraciones que es relevante para calcular la integral. En cada paso de este algoritmo se calculan las propiedades de interés del sistema \mathcal{A} , y serán los valores promediados a lo largo de toda la serie temporal los que nos proporcionen los valores finales de las magnitudes. Está claro que para temperaturas bajas interesa muestrear configuraciones con energías muy bajas, pero para temperaturas altas es ne-

2.3 El algoritmo de Metropolis

cesario muestrear también algunas configuraciones energéticas. Este algoritmo se encarga de ello: siempre se aceptan configuraciones de energías decrecientes, esto nos acerca a la zona de energía mínima del sistema, pero a la vez se aceptan algunas configuraciones que suponen un aumento de la energía, con mayor probabilidad cuanto mayor sea la temperatura, lo que asegura un muestreo representativo. Otra característica importante del algoritmo de Metropolis es que por su construcción está asegurada la ergodicidad, es decir, que en el proceso de muestreo se visitará cualquier punto del espacio de las configuraciones en un tiempo más o menos largo, aunque siempre finito.

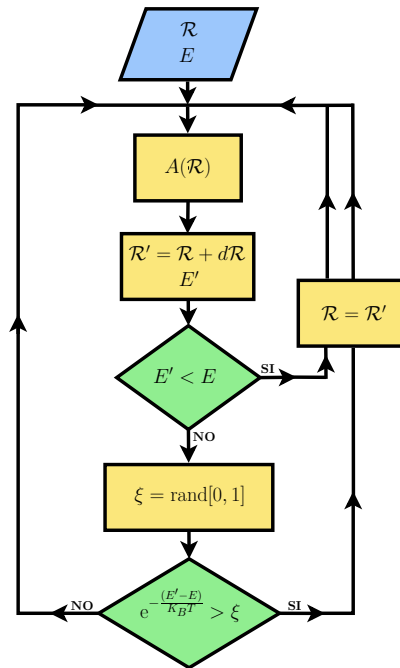


Figura 2.3: Diagrama de flujo que describe el algoritmo de Metropolis. \mathcal{R} y \mathcal{R}' son puntos del espacio de configuraciones, $A(\mathcal{R})$ es el valor de la magnitud de interés en el punto \mathcal{R} , $E(\mathcal{R})$ es la energía en el punto \mathcal{R} y ξ es un número aleatorio entre 0 y 1.

2.4. Cálculo de errores

2.4.1. Error de la media

Supongamos que hacemos N tiradas con una moneda, y obtenemos n_O veces cara (valor 1) y n_X veces cruz (valor -1). En la serie temporal, $x_i = \pm 1$. El valor medio:

$$\bar{x} = \frac{n_O - n_X}{N} = \frac{n_O - n_X}{n_O + n_X} = P_O - P_X \quad (2.13)$$

La desviación estándar es el promedio de la desviación cuadrática de los valores de la serie respecto del valor medio. Da una medida de la anchura de la distribución de los valores.

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = \\ &= \frac{1}{N} \left[n_O \left(1 - \frac{n_O - n_X}{n_O + n_X} \right)^2 + n_X \left(-1 - \frac{n_O - n_X}{n_O + n_X} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{N} \left[n_O \left(\frac{2n_X}{N} \right)^2 + n_X \left(\frac{2n_O}{N} \right)^2 \right] = \frac{4n_On_X}{N^2} = 4P_OP_X \end{aligned} \quad (2.14)$$

Y el error de la media:

$$\Delta = 2\sqrt{\frac{P_OP_X}{N}} \quad (2.15)$$

La expresión anterior se justifica en virtud del teorema del límite central, que garantiza que la distribución de los valores medios de varias muestras subconjuntos de la población total forman una distribución normal si el número de muestras es suficientemente alto.

Si en una tirada tenemos el mismo número de caras que de cruces, $P_O = P_X = 1/2$:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 0 \\ \sigma^2 &= 1 \\ \Delta &= 1/\sqrt{N} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Este sencillo ejemplo sirve para entender que la desviación estándar es una medida de lo que se separan los valores del valor medio, mientras que el error

2.4 Cálculo de errores

de la media es una estimación de lo que se desvía la media de la muestra de la media real. Cuanto mayor sea la muestra, menor será el error cometido, aunque éste disminuye con N de manera muy lenta, para reducir el error a la mitad, debe aumentarse el número de datos en un factor 4.

2.4.2. Promedio por bloques

En este apartado vamos a hablar del método de promedio por bloques (*block average* en inglés) [25, 26], por el cual se estima el error asociado a una magnitud calculada como el promedio de una serie temporal sujeta a correlación estadística.

Supongamos que tenemos una serie temporal con N valores $\{x_i\}$, ($i = 1, N$), que puede dividirse en n_b bloques con n valores cada uno, valores que pueden denotarse como $\{x_k^{(j)}\}$, ($j = 1, n_b ; k = 1, n$). Claramente, $N = n_b n$.

El valor medio de la serie viene dado por:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (2.17)$$

La desviación estándar:

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (2.18)$$

Y el error de la media:

$$\Delta_0 = \frac{\sigma_0}{\sqrt{N}} \quad (2.19)$$

El valor medio en el bloque j :

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k^{(j)} \quad (2.20)$$

Los valores medios en cada bloque forman una nueva serie temporal de longitud n_b . Se puede obtener el valor medio de la serie temporal completa promediando estos valores medios parciales:

$$\bar{x} = \frac{1}{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} \bar{x}_j = \frac{1}{n_b n} \sum_{j=1}^{n_b} \sum_{k=1}^n x_k^{(j)} \quad (2.21)$$

La desviación estándar de la nueva serie:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2 \quad (2.22)$$

Y el error de la media:

$$\Delta = \frac{\sigma}{\sqrt{n_b}} \quad (2.23)$$

Tanto la serie original como la nueva serie obtenida a partir de los promedios parciales, dan el mismo valor medio total. Sin embargo, no dan el mismo valor para el error. Esto es debido a que existe una fuerte correlación estadística entre los valores de la serie, que no estamos teniendo en cuenta en los cálculos. Cuanto mayor es el tamaño de los bloques, los valores de la nueva serie están más promediados y por lo tanto menos correlacionados entre sí, y las fórmulas usuales para el cálculo del error dan un resultado más fiable. Se trata entonces de averiguar cuál es el tamaño apropiado de los bloques para un cálculo fiable del error.

A continuación veremos cómo afecta la correlación estadística al error de una manera explícita. Para ello necesitamos conocer la expresión matemática para la correlación. Dos valores separados una distancia τ el uno del otro, poseen un correlación que viene dada por la siguiente expresión:

$$C(\tau) = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{\bar{x}}) (x_{i+\tau} - \bar{\bar{x}}) \quad (2.24)$$

Para la serie derivada:

$$C(\tau) = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{j=1}^{n_b} \sum_{k=1}^{n-\tau} (x_k^{(j)} - \bar{\bar{x}}) (x_{k+\tau}^{(j)} - \bar{\bar{x}}) \quad (2.25)$$

Buscamos la relación entre el error calculado en ambas series:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2 = \frac{1}{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} \left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k^{(j)} - \bar{\bar{x}} \right)^2 \quad (2.26)$$

Antes de seguir, recordemos que el cuadrado de un sumatorio puede expresarse como el sumatorio de los cuadrados de los elementos de la serie, más un segundo sumando de términos cruzados, que puede reescribirse como un doble

2.4 Cálculo de errores

sumatorio, uno para todos los términos de la serie y un segundo para todas las distancias:

$$\begin{aligned}
 \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j = \sum_{i=1}^N x_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N x_i x_j = \\
 &= \sum_{i=1}^N x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N x_i x_j = \\
 &= \sum_{i=1}^N x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{\tau=1}^{N-i} x_i x_{i+\tau} \quad (2.27)
 \end{aligned}$$

Haciendo uso de la propiedad anterior:

$$\begin{aligned}
 \sigma^2 &= \frac{1}{n_b n^2} \sum_{j=1}^{n_b} \left[\sum_{k=1}^n (x_k^{(j)} - \bar{x}) \right]^2 = \\
 &= \frac{1}{n_b n^2} \sum_{j=1}^{n_b} \sum_{k=1}^n \left[(x_k^{(j)} - \bar{x})^2 + 2 \sum_{\tau=1}^{n-k} (x_k^{(j)} - \bar{x}) (x_{k+\tau}^{(j)} - \bar{x}) \right] = \\
 &= \sigma_0^2 \left[1 + 2 \sum_{\tau=1}^{n-1} C(\tau) \right] \quad (2.28)
 \end{aligned}$$

Obtenemos finalmente una relación entre los errores de la media de la serie con y sin correlación:

$$\Delta^2 = \Delta_0^2 \left[1 + 2 \sum_{\tau=1}^{n-1} C(\tau) \right] \quad (2.29)$$

Este resultado muestra cómo el error aumenta de forma monótona con el tamaño de los bloques n , hasta que éste se hace mayor que la longitud de correlación, a partir de entonces la función de correlación es aproximadamente cero, y el error deja de crecer.

En la figura (2.4) se muestra la aplicación de esta técnica al caso del cálculo de la energía clásica del H_5^+ a 10 K. El valor promedio de la magnitud puede darse con su error correspondiente: $\langle E \rangle = -2,531369 \pm 0,000007$ u.a.

Vemos que la longitud de correlación es de aproximadamente 3000 pasos MC, que es justo cuando el error comienza a mostrar un valor estable. Las oscilaciones que se observan se deben, por una parte, a que la correlación no se hace estrictamente cero, y por otra a que el tamaño de los bloques es comparable al tamaño de la serie temporal, donde hay por tanto pocos puntos para promediar.

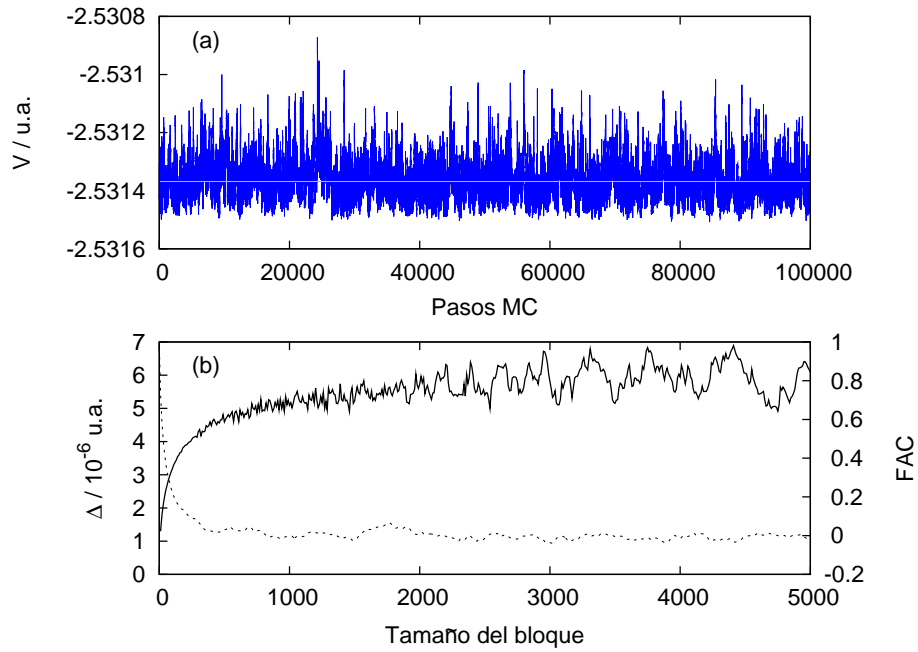


Figura 2.4: Método de promedios por bloques. En el panel (a) se muestra una serie temporal fruto de un cálculo Monte Carlo (línea azul), y su valor medio (línea azul claro). En el panel (b) se muestra el error en función del tamaño de los bloques en el eje izquierdo (línea sólida) y la función de autocorrelación (FAC) en el eje derecho (línea de rayas).

Capítulo 3

Path integral Monte Carlo

3.1. Integrales de caminos

3.1.1. El principio de mínima acción

A lo largo de la historia, filósofos y científicos han tratado de reducir los fenómenos naturales a un mínimo de leyes. Hero de Alejandría probó en su obra *Catóptrica* un ley minimal genuinamente científica, demostró que cuando un rayo de luz es reflejado en un espejo, la trayectoria es más corta que cualquier otra posible. Aristóteles fue el primero en formular una hipótesis de simplicidad en la que todo movimiento es rectilíneo, circular o una combinación de ambos, porque son los únicos “movimientos simples”.

Newton en sus *Principia* cita el dicho de Aristóteles de que “*la Naturaleza no hace nada en vano*” y agrega que “*a la Naturaleza le agrada la simplicidad y no es amiga de la pompa de causas supérfluas*”. Su contemporáneo Leibnitz apoyará este criterio en una razón teológica: concibe al autor de la Naturaleza como un ingeniero divino que obtiene la máxima variedad en los efectos con la máxima economía de las causas.

En el seno de la óptica encontramos una ley minimal por primera vez. Pierre Fermat postuló que no importa a qué tipo de reflexión o refracción está sujeto un rayo de luz, éste viaja de un punto a otro de tal forma que el tiempo de recorrido es mínimo. Y no sólo se pudo deducir la ley de Snell, sino que además este principio implicaba más de lo que se conocía experimentalmente, ya que en esa época no se sabía que el índice de refracción era igual al cociente de las velocidades de la luz en los dos medios.

En 1774, Maupertuis enunció el principio de la mínima cantidad de acción para la Mecánica, pero su definición de esta magnitud física nueva no era del todo clara. Fue Euler quien implementó la conjetura de Maupertuis haciendo uso del cálculo variacional. Él propuso que cuando una partícula viaja entre dos puntos fijos, toma la trayectoria para la cual la integral $\int \mathbf{v} \, d\mathbf{r}$ es un mínimo.

Sin embargo el mérito de haber dado una formulación matemática rigurosa al principio de mínima acción se le atribuye a Lagrange, y por fin se consolida la definición de la acción:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} dt \mathcal{L}(x(t), \dot{x}(t); t) \quad (3.1)$$

\mathcal{L} es la lagrangiana del sistema, que incluye la masa de la partícula, así como las interacciones a las que se ve sometida.

Efectivamente, haciendo esta cantidad extremal, $\delta S = 0$, se llega a las ecuaciones de Euler-Lagrange, que no son más que las ecuaciones de movimiento de la partícula, y su solución nos da la trayectoria $x(t)$ seguida por ella:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = 0 \quad (3.2)$$

En 1933, Dirac publicó un artículo titulado *The Lagrangian in quantum mechanics* [27], en el que hablaba de la belleza de la formulación de la Mecánica Clásica en base al principio de mínima acción. Él consideraba que éste era un concepto fundamental de la física, y por tanto, la Mecánica Cuántica debería poder ser formulada a partir de este principio. Sin embargo, nunca terminó de dar forma a tal idea.

Años más tarde, en 1948, Richard Feynman [28] propuso una formulación de la Mecánica Cuántica alternativa a las de Schrödinger y Heisenberg, basada en la idea de Dirac. En la siguiente sección se resumen las ideas más importantes.

3.1.2. La integral de camino de Feynman

El problema en Mecánica Cuántica es más sutil que en Mecánica Clásica: se trata ahora no de encontrar la trayectoria que sigue la partícula, ya que en Mecánica Cuántica no puede hablarse de trayectorias (al menos en la interpretación de Copenhague), sino de calcular el *propagador cuántico*, que mide la amplitud de probabilidad de que la partícula vaya del punto x_0 en el instante t_0 al punto x_1 en el instante t_1 . Por supuesto, desde aquí se asume que esta

3.1 Integrales de caminos

teoría es no relativista, ya que existe un sistema de referencia universal para medir el tiempo.

Para empezar a entender cómo calcular esta magnitud, Feynman se fijó en el experimento de la doble rendija [29]. En este experimento, la partícula parte en el instante t_0 de la fuente situada en x_0 , y llega al punto x_1 en el instante t_1 con cierta probabilidad $\mathcal{K}(x_0, t_0; x_1, t_1)$. En Mecánica Clásica, esta probabilidad es la suma de las probabilidades de que la partícula haya ido por un camino o por el otro. Sin embargo, los resultados experimentales parecían indicar que en Mecánica Cuántica no pueden sumarse las probabilidades sin más, sino que lo correcto es sumar las amplitudes de probabilidad. De este modo puede explicarse el patrón de interferencia típico que se obtiene.

Feynman sugiere entonces que el propagador debe ser una suma en la que cada camino contribuye con la misma intensidad pero con distinta fase, una fase proporcional a la acción en unidades de \hbar :

$$\mathcal{K}(x_1, t_1; x_2, t_2) = \sum_{\text{todos los caminos}} e^{i\mathcal{S}/\hbar} \quad (3.3)$$

donde \mathcal{S} es la acción clásica del camino correspondiente.

Puede comprobarse cómo se recupera el límite clásico haciendo la acción mucho mayor que el cuanto \hbar . En este caso, las exponenciales imaginarias muestran fuertes oscilaciones que se anulan entre sí. La única región donde esto no ocurre es en las cercanías de la trayectoria clásica, donde la acción no varía por ser extremal ($\delta\mathcal{S} = 0$).

Para tener una definición más precisa de la integral de camino, debemos recurrir al concepto de integral de Riemann, donde la integral definida de una función $f(x)$ se realiza mediante una suma de un conjunto de ordenadas $\{f(x_i)\}$, donde las $\{x_i\}$ son puntos de una malla equiespaciada. La suma se normaliza mediante un factor que resulta ser el espaciado ε . En el caso de la integral de camino, debemos tener un conjunto representativo de caminos, para ello se discretiza la variable temporal, y se consideran todos los caminos que surgen de unir puntos de lonchas temporales adyacentes mediante líneas rectas, como se muestra en la figura (3.1):

No existe ninguna restricción a la hora de formar estos caminos, y por tanto las pendientes de estas rectas que unen lonchas temporales pueden tener valores arbitrariamente elevados, es decir, que las velocidades pueden ser mayores que la de la luz. Se vuelve a comprobar que la teoría construida a partir de estos caminos es no relativista.

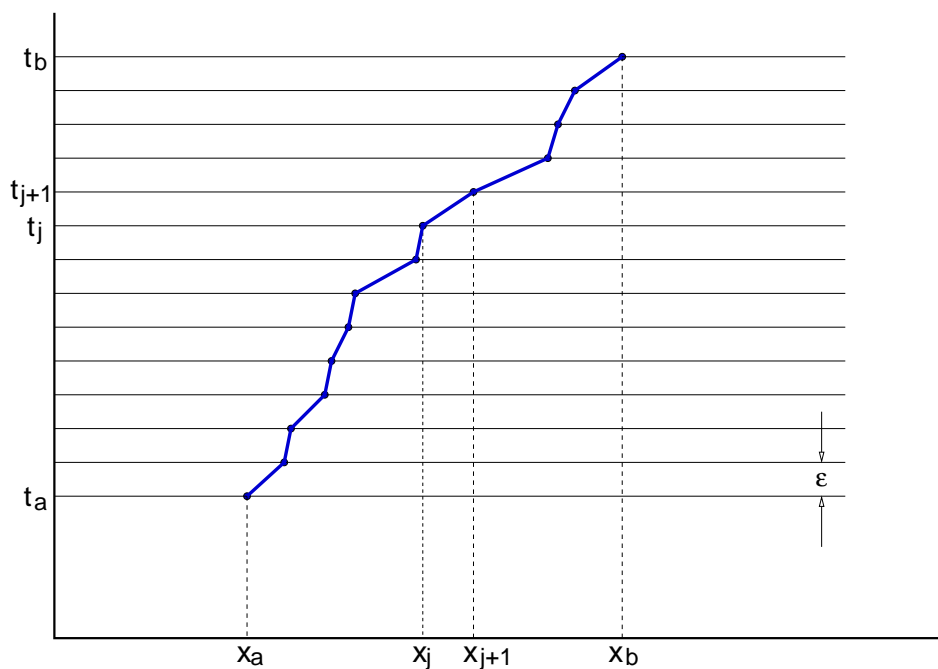


Figura 3.1: Esquema que muestra uno de los posibles “caminos”

La suma de caminos puede por fin escribirse como la integral siguiente:

$$\mathcal{K}(b, a) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{A} \int \int \dots \int e^{(i/\hbar)\mathcal{S}[b,a]} \frac{dx_1}{A} \frac{dx_2}{A} \dots \frac{dx_{N-1}}{A} \quad (3.4)$$

donde:

$$\mathcal{S}[b, a] = \int_{t_a}^{t_b} \mathcal{L}(\dot{x}, x, t) dt \quad (3.5)$$

La constante A de normalización depende de la lagrangiana del sistema, sin embargo en el caso común de que el potencial no dependa de las velocidades, puede calcularse fácilmente, como se verá en el apartado siguiente.

3.1.3. Ecuación de Schrödinger

En este apartado, vamos a demostrar que la formulación de la Mecánica Cuántica en términos de las integrales de caminos es análoga a la formulación de Schrödinger.

La función de onda del sistema en cualquier instante t puede escribirse a partir de la función de onda en un instante inicial t_0 , a través del propagador:

$$\Psi(x, t) = \int \mathcal{K}(x, t; y, t_0) \Psi(y, t_0) dy \quad (3.6)$$

3.1 Integrales de caminos

La ecuación de Schrödinger contiene una derivada temporal de primer orden, así que lo que nos interesa es que t_0 y t sean dos instantes de tiempo separados infinitesimalmente, o lo que es lo mismo, considerar sólo dos lonchas temporales, t y $t + \varepsilon$:

$$t \rightarrow t + \varepsilon \quad (3.7)$$

Se pueden construir infinitos caminos entre entre los puntos x de la loncha temporal $t + \varepsilon$ (punto fijo) y el punto y de la loncha t (punto variable), cada uno de estos caminos con una velocidad asociada $(x - y)/\varepsilon$. El lagrangiano del sistema depende de la posición $(x + y)/2$ y de la velocidad $(x - y)/\varepsilon$:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x, t) = \frac{1}{2}m\left(\frac{x - y}{\varepsilon}\right)^2 - V\left(\frac{x + y}{2}, t\right) \quad (3.8)$$

Escribimos de forma explícita el propagador tal y como se obtuvo en el apartado anterior.

$$\Psi(x, t + \varepsilon) = \int \frac{1}{A} e^{[\frac{i}{\hbar}\varepsilon\mathcal{L}(\frac{x-y}{\varepsilon}, \frac{x+y}{2})]} \Psi(y, t) dy \quad (3.9)$$

Introducimos la forma funcional del lagrangiano:

$$\Psi(x, t + \varepsilon) = \int \frac{1}{A} e^{\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m(x-y)^2}{\varepsilon}\right]} e^{[-\frac{i}{\hbar}\varepsilon V(\frac{x+y}{2}, \varepsilon t)]} \Psi(y, t) dy \quad (3.10)$$

Se realiza ahora un cambio de variable sencillo, $y = x + \eta$, y la expresión queda del siguiente modo:

$$\Psi(x, t + \varepsilon) = \int \frac{1}{A} e^{\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m\eta^2}{\varepsilon}\right]} e^{[-\frac{i}{\hbar}\varepsilon V(\frac{x+\eta}{2}, \varepsilon t)]} \Psi(x + \eta, t) d\eta \quad (3.11)$$

Las exponenciales del integrando son imaginarias, por lo tanto son funciones oscilantes. Estas oscilaciones se compensan y por tanto se anulan para exponentes grandes, así que la parte significativa de la integral se reduce a aquellos valores de la variable de integración η que verifican lo siguiente:

$$\frac{m\eta^2}{\hbar\varepsilon} \approx 1 \quad (3.12)$$

Esta relación implica que los términos de orden ε son del mismo orden que los términos de orden η^2 . Esto nos sirve para realizar una expansión de Taylor en

primer orden en ε , y por tanto en segundo orden en η :

$$\Psi(x, t) + \varepsilon \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \int \frac{1}{A} e^{\left[\frac{i}{\hbar} \frac{m\eta^2}{\varepsilon}\right]} \left[1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} V(x, t) \right] \left[\Psi(y, t) + \eta \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right] d\eta \quad (3.13)$$

El integrando lineal en η es impar, por lo tanto su integral es nula. Nos queda:

$$\Psi(x, t) + \varepsilon \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{A} \left[1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} V(x, t) \right] \int e^{\left[\frac{i}{\hbar} \frac{m\eta^2}{\varepsilon}\right]} \left[\Psi(y, t) + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right] d\eta \quad (3.14)$$

Agrupamos los términos de orden cero en ε , teniendo en cuenta que $\eta^2 \approx \varepsilon$, y obtenemos el valor de la constante de normalización:

$$A = \int e^{\left[\frac{i}{\hbar} \frac{m\eta^2}{\varepsilon}\right]} d\eta \quad (3.15)$$

Agrupamos los términos de primer orden en ε (segundo orden en η):

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i}{A\hbar} \int e^{\left[\frac{i}{\hbar} \frac{m\eta^2}{\varepsilon}\right]} \left[V(x, t) \Psi(y, t) + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right] d\eta \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} V(x, t) \Psi(y, t) + \frac{1}{2} \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \int e^{\left[\frac{i}{\hbar} \frac{m\eta^2}{\varepsilon}\right]} \eta^2 d\eta \quad (3.17)$$

Haciendo la integral gaussiana, obtenemos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right] \Psi(x, t) \quad (3.18)$$

3.2. Mecánica estadística: La matriz densidad

En un sistema aislado, se estudian las propiedades del sistema sin tener en cuenta el resto del universo, bien porque no existe ninguna interacción entre ellos o bien porque consideramos al propio sistema como el universo. En los sistemas abiertos, se tiene en cuenta la interacción del sistema de interés con un

3.2 Mecánica estadística: La matriz densidad

universo del que no se necesita información aunque influya en las propiedades de nuestro sistema.

Es posible incluir la influencia del entorno en el sistema de manera explícita [30]. Sea x el conjunto de todas las coordenadas que definen el sistema, y $|\psi_i\rangle$ una función de ondas del sistema que depende exclusivamente de x :

$$\psi_i(x) = \langle x|\psi_i\rangle \quad (3.19)$$

Por otro lado, sean y las coordenadas que describen el universo y $|\theta_j\rangle$ las funciones de onda de éste:

$$\theta_j(y) = \langle y|\theta_j\rangle \quad (3.20)$$

De una manera muy general, la función de onda total puede escribirse como una combinación lineal de estos dos conjuntos de funciones:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_{ij} C_{ij} |\psi_i\rangle |\theta_j\rangle \\ \Psi(x, y) &= \langle y|\langle x|\Psi\rangle = \sum_{ij} C_{ij} \langle x|\psi_i\rangle \langle y|\theta_j\rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

Sumando en j :

$$C_i(y) = \sum_j C_{ij} \langle y|\theta_j\rangle \quad (3.22)$$

Finalmente, la función de onda total puede escribirse como una combinación lineal de funciones de onda exclusivamente del sistema, cuyos coeficientes dependen de las variables del entorno. Es el entorno, pues, el que modula esta combinación:

$$\Psi(x, y) = \sum_i C_i(y) \psi_i(x) \quad (3.23)$$

Ahora consideremos un operador \mathcal{A} que actúa sólo sobre el sistema, es decir:

$$\mathcal{A}|\psi\rangle|\theta\rangle = |\theta\rangle\mathcal{A}|\psi\rangle \quad (3.24)$$

El valor esperado de este operador en el estado total $|\Psi\rangle$:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \langle \Psi|\mathcal{A}|\Psi\rangle = \sum_{ij} \sum_{i'j'} C_{ij}^* C_{i'j'} \langle \theta_j|\theta_{j'}\rangle \langle \psi_i|\mathcal{A}|\psi_{i'}\rangle \quad (3.25)$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \langle \Psi|\mathcal{A}|\Psi\rangle = \sum_{ii'} \sum_j C_{ij}^* C_{i'j} \langle \psi_i|\mathcal{A}|\psi_{i'}\rangle \quad (3.26)$$

Definimos la matriz densidad como el sumatorio en j :

$$\rho_{ii'} = \sum_j C_{ij}^* C_{i'j} \quad (3.27)$$

A partir de la expresión anterior se define un operador $\hat{\rho}$ de tal manera que $\rho_{ii'} = \langle \psi_i | \hat{\rho} | \psi_{i'} \rangle$. Sólo afecta a las funciones de onda del sistema, ya que al sumar sobre j se ha eliminado cualquier dependencia con las variables del entorno. La matriz $\rho_{ii'}$ es autoadjunta, por lo tanto el operador asociado $\hat{\rho}$ es hermítico, así que puede diagonalizarse en un conjunto de estados ortogonales $|i\rangle$ y autovalores reales ω_i :

$$\hat{\rho} = \sum_i \omega_i |i\rangle \langle i| \quad (3.28)$$

El valor esperado de cualquier operador puede escribirse de manera más compacta:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A} \rangle &= \langle \Psi | \mathcal{A} | \Psi \rangle = \sum_{ii'} \langle \psi_i | \hat{\rho} | \psi_{i'} \rangle \langle \psi_i | \mathcal{A} | \psi_{i'} \rangle = \\ &= \sum_i \langle \psi_i | \hat{\rho} \mathcal{A} | \psi_i \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \mathcal{A}) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Los autovalores del operador densidad tienen unos valores determinados, y poseen un significado físico concreto. Haciendo que el operador genérico \mathcal{A} sea la identidad, se obtiene información acerca de éstos:

$$\sum_i \omega_i = 1 \quad (3.30)$$

Puede obtenerse más información haciendo que $\mathcal{A} = |i'\rangle \langle i'|$:

$$\omega_{i'} = \langle \mathcal{A} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{A}} | \psi \rangle = \langle \psi | i' \rangle \langle i' | \psi \rangle = |\langle i' | \psi \rangle|^2 \geq 0 \quad (3.31)$$

Por lo tanto,

$$\omega_i \geq 0 \quad \text{y} \quad \sum_i \omega_i = 1 \quad (3.32)$$

Por último, se puede comprobar que:

$$\langle A \rangle = \sum_i \omega_i \langle i | \mathcal{A} | i \rangle \quad (3.33)$$

El elemento $\langle i | \mathcal{A} | i \rangle$ es el valor esperado del operador \mathcal{A} en el estado $|i\rangle$, de manera que ω_i , dadas las propiedades descritas en 3.32, puede interpretarse

3.2 Mecánica estadística: La matriz densidad

como la probabilidad de que el sistema esté en el estado $|i\rangle$. Si todas las ω_i son cero excepto una, se dice que el sistema está en un *estado puro*, donde se aplican las leyes de la mecánica cuántica ordinarias. Por el contrario, si más de una ω_i son distintas de cero, el sistema se encuentra en un *estado mezcla*, que ya no es una superposición coherente de estados, el entorno que envuelve el sistema ha provocado la pérdida de la coherencia cuántica.

Se puede a partir de este punto reformular la mecánica estadística en términos de esta nueva magnitud. Cualquier sistema puede ser descrito mediante una matriz densidad ρ , que tiene la siguiente forma:

$$\rho = \sum_i \omega_i |i\rangle \langle i| \quad (3.34)$$

donde $|i\rangle$ es un conjunto completo de vectores ortonormales y:

$$\begin{aligned} \omega_i &\geq 0 \\ \sum_i \omega_i &= 1 \\ \langle \mathcal{A} \rangle &= \text{Tr}(\rho \mathcal{A}) \end{aligned} \quad (3.35)$$

En lo que sigue, supongamos que tenemos un sistema de partículas cuánticas en equilibrio termodinámico con un baño térmico a temperatura T . Si trabajamos en el colectivo canónico, en el que se mantienen constantes el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T (también llamado colectivo NVT), la probabilidad de encontrar al sistema en un estado ϕ_i viene dada por [31]:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad (3.36)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, k_B es la constante de Boltzmann y Z la función de partición:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (3.37)$$

El valor esperado de un operador \hat{A} se calcula como la suma de el valor esperado en cada uno de los estados accesibles por la probabilidad de estar en dicho estado:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle P_i = \frac{1}{Z} \sum_i \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle e^{-\beta E_i} \quad (3.38)$$

Es claro que existen dos fuentes de probabilidad en Mecánica Cuántica Estadística: la primera intrínseca a la Mecánica Cuántica, expresada mediante

el valor esperado del operador en uno de los estados permitidos, y la segunda debida a la estadística.

Como hemos dicho, un sistema de estas características no puede ser descrito por una función de onda. El objeto matemático que describe las propiedades de un sistema en equilibrio termodinámico es el *operador densidad*.

$$\hat{\rho} = e^{\beta\hat{\mathcal{H}}} = \sum_i e^{-\beta E_i} |\phi_i\rangle \langle\phi_i| \quad (3.39)$$

Se suele trabajar en la representación de coordenadas:

$$\rho(R, R'; \beta) = \langle R | \hat{\rho} | R' \rangle = \sum_i e^{-\beta E_i} \phi_i(R) \phi_i^*(R') \quad (3.40)$$

El valor esperado de un operador \hat{A} se calcula a partir de la matriz densidad ρ a través de la traza:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_i \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \sum_i \sum_j \langle \phi_i | \hat{A} e^{-\beta E_i} | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \phi_i \rangle = \\ &= \frac{1}{Z} \sum_i \langle \phi_i | \hat{A} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \phi_i \rangle = \text{Tr}(\hat{O} \hat{\rho}) \end{aligned} \quad (3.41)$$

En la representación de coordenadas:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \int \rho(R, R'; \beta) \langle R | \hat{A} | R' \rangle dR dR' \quad (3.42)$$

La función de partición puede escribirse entonces como la traza de la matriz densidad:

$$Z(\beta) = \text{Tr}[\hat{\rho}] = \int \rho(R, R; \beta) dR \quad (3.43)$$

La matriz densidad contiene toda la información física relevante sobre el sistema estadístico, al igual que la función de onda contiene toda la información física relevante en un sistema no estadístico. Sin embargo, la función de partición es suficiente para conocer todas las propiedades del sistema.

3.2.1. Matriz densidad de una partícula libre

Calcularemos a continuación la matriz densidad asociada a una partícula libre:

$$\rho_{\text{free}}(R, R'; \tau) = \langle R | \hat{\rho}_{\text{free}} | R' \rangle = \langle R | e^{-\tau \frac{\hat{p}^2}{2m}} | R' \rangle \quad (3.44)$$

3.2 Mecánica estadística: La matriz densidad

Usando la propiedad de completitud de la base de estados $|p\rangle$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |p\rangle \langle p| dp = 1 \quad (3.45)$$

Podemos escribir ahora:

$$\rho_{\text{free}}(R, R'; \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\tau \frac{p^2}{2m}} \langle R|p\rangle \langle p|R'\rangle dp \quad (3.46)$$

La proyección de los estados $|p\rangle$ sobre el espacio de configuraciones se puede calcular facilmente:

$$\langle R|p\rangle = \frac{e^{ipR/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (3.47)$$

Nos queda:

$$\rho_{\text{free}}(R, R'; \tau) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\tau}{2m}p^2} e^{\frac{i}{\hbar}(R-R')p} dp \quad (3.48)$$

La solución de estas integrales gaussianas:

$$\int_0^{\infty} dx e^{-(ax^2+bx+c)} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2-4ac}{4a}} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}} e^{-c} \quad (3.49)$$

Ya tenemos la forma analítica para la matriz densidad de una partícula libre en una dimensión:

$$\rho_{\text{free}}(R, R'; \tau) = \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda\tau}} e^{-\frac{(R-R')^2}{4\lambda\tau}} \quad (3.50)$$

Para N partículas no interactuantes en 3 dimensiones, la expresión sería:

$$\rho_{\text{free}}(R, R'; \tau) = \left(\frac{1}{4\pi\lambda\tau}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{(R-R')^2}{4\lambda\tau}} \quad (3.51)$$

3.2.2. Analogía entre la matriz densidad y el propagador

La analogía se establece teniendo en cuenta de que la matriz densidad cumple la ecuación de Bloch [30]:

$$\hat{\mathcal{H}} \rho(R, R'; \beta) = \frac{\partial}{\partial \beta} \rho(R, R'; \beta) \quad (3.52)$$

Por otro lado, el propagador cuántico verifica la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hat{\mathcal{H}} \mathcal{K}(R', t; R, 0) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{K}(R', t; R, 0) \quad (3.53)$$

Haciendo $t = -i\beta\hbar$, la equivalencia entre las ecuaciones (3.52) y (3.53) es evidente. La matriz densidad es formalmente idéntica a un propagador cuántico que actúa en un tiempo imaginario. De hecho:

$$\rho(R, R'; \beta) = \mathcal{K}(R', -i\beta\hbar; R, 0) \quad (3.54)$$

La expresión (3.54) debe tomarse como una equivalencia formal en lugar de una ecuación. No obstante, resulta útil a la hora de observar la conexión existente entre la mecánica cuántica y la mecánica estadística.

3.3. Path Integral Monte Carlo

3.3.1. Propiedad de convolución de la matriz densidad

La técnica *Path Integral Monte Carlo* [32, 33] tiene su base en la siguiente propiedad de los operadores:

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} \iff [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (3.55)$$

Puede hacerse lo mismo con el operador densidad:

$$\hat{\rho} = e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} = e^{-(\beta/2+\beta/2)\hat{\mathcal{H}}} = e^{-(\beta/2)\hat{\mathcal{H}}}e^{-(\beta/2)\hat{\mathcal{H}}} \quad (3.56)$$

En la representación de coordenadas:

$$\rho(R, R'; \beta) = \int dR_1 \rho(R, R_1; \beta/2) \rho(R_1, R'; \beta/2) \quad (3.57)$$

Esto quiere decir que podemos calcular la matriz densidad del sistema a una temperatura T si conocemos la matriz densidad del sistema a una temperatura $2T$. Este razonamiento se puede extrapolar para conseguir poder calcular la matriz densidad a temperaturas muy bajas conociendo la matriz densidad del sistema a temperaturas muy altas:

$$\rho(R, R'; \beta) = \int dR_1 \dots dR_{M-1} \rho(R, R_{M-1}; \tau) \dots \rho(R_1, R'; \tau) \quad (3.58)$$

3.3 Path Integral Monte Carlo

donde $\tau = \beta/M$.

Hasta aquí todo es exacto. En el siguiente apartado se le da forma a la matriz densidad a altas temperaturas, y es entonces cuando se plantean las distintas aproximaciones.

3.3.2. La aproximación primitiva

Partimos de una identidad para operadores [34, 35]:

$$\hat{\rho} = e^{-\tau(\hat{T}+\hat{V})} = e^{-\tau\hat{T}} e^{-\tau\hat{V}} \exp \left\{ \frac{\tau^2}{2} [\hat{V}, \hat{T}] - \frac{\tau^3}{6} [\hat{V}, [\hat{V}, \hat{T}]] + \dots \right\} \quad (3.59)$$

Cuando $\tau \rightarrow 0$ los términos que contienen conmutadores se hacen más pequeños que los dos primeros, y puede despreciarse a orden τ^2 . Esto es lo que se conoce como *aproximación primitiva*:

$$\hat{\rho} = e^{-\tau(\hat{T}+\hat{V})} \approx e^{-\tau\hat{T}} e^{-\tau\hat{V}} = \hat{\rho}_{\text{free}} \hat{\rho}_V \quad (3.60)$$

El despreciar el conmutador entre los operadores cinético y potencial es, en definitiva, asumir que a altas temperaturas nos encontramos en un régimen clásico donde los efectos cuánticos se ven ya enmascarados por la temperatura. No obstante, existen multitud de trabajos en los que se incluyen términos de mayor orden en el desarrollo que aparece en la ecuación 3.59 [36, 37]. En esta tesis vamos a realizar todos los cálculos siguiendo la aproximación primitiva, que ha probado ser suficiente para nuestros propósitos.

En principio, el pequeño error de orden τ^2 que se comete al hacer la aproximación primitiva podría multiplicarse en el producto de convolución de la ecuación 3.58, tanto más cuanto mayor sea M . Sin embargo, la fórmula de Trotter [38] garantiza que esto no ocurre, de hecho muestra que la aproximación primitiva se convierte en exacta en el límite $M \rightarrow \infty$:

$$e^{A+B} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left(e^{A/M} e^{B/M} \right)^M \quad (3.61)$$

Situándonos en la representación de coordenadas, el resultado sobre la matriz densidad es una factorización de ésta en una parte cinética y otra potencial, y es sólo válida para altas temperaturas o τ pequeños. La parte potencial es diagonal en la representación de coordenadas y la parte cinética se calculó en el apartado (3.2.1):

$$\rho_V(R, R'; \tau) = \langle R | e^{-\tau\hat{V}} | R' \rangle = e^{-\tau V(R)} \delta(R - R') \quad (3.62)$$

$$\rho_T(R, R'; \tau) = \left(\frac{1}{4\pi\lambda\tau} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{(R-R')^2}{4\lambda\tau}} \quad (3.63)$$

donde $\lambda = \hbar^2/(2m)$

Incluimos estas expresiones en la propiedad de convolución de la matriz densidad y obtenemos la forma matemática de la matriz densidad dentro de esta aproximación:

$$\begin{aligned} \rho(R_0, R_M; \beta) &= \left(\frac{1}{4\pi\lambda\tau}\right)^{-3NM/2} \int dR_1 \dots dR_{M-1} \\ &\times \exp \left[-\tau \sum_{m=1}^M \frac{m}{2\tau^2} (R_{m-1} - R_m)^2 - \tau V(R_m) \right] \end{aligned} \quad (3.64)$$

La propiedad de convolución de la matriz densidad (eq. 3.58) puede ser interpretada como un “camino” para una partícula que viaja de R a R' a través de una serie de puntos intermedios R_i , $i = 1, \dots, (M - 1)$. La amplitud de probabilidad de que la partícula viaje de R a R' vendrá dada por la suma sobre todos los posibles caminos. Aquí puede verse de nuevo la analogía entre la expresión obtenida de la matriz densidad y el propagador cuántico expresado como una integral de caminos.

La función de partición se calcula como la traza de la matriz densidad, y contiene toda la información accesible del sistema.

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \left(\frac{1}{4\pi\lambda\tau}\right)^{-3NM/2} \int dR_0 \dots dR_M \\ &\times \exp \left[-\tau \sum_{m=1}^M \frac{m}{2\tau^2} (R_{m-1} - R_m)^2 - \tau V(R_m) \right] \end{aligned} \quad (3.65)$$

A partir de esta función se pueden calcular todas las propiedades termodinámicas del sistema.

3.3.3. Isomorfismo clásico con polímeros anulares

La expresión 3.65 deducida en la sección anterior es formalmente idéntica a la función de partición de un sistema de N polímeros anulares, cada uno de ellos compuesto de M monómeros. Esta identificación proporciona una imagen clásica del sistema cuántico, en la que cada partícula puede verse como un collar de M cuentas numeradas, como puede verse en la figura 3.2. Cada una de estas cuentas está unida a sus dos vecinas mediante fuerzas armónicas, provenientes de la parte libre de la matriz densidad. La parte potencial hace que la cuenta i sufra además la interacción interatómica con las correspondientes cuentas i

3.3 Path Integral Monte Carlo

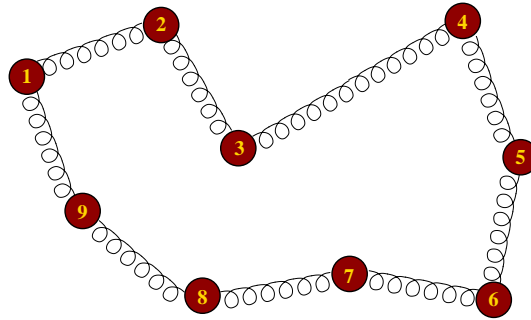


Figura 3.2: Imagen de una partícula cuántica como un polímero anular.

de las otras partículas del sistema. De este modo, cada cuenta está sometida a tres fuerzas.

Esta imagen clásica ayuda a comprender cómo el método *Path Integral Monte Carlo* es capaz de simular un sistema cuántico en equilibrio termodinámico. Cada partícula se encuentra deslocalizada en el espacio, debido a su naturaleza cuántica y a la agitación térmica. La deslocalización será mayor cuanto menor sea la masa de las partículas y la temperatura. Estos dos efectos se muestran superpuestos en la imagen clásica del polímero, que abarcará una mayor extensión para partículas ligeras a temperaturas bajas. La constante de la fuerza armónica entre las cuentas de la misma partícula depende de la masa de ésta y de la temperatura del sistema:

$$k = \frac{m}{\tau^2} \propto mT^2 \quad (3.66)$$

De esta manera, a menor temperatura menor es la constante, por lo que el tamaño de estos polímeros aumenta a medida que nos acercamos al cero absoluto. Al contrario, cuanto mayor es la temperatura, mayor se hace la constante elástica de los muelles que mantienen unidas las cuentas, y más cerca estarán unas de otras, el caso extremo se alcanzará cuando todas las cuentas se colapsen en el mismo punto, se habrá alcanzado entonces el régimen clásico. La constante elástica es directamente proporcional a la masa de las partículas, por lo que partículas muy masivas generan constantes altas que obligan a las cuentas a aglutinarse, describiendo un régimen clásico, mientras que para partículas muy ligeras dicha constante es muy pequeña, obteniéndose unos polímeros muy extendidos en el espacio. El valor de k no distingue un sistema de partículas de masa m a una temperatura T de otro formado por partículas de masa $4m$ a una temperatura $2T$. Sin embargo, al ser sistemas compuestos por especies diferentes, el potencial se encarga de describir las particularidades de cada sistema.

Una forma de estimar esta deslocalización es mediante la longitud de onda térmica de de Broglie, que se define como el promedio de las longitudes de onda de de Broglie asociadas a las partículas de un gas ideal en equilibrio a una temperatura T :

$$\Lambda(T) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}} \quad (3.67)$$

Para dar una idea del orden de la longitud de onda térmica, resultan útiles las siguientes magnitudes:

$$\begin{aligned} \hbar c &= 22,898817 \text{ MK } \text{\AA} \\ mc^2 &= 10,82835 \text{ m(uma) MK} \end{aligned} \quad (3.68)$$

Usando los valores anteriores, se llega a una fórmula que proporciona la longitud de onda térmica de de Broglie para una partícula de masa m a una temperatura T :

$$\Lambda_T(m) = \frac{17,45}{\sqrt{m(\text{uma})T(K)}} \text{\AA} \quad (3.69)$$

En la tabla 3.1 se recogen valores concretos de esta magnitud para distintos átomos a distintas temperaturas:

Tabla 3.1: Longitudes de onda térmica para distintas especies y temperaturas.

| T / K | $\Lambda / \text{\AA}$ | | |
|-------|------------------------|---------------|------------------|
| | ^1H | ^4He | ^{40}Ar |
| 0.1 | 54.97 | 27.58 | 8.73 |
| 1 | 17.38 | 8.72 | 2.76 |
| 10 | 5.49 | 2.76 | 0.87 |
| 100 | 1.74 | 0.87 | 0.28 |

En este punto es necesario resaltar que el número de cuentas es en definitiva el número de matrices densidad a alta temperatura que han surgido fruto de la factorización de la matriz densidad a una temperatura baja. Es claro que cuantas más cuentas se consideren, más fiable será la descripción cuántica,

3.3 Path Integral Monte Carlo

aunque más se encarecerán los cálculos. El compromiso se encuentra realizando un estudio de convergencia. Puede obtenerse una primera estimación del número de cuentas necesarias mediante el cociente entre la máxima frecuencia presente en el sistema $\hbar\omega$ y la energía térmica disponible:

$$M \gg \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (3.70)$$

El cociente que aparece en la expresión anterior no es más que la relación entre los efectos cuánticos y los efectos térmicos. Un régimen clásico es aquel en el que la temperatura enmascara cualquier efecto cuántico, lo que se traduce en que la expresión 3.70 da un número muy bajo de cuentas. En un régimen cuántico, el numerador domina, haciendo necesario aumentar el número de cuentas para poder describir correctamente el sistema.

La estadística de Bose o Fermi juega un papel fundamental a muy bajas temperaturas, donde surgen los efectos de superfluidez. Se debe entonces simetrizar o antisimetrizar la matriz densidad respecto al intercambio de partículas. En el isomorfismo clásico, esto se traduce a que existen intercambios entre cuentas de diferentes partículas, de tal manera que a medida que baja la temperatura los intercambios entre cuentas son cada vez más numerosos, llegando a un punto en el que unos polímeros se entrelazan con otros para dar lugar a un conglomerado con una longitud típica del orden del tamaño del sistema. A efectos prácticos, se debe comparar la longitud de onda térmica con la distancia típica interatómica d . Si Λ es mucho menor que d , las nubes de probabilidad de las partículas no interfieren, por lo tanto los efectos de intercambio nuclear son despreciables. Si Λ es mucho mayor que d , estos efectos se hacen importantes, y se hace necesario incluir en la simulación las permutaciones de las cuentas de todas las partículas.

3.3.4. Muestreo

Existen distintas maneras de muestrear el espacio de configuraciones. La más básica consiste en proponer el movimiento de una cuenta de una de las partículas a cada paso MC. Para sistemas que necesiten pocas cuentas puede ser una buena opción, sin embargo pronto surge la necesidad de realizar movimientos colectivos de las cuentas, ya que el sistema debe poder moverse en el espacio configuracional con cierta presteza para, en primer lugar, alcanzar la termalización y en segundo lugar para que el muestreo sea lo más eficiente posible.

Una idea sencilla y efectiva es la de desplazar todas las cuentas correspondientes a una partícula en un mismo paso MC, de manera que el polímero

se mueve como un todo. Para comprender mejor por qué deben incluirse este tipo de movimientos en cualquier simulación PIMC, recurramos a un ejemplo sencillo, una molécula diatómica. Clásicamente, los átomos de la molécula se sitúan a la distancia de equilibrio que marca la curva de potencial, donde la energía potencial es mínima. En una descripción cuántica, sin embargo, estos átomos se sitúan a una distancia mayor que la clásica, debido a la energía del punto cero. Este tipo de movimientos contribuye a que las partículas cuánticas se acomoden mejor en sus nuevas posiciones de equilibrio de manera más rápida que moviendo una a una sus cuentas.

Aunque estos movimientos resultan fundamentales, un muestreo riguroso requiere movimientos inteligentes en los que se involucren subconjuntos del total de cuentas de las partículas, En el método *bisection* [32] se escoge a cada paso MC una porción del polímero al azar y se reconstruye por partes. Una vez fijados los extremos, se coloca una cuenta en el punto medio y se propone un movimiento; si es aceptado, se colocan dos cuentas en los puntos medios de los dos segmentos generados, y se proponen sendos movimientos. El proceso sigue hasta que alguno de los movimientos no es aceptado. Si todos ellos son aceptados, las posiciones de la cadena se actualizan. Este método propone movimientos de grano grueso al principio y de grano fino más adelante. Si los de grano grueso no son aceptados, no se pierde más tiempo en intentar los movimientos más sutiles. Y si son aceptados, los últimos movimientos tendrán más probabilidades de ser aceptados, ya que los primeros movimientos han situado sin duda al sistema en una región conveniente del espacio de configuraciones. En el método *staging* [39] se desacoplan los modos de vibración de una porción del polímero a cada paso MC, dando como resultado que gran parte de la cadena se dirija rápidamente a la zona adecuada del espacio configuracional. En la siguiente sección se describe con detalle la teoría que existe detrás del método *staging*, que ha sido finalmente el escogido en esta tesis.

Staging

Consideremos un segmento de uno de los polímeros de un sistema de una partícula en una dimensión. El producto de matrices densidad que debe integrarse puede escribirse como:

$$\dots \rho(x_{i-1}, x_i; \tau) \underbrace{\rho(x_i, x_{i+1}; \tau) \dots \rho(x_{i+j}, x_{i+j+1}; \tau)}_{\odot} \rho(x_{i+j+1}, x_{i+j+2}; \tau) \dots \quad (3.71)$$

Cada una de estas matrices se puede escribir de forma compacta del siguiente

3.3 Path Integral Monte Carlo

modo:

$$\rho(x_i, x_{i+k}; k\tau) = \rho_{i,k} = e^{\Omega_{i,k}(k\tau)} \quad (3.72)$$

donde:

$$\Omega_{i,k}(k\tau) = -\frac{m}{2\hbar^2 k\tau} (x_i - x_{i+k})^2 \quad (3.73)$$

Se puede escribir el segmento como el siguiente producto de cocientes:

$$\odot = \prod_{m=i}^{i+j} \rho_{m,1} = \rho_{i,j} \cdot \frac{\rho_{i,1} \rho_{i+1,j-1}}{\rho_{i,j}} \cdot \frac{\rho_{i+1,1} \rho_{i+2,j-2}}{\rho_{i+1,j-1}} \dots \quad (3.74)$$

A continuación se manipula uno de estos cocientes:

$$\begin{aligned} & \Omega_{i+k,1}(\tau) + \Omega_{i+k+1,j-k-1}[(j-k-1)\tau] - \Omega_{i+k,j-k}[(j-k)\tau] = \\ & = -\frac{m}{2\hbar^2\tau} \left[(x_{i+k} - x_{i+k+1})^2 + \frac{1}{j-k-1} (x_{i+k+1} - x_{i+j})^2 - \frac{1}{j-k} (x_{i+k} - x_{i+j})^2 \right] \\ & = -\frac{m}{2\hbar^2\tau} \left[x_{i+k}^2 \left(1 - \frac{1}{j-k}\right) + x_{i+k+1}^2 \left(1 - \frac{1}{j-k-1}\right) + \right. \\ & \quad \left. + x_{i+j}^2 \left(\frac{1}{j-k-1} - \frac{1}{j-k}\right) - 2x_{i+k}x_{i+k+1} - \frac{2x_{i+k+1}x_{i+j}}{j-k-1} + \frac{2x_{i+k}x_{i+j}}{j-k} \right] = \\ & = -\frac{m}{2\hbar^2\tau} \left(\frac{j-k}{j-k-1}\right) \left[x_{i+k+1}^2 - 2x_{i+k+1} \frac{x_{i+j} + (j-k-1)x_{i+k}}{j-k} + \right. \\ & \quad \left. + x_{i+k}^2 \left(\frac{j-k-1}{j-k}\right)^2 + x_{i+j}^2 \left(\frac{1}{j-k}\right)^2 + 2 \left(\frac{j-k-1}{(j-k)^2}\right) x_{i+k}x_{i+j} \right] = \\ & = -\frac{m}{2\hbar^2\tau} \left(\frac{j-k}{j-k-1}\right) \left[x_{i+k+1}^2 - 2x_{i+k+1} \frac{x_{i+j} + (j-k-1)x_{i+k}}{j-k} + \right. \\ & \quad \left. + \left(\frac{x_{i+j} + (j-k-1)x_{i+k}}{j-k}\right)^2 \right] = \\ & = -\frac{m_k}{2\hbar^2\tau} (x_{i+k+1} - x_{i+k+1}^*)^2 \end{aligned} \quad (3.75)$$

donde:

$$\begin{aligned} m_k &= m \left(\frac{j-k}{j-k-1}\right) \\ x_{i+k+1}^* &= \frac{x_{i+j} + x_{i+k}(j-k-1)}{j-k} \end{aligned} \quad (3.76)$$

De este modo, el segmento de productos de matrices densidad tiene finalmente la siguiente forma:

$$\odot = \prod_{k=0}^{j-2} \exp \left[-\frac{m_k}{2\hbar^2\tau} (x_{i+k+1} - x_{i+k+1}^*)^2 \right] \quad (3.77)$$

Se han conseguido desacoplar los *muelles* del polímero anular. Esto significa que mediante el método *staging*, el PIMC es capaz de muestrear de manera exacta la parte cinética del problema. Se proponen, de este modo, movimientos con una amplitud proporcional a la longitud de onda térmica asociada a las cuentas implicadas, y el criterio de aceptación lo impone el algoritmo de Metropolis aplicado exclusivamente a la parte potencial. En la sección 3.3.7 se muestran unas líneas de código en las que se implementa esta técnica de muestreo.

3.3.5. Cálculo de propiedades

Energía cinética

Existen varios estimadores de la energía, el más evidente es el estimador de Barker [40] o termodinámico, que se obtiene a partir de la función de partición mediante la conocida relación:

$$E_T = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (3.78)$$

Haciendo los cálculos con la forma funcional obtenida para la función de partición, se obtiene la siguiente expresión para la energía del sistema:

$$E_T = \frac{3N}{2\tau} - \left\langle \sum_{i=1}^M \frac{(R_i - R_{i-1})^2}{4\lambda\tau^2} + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M V(R_i) \right\rangle_{MC} \quad (3.79)$$

Los corchetes indican promedio sobre los pasos MC. El primer término es la energía cinética clásica $(3/2)Nk_B T$ multiplicada por el número de cuentas, y el último es la energía potencial clásica del sistema. El segundo término es negativo, luego no puede ser un término de corrección cuántica a la cantidad clásica. Este es el motivo principal por el que no suele usarse este estimador en la práctica.

Se puede conseguir un estimador mejorado haciendo uso del teorema del virial [36, 41], que establece que la energía cinética es proporcional al producto

3.3 Path Integral Monte Carlo

escalar de la posición por el gradiente del potencial. La energía total en una dimensión es:

$$E = V(x) + \frac{1}{2}x \frac{\partial V(x)}{\partial x} \quad (3.80)$$

El estimador del virial adopta la siguiente forma:

$$E_V = \frac{3N}{2\beta} + \left\langle \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \mathbf{r}_i^\alpha \cdot \frac{\partial V(\mathbf{r}_i^\alpha)}{\partial \mathbf{r}_i^\alpha} + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M V(R_i) \right\rangle_{MC} \quad (3.81)$$

En esta ocasión la energía cinética se obtiene como la energía clásica del sistema más un término de corrección cuántica, que es lo correcto. Sin embargo, este estimador necesita la derivada del potencial, lo que supone una gran desventaja en el caso de que la superficie de energía potencial empleada en los cálculos no sea analítica. Y aunque siempre se puede recurrir a la derivación numérica, el número de evaluaciones de potencial aumenta enormemente, lo cual puede llevar a que los cálculos sean inabarcables. Para entender el alcance de esta afirmación supongamos que tenemos un sistema de N partículas y que se emplea el método más simple de muestreo, es decir, que en cada paso MC se mueve una cuenta de una partícula. Para calcular la energía según el estimador termodinámico en un paso, se necesita evaluar la energía potencial del sistema una sola vez, mientras que el estimador del virial requiere conocer las fuerzas de todas las partículas, esto implica calcular N fuerzas, es decir, $3N$ evaluaciones del potencial. Para un sistema tan pequeño como un trímero, el número de evaluaciones de potencial aumenta en un orden de magnitud, y para un sistema de 30 partículas aumenta en dos órdenes. De este modo, el tamaño del sistema que se quiere estudiar y la superficie de energía potencial disponible son aspectos clave a la hora de decidir qué estimador es el más conveniente.

Función de distribución radial

La función de distribución radial es una magnitud que da cuenta de la estructura interna de sistemas continuos como líquidos o sólidos, a través de las variaciones de la densidad en función de la distancia a un átomo en particular. Está relacionada con el número de vecinos del átomo central hasta una distancia r_0 :

$$n(r_0) = \int_0^{r_0} r^2 g(r) dr \quad (3.82)$$

El número de vecinos $n(r_0)$ en un sistema con los átomos colocados completamente al azar puede calcularse a través de la densidad ρ como:

$$n(r_0) = \frac{4\pi}{3} \rho r_0^3 \quad (3.83)$$

De este modo, la función de distribución radial es por construcción adimensional. Cuanta mayor estructura presente $g(r)$ más ordenada será la estructura del sistema. A distancias grandes $g(r)$ tiende a 1.

Para agregados, la función de distribución radial se define del un modo diferente:

$$g(r) = \frac{2}{N(N-1)} \left\langle \sum_{i<j}^N \delta(r_{ij} - r) \right\rangle_{\text{MC}} \quad (3.84)$$

donde r_{ij} es la distancia entre las partículas i y j , y los corchetes indican un promedio de todos los pasos MC. En esta ocasión, $g(r)$ tiene dimensiones de inversa de la longitud, a grandes distancias tiende a cero y está normalizada a 1.

Experimentalmente, lo que se mide es el factor de estructura estático, $S(\vec{q})$, mediante scattering de neutrones y rayos X. En el caso de líquidos y materiales amorfos, este sólo depende del módulo de \vec{q} , y puede representarse como una integral sobre $g(r)$:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^R dr r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (3.85)$$

donde ρ es la densidad de partículas y R debe escogerse como la mitad de la caja de simulación. En la figura 3.3 puede verse un ejemplo para el caso de Helio líquido a 1 K, obtenida a partir del factor de estructura estático medido experimentalmente [42].

3.3.6. Consideraciones varias

Es siempre deseable en una simulación PIMC cuántica comenzar a partir de una configuración clásica, en la que todas las cuentas de una partícula están colapsadas en el mismo punto. Esta configuración clásica de partida puede obtenerse mediante un Monte Carlo clásico, o bien mediante algoritmos evolutivos, como veremos en la sección 4.

Una vez se tiene el estado inicial clásico, se procede a lo que se denomina *termalización*. En este proceso, se deja que el sistema evolucione hasta llegar a

3.3 Path Integral Monte Carlo

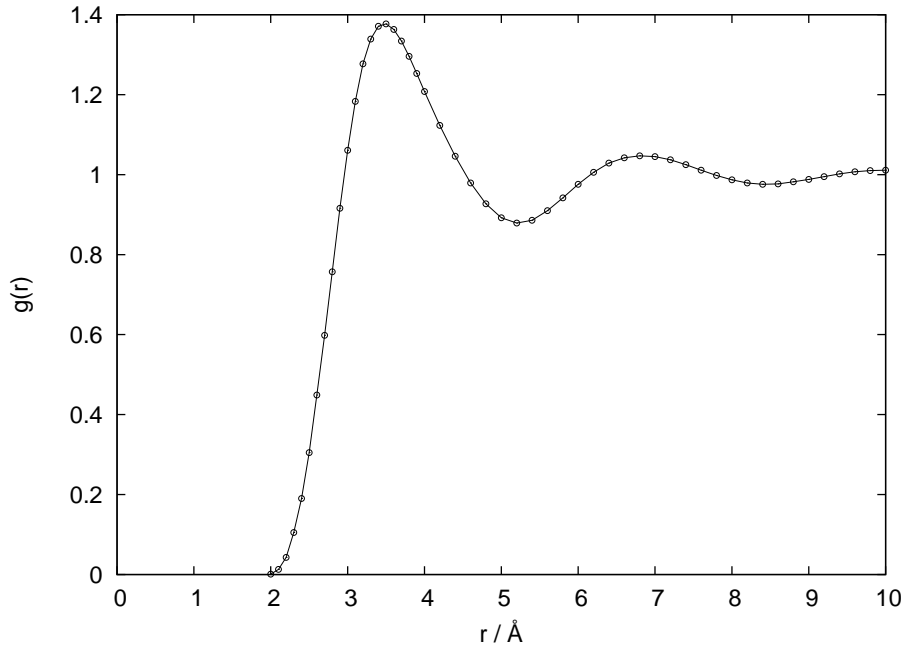


Figura 3.3: Función de distribución radial del helio líquido a 1 K, calculada a partir del factor de estructura medido experimentalmente [42].

aquella zona del espacio configuracional óptima. Usando el isomorfismo clásico, hay que dejar que el polímero anular se despliegue desde la configuración clásica, en la que todas las cuentas están superpuestas, hasta su configuración cuántica, adquiriendo su tamaño y forma propios. Una buena manera de mantener un control en este proceso, es mediante el seguimiento de la energía potencial del sistema. Durante cierto tiempo de simulación se puede comprobar que la energía potencial varía continuamente, hasta que llega un punto en que la energía se ha estabilizado alrededor de un valor promedio, es entonces cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio termodinámico, y ya se puede proceder a recoger la estadística.

En general, está establecido que la tasa de aceptación de los movimientos que se proponen en el muestreo propio del método MC debe estar comprendida entre un 40 % y un 60 % [20]. Esta tasa posee una fuerte relación con la amplitud de dichos movimientos, de manera que si éstos son demasiado grandes, la tasa de aceptación se hace casi nula, mientras que si los movimientos son demasiado sutiles, se aceptan todos, provocando que el sistema, aunque lentamente, se dirija sin control a cualquier zona del espacio de configuraciones. Se debe fijar la amplitud de los movimientos propuestos de tal manera que la tasa

de aceptación quede comprendida dentro del margen establecido. No obstante, en el método *staging* no es necesario realizar este paso previo a la simulación, ya que el mismo método proporciona la amplitud de sus movimientos, como ya se vio en la sección 3.3.4.

En el estudio de agregados, es inherente el problema de las evaporaciones espúreas en la superficie. Los métodos MC no son apropiados para describir este fenómeno con exactitud, ya que implican zonas planas de la superficie de energía potencial donde el algoritmo de Metropolis pierde el criterio energético para volver al pozo de potencial. Las soluciones que se han dado a este problema se estudiarán en detalle en la sección 5.4.3 a través de un sistema concreto.

Es fundamental en un cálculo PIMC saber el número mínimo de cuentas (M) que es necesario introducir en los cálculos, de modo que previamente se debe realizar un estudio de convergencia. Se realizan cálculos con un número creciente de cuentas hasta que se verifica que la energía del sistema no depende de M . Existen métodos para extrapolar al caso $M \rightarrow \infty$ a partir de pocos cálculos con pocas cuentas, como el método de Richardson [33].

Si el potencial que sienten los átomos del sistema es de pares, resulta extremadamente útil guardar las interdistancias atómicas en una matriz a cada paso MC, actualizándose en pasos sucesivos. De este modo, se ahorra mucho tiempo computacional, ya que el cálculo de la distancia entre dos puntos requiere el uso de la raíz cuadrada, que es una función muy lenta en cualquier lenguaje de programación.

3.3.7. El código

El código se ha desarrollado en Fortran 90. Las posiciones de las partículas clásicas y todas las cuentas de todas las partículas cuánticas se guardan en sendos arreglos, `cpos` y `qpos`:

```
cpos(1:3,1:N)
qpos(1:3,1:M,1:N)
```

En la entrada de nuestro código PIMC sólo son necesarios el número de partículas, sus masas, el potencial de interacción, y algunos parámetros adicionales como el número de pasos Monte Carlo, el tamaño de salto que influye en las tasas de aceptación y el número de cuentas.

3.3 Path Integral Monte Carlo

Después de estas comprobaciones necesarias, se comienza a utilizar el programa para calcular magnitudes. Un código PIMC genérico debe seguir el siguiente esquema:

```
! Se leen datos y se inician
! los arreglos de posiciones y distancias:
call init

! Simulacion clasica:
do i=1,nmcc
  call MCclassic
end do

! Se copia la configuración clasica de equilibrio
! en los arrays cuanticos:
call cl_to_q

! Se ajustan las tasas de aceptacion:
call adjust

! Se deja que el sistema llegue al equilibrio:
do i=1,nmcw
  call MCstep
end do

! Simulacion cuantica. Se recoge la estadistica:
do i=1,nmc
  call MCstep
  call Energy
  call magnitudes
end do

! Se calculan los valores medios:
call averages

! Se generan las salidas:
call output
```

El siguiente trozo de código muestra cómo se implementa el método *staging*. *nbeads* es el número de cuentas, *mbeads* es la longitud del segmento de polímero

que se va a mover, y *gauss* es un número aleatorio que sigue una distribución gaussiana.

```

do k=0,mbeads-2
  mk=dbl(mbeads-k)
  mk1=dbl(mbeads-k-1)
  ibk=ibead_ini+k
  ibk1=ibk+1
  ibkf=ibead_end
  if(ibk>nbeads) ibk=ibk-nbeads
  if(ibk1>nbeads) ibk1=ibk1-nbeads
  if(ibkf>nbeads) ibkf=ibkf-nbeads
  do id=1,ndim
    rho=qpos(id,ip,ibk)
    xf=qpos(id,ip,ibkf)
    massk=mass*mk/mk1
    xp=(xf+rho*mk1)/mk
    xpp=xp+gauss(iseed)*dsqrt(hbar*hbar*tau/massk)
    qpos(id,ip,ibk1)=xpp
  end do
end do

```

3.4. Probando el método: El oscilador armónico

Para probar que el método funciona correctamente, se ha escogido el oscilador armónico como sistema del que pueden calcularse sus propiedades de manera exacta, tanto en el régimen clásico como cuántico.

La forma explícita del potencial armónico:

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (3.86)$$

En mecánica clásica, tenemos un conjunto continuo de energías, así que los sumatorios se sustituyen por integrales. Obtenemos que el valor esperado de la energía es inversamente proporcional a β :

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty dE E e^{-\beta E}}{\int_0^\infty dE e^{-\beta E}} = \frac{1/\beta^2}{1/\beta} = \frac{1}{\beta} \quad (3.87)$$

3.4 Probando el método: El oscilador armónico

Hay que notar que este resultado es para cada grado de libertad del sistema, es decir, que si tenemos un sistema tridimensional, el valor esperado sería:

$$\langle E \rangle = \langle x^2 \rangle = \frac{3}{\beta} \quad (3.88)$$

Las energías de un oscilador armónico cuántico son discretas:

$$E_i = \hbar\omega \left(i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.89)$$

La función de partición (eq. 3.37) resulta ser la suma de una progresión geométrica, y el valor medio de la energía (eq. 3.38) es la suma de una progresión aritmético-geométrica:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i e^{-\beta\hbar\omega(i+\frac{1}{2})} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_i e^{-\beta\hbar\omega i} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ \sum_i E_i e^{-\beta E_i} &= \hbar\omega \sum_i \left(i + \frac{1}{2} \right) e^{-\beta\hbar\omega(i+\frac{1}{2})} = \frac{1}{2} Z \hbar\omega + \hbar\omega e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_i i e^{-\beta\hbar\omega i} = \\ &= \frac{1}{2} Z \hbar\omega + \frac{\hbar\omega e^{-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^2} = \frac{1}{2} Z \hbar\omega \left(1 + \frac{2 e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right) = \\ &= \frac{1}{2} Z \hbar\omega \left(\frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right) = \frac{1}{2} Z \hbar\omega \left(\frac{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} + e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}} \right) = \\ &= \frac{1}{2} Z \hbar\omega \frac{\cosh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} = \frac{1}{2} Z \hbar\omega \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \end{aligned} \quad (3.90)$$

Ya tenemos la energía en función de la temperatura:

$$\langle E \rangle = \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \hbar\omega \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \quad (3.91)$$

De nuevo, este resultado es para un grado de libertad.

3.4.1. Detalles de la simulación y resultados

Se han realizado cálculos PIMC con diferentes números de cuentas, desde $M = 1$ (clásico) hasta $M = 50$, en un rango de temperaturas que va de

$\beta = 1$ a $\beta = 10,0$ unidades atómicas. Para cada temperatura, se han realizado *nblocks* cálculos independientes, que se han llamado *bloques*. Dentro de cada bloque, realizamos unos *nmcw* pasos MC de calentamiento (necesario para que le de tiempo al sistema a llegar al equilibrio termodinámico) y otros *nmc* más en los que se miden y acumulan las propiedades deseadas, en este caso la energía. De este modo, para cada bloque se tiene un valor promedio de la energía, y finalmente se promedian estos valores para dar un valor final más promediado. Al ser el único propósito de esta prueba comprobar cómo se describe el comportamiento cuántico del oscilador armónico, no se han incluido los errores. El método de muestreo empleado en estos cálculos ha sido el más simple, moviendo una cuenta a cada paso MC. Cada *njump* pasos MC se intenta un movimiento colectivo de todas las cuentas pertenecientes a la misma partícula. Esto ayuda bastante a moverse con más fluidez dentro del espacio de configuraciones. La energía se calcula mediante el estimador más simple, el termodinámico. La masa es $m = 1$ y la frecuencia del potencial es $\omega = 1$. Por simplicidad para este ejemplo, también hemos escogido $\hbar = 1$ y $k_B = 1$. En la table 3.2 se recogen los valores de todos los parámetros descritos.

Tabla 3.2: Parámetros utilizados en el cálculo de la energía del oscilador cuántico mediante PIMC.

| Parámetro | Valor |
|-----------|--------|
| hbar | 1 |
| m | 1 |
| omega | 1 |
| nblocks | 100 |
| nmcw | 500000 |
| nmc | 100000 |
| njump | 100 |

Los resultados obtenidos de los cálculos PIMC para la energía del oscilador armónico en función de la temperatura inversa β pueden verse en la figura 3.4, junto con las curvas de la energía clásica (eq. 3.4) y la energía cuántica (eq. 3.4). El cálculo PIMC clásico ($M = 1$) coincide con la curva clásica, donde la energía crece linealmente con la temperatura, o es inversamente proporcional a β . Claramente, en la figura se puede comprobar cómo a medida que aumenta M , el comportamiento cuántico del sistema se describe mejor a temperaturas bajas. Sin embargo, existe un efecto perjudicial cuando se aumenta M , y es que el error aumenta considerablemente, efecto que se plasma perfectamente

3.4 Probando el método: El oscilador armónico

en la figura, y muestra las carencias del estimador termodinámico (eq. 3.3.5).

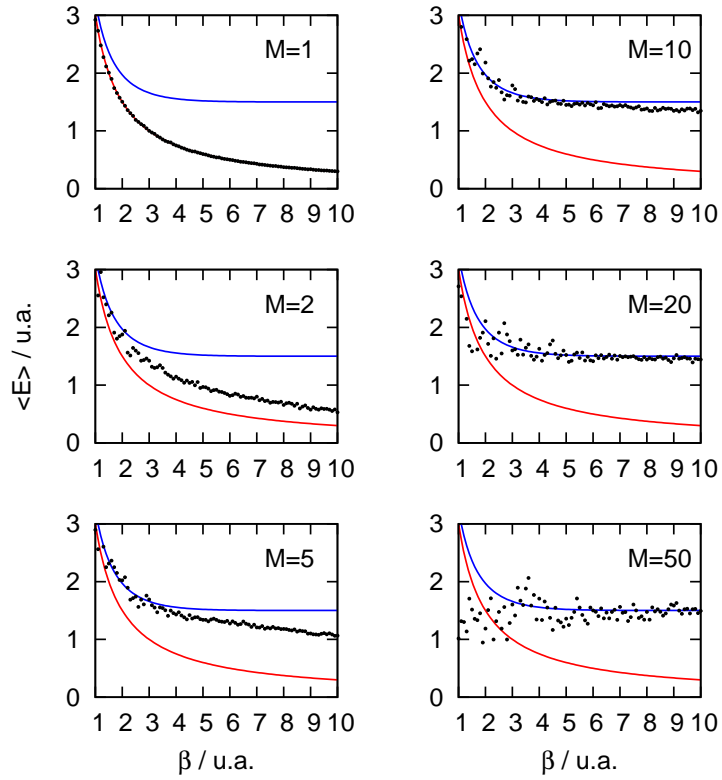


Figura 3.4: Cuantificación de los efectos cuánticos en el oscilador armónico mediante el número de cuentas. La línea roja es la energía del oscilador armónico clásico en función de la temperatura, mientras que la línea azul corresponde a la energía cuántica. Los puntos negros son los resultados PIMC.

Capítulo 4

Algoritmos evolutivos

A finales de los años 50, varios grupos de investigadores especializados en biología se interesaron en explotar las poderosas capacidades de cálculo que ofrecían las nuevas máquinas computadoras, con el objetivo de construir modelos artificiales que reprodujeran la evolución natural. La idea era de alguna forma codificar en el computador una población inicial de individuos, y establecer unas reglas sencillas que la hiciera evolucionar de la misma manera que evolucionan las especies en la Tierra. Conceptos como selección, mutación y recombinación bastarían en principio para describir este fenómeno, al menos cualitativamente. Sin embargo, fue a mediados de los sesenta cuando empezó a plantearse utilizar esta idea a problemas que nada tienen que ver con la evolución de las especies, y que Ingo Rechenberg bautizó como *estrategia evolutiva*. Una estrategia evolutiva comienza proponiendo una solución inicial aleatoria a un problema genérico, solución que dependerá de unos parámetros. Esta primera solución (padre) genera un par de variantes (hijos) mediante un ligero cambio en sus parámetros (mutación). De la prole, se escoge la mejor de las soluciones, que pasa a ser el padre de la siguiente generación. El proceso se repite de manera iterativa hasta que se alcanza la solución óptima al problema.

En la naturaleza, las especies animales se van adaptando al medio en el que viven mediante la mejora progresiva de la dotación genética a través de sucesivas mutaciones, recombinaciones de individuos y la selección natural. Por mutación entendemos cambios espontáneos y aleatorios en el material genético de un individuo que pueden beneficiar o perjudicar la adaptación de ese individuo en concreto al medio que le rodea. La recombinación consiste en la mezcla del material genético de dos individuos para dar uno nuevo. La selección es el mecanismo por el cual los individuos menos adaptados al medio mueren y por tanto su material genético *malo* no se hereda. La medida de la adaptación de

un individuo al medio es difícil de cuantificar, y depende mucho de la especie. Un ejemplo fácil de cuantificar es el guepardo, donde el individuo más adaptado es prácticamente el más veloz, ya que su supervivencia depende en gran medida de atrapar presas veloces. Sin embargo, en otras especies son muchos los factores que entran en juego a la hora de evaluar el grado de adaptación de un individuo al medio.

La búsqueda de extremos de una función analítica es un problema con infinidad de aplicaciones, desde las más fundamentales, como encontrar estructuras atómicas o moleculares de equilibrio, hasta otras más prácticas, como la braquiterapia, que consiste en la colocación estratégica de pequeños implantes radiactivos cerca de una zona tumoral [43, 44]. Uno de los algoritmos más utilizados para este propósito está englobado en lo que se ha llamado algoritmos evolutivos (EA).

Para llevar a cabo la analogía entre la evolución natural y la búsqueda del mínimo global de una PES, debemos asignar a cada concepto presente en el lenguaje evolutivo un elemento de la matemática. De este modo, un individuo lo podemos entender como un punto en el espacio de configuraciones, mientras que la especie entera sería un conjunto de puntos en este espacio. La dispersión que muestren los puntos en el espacio configuracional estará relacionado con la diversidad existente dentro de la especie. La información genética de cada uno podría ser el conjunto de coordenadas cartesianas, y la adaptación al medio se podría medir a través del valor de la energía potencial, los mejor adaptados serán aquellos con una menor energía, de tal manera que se encuentran más cercanos al mínimo global de la PES. La mutación consiste en un cambio en una o varias coordenadas del punto. Para la recombinación debemos establecer una función que lleve de dos o más puntos del espacio de configuraciones a otro punto del mismo espacio. La forma de esta función es arbitraria, pero como primera aproximación podemos hacer que las coordenadas del nuevo punto sean las correspondientes al punto intermedio entre los progenitores. En la lucha, se escogen a dos o varios individuos y se comparan de algún modo objetivo, por ejemplo mediante el valor de la energía potencial. Los perdedores quedan eliminados, y por lo tanto no pueden reproducirse. La selección escoge a los más adaptados al medio, forzando generación tras generación a que la especie se encamine hacia el mínimo global de la PES. En estos algoritmos evolutivos, se repite el esquema anterior generación tras generación hasta que se cumple algún criterio de finalización. Éste puede ser que la energía potencial varíe menos que un umbral, esto da una señal de que se ha alcanzado un mínimo. También es necesario establecer un número máximo de generaciones. Se muestra la estructura de un algoritmo evolutivo (EA) genérico en el diagrama 4.1:

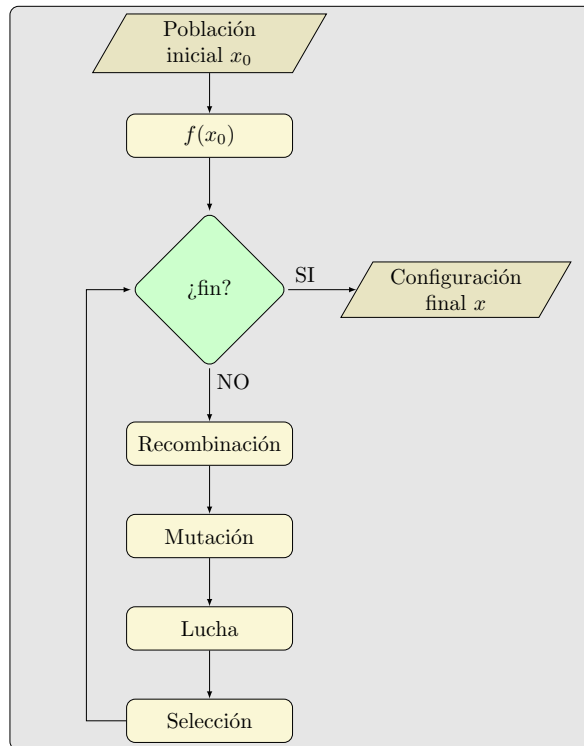


Figura 4.1: Diagrama de flujo de un algoritmo evolutivo.

No obstante, dentro de los EA, existen tres grandes variantes: las estrategias evolutivas (ES), la programación evolutiva (EP) y los algoritmos genéticos (GA). En la tabla 4.1 se muestran las principales diferencias entre estas tres ramas de los EA. Todas ellas siguen la filosofía de los EA, sin embargo cada una posee unas características propias que las distinguen del resto. En lo que respecta a la representación de los *genes*, la ES y la EP utilizan las coordenadas cartesianas de los átomos, que son números reales, mientras que en los GA, los parámetros a minimizar se codifican en términos de número binarios, que se guardan en largos arreglos, imitando de esta manera las cadenas de ADN que codifican los genes. La forma de evaluar la adaptación de un individuo al medio se realiza básicamente a través de la misma función objetivo, la energía potencial. La mutación juega papeles muy diferentes en estas tres ramas de los EA: en el GA queda en un segundo plano, mientras que se presenta como el único operador en la EP y el operador principal en la ES. La auto-adaptación es un mecanismo que difícilmente puede relacionarse con el mundo natural, por el cual la magnitud de las mutaciones disminuye con el tiempo, lo que provoca una gradual disminución de la diversidad de la especie con el tiempo. En el ámbito de la búsqueda de mínimos de la PES, esto es útil para restringir el

espacio configuracional una vez el método ha encontrado una zona más *apta*.

Tabla 4.1: Características principales de los algoritmos evolutivos.

| | Estrategias Evolutivas (ES) | Programación Evolutiva (EP) | Algoritmos Genéticos (GA) |
|------------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|
| Representación | Real | Real | Binaria |
| Adaptación | Función objetivo | Función objetivo escalada | Función objetivo escalada |
| Mutación | Operador principal | único operador | Operador secundario |
| Auto-adaptación | Desviaciones estándar y covariancias | Variancias | |
| Recombinación | Diferentes variantes importante para la auto-adaptación | | Operador principal |
| Selección | Determinista, extintiva | Probabilista, extintiva | Probabilista, preservativa |

En el GA, la mutación queda eclipsada por lo que se considera el operador fundamental, la recombinación. El GA llega a la solución óptima basándose en el hecho de que el material genético de dos individuos malos puede generar uno mejor. Ocurre al contrario en la EP, donde ni siquiera existe recombinación, y en la ES se toman distintas variantes, importantes para la auto-adaptación. En el GA, al carecer de importancia el concepto de mutación, no existe esta auto-adaptación. Por último, la selección se encarga de elegir qué individuos sobreviven y pasan su material genético a la siguiente generación. Aquí también existen diferencias entre las tres variantes de los EA. Se puede simplemente elegir a los más aptos para que sean padres de la siguiente generación, que es lo que hace la ES, o bien se puede incluir el azar, como ocurre en la EP y en el GA, con lo cual se permite que algún individuo poco apto se reproduzca, produciendo con alguna probabilidad individuos buenos. En el caso de la EP, se hace uso de los torneos, que consisten en elegir para cada individuo un conjunto de contrincantes al azar, con los que se *lucha*, obteniéndose puntos por cada victoria. Al finalizar los torneos, se escogen como individuos más aptos a los que hayan conseguido el mayor número de puntos. Estas luchas también

contribuyen a la diversidad de la población, bien porque un individuo débil tenga la suerte de no enfrentarse a rivales fuertes, bien porque los individuos fuertes se enfrenten entre ellos, bajando así la puntuación de los más aptos.

Se puede afirmar que como característica principal, la fortaleza de los métodos EA reside en general en fomentar la diversidad de la especie, esto evita que la búsqueda del mínimo global quede estancada en un mínimo local, como ocurre a menudo en métodos tipo MC. Cada una de las ramas de las EA genera esta diversidad de distinta manera, mientras las ES y la EP apuestan por la mutación, los GA tienen su base en la recombinación.

En los cálculos realizados en esta tesis se ha utilizado la versión del EP descrita en la compilación [45], y más concretamente el algoritmo seguido en el trabajo de Iwamatsu [46]. En la sección siguiente se dan los detalles de este algoritmo.

4.0.2. Detalles del algoritmo

En el código que se ha utilizado, el individuo i está asociado a un agregado atómico concreto, y tiene asignado un vector x_i que contiene las coordenadas cartesianas de todos sus átomos. Este vector tiene $n = 3N$ dimensiones, siendo N el número de átomos que componen el sistema. Consideramos otro vector de la misma dimensión n , que contiene los llamados *parámetros estratégicos*, η_i . Estos parámetros dan cuenta de la dispersión de la población. Las coordenadas iniciales x_i se escogen de manera aleatoria en el intervalo $(0, \Delta)$, mientras que los parámetros estratégicos η_i se escogen todos con valor inicial de 1. Se introduce un parámetro más cuya misión es reducir la dispersión de la población a medida que el cálculo avanza, de tal manera que la búsqueda del mínimo se vaya acotando. Este parámetro se denota como $\delta\eta$. Todos los parámetros necesarios están recogidos en la tabla 4.2.

1- Configuración inicial. Generar una población de M individuos, esto es crear los vectores $\{x_i, \eta_i, i = 1, \dots, M\}$, con sus valores escogidos de manera aleatoria en el intervalo $(0, \Delta)$ para los $\{x_i\}$, y $\{\eta_i = 1, i = 1, \dots, M\}$. Evaluar la función aptitud $f(x_i)$ para cada individuo de la población.

2-Mutación. Cada padre (x_i, η_i) genera un único hijo (x'_i, η'_i) mediante mutación. Cada coordenada j sufre una mutación que sigue la forma:

$$x'_i(j) = x_i(j) + \eta_i(j) N_j(0, 1) \quad (4.1)$$

$$\eta'_i(j) = \eta_i(j) \exp[\tau' N(0, 1) + \tau N_j(0, 1)] \quad (4.2)$$

donde $N(0, 1)$ es un número aleatorio de una distribución gaussiana de media cero y desviación estándar 1. $N_j(0, 1)$ indica que el número aleatorio se genera

para cada componente j .

Los factores τ y τ' adoptan los siguientes valores:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2\sqrt{n}}} \quad (4.3)$$

$$\tau' = \frac{1}{\sqrt{2n}} \quad (4.4)$$

Es posible que durante el proceso de estrechamiento de los parámetros estratégicos, éstos se hagan demasiado pequeños, impidiendo un muestreo efectivo del espacio configuracional, efecto que se elimina estableciendo un umbral inferior η_{\min} .

3- Lucha. Para cada individuo perteneciente al conjunto unión de padres e hijos, de tamaño $2M$, se escogen al azar q oponentes. En cada encuentro del torneo, gana un punto el individuo con mayor función aptitud.

4- Selección. Aquellos M individuos que consiguieron más puntos en la fase de lucha sobreviven a la siguiente generación, convirtiéndose en la nueva remesa de padres. Si no se han cumplido los requisitos para finalizar el algoritmo (punto 5), se vuelve al punto 2, donde se vuelven a generar hijos mutados.

5- Fin. El algoritmo se termina si se ha llegado al número máximo de generaciones N_{gen} impuesto en el código o si la diferencia de energía entre las dos últimas generaciones es inferior a una cierta tolerancia E_T .

Tabla 4.2: Parámetros de un algoritmo evolutivo.

| Parámetro | Nombre de la variable |
|-------------------------------|-----------------------|
| Nº átomos | N |
| Nº grados de libertad | $n = 3N$ |
| Población | M |
| Dispersión inicial | Δ |
| Parámetro estratégico umbral | η_{\min} |
| Estrechamiento de la búsqueda | $\delta\eta$ |
| Torneo | q |
| Nº máx. de generaciones | N_{gen} |
| Tolerancia en energía | E_T |

Parte II

Aplicación a agregados atómicos

Capítulo 5

Microclusters de argón: Ar_2 y Ar_3 .

5.1. Introducción

Los agregados de átomos o moléculas han sido estudiados de manera extensiva debido a que ofrecen un escenario idóneo a medio camino entre el mundo microscópico y sistemas continuos como sólidos o fluidos, haciendo posible la comprensión de cómo surgen las propiedades de los sistemas macroscópicos a partir de las propiedades de sus constituyentes últimos. Por ejemplo, se han analizado evidencias de transiciones de fase en agregados de gases nobles [47] y sistemas pequeños [48] durante los últimos cuarenta años. Cambios en magnitudes como funciones de densidad radial, coeficientes de difusión, energía interna total y distancias de enlace en función de la temperatura, fueron originalmente interpretados como indicaciones de transiciones entre estados sólido y líquido en sistemas $(\text{R}_g)_n$ [49–54]. Trabajos experimentales, sin embargo, no han conseguido proporcionar hasta la fecha evidencias que apoyen la tesis de la coexistencia de fases en microclusters [55].

El origen de esta dinámica no rígida en agregados de gases nobles ha sido también estudiado identificando el agregado en su forma sólida con una molécula convencional con un comportamiento prácticamente rígido, mientras que la forma líquida del agregado se ha vinculado a una molécula muy poco rígida capaz de explorar los mínimos de energía potencial energéticamente disponibles. El origen del concepto de fusión en agregados pequeños está relacionado con la ocurrencia de frecuentes pasos a través de los distintos pozos de potencial asociados a posibles isómeros estables.

La noción de transición de fase en agregados pequeños contradice, no obstante, el dogma sólidamente establecido de que el sistema debe poseer un gran número de partículas para mostrar un verdadero cambio de fase [56]. Este aspecto ha sido discutido, para sistemas de tres átomos, haciendo una analogía entre las distintas fases y los modos de energía localizados [57]. En este sentido, los dímeros y los trímeros (con una geometría equilátera en el caso del Ar₃ o lineal en casos de agregados iónicos como el Kr₃⁺ [58] y Ar₃⁺ [59]) constituirían un caso extremo de este posible comportamiento. Para el Ar₃, se ha estudiado la dinámica en las regiones equilátera y lineal a través del estudio de autovalores y autofunciones para un valor nulo del momento angular total [60]. Aunque la relajación de los modos y las características de difusión a medida que la temperatura se incrementa podría ser interpretado como las propiedades dinámicas de un sistema que pasa de un régimen rígido a uno no rígido, esta afirmación constituye una sobresimplificación de transiciones sólido - líquido en sistemas mayores [51, 61–63]. Eters y Kaelberer [52] publicaron una temperatura para la transición líquido - gas para el Ar₃ de 20 K. Resulta interesante que Leitner y colaboradores [60] publicaron una temperatura no muy diferente (28 K) para el comienzo de un movimiento difusivo (comparado por los autores con un cambio de fase) dentro del trímero de argón a medida que los átomos alcanzaban el punto de silla correspondiente a la configuración lineal.

Aunque se han utilizado otros métodos teóricos en el estudio del comportamiento de agregados de gases nobles con la temperatura, como simulaciones con dinámica molecular (MD), la inmensa mayoría de los resultados que se han publicado han utilizado diversas variantes del método MC. En particular, el método PIMC ha sido aplicado a agregados tipo Rg₆ [64–66], Rg₇ [67–69], Rg₁₃ [64–66, 70–74], Rg₁₉ [71] y Rg₃₈ [73]. Para agregados de tres cuerpos, la lista de trabajos se reduce drásticamente. El artículo de Rick y colaboradores [69], que incluye el cálculo de la energía del trímero de neón como función de la temperatura hasta T=3 K, constituye la única excepción de un tratamiento cuántico mediante PIMC. Métodos MC clásicos y de *parallel tempering* han sido empleados en el estudio de las propiedades termodinámicas del Kr₃⁺ [58] y el Ar₃⁺ [59] respectivamente. Recientemente, Mandelshtam y colaboradores han desarrollado una técnica alternativa al PIMC que emplea técnicas variacionales de paquetes de onda gaussianos unidas con muestreo MC [75–77], para el estudio de agregados de gases nobles con un número de átomos mayor que 39.

En el presente trabajo [78–80], se han utilizado herramientas teóricas complementarias para investigar las propiedades termodinámicas del dímero y del trímero de argón. Por un lado, el tratamiento PIMC proporciona energías y distribuciones geométricas a partir de las cuales se extraerá información relevante sobre el comportamiento de estos sistemas con la temperatura. Por otro

5.2 Potencial de interacción

lado, para el Ar_2 se ha empleado un enfoque alternativo que parte del espectro rovibracional de este agregado para posteriormente realizar promedios de Boltzmann con los que se consiguen las propiedades termodinámicas. El espectro se ha obtenido mediante la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger en una dimensión mediante el método de Truhlar-Numerov [81]. Se han añadido los niveles del continuo del dímero para comprobar la importancia de éste en la dinámica del sistema. Por último, en el caso del trímero, se ha elaborado un modelo analítico sencillo basado en dos potenciales tipo Morse, centrados a diferentes distancias de equilibrio, al que se añade la discretización del espectro continuo. La alternativa de estos modelos analíticos que incluyen tanto los niveles discretos como los niveles del continuo, resulta especialmente interesante, ya que proporciona un modo de contrastar resultados obtenidos de métodos muy diferentes, a la vez que permite interpretar físicamente los resultados obtenidos mediante los cálculos PIMC. Intentos similares para obtener la densidad exacta de estados mediante métodos cuasiclásicos se han publicado en la literatura [62, 82].

5.2. Potencial de interacción

La interacción que sienten los átomos dentro del agregado se ha escogido como una suma de pares de potenciales de tipo Morse:

$$V(R) = D \left[e^{-2\alpha(R-R_e)} - 2e^{-\alpha(R-R_e)} \right] \quad (5.1)$$

donde D es la profundidad del pozo, α da cuenta de la anarmonicidad y R_e corresponde a la distancia de equilibrio entre los átomos. Este potencial describe moléculas diatómicas de forma cualitativa, aunque presenta algunos problemas. En primer lugar, la pared repulsiva no se hace infinita cuando R tiende a cero, y por otro lado no es capaz de describir de manera simultánea las frecuencias vibracionales y la energía de disociación. No obstante, la pared repulsiva es lo suficientemente alta como para que a efectos prácticos no suponga un inconveniente serio. Otras opciones como potenciales de tipo Lennard-Jones describen de forma correcta la parte atractiva, mediante la inclusión de un término de dispersión (especialmente adecuado para gases nobles), sin embargo no son capaces de reproducir correctamente las frecuencias de vibración. En este trabajo no se han tenido en cuenta términos de tres cuerpos, ya que los átomos de gases nobles son muy poco polarizables. Los parámetros para el caso del argón se han tomado de la referencia [83]:

Tabla 5.1: Parámetros del potencial Morse para los agregados de argón.

| D (cm ⁻¹) | α (Å ⁻¹) | R_e (Å) |
|-----------------------|-----------------------------|-----------|
| 99 | 1.717 | 3.757 |

5.3. Ar₂

En esta sección se realiza un estudio detallado del agregado más pequeño posible, un dímero. La pregunta que se pretende responder es cómo conceptos tan asociados a líquidos y sólidos como las transiciones de fase se traducen en un sistema tan extremadamente simple como este. Las propiedades macroscópicas de los sistemas deben tener una correspondencia en el mundo microscópico que sirva como explicación de aquellos.

Un primer acercamiento para describir las propiedades termodinámicas del Ar₂ requiere calcular el espectro rovibracional completo del sistema. Una vez obtenidos los estados ligados, se les asignará un peso estadístico tipo Boltzmann para calcular las propiedades termodinámicas de interés. Para tener una visión más completa del problema, se incluirán en la descripción del sistema los niveles del continuo, calculados mediante una discretización del continuo que obliga confinar al sistema dentro de una caja. Un modelo sencillo que incluye la parte continua y discreta del espectro del dímero servirá para comparar con los resultados de los cálculos PIMC. La posibilidad de activar sólo la parte discreta o continua en el modelo, será clave para comprobar, aunque sea de manera cualitativa, la influencia de estos dos regímenes en la dinámica del sistema. Por último, de los resultados se extraerán conclusiones relevantes en el problema de las transiciones de fase en sistemas pequeños.

Esta sección de organiza del siguiente modo: en primer lugar, se describe cómo se calculan los espectros discreto y continuo del dímero de argón. A continuación se exponen los detalles computacionales tanto del modelo que hace uso de estos espectros como del método PIMC. Por último, se comparan los resultados obtenidos mediante estas diferentes técnicas y finalmente se llega a unas conclusiones finales.

5.3.1. Espectro vibracional analítico

Una de las ventajas del potencial Morse es que las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un valor nulo del momento angular

5.3 Ar₂

son analíticas.

Los estados ligados que soporta el potencial se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{\mathcal{H}}\phi = E\phi \quad (5.2)$$

donde el hamiltoniano tiene la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R^2} + V(R) \quad (5.3)$$

Con objeto de resolver la ecuación diferencial que resulta para el caso del potencial de Morse, y asumiendo momento angular nulo ($j = 0$), resulta conveniente el siguiente cambio de variable:

$$y = 2Ke^{-\alpha(R-R_e)} \quad (5.4)$$

donde

$$K = \frac{\sqrt{2\mu D}}{\alpha\hbar} \quad (5.5)$$

Las autofunciones factorizan como:

$$\phi(R) = M(y)\sqrt{y} \quad (5.6)$$

La ecuación diferencial obtenida para $M(y)$ es la ecuación de Whittaker. Las soluciones son las funciones de Whittaker $M_{K, K-\nu-1/2}(y)$, donde el índice $\nu = 0, 1 \dots$ etiqueta los diferentes estados ligados, con energías:

$$E_\nu = -D \left[1 - \frac{1}{K} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right]^2 = -D + \frac{2D}{K} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{D}{K^2} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (5.7)$$

El número de estados ligados total puede estimarse como el entero más cercano a la cantidad $2K - 1/2$. Para valores no nulos del momento angular ($j > 0$), se puede recurrir a la aproximación de rotor rígido, en la que la energía puede escribirse como suma de la parte vibracional y un término rotacional que depende del momento angular y la constante rotacional B_e :

$$E_{\nu,j} = E_\nu + B_e j(j+1) \quad (5.8)$$

B_e se expresa:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (5.9)$$

5.3.2. Espectro rovibracional numérico: método de Truhlar-Numerov.

Mediante el método de Truhlar-Numerov es posible resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger unidimensional, obteniéndose las energías y los estados ligados. Para incluir niveles de momento angular no nulo, se reemplaza el potencial por un potencial efectivo que contiene el término rotacional del hamiltoniano:

$$V_{\text{ef}}(R) = V(R) + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R^2} \quad (5.10)$$

En la figura 5.1 se han dibujado algunos potenciales efectivos para distintos valores del momento angular. En el caso del dímero de argón, el valor máximo del momento angular para el que existen estados ligados es 38, para valores mayores el fondo del potencial queda tan cerca del cero que no le es posible soportar ningún estado ligado.

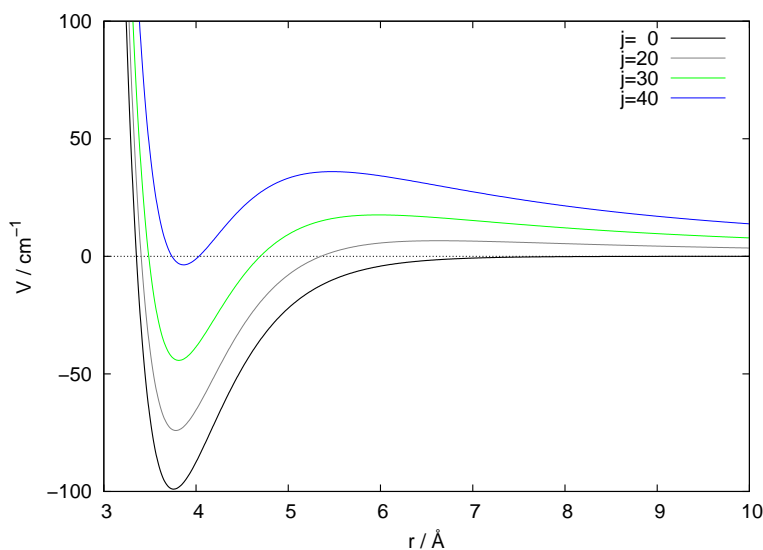


Figura 5.1: Potencial efectivo del dímero de argón para distintos valores del momento angular.

Para cada valor del momento angular, se resuelve la ecuación de Schrödinger unidimensional. El espectro resultante se muestra en la figura 5.2

5.3 Ar₂

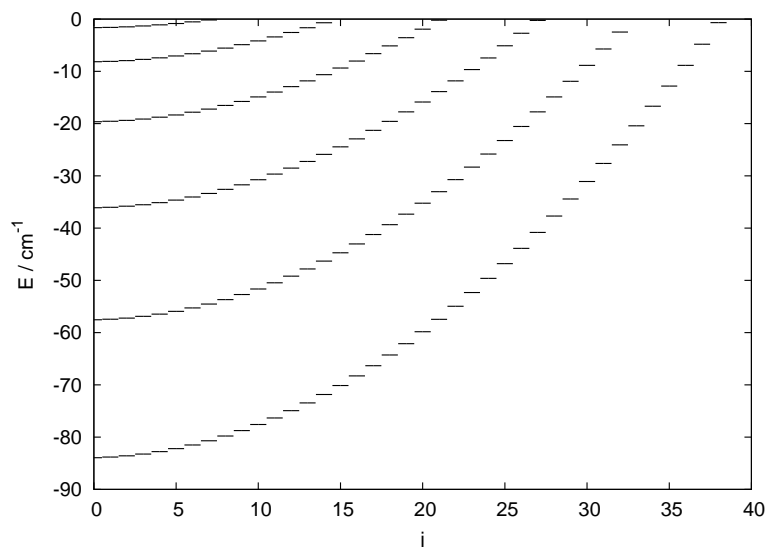


Figura 5.2: Espectro rovibracional del Ar₂. El valor máximo del momento angular total para el que el sistema soporta estados ligados es $j = 38$.

5.3.3. Espectro continuo: la partícula en una caja

Para una partícula aislada de masa m , confinada dentro de una caja de volumen $V = L^3$, los estados “discretizados” vienen dados por

$$|k_n\rangle = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin(k_{n_x}x) \sin(k_{n_y}y) \sin(k_{n_z}z) \quad (5.11)$$

con $n \equiv (n_x, n_y, n_z)$, y los autovalores

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5.12)$$

Para describir correctamente el sistema, L debe ser significativamente mayor que $\Lambda_T(m)$, que es la longitud de onda de de Broglie de una partícula de masa m a una temperatura T , tal y como se define en la ecuación 3.69. Asumiendo al sistema en equilibrio en el límite semiclásico, la función de partición toma la forma:

$$Z(T) = \left(\frac{L}{\Lambda_T}\right)^3 \quad (5.13)$$

y la energía promedio es

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \left(\frac{L}{\Lambda_T}\right)^3 / Z(T) \quad (5.14)$$

Para un gas de N partículas indistinguibles, la función de partición es

$$Z_N(T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{\Lambda_T} \right)^{3N} \quad (5.15)$$

El factor $N!$ desaparece cuando se consideran partículas distinguibles. Esta descripción incluye la energía cinética del centro de masas del sistema a una temperatura T .

5.3.4. Detalles computacionales

Se han realizado cálculos PIMC para el Ar₂ en un rango de temperaturas de 1 a 40 K. En estos cálculos, el número de cuentas es uno de los parámetros fundamentales, ya que da una idea del carácter cuántico del sistema, y un número insuficiente de dichas cuentas llevaría a una subestimación de la energía del punto cero. Para poder afirmar que los cálculos son fiables, se debe realizar un estudio de convergencia en esta variable. En la figura 5.3 puede verse cómo 200 cuentas son suficientes para describir por completo el carácter cuántico del Ar₂ a 1 K de temperatura. El número de cuentas disminuye con la temperatura de manera monótona, lo cual es coherente, ya que a mayor temperatura, menores son los efectos cuánticos y por lo tanto menor será el número de cuentas necesario en el cálculo. En este trabajo se ha optado por utilizar una dependencia $M = 200/T$. De este modo, para 1 K se realizarán cálculos con 200 cuentas y a 40 K se hará uso de 50.

El método MC resulta altamente ineficiente en zonas planas del espacio configuracional, como aquellas regiones cercanas al continuo. Aunque el método garantiza la ergodicidad, el tiempo necesario para un muestreo representativo de estas regiones cercanas a un continuo resulta demasiado largo. Se pueden evitar dichas zonas mediante el uso de confinamientos. Se constriñe el sistema a una esfera de un determinado radio, de tal manera que las partículas no pueden salir de él. En este trabajo se han realizado cálculos con radios de confinamiento de 2,3 Å y 4 Å, y se comparan con cálculos sin ninguna restricción espacial.

En todo el rango de temperaturas, se ha partido de la misma configuración inicial, que corresponde a la configuración clásica a temperatura cero, es decir, la correspondiente al mínimo del pozo de potencial. El método de muestreo empleado ha sido el *staging* con $m = 4$. Para cada temperatura, se han realizado 100 cálculos independientes, cada una de ellas de un millón de pasos MC después de una termalización de otro millón de pasos. El carácter analítico del

5.3 Ar₂

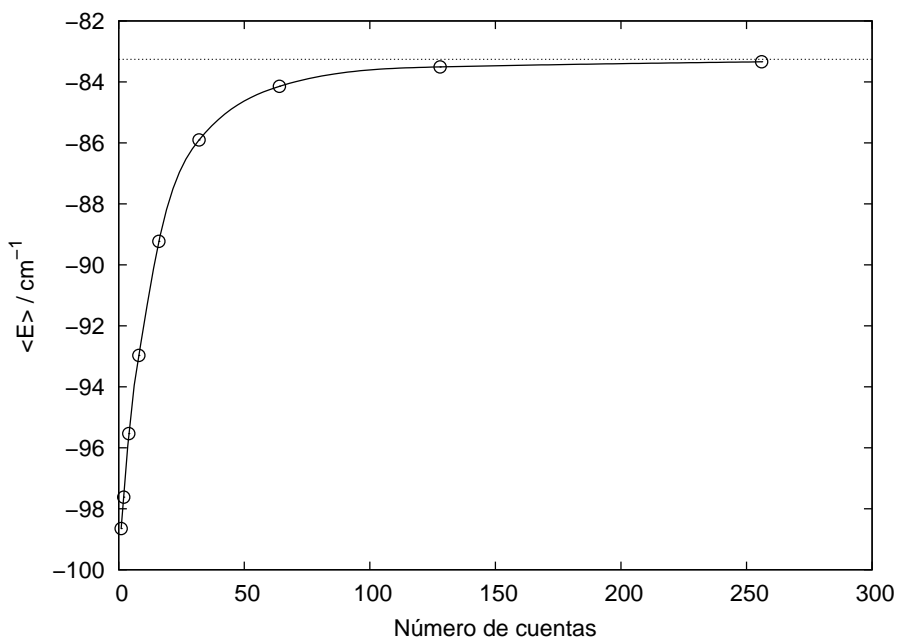


Figura 5.3: Convergencia del número de cuentas para el Ar₂ a 1 K.

potencial y el bajo número de grados de libertad permiten que puedan hacerse cálculos con un número muy elevado de pasos MC. Los errores en la figura 5.3 son menores que los círculos. El tiempo de cálculo en un ordenador de mesa es del orden de un día.

Para los modelos analíticos, se ha escogido un tamaño de caja de 10 Å. El tiempo computacional no supera los pocos segundos.

5.3.5. Resultados

Una vez obtenido el espectro discreto completo, se puede obtener la energía promedio a una temperatura finita mediante una suma de Boltzmann:

$$\langle E(T) \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (5.16)$$

En la figura 5.4 se comparan los resultados obtenidos en este cálculo con los correspondientes del PIMC con y sin la restricción de un radio de confinamiento de 4 Å. Se puede comprobar cómo los resultados coinciden hasta una cierta temperatura, a partir de la cual el método PIMC predice unos valores

de las energías que fluctúan mucho con la temperatura. Esto es debido a que en el proceso de muestreo del espacio de configuraciones, se están explorando zonas cercanas al continuo. Estas zonas corresponden bien a mínimos locales en la superficie de energía potencial o bien a zonas planas, casos en los que el método MC no funciona bien. Lo que sí puede asegurarse al llegar a esta región de temperaturas es que el sistema se encuentra al borde de la parte del espacio de configuraciones cercana al continuo, correspondiente a la fragmentación o evaporación del agregado. Es interesante hacer notar que los resultados PIMC usando radio de confinamiento están en muy buen acuerdo con aquellos extraídos del espectro discreto. Un escenario muy distinto se tiene cuando no se aplican confinamientos al sistema, observándose un salto abrupto en la energía interna del sistema localizado entre 15 K y 20 K. A partir de esta temperatura, la energía corresponde a la de un gas ideal sin interacción. Se ha producido una evaporación del sistema.

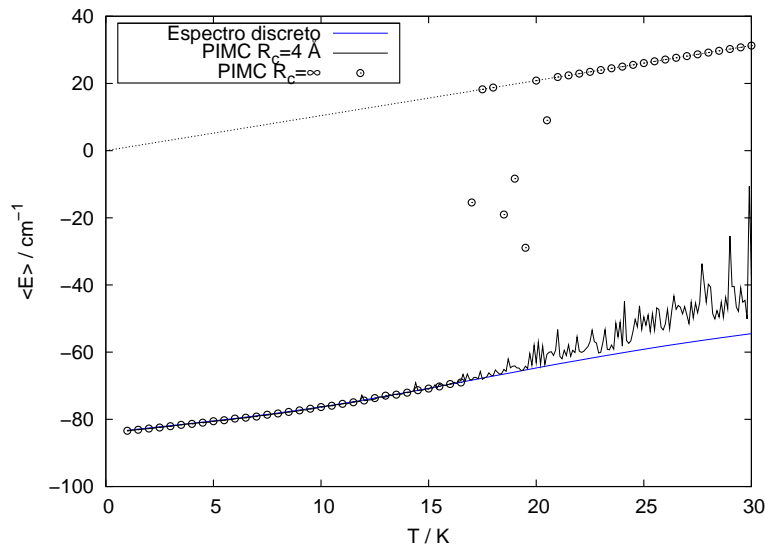


Figura 5.4: Energía interna del Ar_2 en función de la temperatura. Los resultados PIMC para un radio de confinamiento de 4 \AA (línea negra sólida) y sin dicha restricción (círculos negros) comparan bien con el promedio boltzmanniano de los niveles discretos (línea azul sólida) hasta $T \approx 17 \text{ K}$. Se incluye la energía de un gas ideal en línea negra punteada.

A continuación se añaden al cálculo de la energía los niveles del continuo. La expresión para la función de partición es la siguiente:

$$Z(T) = \sum_{\nu j} (2j + 1) e^{-E_{\nu j}/KT} + \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^3, \quad (5.17)$$

5.3 Ar₂

donde la suma sobre los números cuánticos ν, j está restringida a $E_{\nu j} \leq 0$. En este caso, se considera el movimiento de una única partícula de masa $m = m_{\text{Ar}}/2$, para describir los movimientos internos.

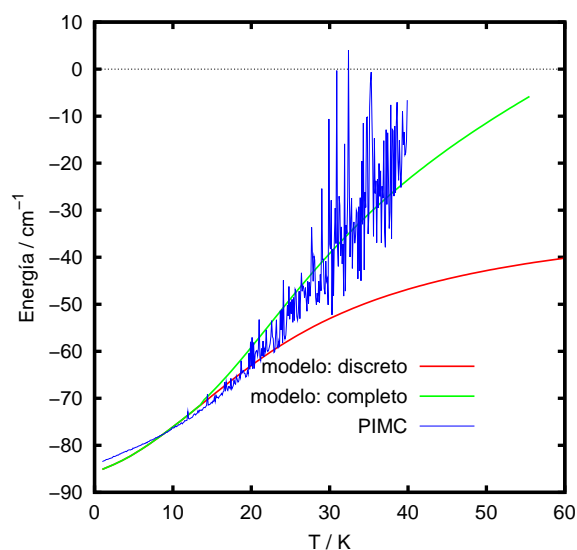
La energía promedio queda:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z(T)} \left\{ \sum_{\nu j} (2j + 1) E_{\nu j} e^{-E_{\nu j}/KT} + \frac{3}{2}KT \left(\frac{L}{\Lambda_T} \right)^3 \right\} \quad (5.18)$$

La comparación entre el PIMC con un radio de confinamiento de 4 Å y los resultados provenientes del espectro discreto y continuo se muestra en la figura 5.5. De modo cualitativo, el modelo analítico ofrece una interpretación de los resultados obtenidos mediante el *Path Integral Monte Carlo*. Existe un acuerdo muy bueno entre las curvas del espectro discreto, el espectro completo y el PIMC hasta 20 K. Más allá de esta temperatura crítica, el método PIMC predice un aumento drástico en la energía interna del agregado, que se ve corroborado por el modelo cuando se añaden los niveles discretizados del continuo. Parece razonable pensar que a medida que la temperatura aumenta, la importancia del continuo se haga cada vez más patente, lo sorprendente de estos resultados es que este comportamiento se produce de una manera abrupta, lo que es compatible con la idea de un cambio de fase. Sin embargo, en agregados tan pequeños es muy difícil establecer de manera clara la existencia de un cambio de fase, ya que este fenómeno está asociado tradicionalmente a sistemas macroscópicos. No obstante, estos resultados pueden servir para comprender algunos de los mecanismos presentes en la evaporación de líquidos.

La energía térmica asociada a la temperatura crítica donde se produce el aumento drástico de energía es de unos pocos cm^{-1} , y por sí misma no justifica que se visiten regiones del espacio de configuraciones ni siquiera cercanas a la disociación. Hay que entender esta posible evaporación más bien como una población de estados del continuo, que comienza a tener importancia a partir de esos 20 K.

Hasta aquí se ha estudiado cómo afecta el radio de confinamiento a la energía total del sistema, y se han extraído conclusiones dinámicas sobre el agregado. Un acercamiento alternativo a la dinámica de este sistema puede realizarse haciendo un seguimiento de cómo varía la energía potencial en función de los pasos MC. En la figura 5.6 se reúnen los resultados de esta magnitud para dos temperaturas, 20 K y 40 K, y para dos radios de confinamiento, 2.3 Å y 4 Å. Las temperaturas se han escogido de tal manera que una quede ligeramente por encima y otra sea claramente superior. En la gráfica se puede observar que para 20 K no hay cambios sustanciales en el comportamiento de la energía


 Figura 5.5: Modelo analítico aplicado al Ar_2

potencial con los pasos MC, y el valor promedio de ésta en ambos casos es igual a -88cm^{-1} . A 40 K se presenta un escenario muy distinto: se aprecian diferencias que, aunque no sustanciales, son suficientes para concluir que a esa temperatura se visitan regiones del espacio configuracional compatibles con la disociación. El valor promedio de la energía potencial para los dos radios de confinamiento cambia ligeramente de -88 cm^{-1} para 2.3 \AA y de -85 cm^{-1} para el radio de 4 \AA .

El uso de radios de confinamiento no sólo introduce cambios en la energía promedio del sistema, sino además en su estructura. Esta característica se manifiesta en la densidad de probabilidad radial, como se muestra en la figura 5.7.

En esta sección se ha estudiado la dependencia de la energía y algunas magnitudes geométricas con la temperatura mediante un método especialmente diseñado para sistemas cuánticos en equilibrio termodinámico. A su vez, se ha obtenido el espectro tanto discreto como continuo del Ar_2 para posteriormente calcular magnitudes termodinámicas mediante sumas de Boltzmann. La comparación entre estos métodos ha revelado que a partir de 20 K, la energía interna experimenta un salto abrupto que recuerda al comportamiento de la energía de sistemas macroscópicos cuando se produce un cambio de fase. Sin embargo, en el caso del Ar_2 es difícil establecer si en efecto se trata de un cambio de fase, o simplemente se trata de una evaporación.

5.3 Ar₂

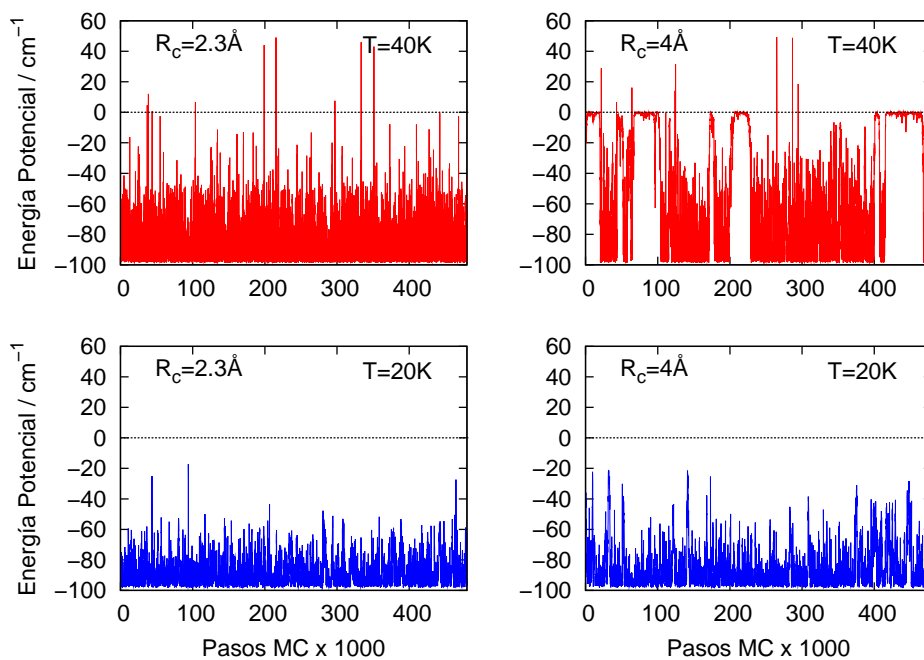


Figura 5.6: Cálculos PIMC para Ar₂ a 20 K y 40 K, usando dos radios de confinamiento, 2,3 Å y 4 Å.

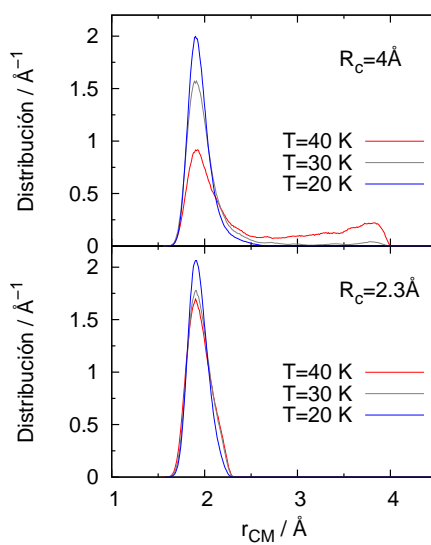


Figura 5.7: Distribuciones radiales a T= 20 K, 30 K y 40 K, usando dos radios de confinamiento, 2,3 Å y 4 Å.

Se ha podido comprobar que el uso de radios de confinamiento para el cálculo de magnitudes termodinámicas afecta a los valores de las energías. Por otro lado, un cálculo sin estos confinamientos subestima la energía. En cualquier caso, más allá de la temperatura crítica no parece posible que el MC prediga valores fiables. No obstante, el método sigue siendo válido para obtener una descripción cualitativa del sistema.

5.4. Ar₃

Para este sistema se han realizado cálculos PIMC en un rango de temperaturas suficientemente amplio como para observar el mismo comportamiento con la temperatura que aparece en la sección 5.3, referida al dímero de argón. A su vez, se ha desarrollado un modelo analítico a través del cual se permite interpretar los resultados obtenidos

5.4.1. Modelo analítico

El modelo desarrollado en este trabajo está basado en dos potenciales analíticos tipo Morse para describir un trímero, a partir de ahora llamados potencial A y potencial B. Para asegurar la contribución que cada geometría pueda jugar en la dinámica del sistema, se ha ajustado el primero de estos potenciales para poder describir movimientos de poca amplitud, típicos de un comportamiento cercano al de un sólido, en el que las partículas oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio, describiendo una geometría muy rígida. En contraste a este primer potencial, se incluye en el modelo el potencial B, que con una menor constante rotacional, contempla movimientos de una amplitud mayor, compatibles con una disposición menos rígida de los átomos, que en esta ocasión exploran otras geometrías alternativas, resultando en un sistema más similar a un fluido. Los valores de los parámetros de estos potenciales han sido ajustados para conseguir una descripción cualitativa que sirva como interpretación de los resultados obtenidos mediante el PIMC.

En este modelo, el sistema Ar₃ se considera encerrado en un cubo de volumen $V = L^3$. La función de partición total del sistema puede escribirse como la siguiente suma:

$$Z = Z^A + Z^B + Z^{\text{Ar}_2} + Z^{3\text{Ar}} \quad (5.19)$$

Los dos primeros sumandos de la ecuación 5.19 dan cuenta de la dinámica del trímero en términos de desplazamientos cortos (A) y largos (B), cuya impor-

5.4 Ar₃

tancia relativa variará con función de la temperatura. Los otros dos sumandos describen la fragmentación del agregado en Ar₂+Ar y en 3 átomos, respectivamente. La forma explícita de estos términos es la siguiente:

$$Z^A(T) = \sum_J (2J + 1) e^{-\beta E_J^A} \quad (5.20)$$

$$Z^B(T) = \sum_J (2J + 1) e^{-\beta E_J^B} \quad (5.21)$$

$$Z^{\text{Ar}_2}(T) = \sum_{\nu,j} (2j + 1) e^{-\beta E_{\nu,j}} \left(\frac{L}{\Lambda_T(\mu)} \right)^3 \quad (5.22)$$

$$Z^{3\text{Ar}}(T) = \left(\frac{L}{\Lambda_T(\mu)} \right)^3 \left(\frac{L}{\Lambda_T(m/2)} \right)^3 \quad (5.23)$$

Los valores de las energías E_J^A , E_J^B y $E_{\nu,j}$ se calculan usando la expresión para los niveles rovibracionales de un potencial Morse hasta el término cuadrático en el estado vibracional ν . Se incluyen en estas expresiones las longitudes de onda térmica $\Lambda_T(m/2)$ y $\Lambda_T(\mu)$ (ver eq. 3.69), donde $\mu = 2m/3$ es la masa reducida del sistema Ar-Ar₂. La contribución de la fragmentación total en tres átomos viene dada en la expresión 5.23, donde se incluye un término con una masa reducida de $m/2$.

Para la energía media se tienen expresiones similares a las encontradas para la función de partición:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} [\epsilon^A + \epsilon^B + \epsilon^{\text{Ar}_2} + \epsilon^{3\text{Ar}}] \quad (5.24)$$

Escribimos cada término por separado:

$$\epsilon^A(T) = \sum_J (2J + 1) E_J^A e^{-\beta E_J^A} \quad (5.25)$$

$$\epsilon^B(T) = \sum_J (2J + 1) E_J^B e^{-\beta E_J^B} \quad (5.26)$$

$$\epsilon^{\text{Ar}_2}(T) = \sum_{\nu,j} (2j + 1) \left(E_{\nu,j} + \frac{3}{2} k_B T \right) e^{-\beta E_{\nu,j}} \left(\frac{L}{\Lambda_T(\mu)} \right)^3 \quad (5.27)$$

$$\epsilon^{3\text{Ar}}(T) = \left(\frac{L}{\Lambda_T(\mu)} \right)^3 \left(\frac{L}{\Lambda_T(m/2)} \right)^3 3k_B T \quad (5.28)$$

5.4.2. Detalles numéricos

Se han realizado cálculos PIMC en un rango de temperaturas de 1 a 40 K, con radios de confinamiento de 2,6, 4 y 10 Å. En la figura 5.8 se muestra el estudio de convergencia en el número de cuentas para el Ar_3 a dos temperaturas, 1 K y 10 K. Como se puede comprobar, cuanto menor es la temperatura, más cuentas se necesitan incluir en el cálculo para capturar la totalidad de los efectos cuánticos. En trabajos anteriores [66], se había establecido que el número de cuentas necesario en función de la temperatura seguía la relación simple $M = 80/T$. En este trabajo se ha podido comprobar que esta regla resulta insuficiente, aunque puede atribuirse esta diferencia a los diferentes potenciales empleados. Siguiendo las tendencias presentes en la gráfica 5.8, se ha adoptado la fórmula $M = 160/T$ para todas las temperaturas del estudio.

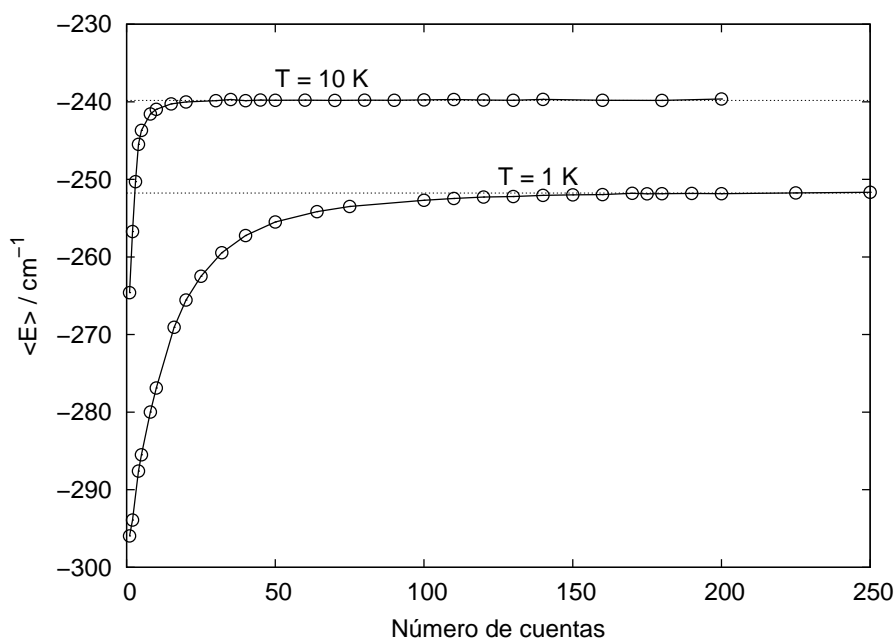


Figura 5.8: Convergencia en el número de cuentas para el Ar_3 a dos temperaturas, 1 K y 10 K.

Normalmente, en cualquier simulación PIMC se parte de una configuración clásica de equilibrio, que puede obtenerse mediante un cálculo MC clásico en casos sencillos. El sistema necesita evolucionar desde el estado clásico hasta el estado de equilibrio cuántico, mediante el proceso de termalización. En términos de la visión clásica descrita en la sección 3.3.3, se parte de un estado clásico en el que todas las cuentas están superpuestas, y se pretende llegar a un

5.4 Ar₃

régimen en el que dichas cuentas ocupen en promedio una extensión espacial relacionada con la longitud de onda térmica. Cuanto menor sea la temperatura de la simulación, más largo será esta termalización. En la figura 5.9 se muestra la termalización del Ar₃ a dos temperaturas, 0,1 K y 10 K. Puede comprobarse cómo en el caso de 10 K, el sistema alcanza el régimen deseado después de unos 500 pasos MC, mientras que para 0,1 K se necesitan muchos más.

En el modelo analítico, el sistema debe confinarse en una caja de volumen $V = L^3$, con el fin de discretizar el continuo. En el caso del trímero de argón, se ha escogido $L = 14 \text{ \AA}$ como el lado de esta caja. En la tabla 5.2 se muestran los valores de los parámetros de los dos potenciales Morse que se han utilizado en este trabajo. El potencial A posee una profundidad de pozo correspondiente al estado cuántico más bajo en energía del trímero de argón [84], y una frecuencia alta, compatible con movimientos de poca amplitud alrededor de la geometría del estado fundamental. La profundidad del pozo del potencial B es aproximadamente el doble de la del dímero de argón, de este modo se describen configuraciones lineales del trímero. La constante rotacional es mucho menor que la del potencial A, lo que indica que los movimientos son de una mayor amplitud.

Tabla 5.2: Parámetros de los dos potenciales Morse usados en el modelo analítico. D es la profundidad del pozo, B es la constante rotacional y ω es la frecuencia. Las unidades de todos los parámetros son cm^{-1}

| Sistema | D | B | ω |
|-----------------|-----|------|----------|
| Ar ₂ | 99 | 0.05 | 27.4 |
| Potencial A | 262 | 0.5 | 20 |
| Potencial B | 183 | 0.02 | 10 |

5.4.3. Resultados y discusión

Energía interna

Los resultados de la energía interna del Ar₃ en el rango de temperaturas $0\text{K} \leq T \leq 40\text{K}$, se muestran en las figuras 5.10 y 5.11. En ella se engloban los cálculos PIMC con distintos radios de confinamiento ($R_c = 2,6 \text{ \AA}$, 4 \AA y 10 \AA) y las estimaciones realizadas mediante los promedios térmicos de

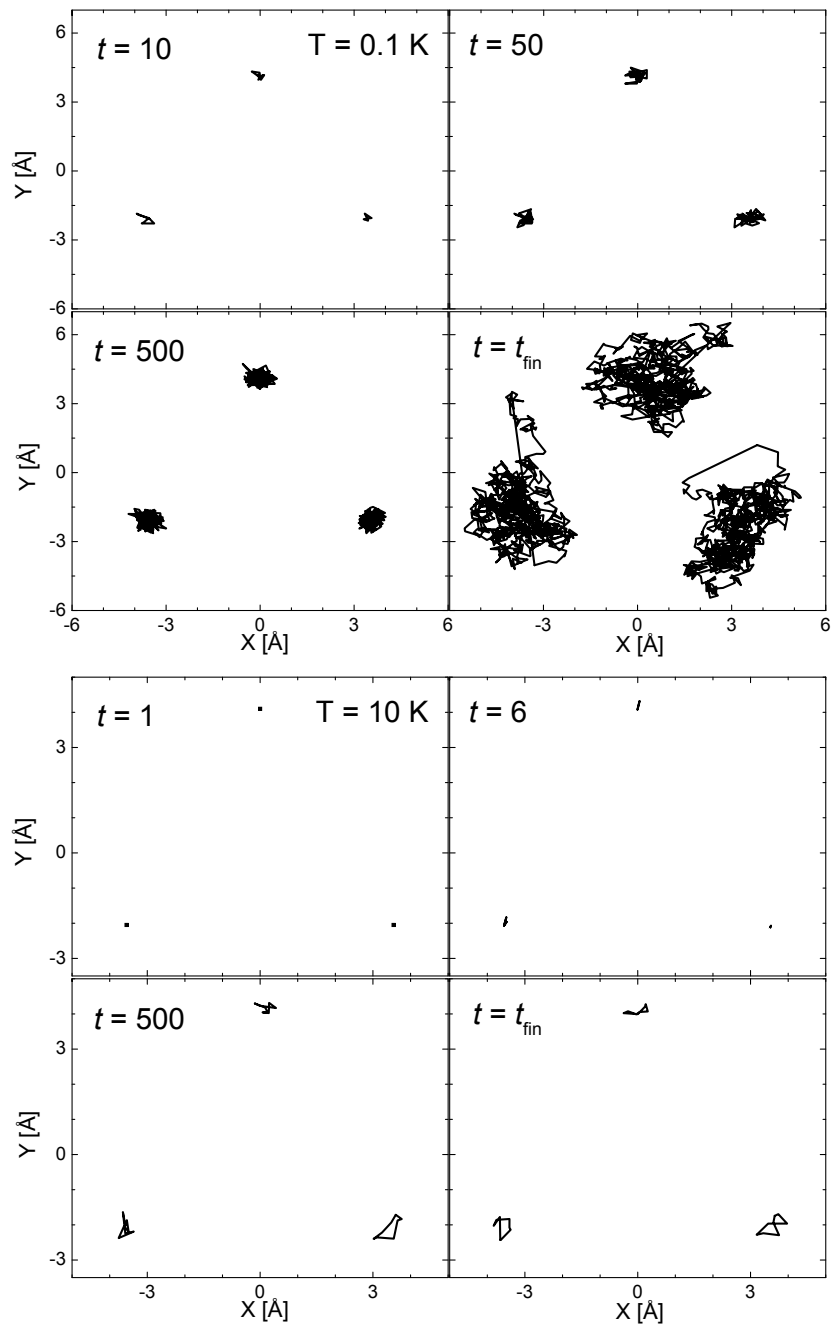


Figura 5.9: Proceso de termalización para el Ar_3 a dos temperaturas, 0,1 K (panel superior) y 10 K (panel inferior).

los espectros discreto y continuo proporcionados por el modelo. Como aporte nuevo a otros estudios que utilizan promedios de Boltzmann, este modelo

5.4 Ar₃

incluye la discretización del espectro continuo, y se analizará en qué medida afecta éste a la dinámica del sistema. La gran ventaja del modelo se halla en el hecho de que se puede cuantificar cómo cada término contribuye a la función de partición total, de este modo, se puede comprobar la importancia del continuo en cualquier región de temperaturas simplemente comparando los resultados con y sin este término. A temperaturas bajas, $T \approx 1$ K, la energía del sistema está muy próxima a la energía del estado fundamental, de $-252,44$ cm^{-1} . No hay una dependencia de los resultados con el radio de confinamiento para temperaturas inferiores a $T \approx 15$ K. Sí hay, no obstante, diferencias notables a temperaturas mayores. Se ha encontrado que los resultados obtenidos con un radio de confinamiento de $R_c = 2,6$ Å no presentan una subida abrupta en la energía. Sobre unos $T \approx 20$ K, la pendiente de la curva de energía para $R_c = 10$ Å aumenta rápidamente, indicando que este valor del radio de confinamiento no parece evitar la fragmentación total del sistema a $T \approx 40$ K. Este comportamiento permite concluir que 10 Å parece suficiente para no introducir ninguna restricción a la dinámica del sistema. Se ha comprobado también que estos resultados no se diferencian de aquellos realizados sin ningún tipo de confinamiento. Los resultados obtenidos con $R_c = 4$ Å muestran un comportamiento a medio camino entre los ya discutidos.

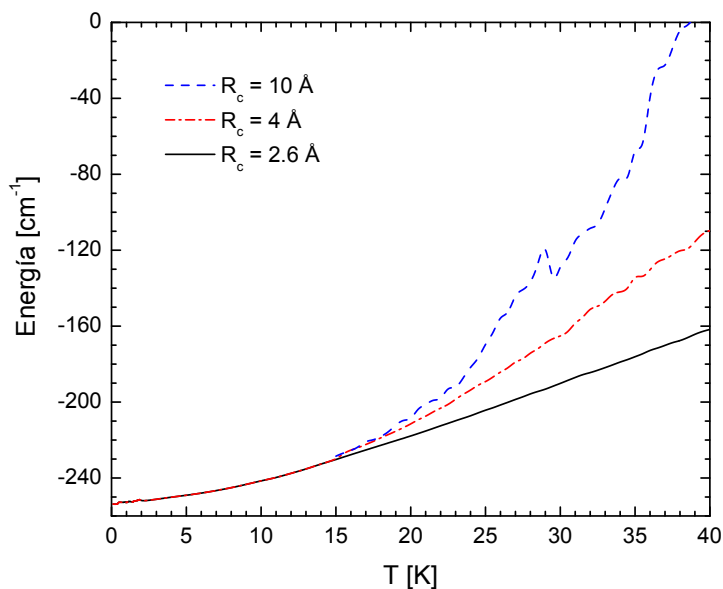


Figura 5.10: Energía interna del Ar₃ en función de la temperatura con radios de confinamiento $R_c = 2,6, 4, 10$ Å.

El punto interesante radica en las diferencias entre los diferentes resultados que aparecen de forma abrupta a partir de $T \approx 17 - 20$ K, un valor que es considerablemente menor que la temperatura de fusión T_m del argón macroscópico (83,8 K), y las publicadas para agregados mayores. Para Ar_{13} y Ar_{55} , $T_m \approx 40$ K, temperatura a la que, según nuestros cálculos PIMC, el Ar_3 se fragmenta en tres átomos. Para el agregado Ar_{923} se ha publicado una temperatura de fusión de 68 K [85].

El origen de los saltos abruptos en energía a medida que la temperatura aumenta ha sido interpretado bien como una transición de fase, bien como una extensión en el espacio configuracional explorado por el sistema. Con el fin de investigar más en profundidad este asunto, se ha aplicado un modelo analítico (sección 5.4.1), con el que se han obtenido las curvas que aparecen en la gráfica 5.11. Cuatro diferentes modalidades se han tenido en cuenta: en primer lugar, se han considerado los estados ligados de un potencial Morse (A en la gráfica) que describe pequeñas oscilaciones alrededor de la configuración de equilibrio. En segundo lugar, los estados ligados de dos potenciales Morse, el segundo de ellos describe oscilaciones mayores (A y B en la gráfica). Se incluye a partir de aquí el continuo en forma de uno o dos átomos que se separan del agregado.

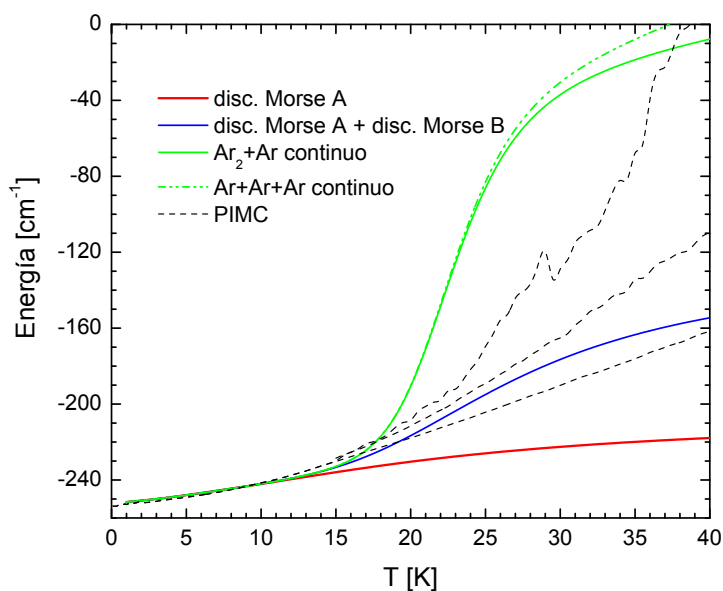


Figura 5.11: Comparación de la energía interna del Ar_3 en función de la temperatura calculada mediante PIMC y mediante los modelos analíticos.

5.4 Ar₃

Siguiendo estos resultados, el Ar₃ se disocia a una temperatura mucho menor que la del argón macroscópico. Considerando argumentos energéticos, unos 20 K suponen una energía térmica de aproximadamente 15 cm⁻¹, que es despreciable frente al fondo del pozo del Ar₃, que es del orden de 300 cm⁻¹. Sin embargo, el sistema comienza a experimentar un cambio abrupto en su dinámica, provocado no por la energía térmica que absorbe el sistema, sino más bien porque es a partir de esa temperatura que los estados del continuo comienzan a tener un peso estadístico considerable. Como puede ver en la figura 5.11 que al incluir el continuo en la descripción del modelo, la energía experimenta el mismo salto abrupto a aproximadamente la misma temperatura que predicen los cálculos PIMC. Aunque el peso específico de cada nivel del continuo sea muy pequeño en comparación con cualquier estado discreto, la densidad de niveles que se encuentra en el continuo hace que, en conjunto, el continuo empiece a tener una probabilidad apreciable de manifestarse. A pesar del carácter cualitativo del modelo, la comparación presentada en la figura 5.11 proporciona una interpretación física del comportamiento que muestra la energía en función de la temperatura. Los resultados obtenidos con el modelo Morse A equivalen a los obtenidos mediante PIMC con el radio de confinamiento más restrictivo, La inclusión de nuevos estados ligados mediante el potencial Morse B, concebido para describir geometría más extendidas en el espacio, lleva a un aumento en la energía, que parece correlacionado con los cálculos PIMC para $R_c = 4 \text{ \AA}$. Pero es sólo cuando se incluyen estados del continuo cuando la energía experimenta un aumento muy pronunciado. La comparación con los cálculos PIMC a $R_c = 10 \text{ \AA}$ nos permite concluir que la razón última por la que se produce este aumento drástico de la energía es la fragmentación de, al menos, un átomo del agregado. El acuerdo que muestran los resultados de todos los métodos teóricos hasta $T \approx 20 \text{ K}$ indica que en este rango de temperaturas, la dinámica del sistema está regida por oscilaciones de amplitud muy corta, que se separan muy poco de la configuración equilátera de equilibrio. La divergencia observada en valores altos de la temperatura, por el contrario, debe ser interpretada como una consecuencia de una descripción incompleta en términos de estados ligados y del continuo, que en este régimen juegan un papel protagonista.

Capacidad calorífica

Las fluctuaciones en la energía interna del sistema están directamente relacionadas con la capacidad calorífica C_v , una magnitud medible experimentalmen-

te, del siguiente modo [31]:

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right) = k_B T^2 C_v \quad (5.29)$$

Su comportamiento en función de la temperatura ha sido comunmente considerado como un posible indicador de una transición de fase. En este trabajo se ha calculado esta magnitud realizando la derivada de la energía interna del sistema respecto de la temperatura, sin embargo, con el objeto de evitar oscilaciones en el resultado, se ha ajustado la curva energía – temperatura a una función analítica suma de gaussianas, para posteriormente obtener una derivada suave. Las curvas obtenidas de este modo se muestran en la figura 5.12 para los tres radios de confinamientos considerados. Se ha comprobado que los resultados obtenidos no dependen de la forma concreta de las funciones a las que se ajustan los puntos calculados mediante PIMC, en particular se han usado funciones de Lorentz e interpolaciones cúbicas. Este método difiere del utilizado por Chakravarty [71, 86] para agregados de neón, en el que el ajuste fue realizado directamente a los valores de la capacidad calorífica obtenidos de la simulación.

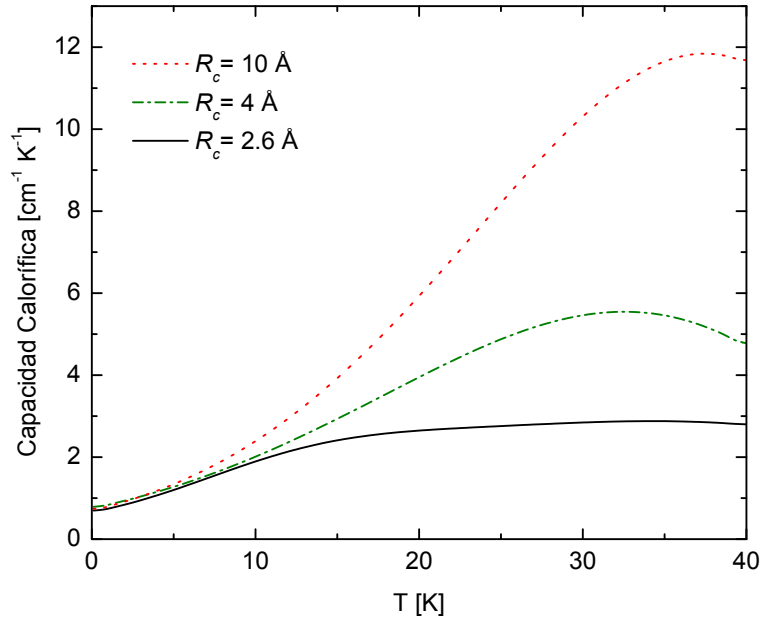


Figura 5.12: Capacidades caloríficas en función de la temperatura calculadas mediante el método PIMC, para varios radios de confinamiento, $R_c = 2,6$ Å (línea negra sólida), $R_c = 4$ Å (línea verde rayada) y $R_c = 10$ Å (línea roja punteada).

5.4 Ar₃

Los tres resultados que aparecen en la figura 5.12 reflejan distintos comportamientos. En primer lugar, la curva $C_v(T)$ obtenida con $R_c = 2,6 \text{ \AA}$ se caracteriza por una zona plana que cubre las temperaturas $20 - 40 \text{ K}$. El resultado correspondiente a $R_c = 4 \text{ \AA}$ revela un pico a una temperatura entre 30 y 35 K , pico que se desplaza hacia temperaturas algo mayores cuando se aumenta el radio de confinamiento a $R_c = 10 \text{ \AA}$. La aparición y posterior evolución del pico en la capacidad calorífica en función del radio de confinamiento es análoga a la situación descrita con anterioridad en sistemas mayores [87–89]. En estos estudios, además de un pico prominente cuya estructura no depende del valor del radio de confinamiento, los autores encuentran un segundo pico mucho más ancho y cuyo máximo se desplaza en función de R_c . En el caso del Ar₁₃ [87], este pico secundario se atribuyó a efectos de evaporación, mientras que Mandelshtam y colaboradores interpretaron esta característica como una indicación de la fusión del núcleo del agregado.

Parece claro que la falta de estructura en la curva de la capacidad calorífica para un radio de confinamiento de $R_c = 2,6 \text{ \AA}$ denota una excesiva restricción en la dinámica del sistema, los resultados obtenidos para $R_c = 4 \text{ \AA}$ son comparables a otros publicados anteriormente [62, 90]. La ausencia de un pico marcado como el observado en Ar₁₃ a temperaturas alrededor de $T = 35 \text{ K}$ [87] o el primer pico que aparece en agregados mayores [88, 89], es consistente con la aparición de cambios estructurales o isomerización [90], más que a un cambio de fase propiamente dicho. En el siguiente apartado se estudia en detalle cómo afecta la temperatura a la geometría del Ar₃.

Estructura geométrica

La independencia de los resultados PIMC a temperaturas bajas (hasta 15 K) respecto del valor del radio de confinamiento, puede ser interpretada como una consecuencia de pequeñas fluctuaciones de las posiciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio, dando lugar a una disposición espacial rígida. La estructura geométrica promedio es la equilátera. Esta situación, no obstante, cambia de forma abrupta a partir de 20 K , cuando los resultados se ven altamente influenciados por el valor del radio de confinamiento que se introduzca en el cálculo. Y precisamente dependiendo de este confinamiento, el sistema va a ser capaz de visitar una zona más o menos amplia del espacio. Se puede extraer información acerca de qué zonas del espacio configuracional explora el sistema realizando un seguimiento de la energía potencial a cada paso MC. Esta estrategia ha sido utilizada previamente [62, 91, 92].

La característica que merece la pena destacar es que el comportamiento que

adquiere el sistema de visitar distintas configuraciones, descrito en detalle más adelante, sólo ocurre por encima de una temperatura crítica. Por debajo de ella la única conformación que adquiere el agregado es la puramente equilátera, salvo muy pequeñas fluctuaciones. El paso de esta estructura triangular rígida a la configuración lineal ha sido estudiado también en el Ar_3 por Beck, Leitner y Berry [61], y fue interpretado como una indicación de la relajación de los modos del sistema. En las figuras 5.13 y 5.14 puede verse claramente este comportamiento. En ambos casos se han realizado veinte cálculos PIMC independientes sin ningún tipo de restricción. En la figura 5.13 puede verse cómo en sólo uno de los cálculos que se muestran el sistema se sale de su comportamiento habitual, que implica visitar aquella región del espacio configuracional correspondiente al Ar_3 equilátero. Para una temperatura de 22 K, sin embargo, es mucho más probable que el sistema se separe de la configuración equilátera para explorar alternativas más energéticas.

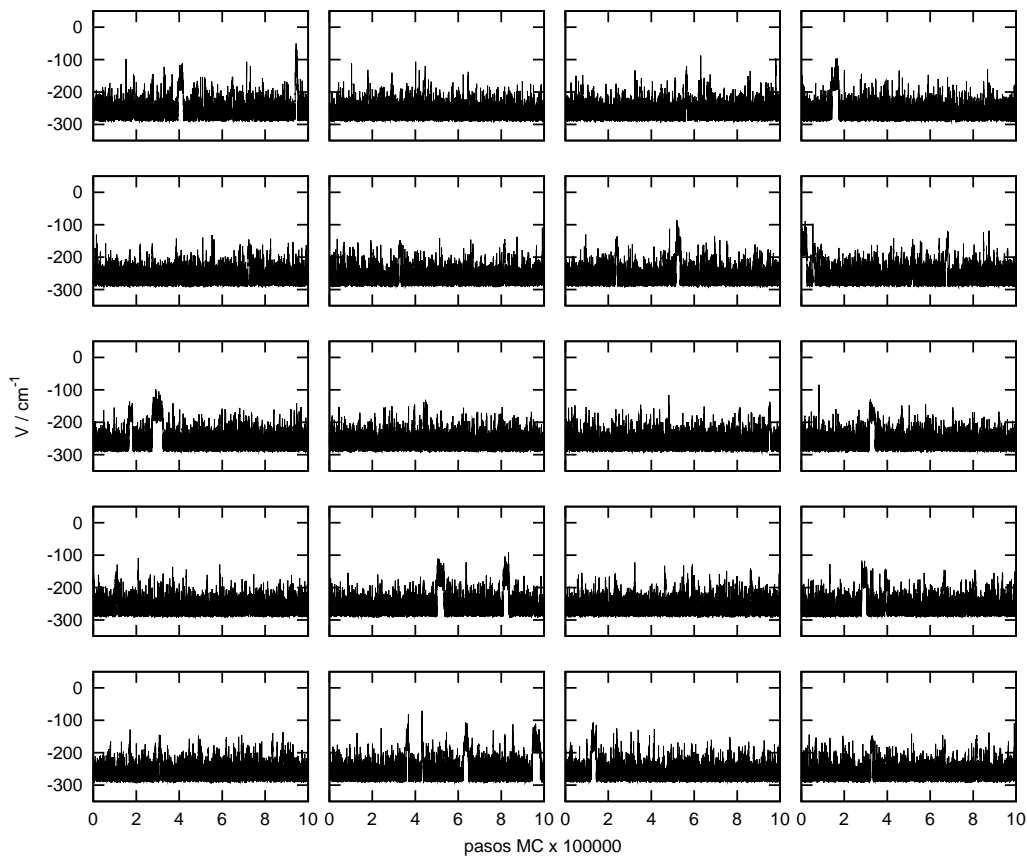


Figura 5.13: Cálculos PIMC para el Ar_3 a 20 K sin radio de confinamiento.

5.4 Ar₃

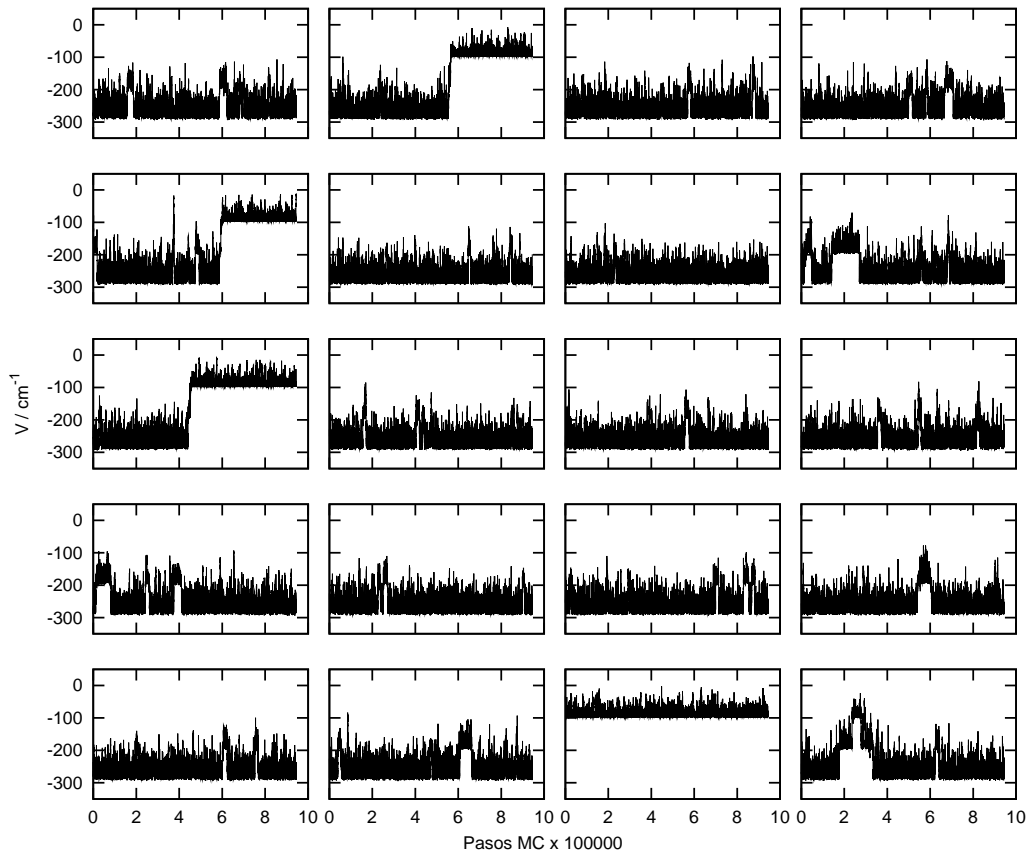


Figura 5.14: Cálculos PIMC para el Ar₃ a 22 K sin radio de confinamiento.

Existe una cierta controversia en torno al uso de radios de confinamiento en los cálculos MC clásicos y PIMC cuánticos [52]. Para la mayoría de autores, parece claro que un cálculo MC en un agregado debe incluir un cierto confinamiento del sistema. Esto obedece a que el carácter ergódico del método garantiza que el sistema visitará cualquier punto del espacio configuracional si la simulación es suficientemente larga. No obstante, si se alcanzase una zona del continuo, como por ejemplo la correspondiente a una evaporación de uno de los átomos del agregado, el método MC resulta especialmente lento en encontrar de nuevo el pozo. Un modo de evitar que el método se pierda en zonas del continuo es precisamente mediante radios de confinamiento. Otra manera efectiva de evitar este comportamiento es no tomar como válidos aquellos cálculos que muestren desviaciones significativas de la energía respecto del valor medio, como las que se ven en la figura 5.15. Sin embargo, tan artificial resulta aplicar un esquema de confinamiento, anular los cálculos que no interesan o simplemente tener-

los en cuenta. La conclusión más relevante es que no existe una forma clara de evitar estos problemas inherentes al método MC, y que cualquiera que se escoja es una pura convención. A partir de 20 K, lo único que puede decirse con seguridad es que la energía aumenta bruscamente, sin embargo sólo puede describirse el sistema en este régimen de una forma cualitativa, ya sea imponiendo confinamiento, porque la energía del sistema depende del radio, ya sea no teniendo en cuenta cálculos cuya energía media no concuerde con la que debería ser, como realizando cálculos sin confinamiento donde en muchas ocasiones el sistema se pierde en el continuo y por lo tanto se sobrestima la energía. Existe siempre una probabilidad distinta de cero de que el sistema sufra una evaporación espúrea si no se utiliza algún tipo de confinamiento geométrico. Sin embargo, en este trabajo se ha podido comprobar que a temperaturas bajas, esta probabilidad es tan pequeña que a efectos prácticos no juega ningún papel.

La figura 5.15 muestra un cálculo típico de Ar₃ sin radios de confinamiento a 22 K, donde, además de la evolución de la energía potencial, distancias interatómicas y ángulos, se añaden unos histogramas de frecuencias en estas magnitudes. El rasgo más acentuado en la gráfica es que la energía potencial muestra tres zonas muy claramente diferenciadas, en torno de los valores -264 , -179 y -90 cm⁻¹, correspondientes a distintas configuraciones geométricas. El valor más bajo del potencial (-264 cm⁻¹) tiene una correspondencia con una región del espacio configuracional en la que los átomos se disponen en forma de triángulo equilátero. La diferencia con la configuración del mínimo global de la superficie de energía potencial, en el que las distancias interatómicas están fijadas a $r_0 = 3,757$ Å, es muy pequeña, ya que como puede verse en el panel central izquierdo de la figura 5.15, los valores de las tres distancias interatómicas oscilan alrededor de 3.9 Å, es una estructura muy rígida. En el extremo opuesto, el valor del potencial -90 cm⁻¹ está muy cerca del valor del pozo del potencial Morse que se ha utilizado en los cálculos, $D = 99$ cm⁻¹. Esto significa que durante la simulación uno de los átomos se ha alejado de los otros dos, se han roto los dos enlaces que mantenía unido este átomo con los otros dos, el trímero se ha evaporado dejando paso a un dímero más un átomo. Para el caso intermedio, con un valor del potencial promedio de -179 cm⁻¹, se ha roto un solo enlace, y el agregado adopta una configuración equivalente a la lineal, donde los átomos de los extremos no sienten el potencial atractivo. La evolución de otras magnitudes en función de los pasos MC ayuda a establecer esta interpretación. Las tres distancias interatómicas evolucionan alrededor del mismo valor, lo que es consistente con una geometría equilátera. Sin embargo, llega un momento en el que una de las distancias se hace mayor que el resto, aproximadamente el doble (se ven dos picos en el histograma de las distancias

5.4 Ar₃

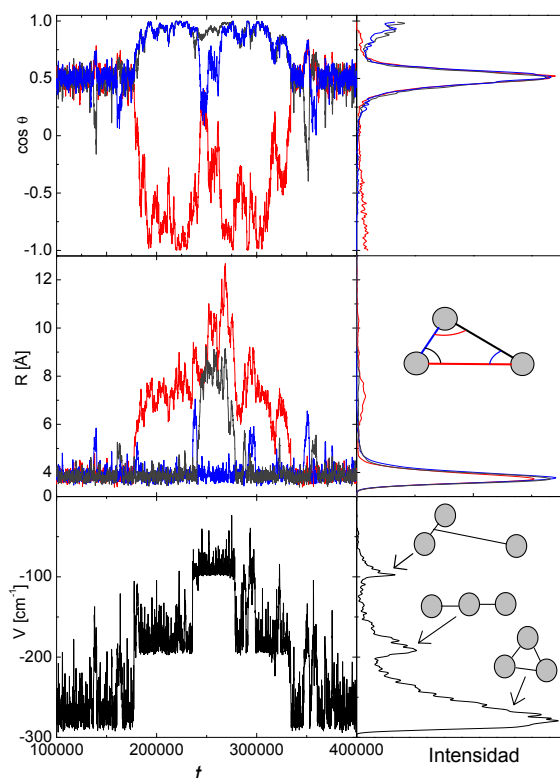


Figura 5.15: En los paneles de la izquierda se muestran los resultados PIMC para un cálculo genérico a $T = 22$ K, para distintas magnitudes en función del tiempo de simulación: la energía potencial, en cm^{-1} (panel inferior), las distancias interatómicas, R , en angstrom (panel intermedio) y los cosenos de los tres ángulos (panel superior). En los paneles de la derecha se muestran los histogramas correspondientes.

interatómicas), lo que encaja con una disposición lineal de los átomos después de haberse roto un enlace. En la zona central de la gráfica se observa el momento en el que dos de las tres distancias se hacen grandes, quedando sólo una con el mismo valor inicial, el que corresponde al dímero, se ha vuelto a romper otro enlace, se ha producido la evaporación. Los ángulos proporcionan una visión alternativa del comportamiento del sistema, que complementa la descripción de la dinámica. La situación de linearidad que alcanza el agregado se ve apoyada por el hecho de que los cosenos de los dos ángulos toman valores muy cercanos a 1 y el otro a -1 . En el escenario de la evaporación, los ángulos tienen poco que añadir a la descripción que dan las distancias y el potencial.

Descripción clásica y cuántica

Se han calculados valores clásicos y cuánticos de la energía interna del Ar_3 en función de la temperatura mediante el método PIMC. La figura 5.16 muestra los resultados para el caso concreto en el que se utiliza un radio de confinamiento muy ajustado, $R_c = 2,6 \text{ \AA}$. Las diferencias entre ambas curvas son notables sobre todo a bajas temperaturas, donde en torno a 1 K la energía cuántica es unos 40 cm^{-1} mayor que la clásica, lo que supone un incremento del 15%. La tendencia prácticamente lineal de la curva clásica es alcanzada por la curva cuántica a partir de unos 20 K. Los resultados presentados en la figura 5.16 recuerdan a aquellos hallados para el Ar_6 [64] y el Ar_{13} [64, 66].

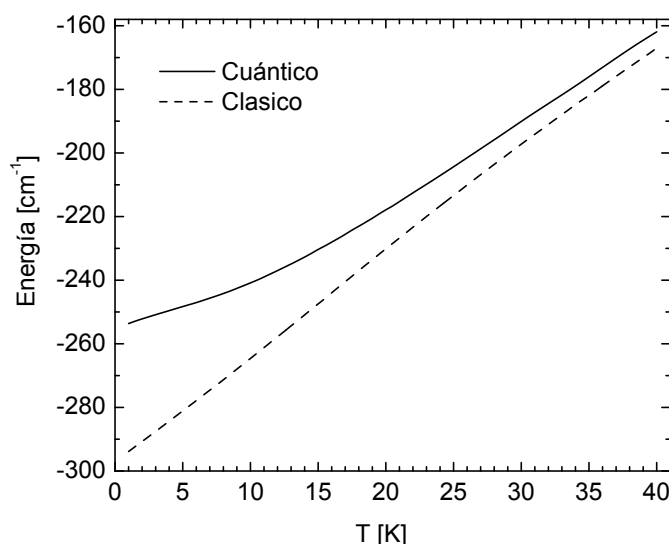


Figura 5.16: Energía promedio del sistema Ar_3 como función de la temperatura, clásica (línea rayada) y cuántica (línea sólida), ambas calculadas usando un radio de confinamiento de $R_c = 2,6 \text{ \AA}$.

Las funciones de densidad radial clásicas y cuánticas son también muy diferentes a bajas temperaturas. En este trabajo se han calculado funciones de densidad de probabilidad clásicas y cuánticas para la distancia de los átomos de argón al centro de masas del agregado a tres temperaturas: 1 K, 5 K y 15 K. El radio de confinamiento se ha aumentado a 3 \AA para evitar oprimir en exceso al sistema. La comparación entre los resultados clásico y cuántico se muestran en la figura 5.17.

La dependencia de las funciones de densidad radial con la temperatura es notablemente más pronunciada en el caso clásico, donde a bajas temperaturas se muestra un pico muy marcado a 2.2 \AA , mientras que a medida que aumenta

5.4 Ar₃

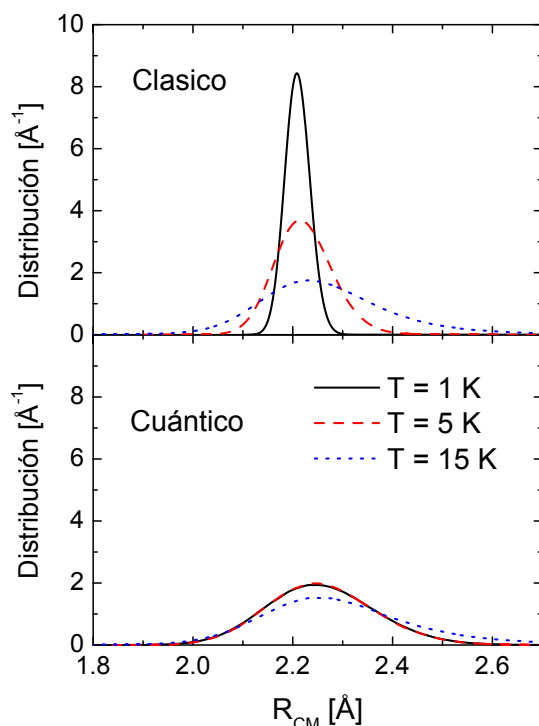


Figura 5.17: Funciones de densidad de probabilidad radial clásica (panel superior) y cuántica (panel inferior), en función de la distancia de los átomos de argón al centro de masas del trímero, obtenidas usando un radio de confinamiento $R_c = 3 \text{ \AA}$, para tres temperaturas: 1 K (línea sólida negra), 5 K (línea roja rayada) y 15 K (línea azul punteada).

ésta, la distribución se va ensanchando y el pico se va desplazando ligeramente hacia distancias mayores, unos 2.25 \AA a 15 K. Este comportamiento se debe a que la agitación térmica a la que se ven sometidos los átomos les fuerza a vibrar alrededor de sus posiciones de equilibrio, tanto más cuanto mayor es la temperatura. En el caso cuántico se pueden observar muchas menos variaciones de la función radial con la temperatura, lo cual es consecuencia de la competición entre deslocalización cuántica y térmica. A medida que la temperatura sube, los átomos se hacen más clásicos en el sentido de que están más localizados en el espacio, lo que contribuye a un estrechamiento en esta distribución. Sin embargo, y al igual que en el caso clásico, el aumento de la temperatura siempre tiende a ensanchar las distribuciones radiales. En el caso concreto del Ar₃, estas dos fuentes de deslocalización espacial parecen complementarse en el rango de temperaturas estudiado. El ensanchamiento de las funciones de densidad radial o de las funciones de distribución de pares estu-

Microclusters de argón: Ar_2 y Ar_3 .

diado en agregados mayores de gases nobles [52, 53, 64, 66, 86, 93, 94], ha sido interpretado como una indicación de transiciones estructurales o transiciones de fase experimentadas por el sistema.

Capítulo 6

Agregados protonados de hidrógeno: H_5^+

6.1. Introducción

El ión molecular H_5^+ es el primero de la serie H_{2n+1}^+ , con $n > 1$. En estos complejos existe un núcleo de H_3^+ rodeado de moléculas H_2 , que se unen a él mediante interacciones débiles, formando una estructura en capas. En el caso más sencillo del H_5^+ , se tienen dos moléculas de H_2 y un protón entre ellas que hace de unión. Las nubes de carga electrónica están muy localizadas en las moléculas de hidrógeno. Desde su detección en 1962 [95], el sistema H_5^+ ha sido objeto de numerosos estudios teóricos y experimentales. Por un lado, las observaciones experimentales se reducen a unas pocas frecuencias vibracionales [96–98], entalpías de disociación para la reacción de agregación $\text{H}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_5^+$ [99–101] y, más recientemente, constantes de reacción a temperaturas interestelares típicas (5 – 50 K) [102, 103]. Por otro lado, los estudios teóricos se han centrado en una descripción local de la superficie de energía potencial en zonas relevantes como mínimos y puntos de silla, y sólo en los últimos años se han publicado superficies globales precisas [104–107]. Se ha encontrado que la superficie de energía potencial del H_5^+ es muy plana, y altamente anarmónica alrededor del mínimo global de simetría C_{2v} , con varios puntos de silla cercanos. Este hecho apunta a que los efectos cuánticos deben ser considerados ya que pueden ser importantes en la estructura y dinámica del agregado. Dadas las dificultades experimentales a la hora de caracterizar el espectro del H_5^+ , y su papel fundamental en procesos como la fragmentación de especies deuteradas dentro de nubes interestelares [108], la investigación en esta dirección resulta de particular interés.

Hasta la fecha, existen en la literatura tres estudios sobre los efectos cuánticos y la contribución térmica sobre el estado fundamental del H_5^+ [109–112]. El primero de ellos es el trabajo de Stich y colaboradores [109, 110], basado en cálculos *ab initio* path integral molecular dynamics (PIMD) combinados con el método Car Parrinello Molecular Dynamics (CPMD) [113]. Sin embargo, utilizaron una superficie DFT que ni siquiera reproducía cualitativamente aspectos fundamentales como el doble pozo que siente el protón interno. Más tarde, Ohta y colaboradores [111] aplicaron el método PIMD empleando un nivel de teoría MP2 en los cálculos de estructura electrónica, y pudieron estudiar las estructuras de equilibrio a diferentes temperaturas, aunque no se publicó nada acerca de energías del punto cero ni de disociación. Más recientemente, se han realizado cálculos diffusion Monte Carlo (DMC) usando una superficie analítica ajustada a cálculos de nivel CCSD(T) [106], y se han mostrado energías de punto cero del agregado completo H_5^+ y fragmentado $\text{H}_3^+ + \text{H}_2$, obteniendo así un valor para la energía de disociación anarmónica, $D_0 = 6,37 \pm 0,01$ kcal/mol [112]. En este trabajo también se concluye mediante el cálculo cuántico que la estructura del H_5^+ corresponde a una estructura D_{2d} perfecta, con el protón en medio de los dos diátomos H_2 , mientras que los isotómeros muestran estructuras ligeramente distorsionadas de la geometría de referencia tomada del H_5^+ .

En el estudio que en esta sección se lleva a cabo, se caracteriza el estado fundamental del H_5^+ mediante cálculos clásicos y cuánticos dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT), usando el funcional híbrido B3(H), que fue especialmente diseñado para sistemas que contienen únicamente átomos de hidrógeno [114]. Esta alternativa nos proporciona una superficie de energía potencial realista, de bajo coste computacional y libre de cualquier parametrización posterior.

6.2. Superficie de energía potencial

Los cálculos de estructura electrónica han sido realizados con el paquete comercial *Gaussian03* [15]. En la figura 6.1 se pueden ver algunos cortes bidimensionales de la PES del H_5^+ , calculada mediante el funcional DFT/B3(H) con la base cc-pVQZ, donde se describen los aspectos más representativos de ésta. Se ha dibujado en cada panel una configuración de referencia (la correspondiente al panel inferior izquierdo es la misma que la del superior izquierdo), a partir de la cual se realizan variaciones en dos coordenadas, una de ellas (en los ejes de abscisas) es la distancia entre los centros de masas de la molécula H_2 y el ión H_3^+ , o coordenada de disociación (D). Las interdistancias atómicas dentro del

6.2 Superficie de energía potencial

H_3^+ se denotan como R_1 , R_2 y R_3 . El panel superior izquierdo muestra la disociación del H_3^+ en dos fragmentos para distintas elongaciones del H_3^+ , siempre dentro de una simetría C_{2v} . En el panel inferior izquierdo se varía el ángulo θ que forma la molécula de H_2 con el vector perpendicular al plano del H_3^+ . Puede verse cómo existe un mínimo para $\theta = 0^\circ$, correspondiente al confórmero de mínima energía $1-C_{2v}$, y un punto de silla en $\theta = 90^\circ$, correspondiente al $3-C_{2v}$, tercero en energía. En el panel superior derecho se varía el ángulo que forman ambas moléculas de hidrógeno, ϕ . Puede comprobarse cómo aparecen mínimos para $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 180^\circ$, estados $3-C_{2v}$ y $7-C_{2v}$, conectados mediante puntos de silla en $\phi = 90^\circ$, correspondientes a los confórmeros $6-C_{2v}$ y $8-C_{2v}$. El panel inferior derecho se parte de una configuración en la que el eje de unión de la molécula de hidrógeno y el H_3^+ está fuera del plano del ión, y se varía θ . En esta ocasión aparece un mínimo en $\theta = 90^\circ$ y un punto de silla en $\theta = 0^\circ$, correspondientes a situaciones en que la molécula de H_2 está paralela ($9-C_s$) y perpendicular ($10-C_{3v}$) respecto al plano del ión H_3^+ , respectivamente.

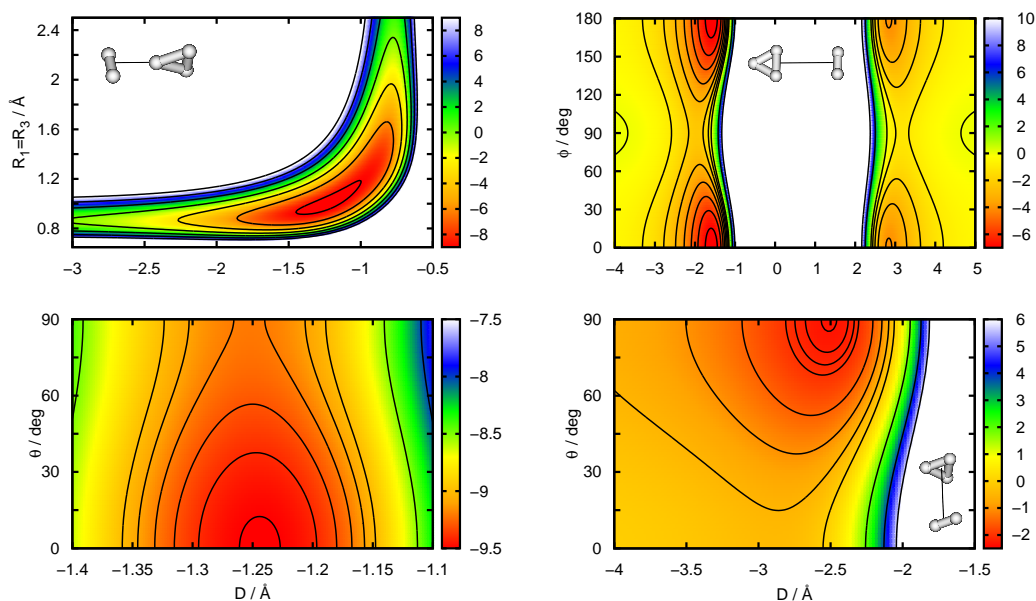


Figura 6.1: Distintos cortes de la superficie de energía potencial del H_3^+ calculada mediante el funcional DFT/B3(H) y la base cc-pVQZ.

A modo de hacer una descripción local de esta superficie, se han caracterizado los 10 primeros puntos estacionarios mediante DFT/B3(H) comparando energías y geometrías con resultados previos publicados en la literatura. Las estructuras obtenidas se muestran en la figura 6.2, especificando la simetría correspondiente para cada uno de ellas.

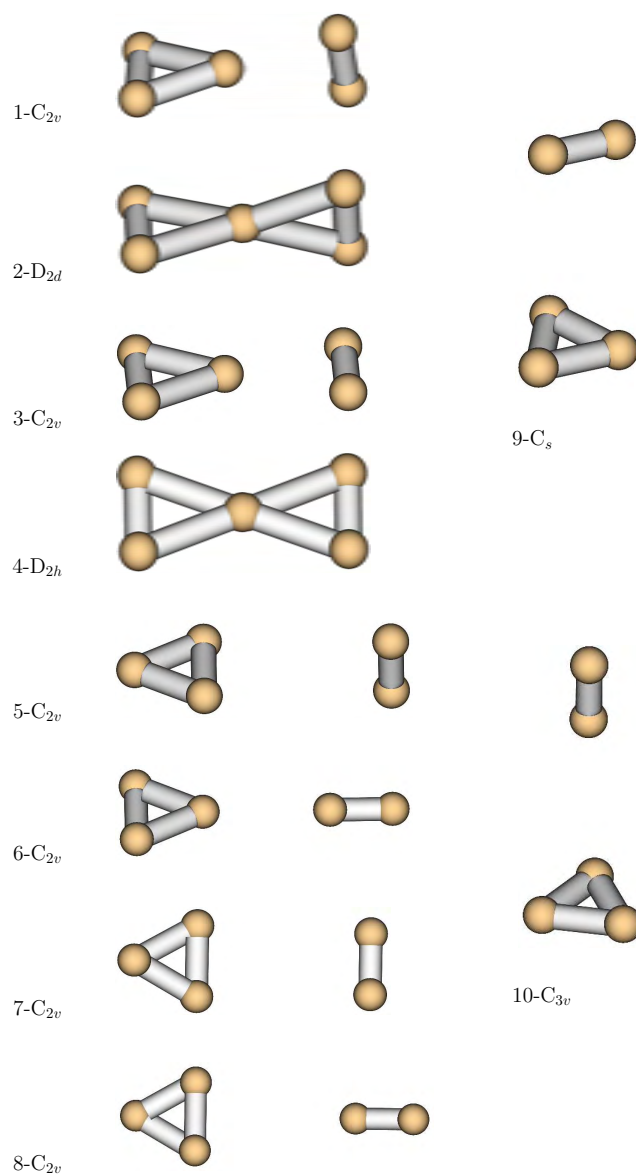


Figura 6.2: Las diez estructuras de más baja energía del H_5^+ calculadas con el funcional DFT/B3(H).

En la tabla 6.1 se muestran las energías de los cuatro primeros, calculadas a diferentes niveles de teoría, como MP2 [105], CCSD(T) [104], CC-R12 [115] y B3(H) [116]. Se debe hacer notar que el funcional B3(H) respeta el ordenamiento de los 10 primeros conformeros que predicen los cálculos CC, contrariamente a lo que ocurre, por ejemplo, con otros métodos de alto nivel como el MP2.

6.2 Superficie de energía potencial

Tabla 6.1: Energía total (en u.a.) de la estructura del mínimo global 1- C_{2v} y energías relativas (en kcal/mol) de los tres siguientes conformeros de menor energía predichos por los cálculos DFT/B3(H) usando las bases cc-pVTZ y cc-pVQZ. Se muestran resultados de otros cálculos de alto nivel.

| Conformero | CCSD(T)-R12 [115] | CCSD(T) [104] | MP2 [105] | B3(H)/VTZ | B3(H)/VQZ [116] |
|-------------|----------------------|------------------|--------------|-----------|--------------------|
| 1- C_{2v} | -2.531794 | -2.530509 | -2.518215 | -2.531515 | -2.532656 |
| 2- D_{2d} | 0.176 | 0.183 | 0.080 | 0.058 | 0.09 |
| 3- C_{2v} | 0.276 | 0.273 | 0.256 | 0.296 | 0.302 |
| 4- D_{2h} | 0.521 | 0.520 | 0.419 | 0.392 | 0.483 |

Por completitud, se han mostrado cálculos DFT realizados en dos bases, cc-pVTZ y cc-pVQZ. Se puede comprobar que los cálculos DFT con el funcional B3(H) reproducen las energías de las cuatro estructuras más bajas en energía mostrando un acuerdo excelente con los resultados *coupled cluster* (CC). En particular, todas ellas se encuentran en un rango de energías de 0,5 kcal/mol por encima del mínimo global, tal como predicen los cálculos CC-R12 de la referencia [115]. El siguiente conformero, que no aparece ya en la tabla 6.1, se encuentra a una energía de unas 5 kcal/mol del mínimo global, muy alejado por lo tanto de los cuatro primeros. El orden relativo de los conformeros y las diferencias de energías entre ellos están también en buen acuerdo con los resultados CC-R12 [115].

El estudio de las frecuencias armónicas con B3(H)/cc-pVTZ (ver tabla 6.2) muestra que el punto estacionario de menor energía es un mínimo, mientras que los tres siguientes corresponden a puntos de sillas de primer y segundo orden, resultados que están de acuerdo con los obtenidos de CC.

Los cuatro primeros puntos estacionarios que se muestran en la figura 6.2, pueden verse también en la figura 6.3, esta vez acompañados de los caminos de mínima energía del protón interno entre los dos monómeros H_2 , fijando éstos a la configuración 1- C_{2v} (panel 6.3(a) y a la 3- C_{2v} (panel 6.3(b)). En ambos casos puede observarse cómo el protón central siente un doble pozo correspondiente a las dos configuraciones más estables, separadas por un punto de silla que corresponde al estado de transición, en el que el protón queda exactamente en el centro del complejo. El estado de transición que separa ambas configuraciones 1- C_{2v} es el 2- D_{2d} , y dentro del plano, el que separa los dos conformeros 3- C_{2v} es el 4- D_{2h} .

Por último, en la figura 6.3(c) se varía la distancia entre los dos H_2 , dejando fijo

Tabla 6.2: Frecuencias de vibración armónicas (en cm^{-1}) para los conformeros 1- C_{2v} , 2- D_{2d} , 3- C_{2v} and 4- D_{2h} del H_5^+ calculadas con el nivel de teoría B3(H)/cc-pVTZ. El número de valores negativos indica el orden del punto de silla.

| Modo | 1- C_{2v} | 2- D_{2d} | 3- C_{2v} | 4- D_{2h} |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| 1 | 216 A_2 | -399 B_2 | -212 A_2 | -453 B_1'' |
| 2 | 447 A_1 | 229 B_1 | 477 A_1 | -227 A'' |
| 3 | 884 B_2 | 967 E | 821 B_2 | 897 B_2'' |
| 4 | 916 B_1 | 967 E | 1066 B_1 | 1156 B_3'' |
| 5 | 1295 B_1 | 1415 A_1 | 1110 B_2 | 1328 B_3' |
| 6 | 1649 A_1 | 1613 E | 1713 A_1 | 1416 A' |
| 7 | 1996 B_2 | 1613 E | 2058 B_2 | 1761 B_2'' |
| 8 | 3833 A_1 | 3994 B_2 | 3817 A_1 | 4002 B_1'' |
| 9 | 4199 A_1 | 4081 A_1 | 4229 A_1 | 4102 A' |

el protón en el centro de ambos, por lo tanto correspondiente a una estructura tipo 2- D_{2d} . En definitiva, se está representando la altura de la barrera que separa los dos conformeros simétricos en función de la distancia de los H_2 . Se puede ver cómo el potencial se vuelve altamente repulsivo cuando las dos moléculas de H_2 se acercan, mientras que cuando se alejan la barrera aumenta monótonamente, hasta que en el límite de disociación se hace infranqueable, teniendo por un lado una molécula H_3^+ y por otro un H_2 . Para poder comparar la bondad de los cálculos DFT/B3(H), se muestran en la figura 6.3 cálculos CCSD(T) y MP2, en todos ellos se utiliza la base cc-pVTZ.

Otro aspecto de la superficie de gran interés es el que describe las interacciones a largo alcance, que juegan un papel protagonista en estudios de dinámica de reactividad y fragmentación del agregado. En la figura 6.4 se muestra una comparación entre el comportamiento de la superficie analítica de Xie y colaboradores [106] y la calculada mediante DFT/B3(H) [116]. Queda patente la dificultad de ajustar una superficie a expresiones analíticas de forma global.

Por último, se ha expuesto en la tabla 6.3 el tiempo que se toma cada nivel de teoría en calcular la energía de un punto del espacio configuracional, para dos bases distintas. En este caso, el punto escogido es la configuración 1- C_{2v} optimizada para B3(H) con la base cc-pVQZ. Se puede comprobar que la opción DFT/B3(H) con la base cc-pVTZ permite calcular un número elevado de puntos a un coste razonable. Nótese que para cualquier simulación que requiera calcular del orden de millones de puntos con la base cc-pVQZ, el DFT es el único método con el que se obtendrían resultados en tiempos inferiores al año.

6.3 Detalles de la simulación

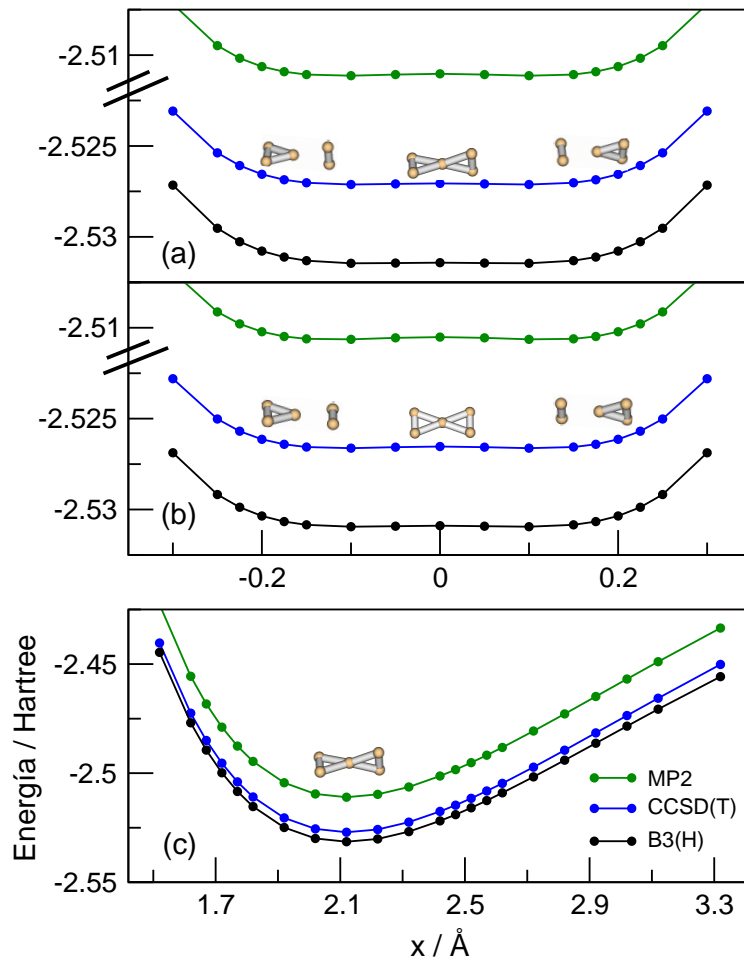


Figura 6.3: Energías totales (u.a.) optimizadas para el H_5^+ calculadas mediante MP2 y DFT/B3(H) usando la base cc-pVTZ. El eje de las x se encuentra a lo largo de la dirección que une los centros de masas de los dos monómeros H_2 . En los dos paneles superiores se muestra la posición del protón central para estructuras con simetría $2-D_{2d}$ (a) y $4-D_{2h}$ (b). En el panel (c) se varía la distancia entre los dos H_2 para una geometría con simetría $2-D_{2d}$.

6.3. Detalles de la simulación

El H_5^+ es un sistema especialmente difícil de tratar mediante la técnica PIMC, debido en gran parte a la falta de superficies analíticas que describan correctamente las regiones de corto y largo alcance. Por otro lado, el hidrógeno es el átomo más ligero, y por lo tanto el que presenta una mayor deslocalización espacial, lo que obliga a considerar en los cálculos un número muy alto de

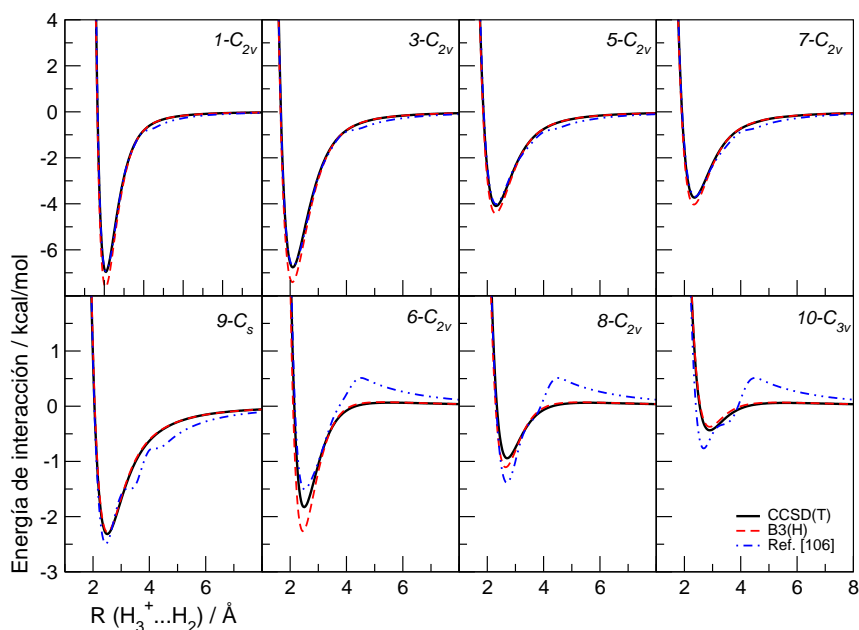


Figura 6.4: Comparación entre la superficie analítica de Xie *et al.* [106] y la calculada mediante DFT/B3(H) [116]. En el eje de abscisas se representa la distancia entre los centros de masas de los fragmentos H_3^+ y H_2 .

Tabla 6.3: Coste computacional de los distintos niveles de teoría para el cálculo de un punto (en segundos) y para un millón de puntos (en días).

| Nivel de teoría | Base | t (s) | 10^6 t (días) |
|-----------------|---------|-------|-----------------|
| DFT/B3(H) | | 1.7 | 20 |
| MP2 | cc-pVTZ | 2.0 | 23 |
| CCSD(T) | | 5.6 | 65 |
| DFT/B3(H) | | 14.4 | 167 |
| MP2 | cc-pVQZ | 36.8 | 426 |
| CCSD(T) | | 138.1 | 1598 |

cuentas (M) para poder describir correctamente el comportamiento de este tipo de compuestos hidrogenados. El funcional DFT/B3(H), uniendo precisión y bajo coste computacional, hace posible conseguir converger estos cálculos cuánticos a una temperatura finita.

Se puede recurrir a la frecuencia fundamental del H_2 ($\hbar\omega_0 \approx 4000 \text{ cm}^{-1}$, ver tabla 6.2) para obtener una estimación de cuántas cuentas son necesarias en

6.3 Detalles de la simulación

el cálculo de las propiedades de cualquier complejo hidrogenado a cualquier temperatura:

$$M \gg \frac{\hbar\omega}{k_B T} \approx \frac{5800}{T} \quad (6.1)$$

Hay que tener en cuenta que la ecuación 6.1 proporciona sólo una estimación del número mínimo de cuentas, es necesario un estudio detallado de convergencia en esta variable para poder obtener resultados fiables. En cálculos anteriores [109–111], las limitaciones computacionales obligaron a reducir el número de cuentas a 64, por lo tanto las magnitudes calculadas no podían estar debidamente convergidas.

6.3.1. H₂

La curva de potencial que proporciona el funcional B3(H) predice una energía de disociación de la molécula de H₂ de $-0,84$ Hartree, bastante alejado del valor real de -1 Hartree. Esto se debe a que el método DFT tiende a mantener juntos los electrones de la molécula, de modo que la curva describe la disociación del H₂ en H⁻ y H⁺. Sin embargo, las inmediaciones del pozo quedan bien descritas mediante esta teoría. En la figura 6.5 se muestra la curva DFT/B3(H) en la base de nuestros cálculos, cc-pVTZ, y se compara con el cálculo de referencia CCSD(T) en la base cc-pVQZ, y con el cálculo MP2 en la base cc-pVQZ que, como puede verse, posee un comportamiento muy poco deseable para realizar dinámica, además de describir incorrectamente el fondo del pozo.

Con la curva B3(H) definida en una malla densa de puntos en un rango amplio de distancias, se puede obtener el valor del potencial a cualquier distancia recurriendo a interpolaciones cúbicas. Esto nos permite realizar cálculos sin la necesidad de llamar constantemente al paquete comercial *Gaussian03*. La considerable rapidez que se adquiere mediante esta aproximación nos permite establecer el H₂ como un laboratorio perfecto donde realizar todo tipo de pruebas técnicas, como analizar distintos métodos de muestreo y estimadores de energía. A su vez, el H₂ posee una sola dimensión, lo que nos permite resolver la ecuación de Schrödinger numéricamente mediante el método de Truhlar-Numerov.

Se hicieron pruebas con distintos métodos de muestreo, en la figura 6.6 puede verse cómo el muestreo sencillo *cuenta a cuenta* necesita unos 100000 pasos MC para alcanzar la termalización, mientras que con el staging [39] bastan poco más de mil.

En la tabla 6.4 se han probado dos estimadores de energía cinética, el termodinámico [40] y el del virial [41]. Puede verse cómo el comportamiento de

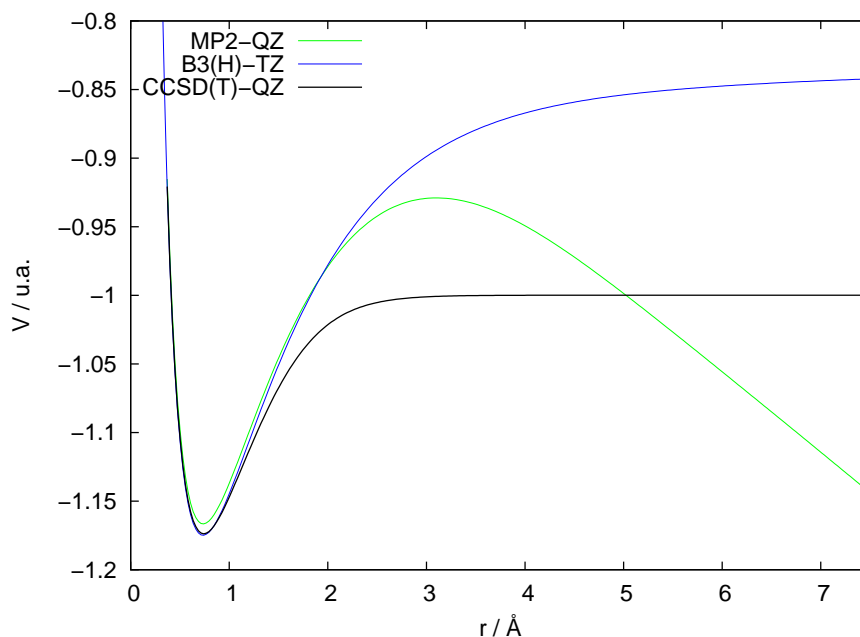


Figura 6.5: Curvas de potencial para el H_2 calculadas con CCSD(T), MP2 y DFT/B3(H).

ambos es muy similar, motivo que nos lleva a inclinarnos por el uso del primero para complejos mayores donde los cálculos se hacen más pesados, ya que la diferencia en tiempos es de un orden de magnitud.

6.4. Resultados y discusión

En esta sección se detallan los resultados obtenidos para el H_5^+ a 10 K mediante el uso de la técnica *Path Integral Monte Carlo*. Se han obtenido distribuciones radiales y angulares clásicas y cuánticas, energías de punto cero del agregado y sus fragmentos, H_3^+ y H_2 , y finalmente la energía de disociación del H_5^+ . Se compararán estos resultados con las medidas experimentales más recientes y con cálculos anteriores. A la exposición de los resultados le acompañará su pertinente interpretación física.

En los cálculos se han usado $M = 1000$ cuentas, y se ha empleado el método de muestreo *staging* [39]. Las magnitudes se han promediado sobre 60000 pasos MC después de la termalización, que ha constado de 20000 pasos. Se ha aplicado a las distribuciones geométricas un suavizado consistente en escoger

6.4 Resultados y discusión

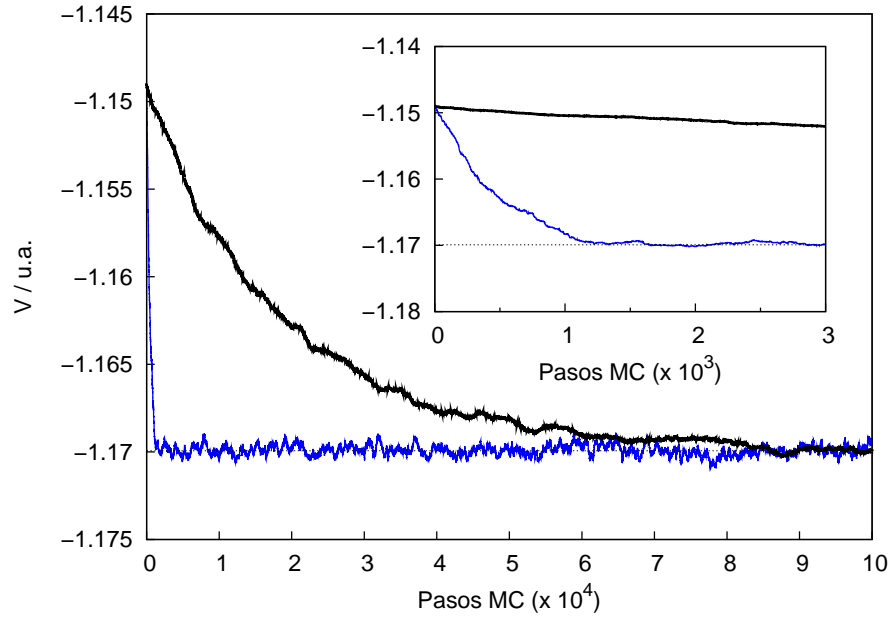


Figura 6.6: Comparación de dos técnicas de muestreo para el H_2 a 10 K. En línea negra, *cuenta a cuenta*, y en línea azul, *staging*.

Tabla 6.4: Convergencia con el número de cuentas para el H_2 a 10 K de la energía potencial (V) y la energía total usando los estimadores termodinámico (E_T) y del virial (E_V), en unidades atómicas.

| M | $\langle V \rangle$ | $\langle E_T \rangle$ | $\langle E_V \rangle$ |
|------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| 10 | -1.17469 | -1.17438 | -1.17427 |
| 50 | -1.17406 | -1.17315 | -1.17311 |
| 100 | -1.17327 | -1.17171 | -1.17144 |
| 200 | -1.17208 | -1.16939 | -1.16923 |
| 300 | -1.17133 | -1.16798 | -1.16786 |
| 400 | -1.17082 | -1.16682 | -1.16685 |
| 500 | -1.17050 | -1.16622 | -1.16616 |
| 700 | -1.17016 | -1.16549 | -1.16548 |
| 1000 | -1.16993 | -1.16504 | -1.16505 |
| 1500 | -1.16980 | -1.16472 | -1.16466 |
| 2000 | -1.16972 | -1.16457 | -1.16466 |
| 3000 | -1.16970 | -1.16444 | -1.16461 |

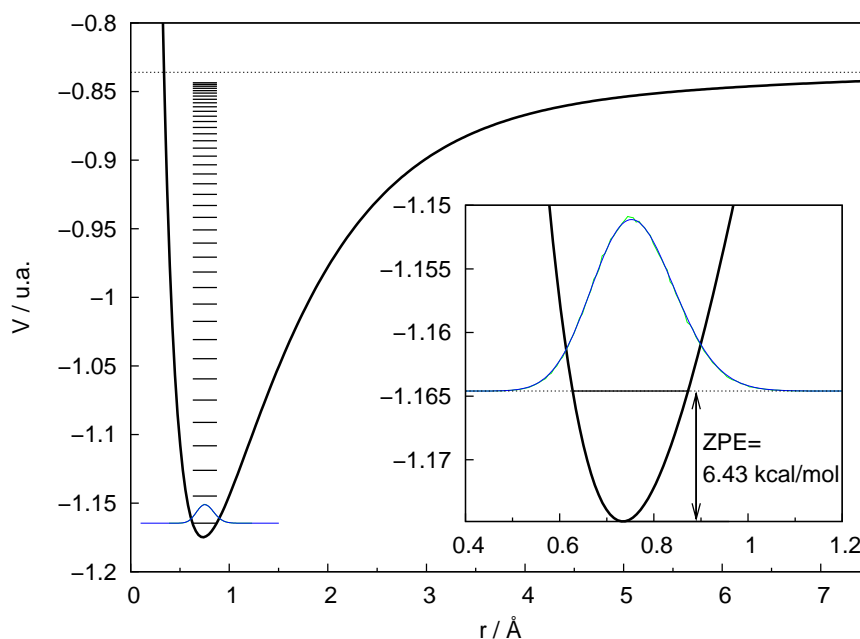


Figura 6.7: Curva de potencial de la molécula de H_2 calculada mediante DFT/B3(H) con la base cc-pVTZ. Sobre ella se muestran los primeros 40 niveles de momento angular total nulo. Se muestra la ZPE y una comparación de la densidad de probabilidad correspondiente al estado fundamental calculada mediante Truhlar-Numerov (azul) y *Path Integral Monte Carlo* (verde).

un tamaño adecuado para las cajas de los histogramas combinado con splines cúbicos. Los errores han sido estimados mediante la técnica de *block average*.

En la figura 6.8(a) se muestran las distribuciones de pares clásica y cuántica. Por completitud, se han añadido al gráfico unas barras verticales cuyas posiciones corresponden a las distancias existentes en los cuatro primeros conformeros calculados mediante DFT/B3(H). El cálculo clásico muestra cinco picos bien localizados en las distancias correspondientes al conformero 1-C_{2v} . Sin embargo, el cálculo cuántico se presenta mucho más deslocalizado espacialmente, y engloba las cuatro estructuras más bajas en energía. En particular, los dos primeros picos clásicos correspondientes a las diferentes elongaciones de los dos H_2 dentro del H_5^+ , se funden en el cálculo cuántico en un solo pico que se extiende en el rango 0.7-1.0 Å. El siguiente pico cuántico es mucho más ancho, y engloba regiones de distancias intermedias dentro del agregado, de 1.0 a 1.4 Å. Por último, el tercer pico se encuentra ligeramente desplazado hacia distancias mayores, presentando el máximo en 2.3 Å, mientras que el cálculo clásico muestra el máximo correspondiente a 2.23 Å. Estos cambios

6.4 Resultados y discusión

que introduce el cálculo cuántico respecto del clásico obedecen a una mayor deslocalización espacial generalizada, lo que permite en particular que se produzca la transferencia del protón interno entre las dos estructuras 1-C_{2v} a través de la estructura simétrica de punto de silla, 2-D_{2d}.

La figura 6.8(b) muestra las distribuciones clásica y cuántica en la distancia entre los dos H₂, denotada como R . Al igual que en el caso anterior, la distribución clásica muestra un pico muy estrecho con un máximo en la distancia más probable, 2.15 Å, mientras que la cuántica se ensancha y el valor del máximo se desplaza a distancias mayores, 2.20 Å.

La figura 6.8(c) muestra las distribuciones clásica y cuántica en la coordenada r_p , medida como la diferencia de distancias del protón interno a las dos unidades H₂, r_{p1} y r_{p2} . De nuevo puede constatarse que el cálculo clásico es compatible con una estructura 1-C_{2v}, mostrando un doble pico, debido a los dos pozos simétricos en esa coordenada. El cálculo cuántico vuelve a mostrar una deslocalización espacial, esta vez más patente en el comportamiento del protón interno, cuya distribución se extiende a lo largo de toda la coordenada R , es decir, que el protón está totalmente deslocalizado entre las dos unidades H₂.

Con el objeto de investigar otros efectos cuánticos presentes en este sistema, como las rotaciones de las unidades H₂ alrededor del eje que las une, se han calculado las distribuciones angulares que se muestran en la figura 6.9. La distribución $D(\gamma)$ recoge cómo se comporta el ángulo diedro γ (ver fig. 6.9(a)), definido a través de tres vectores no colineales, los dos vectores que definen las direcciones de los monómeros H₂ y el vector que une sus centros de masas. Este ángulo corresponde a la rotación de los H₂ alrededor del eje que los une. Por otro lado, $D(\theta)$ está relacionada con el ángulo subtendido por el vector de un monómero H₂ y el que une su centro de masas y el protón interno (ver fig. 6.9b). Este ángulo corresponde con el *bending* del H₃⁺. Las versiones clásicas de ambas distribuciones coinciden en presentar un pico muy localizado alrededor de 90°, mientras que en las cuánticas existen diferencias sustanciales. $D(\theta)$ se presenta más ancha que su contrapartida clásica, sin embargo $D(\gamma)$ se extiende sobre todo el intervalo angular. Esto demuestra que la rotación de los H₂ es prácticamente libre, con lo que el estado vibracional fundamental debe ser combinación de los cuatro confórmeros más bajos en energía 1-C_{2v}, 2-D_{2d}, 3-C_{2v} y 4-D_{2h}, y no sólo 2-D_{2d}, como ha sido afirmado recientemente [112].

Una última distribución geométrica que describe muy bien el carácter cuántico de este sistema se muestra en la figura 6.10. En el eje de abscisas se coloca r_p , la diferencia de distancias entre el protón interno y los centros de masas de las dos unidades H₂, y el eje de ordenadas corresponde con R , el tamaño de la caja, la distancia entre dichos centros de masas. En el panel superior se

Agregados protonados de hidrógeno: H_5^+

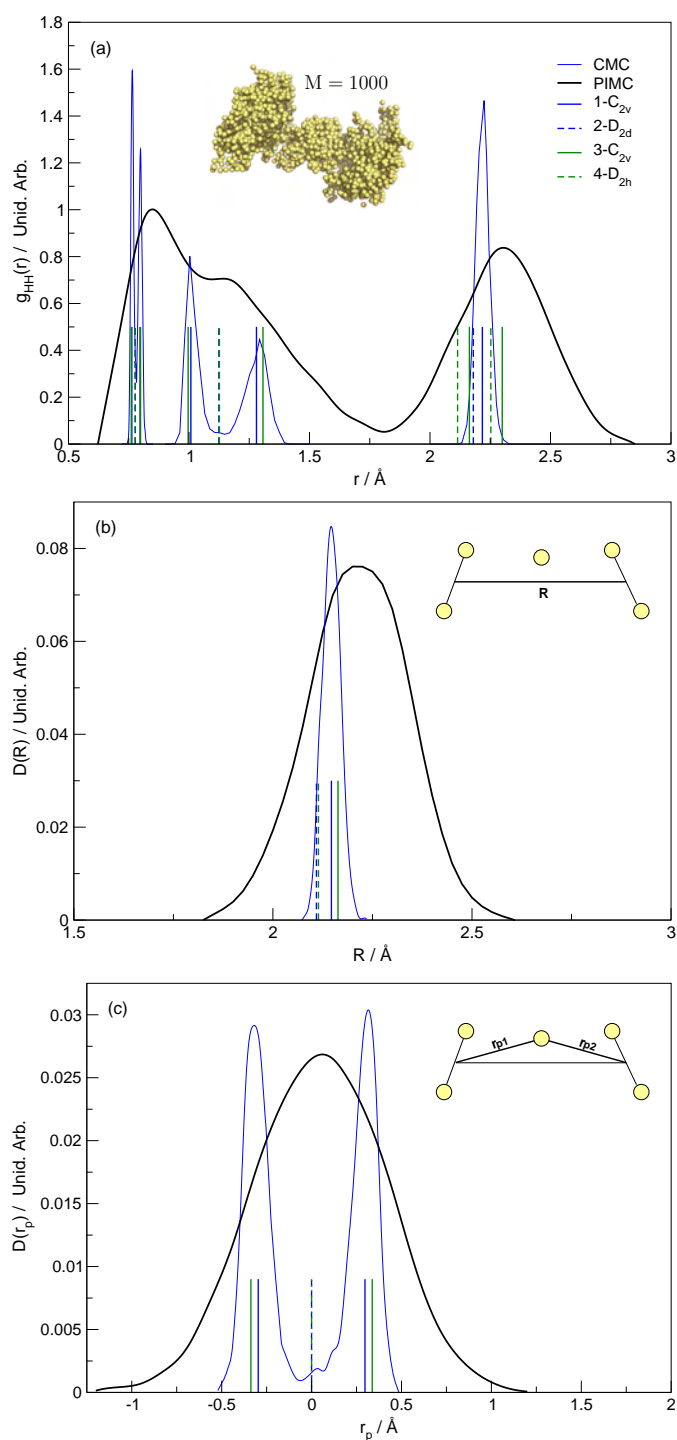


Figura 6.8: Distribuciones radiales clásicas y cuánticas del H_5^+ a 10 K.

6.4 Resultados y discusión

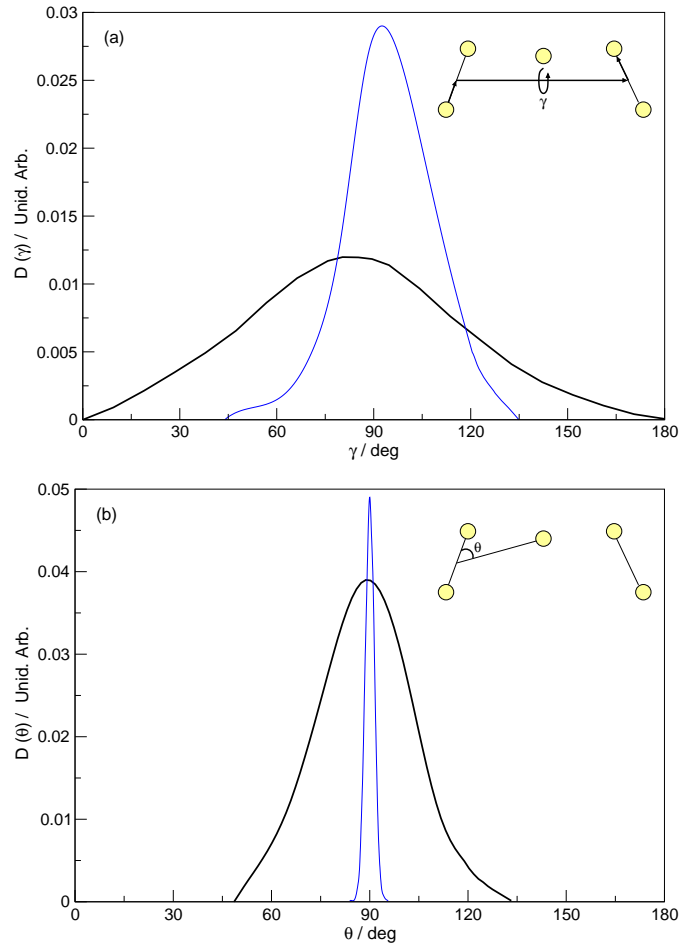


Figura 6.9: Distribuciones angulares clásicas y cuánticas del H_5^+ a 10 K.

muestra el cálculo clásico, en el que se pueden ver dos máximos que proceden del doble pozo en el que el protón interno desarrolla su dinámica, a la vez que el tamaño de la caja es bastante rígido. En la versión cuántica, este comportamiento cambia de forma dramática: el protón interno ya no ve los dos pozos, su energía del punto cero es tan alta que prácticamente siente una superficie plana en la que se encuentra totalmente deslocalizado, un escenario similar al de una partícula en una caja. La distancia R experimenta a su vez una gran deslocalización espacial, dejando patente de nuevo que los efectos cuánticos son fundamentales en este sistema.

Además de distribuciones geométricas, se han calculado energías de punto cero del H_5^+ y sus fragmentos, H_3^+ y H_2 , a una temperatura de 10 K (ver tabla 6.5) y la correspondiente energía de disociación del agregado. En la figura 6.11 se

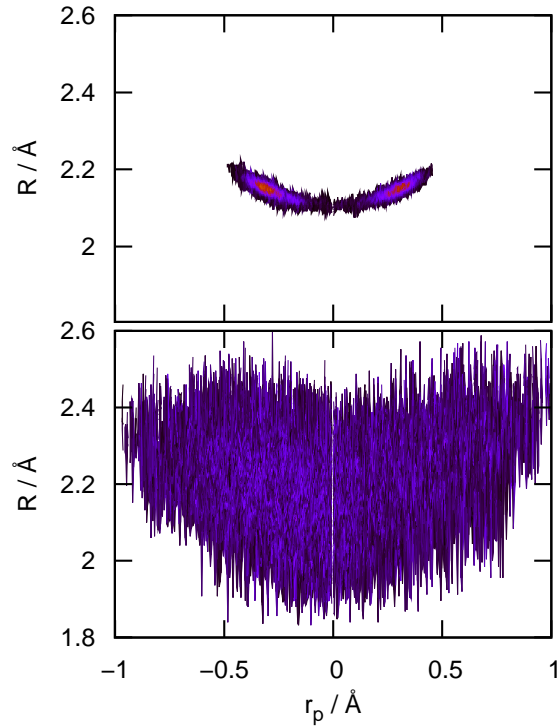


Figura 6.10: Distribuciones posición del protón interno *vs* tamaño del agregado, clásica (panel superior) y cuántica (panel inferior), para el H_5^+ a 10 K.

muestra además el cálculo de convergencia para las energías potencial y total tanto del agregado H_5^+ como de sus fragmentos con el objeto de mostrar que la energía potencial, y por lo tanto las magnitudes estructurales, son más fáciles de converger que la energía total.

Tabla 6.5: Energías del H_5^+ y sus fragmentos, H_3^+ y H_2 , a 10 K.

| Sistema | E_{\min} (Hartree) | $\langle \Delta V \rangle$ (kcal/mol) | $\langle \Delta E \rangle$ (kcal/mol) |
|----------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| H_5^+ | -2,5315151 | $10,89 \pm 0,02$ | $20,60 \pm 0,15$ |
| H_3^+ | -1,3416175 | $6,38 \pm 0,03$ | $11,73 \pm 0,14$ |
| H_2 | -1,1748485 | $3,09 \pm 0,01$ | $6,45 \pm 0,07$ |

La diferencia de las energías de punto cero del agregado y de los fragmentos que aparecen en la tabla 6.5 resulta:

$$\Delta(\text{ZPE}) = 2,42 \pm 0,36 \text{ kcal/mol} \quad (6.2)$$

6.4 Resultados y discusión

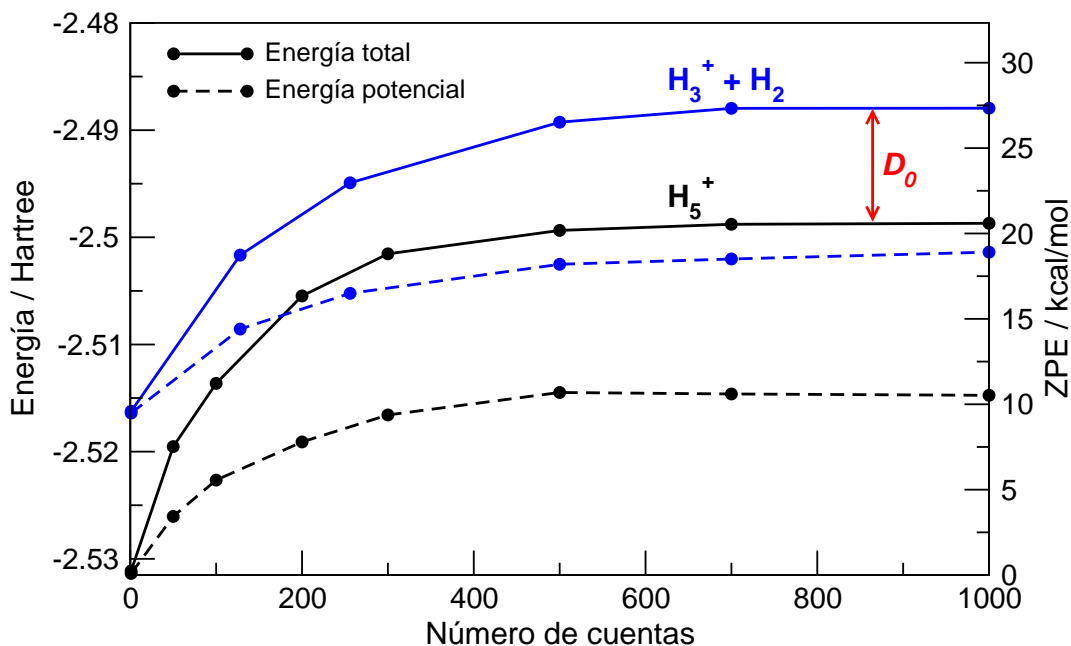


Figura 6.11: Estudio de convergencia en el número de cuentas para el H_5^+ a 10 K.

Sin embargo, éstas están referidas al fondo del pozo de la superficie de energía potencial de cada caso. Para lograr la energía de disociación D_0 es necesario añadir a la energía de los fragmentos la profundidad del pozo del H_5^+ , cuyo valor es, para nuestros cálculos DFT/B3(H) cc-pVTZ, de $D_e = 9,44$ kcal/mol. Con esto, se tiene que:

$$D_0 = D_e - \Delta(\text{ZPE}) = 7,02 \pm 0,36 \text{ kcal/mol} \quad (6.3)$$

Los errores han sido estimados mediante el procedimiento descrito en la sección 2.4 y en [25].

Los cálculos arrojan un valor para la energía de disociación de $D_0 = 7,02 \pm 0,36$ kcal/mol. En la tabla 6.6 puede verse este valor comparado con otros resultados teóricos y experimentales. El presente estudio predice un valor para la energía de disociación mayor que Acioli y colaboradores, que obtienen $D_0 = 6,37 \pm 0,01$ kcal/mol [112], lo que sin duda es debido en gran parte a la superficie de energía potencial utilizada. El valor de energía de disociación que se presenta en este trabajo queda más cerca del límite superior que establecen las medidas experimentales, de 7,44 kcal/mol, publicado recientemente por Cheng y colaboradores [98], valor extraído del espectro infrarrojo de fotodisociación del H_5^+ . Asimismo, el valor de D_0 que aquí se presenta está en muy buen

acuerdo con anteriores datos experimentales de entalpías de disociación sobre el rango de temperaturas 25-300 K para la reacción $\text{H}_5^+ \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}_2$, $6,6 \pm 0,3$, $6,9 \pm 0,3$ y $7,0 \pm 0,1$ kcal/mol [99–101]. En estas comparaciones con resultados experimentales y teóricos, donde se ha utilizado la aproximación armónica para calcular la energía de disociación, ha de resaltarse la importancia de un cálculo que incluya de forma correcta la alta anarmonicidad en este sistema, donde los efectos cuánticos nucleares son particularmente importantes.

Tabla 6.6: Energías de disociación del H_5^+ . En la mitad superior se muestran los trabajos experimentales, mientras que los teóricos aparecen en la mitad inferior.

| Trabajo | T (K) | D_0 (kcal/mol) |
|---|---------|------------------|
| Beuhler <i>et al.</i> (1983) [99] | 25-330 | 6.6 ± 0.3 |
| Hiraoka (1987) [100] | 25-330 | 6.9 ± 0.3 |
| Hiraoka, Mori (1989) [101] | 25-330 | 7.0 ± 0.1 |
| Cheng <i>et al.</i> (2010) [98] | N/A | 7.44 |
| Ohta <i>et al.</i> (2004) / PIMD-MP2 [111] | 5 - 200 | N/A |
| Acioli <i>et al.</i> (2008) / DMC [112] | 0 | 6.37 ± 0.01 |
| Pérez de Tudela <i>et al.</i> (2010) / PIMC-DFT [117] | 10 | 7.02 ± 0.36 |

En este trabajo se ha mostrado que los cálculos de estructura electrónica basados en el funcional DFT/B3(H) proporcionan una representación global de la superficie de energía potencial del H_5^+ a un coste computacional muy bajo, lo que nos ha permitido describir por primera vez la transferencia del protón central. Por otro lado, comparando con cálculos clásicos, se ha demostrado la importancia que los efectos cuánticos de los núcleos tienen en la estructura del H_5^+ . Por último, queda resaltar que ha sido en este trabajo donde por primera vez se han obtenido resultados mediante *on fly* PIMC completamente convergidos.

El complejo H_5^+ juega un papel fundamental en los procesos de fragmentación de complejos deuterados en el medio interestelar [102], ya que, aunque siendo el más sencillo [118], es el más accesible tanto a cálculos teóricos como a medidas experimentales. Una de las futuras líneas de investigación, por tanto, debe ir enfocada en el estudio de los isotómeros de esta especie. A su vez, dada las bondades de la superficie DFT/B3(H), se puede aspirar a estudiar complejos más grandes H_7^+ , H_9^+ , H_{11}^+ , todos ellos con una alta relevancia astrofísica y con propiedades estructurales interesantes aunque poco estudiadas.

6.4 Resultados y discusión

Los complejos hidrogenados en medios interestelares se encuentran a temperaturas que oscilan entre los 10 K y los 50 K, sin embargo sería interesante conocer el comportamiento de estos sistemas a temperaturas más altas, propias de otras regiones. Por último, para destacar la relevancia del H_5^+ como emblema de complejos hidrogenados muy presentes en reacciones astrofísicas, actualmente se siguen haciendo enormes esfuerzos para construir superficies de energía potencial analíticas, con las que poder realizar cálculos sin las restricciones computacionales que entrañan las aproximaciones *ab initio*, y con la suficiente precisión como para poder describir no sólo aspectos energéticos y estructurales del H_5^+ , sino también para realizar estudios colisionales y de fragmentación.

Capítulo 7

El agregado Cs_2He_n

7.1. Introducción

Las nanogotas de helio han demostrado ser unas excepcionales matrices en las que poder llevar a cabo experimentos de espectroscopia molecular de alta resolución. Desde los primeros trabajos experimentales sobre la espectroscopía infrarroja (IR) de la molécula SF_6 depositada dentro de una gota de helio [16, 17], los posteriores avances en la síntesis y caracterización de especies moleculares solvatadas [119, 120] han permitido llevar a cabo estudios espectroscópicos de alta resolución de diferentes especies en entornos fríos. Mediante la técnica de enfriado por evaporación, las gotas llegan a alcanzar temperaturas de hasta 0,4 K. No obstante, se mantienen en estado líquido incluso en presencia de la especie dopante, y de hecho son superfluidas [121], constituyendo una muestra única del solvente más débil que puede ser cargado prácticamente a voluntad con impurezas atómicas o moleculares. De este modo, se obtienen espectros IR rotacionales para $\text{Ar}_n\text{-HF}$ [122], $\text{N}_2\text{-HF}$ y OC-HF [123] y C_2H_4 [124] en nanogotas de helio. Medidas IR de alta resolución se han realizado para CO [125, 126] en pequeños agregados de helio. Todos estos estudios revelaron interesantes características relacionadas con la naturaleza cuántica del solvente.

Como paradigma de este tipo de sistemas, el espectro IR de la molécula de sulfuro de carbonilo (OCS) alojada dentro de nanogotas de helio bosónico ha proporcionado una evidencia directa del comportamiento superfluido de tal entorno a nivel microscópico [121, 127]. El espectro IR de OCS dentro de una gota de helio fermiónico ^3He recuerda a los espectros de moléculas muy pesadas inmersas en líquidos y muestra un perfil ancho y sin estructura. Sin embargo, el espectro de OCS dentro de una gota de helio bosónico ^4He resulta muy similar

al correspondiente a la molécula aislada en fase gas, presentado ramas P y R bien definidas, y por lo tanto indicando que esta molécula gira libremente dentro de este entorno bosónico.

Diversos enfoques mecanocuánticos han sido empleados para describir de forma teórica la estructura y la energética de agregados de helio bosónicos tanto puros como dopados. Entre ellos, cabe destacar el *Diffusion Monte Carlo* (DMC) [128–130], el *Path Integral Monte Carlo* (PIMC) de temperatura finita [32, 131–134], así como la teoría del funcional de la densidad (DFT) (ver [10] para una extensa revisión). Para agregados fermiónicos, la complejidad adicional que añade la estructura nodal de la función de onda introduce dificultades a la hora de aplicar estas metodologías. Por ejemplo, en cálculos DMC, los nodos han de ser previstos de antemano [8], y sólo recientemente ha sido desarrollada una nueva técnica que hace frente a este obstáculo [135].

Imitando los cálculos de estructura electrónica, un enfoque químico cuántico (QC) alternativo que considera a la molécula dopante como los núcleos y al solvente como los electrones fue aplicada por primera vez a estudiar el estado más bajo triplete de agregados tipo $X-(^3\text{He})$, con X cualquier gas ideal o SF_6 [136]. Una propuesta similar, incluyendo la metodología de interacción de configuraciones, fue empleada en el estudio de complejos antraceno- He_2 [137, 138], incluyendo especies bosónicas y fermiónicas. A su vez, se han publicado cálculos variacionales para una molécula diatómica rígida rodeada de hasta cinco helios bosones [139].

Se ha extendido esta idea con el fin de tratar agregados del tipo $\text{He}_N\text{-BC(X)}$ de mayor tamaño, $N \leq 60$, donde BC es una molécula diatómica en su estado electrónico fundamental [140–144]. Para considerar la naturaleza cuántica de los átomos de helio el entorno, se han empleado metodologías Hartree (H) o Hartree-Fock (HF) para bosones y fermiones respectivamente. La diferencia principal entre un medio bosónico y otro fermiónico radica, según los cálculos, en que en el segundo caso aparece un alto grado de degeneración de los posibles estados de espín. Para el caso de agregados mezcla en los que estén presentes átomos bosónicos y fermiónicos, se ha desarrollado un procedimiento basado en un campo autoconsistente [145] que se alterna entre los tratamientos H y HF [140, 141, 146].

La superficie de energía potencial (PES) es una pieza clave en este tipo de sistemas. Las energías y estructuras de agregados pequeños van a mostrar una fuerte dependencia con la calidad de la PES empleada, de tal modo que se hace deseable el uso de metodologías *ab initio* para obtener dichas superficies. En el caso de tener como dopante la molécula Br_2 , se ha mostrado [147] que puede construirse de forma precisa un modelo de PES para el complejo tetraatómico

7.1 Introducción

$\text{He}_2\text{-Br}_2$ formado como la suma de dos He-Br_2 potenciales triatómicos, ajustados analíticamente a puntos *ab initio* [148, 149], presentando mínimos en las configuraciones en forma de T y lineal, más una interacción He-He semiempírica [150]. De manera similar, los cálculos *ab initio* realizados para el agregado triatómico He-ICl [151] predicen tres mínimos que corresponden a las configuraciones lineal (He junto al I), otra análoga a la de forma de T y una última antilineal (He junto al Cl). Modelar la PES como una suma de interacciones triatómicas He-ICl y de pares He-He ha podido ser verificado mediante la comparación con cálculos *ab initio* en $\text{He}_2\text{-ICl}$ [152]. Como conclusión, se puede asumir que para agregados $\text{He}_N\text{-BC}$, la correspondiente PES en general puede describirse con precisión como la suma de N potenciales triatómicos He-BC más $N(N - 1)/2$ interacciones de pares de helios.

Para impurezas como Br_2 , Cl_2 o ICl, cuyas interacciones con átomos de helio son mucho más fuertes (y se localizan a menores distancias) que las correspondientes He-He, estos átomos tienden a rodear el dopante, es decir, la impureza se sitúa en el interior del agregado de helio. Además, para agregados bosónicos, el tratamiento tipo Hartree muestra que la configuración más estable corresponde a la ocupación de un mismo orbital para todos los átomos de helio, lo que le proporciona un carácter de condensado de Bose. Por último, la principal asunción implicada en este enfoque QC (*i.e.* el desacoplo del momento angular orbital de la rotación de la molécula BC y la adiabaticidad de la vibración de BC frente a los movimientos de los helios) ha sido verificada en un sistema con un dopante pesado, como es el agregado $^4\text{He}_2\text{-Br}_2(\text{X})$ [153].

Los átomos alcalinos capturados por un haz de nanogotas de helio permanecen en la superficie de dichas gotas, donde se mueven formando moléculas mediante colisiones frías. En este contexto, se ha medido recientemente el espectro visible de absorción de nanogotas frías de helio dopadas con dímeros de cesio en su estado fundamental triplete $^3\Sigma_u^+$ [154]. Por sí mismo, el dímero de cesio es su estado fundamental triplete juega un papel fundamental en reacciones frías átomo-átomo y átomo-molécula, en el enfriamiento molecular inducido por láser y en control coherente [155]. Por otra parte, este estado electrónico junto con el $^1\Sigma_g^+$ han sido seleccionados para detectar experimentalmente pequeñas variaciones en el cociente de masas electrón-protón [156], que tiene relevancia en el marco de los modelos que intentan explicar la cantidad de energía negra que domina el Universo. Como dopante, en presencia de agregados de helio, las características de las interacciones He-He y He- Cs_2 corroboran la disposición antes mencionada en la que la impureza quedaría ligada a la gota, en lugar de inmersa dentro de ella. Una situación similar ha sido publicada recientemente para agregados de helio dopados con Li_2 a través de cálculos DMC ($T = 0$ K) [157]. Con el fin de examinar esta conjetura, hemos llevado

a cabo un estudio PIMC de estos agregados a una temperatura $T = 1$ K, suficientemente baja como para ser representativa, pero sin llegar a presentar problemas de intercambio de átomos de helio, En efecto, como se verá más adelante, la interacción He-He presenta un mínimo de unos 8 cm^{-1} a unos 3 \AA . Se han examinado varios tamaños de agregados ($N = 6, 8, 10, 30$), y para ello ha sido preciso establecer la configuración inicial mediante la utilización de un algoritmo evolutivo.

7.2. Superficie de energía potencial del $\text{He-Cs}_2(^3\Sigma_u^+)$

Cálculos teóricos sobre el dímero de cesio indican que el estado $^3\Sigma_u^+$ tiene un pozo profundo [158]. Recientemente, se han detectado hasta 41 niveles vibracionales y, basados en estos datos, se ha derivado una curva de energía potencial analítica [159]. En cuanto al complejo $\text{He-Cs}_2(^3\Sigma_u^+)$, se han realizado cálculos *ab initio* usando el método *coupled cluster* con excitaciones simples, dobles y triples, estas últimas tratadas perturbativamente, RCCSD(T) [160]. La correlación se ha incluido sólo en los electrones de valencia. Para estos cálculos, se ha utilizado el potencial de núcleo efectivo CRENBL [161] y fue la base d-aug-cc-pVQZ la que se estimó adecuada en el compromiso entre precisión y tiempo computacional. Congelando el dímero de cesio en su distancia de equilibrio, $r_{\text{eq}} = 6,75 \text{ \AA}$ (ver diagrama 7.1), se han realizado cálculos de estructura electrónica para distintas distancias del centro de masas del Cs_2 al átomo de helio y para distintas orientaciones en el rango $0 \leq \theta \leq \pi/2$, hasta un total de 355 puntos. La superficie presenta un mínimo global en la orientación perpendicular, con una profundidad de pozo de unos 2 cm^{-1} , situado a una distancia de $6,75 \text{ \AA}$. Esta profundidad va gradualmente decreciendo hasta la configuración lineal, donde se presenta un pozo de $0,75 \text{ cm}^{-1}$ a una distancia del centro de masas de unos $11,5 \text{ \AA}$.

La superficie de energía potencial para el agregado triatómico Cs_2He [160] muestra que la interacción del Cs_2 con los átomos de helio es más débil aún que la propia interacción He-He, que para nuestros cálculos hemos tomado la superficie desarrollada en 1991 por Aziz y Slaman [150].

Teniendo en cuenta que el potencial He-He presenta un pozo más profundo que el correspondiente al $\text{Cs}_2\text{-He}$, es esperable que las geometrías de equilibrio correspondan al dímero de cesio unido al agregado de helio He_N distorsionado. Sin embargo, la alta energía de punto cero que posee el helio podría producir una deslocalización espacial tal que la estructura óptima del agregado contenga

7.2 Superficie de energía potencial del He-Cs₂(³Σ_u⁺)

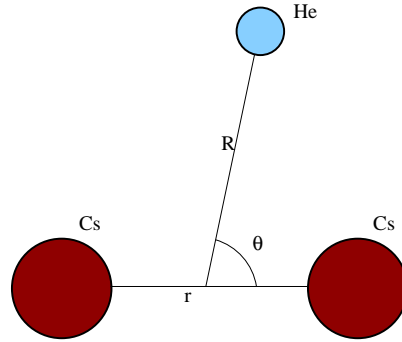


Figura 7.1: Coordenadas de Jacobi para el complejo He-Cs₂.

los átomos de helio rodeando el diátomo de cesio. Se hace necesario, entonces, un cálculo cuántico para resolver esta cuestión.

Como puede observarse en las figuras 7.2 y 7.3, el pozo más profundo se localiza en la geometría en forma de T.

La superficie de energía potencial del complejo Cs₂-He_N se representa analíticamente como una suma de N potenciales triatómicos Cs₂-He más $N/(N-1)$ potenciales de pares He-He:

$$V_{\text{Cs}_2-\text{He}_N}(\mathbf{R}_k; r_{\text{eq}}) = \sum_{k=1}^N V_{\text{Cs}_2-\text{He}}(R_k, \theta_k; r_{\text{eq}}) + \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N V_{\text{He}-\text{He}}(|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|) \quad (7.1)$$

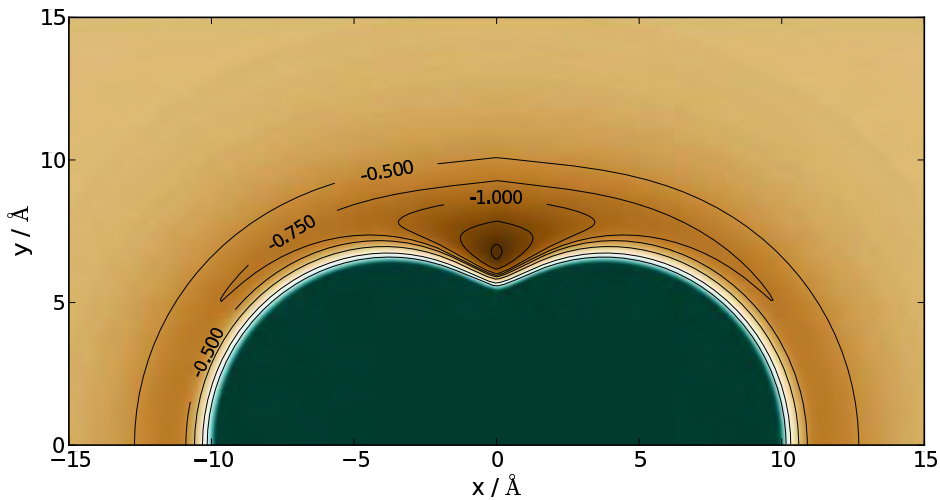


Figura 7.2: Superficie de Energía Potencial del agregado He-Cs₂(³Σ_u). Las energías vienen dadas en cm⁻¹.

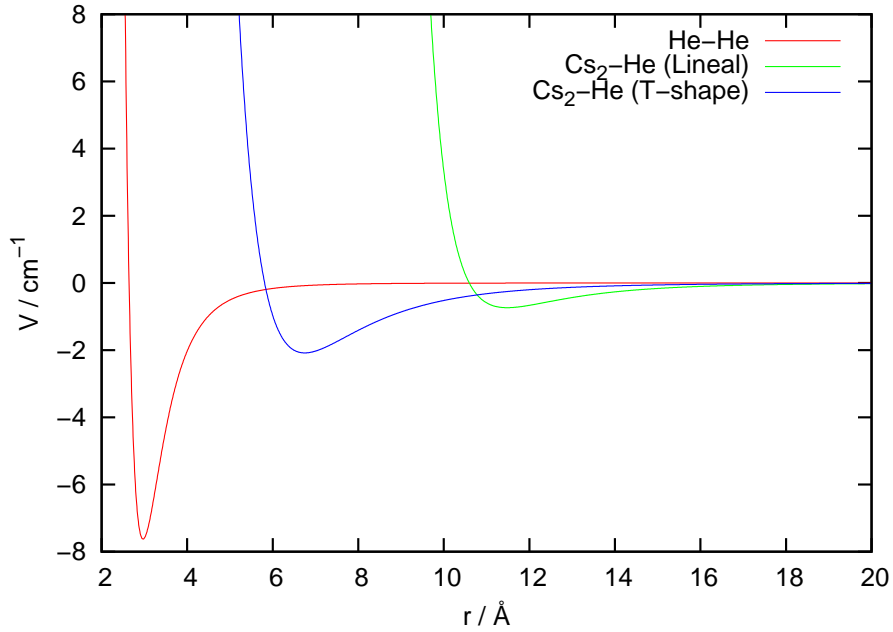


Figura 7.3: Comparación de las curvas de energía potencial He-He y He- Cs_2 para las configuraciones lineal y en forma de T.

El potencial que siente un átomo de helio con coordenadas de Jacobi R, θ puede escribirse con un desarrollo en polinomios de Legendre:

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos \theta) \quad (7.2)$$

A su vez, puede describirse esta interacción como suma de dos potenciales tipo Lennard-Jones:

$$V(R, \theta) = d \left[\left(\frac{\bar{x}}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\bar{x}}{R} \right)^6 \right] \quad (7.3)$$

Los parámetros del Lennard-Jones se han ajustado a los puntos *ab initio* calculados, obteniéndose los siguientes valores:

$$\begin{aligned} d(\theta) &= 0,7 + 0,3411 f(\theta) \\ \bar{x}(\theta) &= 8,1 - 0,5431 g(\theta) \\ f(\theta) &= (1 - \cos \theta)^4 \\ g(\theta) &= (1 - \cos \theta)^2 \end{aligned} \quad (7.4)$$

7.3. Detalles numéricos

Se ha estudiado la energía interna y las propiedades geométricas del complejo Cs_2He_N , para distintos números de átomos de helio. El dímero de cesio se considera fijo, es decir, rígido tanto en la coordenada radial, con su distancia fijada a la distancia de equilibrio ($r_{\text{eq}} = 6,75 \text{ \AA}$), como respecto a la rotación, es decir, se considera que no rota. Esta aproximación resulta buena debido a la enorme masa de los átomos de cesio comparada con la de los átomos de helio.

Se ha utilizado la técnica PIMC para calcular magnitudes energéticas y geométricas a una temperatura de 1 K. El hecho de poder contar con una PES analítica para los cálculos PIMC permite por un lado obtener una muy buena estadística a un coste computacional bajo, y por otro, posibilita el uso del estimador del virial para el cómputo de la energía interna del complejo, ya que se pueden obtener gradientes analíticos.

Al igual que otros métodos Monte Carlo cuánticos, es preciso escoger una configuración de partida al inicio de la simulación. En el PIMC, resulta conveniente partir de una configuración clásica de equilibrio. Para sistemas de pocas dimensiones (hasta unas diez), el método MC suele encontrar el pozo más profundo sin demasiados problemas. Cuando se aumentan las dimensiones, surgen las dificultades, y a menudo el sistema queda anclado en un mínimo local. Para evitar este impedimento, se ha recurrido a un algoritmo evolutivo, descrito en la sección 4. Los parámetros óptimos en la búsqueda de mínimos globales para las superficies de energía potencial correspondientes a los agregados $\text{Cs}_2\text{-He}_N$ se muestran en la tabla 7.1. No obstante, los valores de estos parámetros son orientativos, ya que a menudo deben ser modificados para primar en el algoritmo la diversidad de soluciones frente a la velocidad de encontrar un mínimo, por ejemplo. Para los agregados menores, de hasta diez átomos, el mínimo global se alcanza con seguridad en alguno de los 200 cálculos que se realizan. Sin embargo, para los agregados mayores ha sido necesario un estudio más minucioso, que requiere conocer algo de la física del propio sistema para llegar a la solución.

Para los cálculos cuánticos, se han necesitado 1 millón de pasos MC de terminación y otros 10 millones en los que se recoge la estadística. Se ha utilizado el método *staging* [39] con $m = 4$ para el muestreo, y la energía cinética interna del agregado se ha calculado mediante los estimadores termodinámico y del virial. Las magnitudes calculadas son la energía interna del complejo, y distribuciones geométricas radiales y angulares de un cuerpo y de dos cuerpos.

Tabla 7.1: Parámetros del algoritmo evolutivo optimizados para los agregados $\text{Cs}_2\text{-He}_N$.

| Parámetro | Valor óptimo |
|-------------------------|--------------|
| Población | 30 |
| Torneo | 10 |
| Nº máx. de generaciones | 200 |
| Nº de cáculos | 200 |
| Tolerancia en energía | 0.001 |
| Δ inicial | 0.3 |
| $\delta\eta$ | 0.8 |

7.4. Resultados


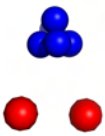

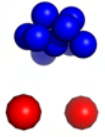

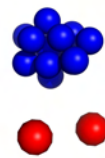
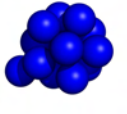
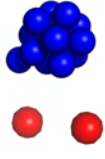
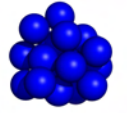
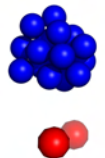
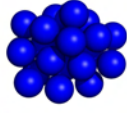
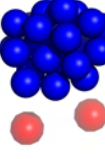
7.4.1. Geometrías y energías clásicas de equilibrio

Los agregados He_2 y He_3 son los únicos que permanecen en un plano, con geometrías lineal y equilátera respectivamente. El He_4 adopta la forma de un tetraedro, y del He_5 al He_7 los átomos se disponen en bipirámides triangular, cuadrangular y pentagonal respectivamente. La estructura del He_7 sirve como base para el resto de agregados medianos, ya que los átomos se van adhiriendo a él de forma ordenada intentando repetir dicha estructura. Por este motivo el He_7 es un agregado muy estable. De este modo, el siguiente agregado con una alta estabilidad es el He_{13} , en el que se tienen dos anillos pentagonales paralelos (10 átomos) y otros tres átomos a lo largo del eje de simetría C_5 , uno entre los anillos y los otros dos a los extremos.

Los agregados siguen creciendo en la dirección de este eje de simetría, siendo el siguiente complejo más estable el He_{19} , que se compone de tres anillos pentagonales (15 átomos) con otros 4 a lo largo del eje, de la misma forma que en el caso del He_{13} . A partir de esta estructura, los agregados dejan de crecer en la dirección del eje de simetría, resulta energéticamente más favorable comenzar a rodearlo. De este modo, el He_{23} no es más que un He_{19} al que se han adherido seis átomos a su ecuador, comportamiento que persiste hasta el He_{30} , el último agregado que se ha considerado en este trabajo. En estos últimos sistemas, el esqueleto que forma la estructura del He_{19} se va gradualmente deformando con el tamaño. La descripción es idéntica para los agregados dopados, con la diferencia de que el eje de simetría del complejo se rompe por la presencia del dímero de cesio. En la tabla 7.2 se exponen las estructuras de equilibrio

7.4 Resultados

Tabla 7.2: Geometrías clásicas de equilibrio de agregados de helio puro y dopados con Cs_2 calculadas mediante un algoritmo evolutivo.

| N | He_N | $\text{Cs}_2\text{-He}$ |
|----|---|--|
| 5 |  |  |
| 10 |  |  |
| 15 |  |  |
| 20 |  |  |
| 25 |  |  |
| 30 |  |  |

de agregados de helio tanto puros como dopados con el dímero Cs_2 , obtenidas mediante el algoritmo evolutivo. Las energías (en cm^{-1}) se incluyen en la tabla 7.3. Como puede observarse, en todos los casos los átomos de helio permanecen unidos, quedando la impureza fuera de la gota.

La diferencia de energía entre los agregados puros y dopados obedece principalmente a la presencia del dímero de cesio, que aporta hasta unos 2 cm^{-1} por cada átomo de helio. Para agregados pequeños, la estructura de la gota de helio no se ve ni siquiera alterada por la impureza molecular, sin embargo, a medida que va aumentando el tamaño del complejo, se produce una casi imperceptible distorsión de la gota, que intenta vagamente rodear la impureza, sin llegar a conseguirlo completamente, gracias al pozo más profundo He-He.

Tabla 7.3: Energías mínimas globales (en cm^{-1}) de los complejos He_N y Cs_2He_N con $N \leq 30$, calculadas mediante un algoritmo evolutivo.

| N | He_N | $\text{Cs}_2\text{-He}_N$ |
|----|---------------|---------------------------|
| 5 | -69.24 | -77.09 |
| 10 | -213.91 | -225.19 |
| 15 | -391.27 | -404.30 |
| 20 | -574.37 | -590.54 |
| 25 | -755.23 | -773.12 |
| 30 | -925.47 | -943.74 |

7.4.2. Geometrías y energías cuánticas a 1 K

Los valores de las energías potencial y total de los agregados $\text{Cs}_2\text{-He}_N$ aparecen en la tabla 7.4, junto a las energías de los agregados puros de helio publicadas en la literatura [162]. En todos los casos la energía de los agregados dopados queda por debajo de la de los puros.

Se examinan las distribuciones radiales en la coordenada R en la gráfica 7.7. La distancia mínima a la que comienza a aparecer probabilidad de presencia se encuentra a $R = 5 \text{ \AA}$, donde el potencial toma unos valores repulsivos del orden de 15 cm^{-1} , que es muy alto para un sistema con un pozo de 2 cm^{-1} . Se puede extraer más información acerca de la disposición de los átomos de helio respecto a la impureza molecular examinando las distribuciones angulares. En la figura 7.4 se muestran las distribuciones cuánticas en el ángulo θ . Nótese que en ambos casos, las distribuciones están centradas en $\theta = \pi/2$, lo que indica

7.4 Resultados

Tabla 7.4: Energías potencial, cinética y total (en cm^{-1}) de los complejos Cs_2He_N , con $N \leq 30$, calculadas mediante PIMC a una temperatura de $T = 1$ K. En la última columna se incluyen las energías de los agregados puros de helio calculadas mediante DMC [162].

| N | Cs_2He_N | | | He_N [162] |
|----|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | $\langle V \rangle$ | $\langle K \rangle$ | $\langle E \rangle$ | E_{DMC} |
| 6 | -17.03 | 15.41 | -1.62 | -1.53 |
| 8 | -25.36 | 21.62 | -3.74 | -3.29 |
| 10 | -30.24 | 23.83 | -6.41 | -5.50 |

que los helios tienden a agruparse en una configuración en forma de T. Las distribuciones en el ángulo γ formado por los vectores posición de dos átomos de helio respecto del centro de masas del Cs_2 se muestran en la figura 7.5. La figura muestra claramente la tendencia de los átomos de helio a mantenerse agregados, próximos a $\gamma = 0$, dejando a la impureza cercana y en paralelo a la superficie. A medida que crece el tamaño del agregado, puede observarse cómo la distribución se ensancha y se van paulatinamente poblando ángulos mayores. Esta situación corrobora la imagen de que en estos agregados los átomos de helio no solvatan a la impureza, sino que la mantienen como un “invitado” externo. De hecho, la situación es totalmente análoga a la ya mencionada en agregados con Li_2 [157].

En la figura 7.6 se puede ver la configuración final de la simulación PIMC para el $\text{Cs}_2\text{He}_{30}$ a 1 K.

Por último, en la gráfica 7.8 se comparan las distribuciones de pares calculadas para los complejos $\text{Cs}_2\text{-He}_N$ con la $g(r)$ extraída del factor de estructura experimental, obtenida mediante difracción de neutrones [42]. Para poder comparar ambas magnitudes, se ha adimensionalizado la funciones de distribución radial calculadas para los agregados, se han multiplicado por el número de partículas y se ha dividido por r^2 . El primer pico de las distribuciones teóricas coincide con el resultado experimental, además puede observarse la presencia de un hombro en el caso de 30 átomos de helio, a una distancia similar a la del segundo pico de la distribución experimental para helio líquido. Se ha especulado mucho sobre esta característica en agregados pequeños [10], podría atribuirse a que se forma un núcleo con una estructura de tipo sólido rodeada de una capa líquida. Sin embargo, el hecho de que ambos picos estén prácticamente solapados por completo parece indicar una naturaleza líquida de la gota.

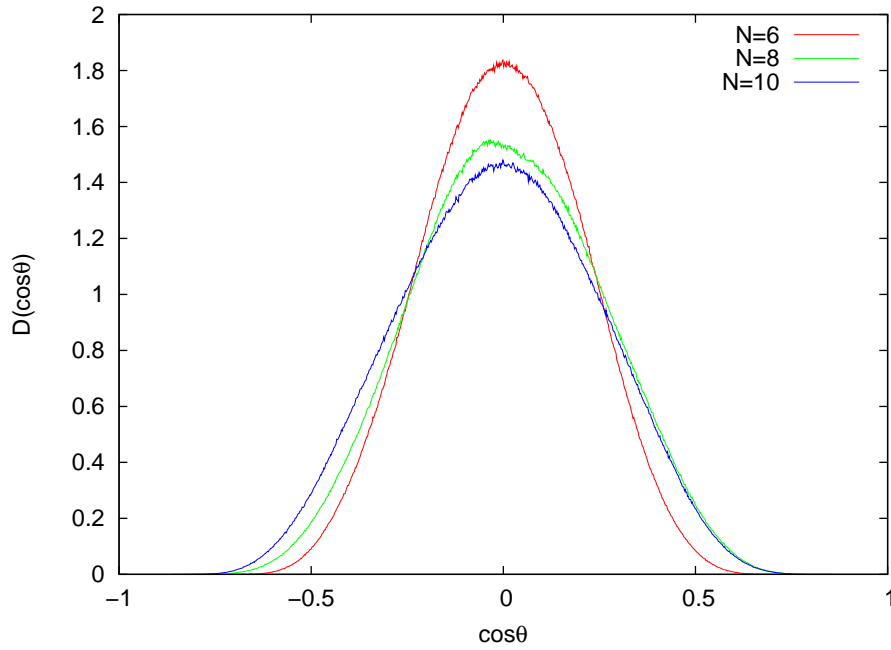


Figura 7.4: Distribución angular para los átomos de helio en los agregados $\text{Cs}_2\text{-He}_N$, con $N=6, 8, 10$, a una temperatura de 1 K .

En cualquier caso, la tendencia que presentan los agregados hacia el comportamiento del helio líquido es notable, incluso en el caso de estar bajo la influencia del dímero de cesio.

7.4 Resultados

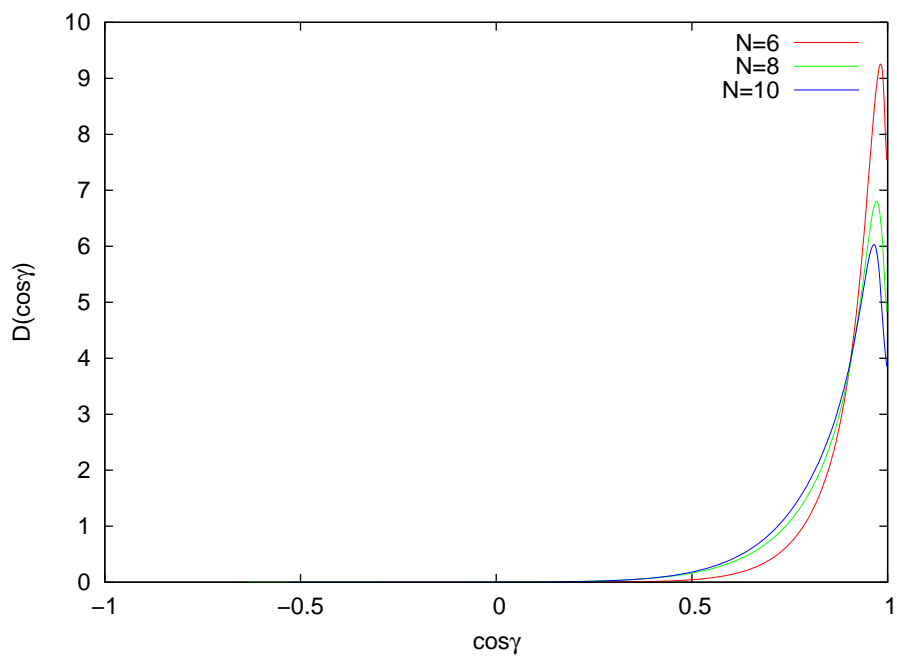


Figura 7.5: Distribución angular de pares de helios para los agregados $\text{Cs}_2\text{-He}_N$, con $N=6, 8, 10$, a una temperatura de 1 K.

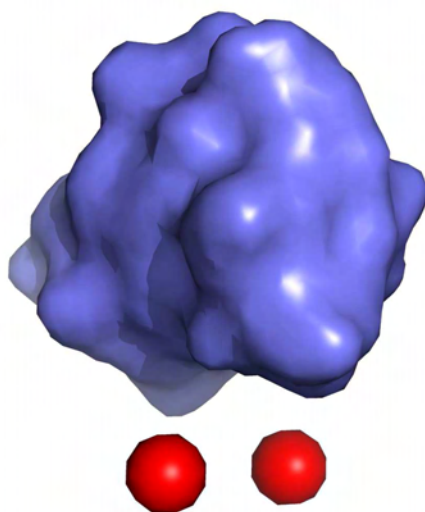


Figura 7.6: Configuración final del $\text{Cs}_2\text{-He}_{30}$ a una temperatura de 1 K.

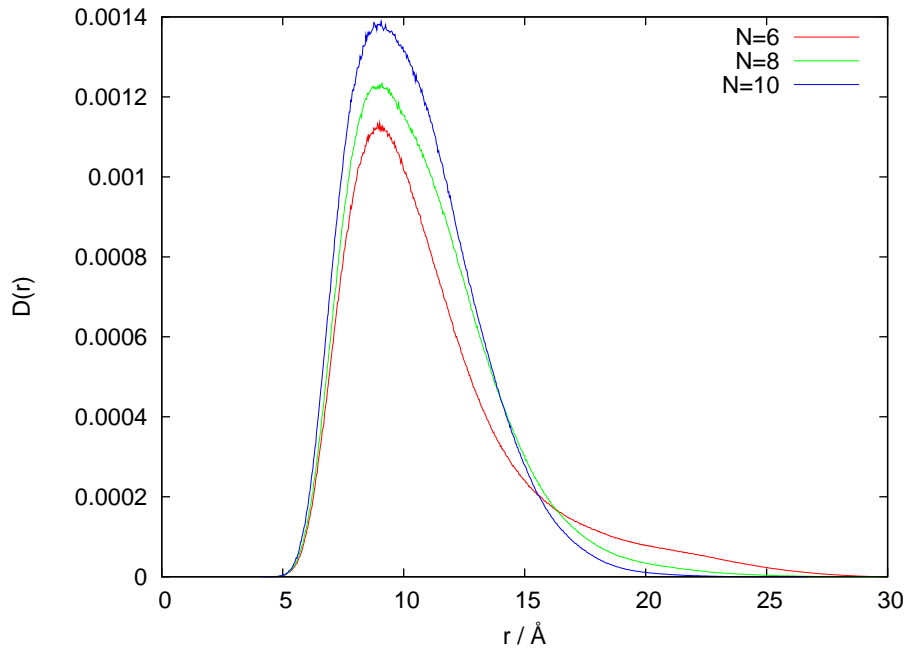


Figura 7.7: Distribución radial para los agregados $\text{Cs}_2\text{-He}_N$, con $N=6, 8, 10$, a una temperatura de 1 K.

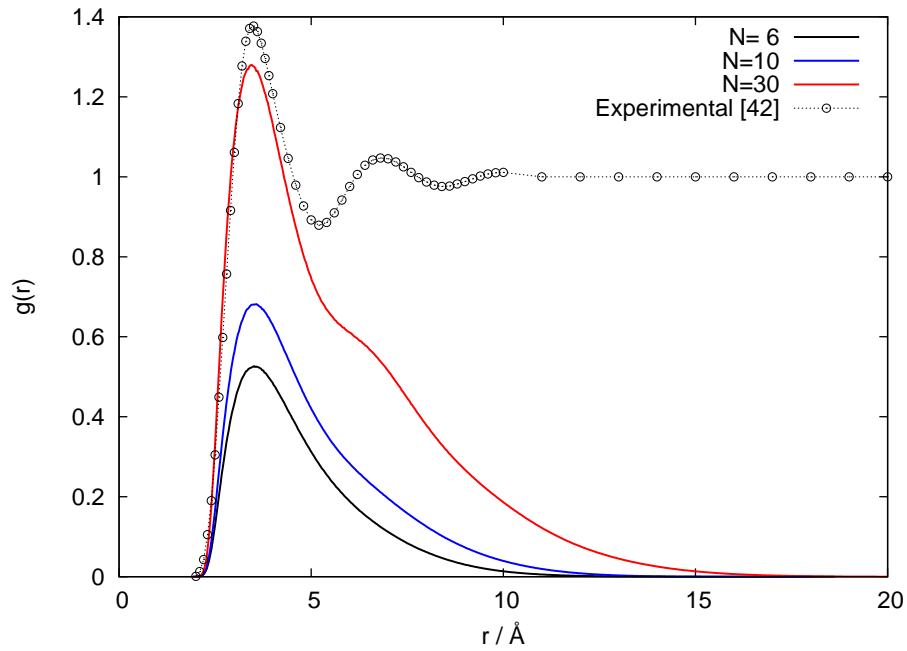


Figura 7.8: Distribución de pares para los agregados $\text{Cs}_2\text{-He}_N$, con $N=6, 8, 10$, a una temperatura de 1 K.

Capítulo 8

Conclusiones

En esta tesis se ha realizado un trabajo de desarrollo de una técnica teórica adecuada para el estudio de sistemas cuánticos abiertos como es el *Path Integral Monte Carlo*, con la que pueden calcularse de forma precisa propiedades termodinámicas de sistemas realistas, que se encuentran inmersos en un entorno que no se puede obviar. De esta forma, ha sido posible abordar el problema de las transiciones de fase en pequeños agregados de argón, así como profundizar en el conocimiento de estructuras existentes en el medio interestelar a temperaturas del orden de decenas de Kelvin, como el H_5^+ , hasta llegar a complejos mayores como nanogotas de helio dopadas con un dímero de cesio.

Como primera aplicación del método, se ha estudiado el comportamiento de pequeño agregados de argón con la temperatura. Las interacciones interatómicas tan débiles que sufren los átomos de gases nobles resultan ideales para investigar posibles cambios de fase. Ha podido comprobarse que la temperatura de rotura de estos pequeños sistemas es menor de la esperada. Sin embargo, no puede hablarse de la existencia de un cambio de fase en estos sistemas, sino más bien de una abrupta tendencia de éste a explorar el espacio configuracional en el que coexisten diferentes configuraciones geométricas, que en promedio resultan en una configuración más flexible, considerada por algunos autores como evidencia de un líquido. Según ha podido contrastarse mediante un sencillo modelo analítico, los niveles del continuo juegan un papel fundamental en los procesos de fragmentación de estos pequeños agregados, actuando además a temperaturas muy bajas.

El H_5^+ es un sistema que muestra un comportamiento muy cuántico debido a la masa tan ligera del átomo de hidrógeno, lo que se traduce en una alta deslocalización espacial de las partículas. Para poder describir correctamente la dinámica del sistema, es necesario incluir un número elevado de cuentas en

el método PIMC, lo que encarece tremendamente los cálculos. Esto, junto con el hecho de que sólo existe una superficie analítica disponible en la literatura, ha llevado en el pasado a considerar tratamientos teóricos en los que la energía electrónica se calcula sobre la marcha en cálculos *Path Integral Molecular Dynamics* (PIMD). Teniendo en cuenta que los cálculos de dinámica molecular necesitan las fuerzas interatómicas, las bases usadas en estos cálculos son muy pobres, añadiendo además que el número de cuentas no podía ser muy elevado. Esto llevó a una subestimación de los efectos cuánticos del sistema. El esquema usado en esta tesis se ha basado en un tratamiento DFT para la parte electrónica, usando un funcional especialmente diseñado para agregados de hidrógeno, llamado B3(H), mientras que la parte nuclear ha sido descrita mediante PIMC. En este sistema en el que la PES no es analítica, no ha sido posible el uso del estimador del virial para calcular la energía. Sin embargo, se ha comprobado que el estimador termodinámico de Barker da unos resultados excelentes, realizando cálculos en el H_2 utilizando interpolaciones cúbicas sobre los puntos *ab initio* calculados con DFT. Como método de muestreo, el *staging* ha demostrado ser muy superior al más rudimentario cuenta a cuenta. En particular, para el sistema H_5^+ , no hubiera sido posible realizar ningún cálculo realista utilizando este último. Se han podido calcular distribuciones geométricas que indican la completa deslocalización del protón interno y la rotación casi libre de las dos unidades H_2 . Un resultado especialmente remarcable de este trabajo es el cálculo convenientemente convergido de la energía de disociación, magnitud que tiene un gran interés astrofísico, y de la que existen medidas experimentales precisas. En nuestro enfoque, ha sido posible el cálculo de esta magnitud usando hasta mil cuentas, y el resultado compara muy bien con las últimas medidas espectroscópicas. Es presumible que para sistemas del tipo H_{2n+1}^+ resulte muy apropiado el uso de un esquema en el que los electrones se traten mediante DFT usando el funcional B3(H) y los núcleos mediante PIMC. Como trabajo futuro queda ampliar el estudio a estos sistemas más grandes, así como extender el rango de temperaturas para tener una visión más completa de la termodinámica del sistema.

En el último sistema estudiado, se han calculado en primer lugar las estructuras y energías correspondientes a los mínimos globales de la superficie de energía potencial para los agregados puros He_N y dopados $\text{Cs}_2\text{-He}_N$ mediante un algoritmo evolutivo. Se ha podido comprobar que en ambos casos, y al menos hasta $N = 30$, los átomos de helio se disponen de igual manera, simplemente el dímero de cesio se queda ligado a la gota sin alterar prácticamente la estructura de los helios. En segundo lugar, se han realizado cálculos PIMC cuánticos en los que se ha comprobado cómo sigue manteniéndose este comportamiento. La superficie de energía potencial que se ha utilizado es un

ajuste analítico a una serie de puntos *ab initio* a nivel CCSD(T), y esto ha permitido una alta precisión a un coste computacional razonable en los cálculos de los mínimos globales y los cálculos cuánticos PIMC. En estos últimos en concreto, ha sido posible calcular la energía mediante el estimador del virial, que en general muestra un mejor comportamiento con el número de cuentas respecto del termodinámico. Se ha podido establecer cómo en estos agregados la impureza no está inmersa en una nube de átomos de helio, sino que queda ligada en paralelo a su superficie. Esto es el fruto de que la interacción He-He es más intensa, y a distancias menores, que la He-dopante que, por su parte, presenta una configuración perpendicular como más probable.

Bibliografía

- [1] P. S. Laplace, *Traité de mécanique céleste (1799–1825, 5 vols.)*, Chelsea Pub Co, 1969.
- [2] W. B. Hayes, *Nature Phys.* **3**, 689 (2007).
- [3] J. A. McCammon, B. R. Gelin, and M. Karplus, *Nature* **267**, 585 (1977).
- [4] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 6 edition, 2008.
- [5] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
- [6] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **138**, A442 (1965).
- [7] R. C. Grimm and R. G. Storer, *Int. J. Comput. Phys.* **7**, 134 (1971).
- [8] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **63**, 1499 (1975).
- [9] I. Kosztin, B. Faber, and K. Schulten, *Am. J. Phys.* **64**, 633 (1996).
- [10] M. Barranco et al., *J. Low Temp.* **142**, 1 (2006).
- [11] L. D. Fosdick and H. F. Jordan, *Phys. Rev.* **143**, 58 (1966).
- [12] R. Clampitt and L. Gowland, *Nature* **223**, 815 (1969).
- [13] J. T. Hallett, D. E. Shemansky, and X. Liu, *Astrophys. J.* **624**, 448 (2005).
- [14] B. J. McCall and T. Oka, *Science* **287**, 1941 (2000).
- [15] M. J. Frisch et al., *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [16] S. Goyal, D. L. Schutt, and G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 933 (1992).

-
- [17] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, and A. Vilesov, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1566 (1995).
- [18] B. L. Hammond, J. L. William A., and P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific Pub Co Inc, 1994.
- [19] I. M. Sobol, *Método de Montecarlo*, MIR, 1983.
- [20] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, USA, 1987.
- [21] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, 2nd edition, 1996.
- [22] P. P. Boyle, *J. Finan. Econ.* **4**, 323 (1977).
- [23] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [24] G. P. Basharin, A. N. Langville, and V. A. Naumov, *Linear Algebra Appl.* **386**, 3 (2004).
- [25] J. Cao and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **91**, 6359 (1989).
- [26] H. Flyvbjerg and H. G. Petersen, *J. Chem. Phys.* **91**, 461 (1989).
- [27] P. A. M. Dirac, *Phys. Z. Sowjetunion* **3**, 64 (1933).
- [28] R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.* **20**, 367 (1948).
- [29] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill Companies, 1965.
- [30] R. P. Feynman, *Statistical Mechanics: A Set Of Lectures*, Westview Press, 2 edition, 1998.
- [31] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics, Second Edition*, Butterworth-Heinemann, 2 edition, 1996.
- [32] D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 279 (1995).
- [33] L. Brualla, *Path Integral Monte Carlo. Algorithms and applications to quantum fluids*, PhD thesis, Departament de Física i Enginyeria Nuclear, Barcelona, 2002.

BIBLIOGRAFÍA

- [34] J. E. Campbell, Proc. London Math. Soc. **s1-29**, 14 (1897).
- [35] A. Bose, J. Math. Phys. **30**, 2035 (1989).
- [36] L. Brualla, K. Sakkos, J. Boronat, and J. Casulleras, J. Chem. Phys. **121**, 636 (2004).
- [37] K. Sakkos, J. Casulleras, and J. Boronat, The Journal of Chemical Physics **130**, 204109 (2009).
- [38] H. F. Trotter, Proc. Amer. Math. Soc. **10**, 545 (1959).
- [39] M. Sprik, M. L. Klein, and D. Chandler, Phys. Rev. B **31**, 4234 (1985).
- [40] J. A. Barker, J. Chem. Phys. **70**, 2914 (1979).
- [41] M. F. Herman, E. J. Bruskin, and B. J. Berne, J. Chem. Phys. **76**, 5150 (1982).
- [42] E. C. Svensson, V. F. Sears, A. D. B. Woods, and P. Martel, Phys. Rev. B **21**, 3638 (1980).
- [43] Y. Yu and M. C. Schell, Med. Phys. **23**, 2085 (1996).
- [44] G. Yang, L. E. Reinstein, S. Pai, Z. Xu, and D. L. Carroll, Med. Phys. **25**, 2308 (1998).
- [45] T. Bäck and H. Schwefel, Evolut. Comput. **1**, 1 (1993).
- [46] M. Iwamatsu, Comput. Phys. Commun. **142**, 214 (2001).
- [47] R. S. Berry, T. L. Beck, H. L. Davis, and J. Jellinek, Solid-Liquid phase behavior in microclusters, in *Advances in Chemical Physics*, volume 70, pages 75–138, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1988.
- [48] J. Dunkel and S. Hilbert, Physica A **370**, 390 (2006).
- [49] D. J. McGinty, J. Chem. Phys. **58**, 4733 (1973).
- [50] W. D. Kristensen, J. Chem. Phys. **60**, 4161 (1974).
- [51] C. L. Briant and J. J. Burton, J. Chem. Phys. **63**, 2045 (1975).
- [52] R. D. Eppers and J. Kaelberer, Phys. Rev. A **11**, 1068 (1975).
- [53] R. D. Eppers and J. Kaelberer, J. Chem. Phys. **66**, 5112 (1977).

- [54] R. P. White, S. M. Cleary, and H. R. Mayne, *J. Chem. Phys.* **123**, 094505 (2005).
- [55] A. J. Stace, *Chem. Phys. Lett.* **99**, 470 (1983).
- [56] G. Natanson, F. Amar, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **78**, 399 (1983).
- [57] I. Benjamin, Y. Alhassid, and R. D. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 113 (1985).
- [58] R. Kalus, D. Hrivňák, and A. Vitek, *Chem. Phys.* **325**, 278 (2006).
- [59] F. Calvo, F. X. Gadéa, A. Lombardi, and V. Aquilanti, *J. Chem. Phys.* **125**, 114307 (2006).
- [60] D. M. Leitner, R. S. Berry, and R. M. Whitnell, *J. Chem. Phys.* **91**, 3470 (1989).
- [61] T. L. Beck, D. M. Leitner, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **89**, 1681 (1988).
- [62] P. V. Elyutin, V. I. Baranov, E. D. Belega, and D. N. Trubnikov, *J. Chem. Phys.* **100**, 3843 (1994).
- [63] V. Aquilanti, A. Lombardi, M. B. Sevryuk, and E. Yurtsever, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 113402 (2004).
- [64] G. Franke, E. R. Hilf, and L. Polley, *Z. Phys. D* **9**, 343 (1988).
- [65] G. Franke and J. Schulte, *Z. Phys. D* **12**, 65 (1989).
- [66] P. Borrmann, *Comput. Mat. Sci.* **2**, 593 (1994).
- [67] T. L. Beck, J. D. Doll, and D. L. Freeman, *J. Chem. Phys.* **90**, 5651 (1989).
- [68] D. D. Frantz, D. L. Freeman, and J. D. Doll, *J. Chem. Phys.* **97**, 5713 (1992).
- [69] S. W. Rick, D. L. Leitner, J. D. Doll, D. L. Freeman, and D. D. Frantz, *J. Chem. Phys.* **95**, 6658 (1991).
- [70] D. D. Frantz, D. L. Freeman, and J. D. Doll, *J. Chem. Phys.* **93**, 2769 (1990).
- [71] C. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **102**, 956 (1995).

BIBLIOGRAFÍA

- [72] G. E. López, *J. Chem. Phys.* **117**, 2225 (2002).
- [73] C. Predescu, D. Sabo, J. D. Doll, and D. L. Freeman, *J. Chem. Phys.* **119**, 12119 (2003).
- [74] D. Sabo, C. Predescu, J. D. Doll, and D. L. Freeman, *J. Chem. Phys.* **121**, 856 (2004).
- [75] C. Predescu, P. A. Frantsuzov, and V. A. Mandelshtam, *J. Chem. Phys.* **122**, 154305 (2005).
- [76] P. A. Frantsuzov, D. Meluzzi, and V. A. Mandelshtam, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 113401 (2006).
- [77] J. Deckman, P. A. Frantsuzov, and V. A. Mandelshtam, *Phys. Rev. E* **77**, 052102 (2008).
- [78] R. Pérez de Tudela et al., *Few-Body Syst.* **45**, 237 (2009).
- [79] R. Pérez de Tudela et al., *Int. J. Quant. Chem.* , DOI: 10.1002/qua.22729 (2010).
- [80] R. Pérez de Tudela et al., *J. Chem. Phys.* **132**, 244303 (2010).
- [81] B. Numerov, *Astron. Nachr.* **230**, 359 (1927).
- [82] P. V. Elutin, V. I. Baranov, E. D. Belega, and D. N. Trubnikov, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 1 (1992).
- [83] T. Gonzalez-Lezana et al., *J. Chem. Phys.* **110**, 9000 (1999).
- [84] M. Márquez-Mijares et al., *J. Chem. Phys.* **130**, 154301 (2009).
- [85] E. Pahl, F. Calvo, L. Koči, and P. Schwerdtfeger, *Ang. Chem. Int. Ed.* **47**, 8207 (2008).
- [86] C. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **103**, 10663 (1995).
- [87] C. J. Tsai and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **99**, 6957 (1993).
- [88] P. A. Frantsuzov and V. A. Mandelshtam, *Phys. Rev. E* **72**, 037102 (2005).
- [89] V. A. Mandelshtam and P. A. Frantsuzov, *J. Chem. Phys.* **124**, 204511 (2006).

-
- [90] E. Yurtsever and F. Calvo, *Phys. Rev. B* **62**, 9977 (2000).
- [91] H. L. Davis, J. Jellinek, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **86**, 6456 (1987).
- [92] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, *J. Phys. Chem.* **91**, 4950 (1987).
- [93] R. D. Eppers, R. Danilowicz, and J. Kaelberer, *J. Chem. Phys.* **67**, 4145 (1977).
- [94] J. B. Kaelberer and R. D. Eppers, *J. Chem. Phys.* **88**, 7 (1977).
- [95] P. H. Dawson and A. W. Tickner, *J. Chem. Phys.* **37**, 672 (1962).
- [96] M. Okumura, L. I. Yeh, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **88**, 79 (1988).
- [97] Y. K. Bae, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 179 (1991).
- [98] T. C. Cheng et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 758 (2010).
- [99] R. J. Beuhler, S. Ehrenson, and L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **79**, 5982 (1983).
- [100] K. Hiraoka, *J. Chem. Phys.* **87**, 4048 (1987).
- [101] K. Hiraoka and T. Mori, *J. Chem. Phys.* **91**, 4821 (1989).
- [102] D. Gerlich, F. Windisch, P. Hlavenka, R. Plasil, and J. Glosik, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **364**, 3007 (2006).
- [103] E. Hugo, O. Asvany, and S. Schlemmer, *J. Chem. Phys.* **130**, 164302 (2009).
- [104] R. Prosmiiti, A. A. Buchachenko, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *Theor. Chem. Acc.* **106**, 426 (2001).
- [105] G. E. Moyano and M. A. Collins, *J. Chem. Phys.* **119**, 5510 (2003).
- [106] Z. Xie, B. J. Braams, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **122**, 224307 (2005).
- [107] A. Aguado et al., *J. Chem. Phys.* **133**, 024306 (2010).
- [108] D. Gerlich, E. Herbst, and E. Roueff, *Planet. Space Sci.* **50**, 1275 (2002).
- [109] I. Štich, D. Marx, M. Parrinello, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3669 (1997).

BIBLIOGRAFÍA

- [110] I. Štich, D. Marx, M. Parrinello, and K. Terakura, *J. Chem. Phys.* **107**, 9482 (1997).
- [111] Y. Ohta, K. Ohta, and K. Kinugawa, *J. Chem. Phys.* **121**, 10991 (2004).
- [112] P. H. Acioli, Z. Xie, B. J. Braams, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **128**, 104318 (2008).
- [113] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [114] H. Chermette, H. Razafinjanahary, and L. Carrion, *J. Chem. Phys.* **107**, 10643 (1997).
- [115] H. Muller and W. Kutzelnigg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2061 (2000).
- [116] P. Barragán et al., *J. Chem. Phys.* **133**, 054303 (2010).
- [117] R. P'erez de Tudela, P. Barragán, R. Prosimi, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **0**, enviado (2010).
- [118] C. Gu and G. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4700 (2002).
- [119] C. Callegari, K. K. Lehmann, R. Schmied, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **115**, 10090 (2001).
- [120] J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Ang. Chem. Int. Ed.* **43**, 2622 (2004).
- [121] S. Grebenev, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Science* **279**, 2083 (1998).
- [122] K. Nauta and R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **115**, 10138 (2001).
- [123] K. Nauta and R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **117**, 4846 (2002).
- [124] C. M. Lindsay and R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **122**, 104306 (2005).
- [125] J. Tang and A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **119**, 754 (2003).
- [126] A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **121**, 6868 (2004).
- [127] S. Grebenev et al., *J. Chem. Phys.* **112**, 4485 (2000).
- [128] M. P. Nightingale and C. J. Umrigar, *Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry*, Springer, 1999.
- [129] F. Paesani, A. Viel, F. A. Gianturco, and K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 073401 (2003).

-
- [130] C. Di Paola et al., ChemPhysChem **6**, 1348 (2005).
- [131] Y. Kwon, D. M. Ceperley, and K. B. Whaley, J. Chem. Phys. **104**, 2341 (1996).
- [132] R. E. Zillich, F. Paesani, Y. Kwon, and K. B. Whaley, J. Chem. Phys. **123**, 114301 (2005).
- [133] Z. Li et al., J. Chem. Phys. **128**, 224513 (2008).
- [134] R. Pérez de Tudela et al., AIP Conference Proceedings (2010).
- [135] E. Sola, J. Casulleras, and J. Boronat, Phys. Rev. B **73**, 092515 (2006).
- [136] P. Jungwirth and A. I. Krylov, J. Chem. Phys. **115**, 10214 (2001).
- [137] A. Heidenreich, U. Even, and J. Jortner, J. Chem. Phys. **115**, 10175 (2001).
- [138] A. Heidenreich and J. Jortner, J. Chem. Phys. **118**, 10101 (2003).
- [139] P. M. Felker, J. Chem. Phys. **125**, 184313 (2006).
- [140] D. López-Durán et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 053401 (2004).
- [141] D. López-Durán et al., J. Chem. Phys. **121**, 2975 (2004).
- [142] M. P. de Lara-Castells et al., Phys. Rev. A **71**, 033203 (2005).
- [143] M. P. de Lara-Castells et al., Phys. Rev. A **74**, 053201 (2006).
- [144] P. Villarreal et al., Phys. Scripta **76**, C96 (2007).
- [145] G. C. Schatz, R. B. Gerber, and M. A. Ratner, J. Chem. Phys. **88**, 3709 (1988).
- [146] D. López-Durán, *Estudio mecano-cuántico de pequeños agregados de helio con impurezas diatómicas*, PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2006.
- [147] A. Valdés, R. Prosimiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **122**, 044305 (2005).
- [148] R. Prosimiti, C. Cunha, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **116**, 9249 (2002).

BIBLIOGRAFÍA

- [149] A. Valdés, R. Prosimiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *Mol. Phys.* **102**, 2277 (2004).
- [150] R. A. Aziz and M. J. Slaman, *J. Chem. Phys.* **94**, 8047 (1991).
- [151] R. Prosimiti, C. Cunha, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **117**, 7017 (2002).
- [152] A. Valdés, R. Prosimiti, P. Villarreal, and G. Gerardo Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **125**, 014313 (2006).
- [153] O. Roncero et al., *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 2756 (2007).
- [154] W. E. Ernst et al., *J. Chem. Phys.* **124**, 024313 (2006).
- [155] D. Li et al., *Chem. Phys. Lett.* **441**, 39 (2007).
- [156] D. DeMille et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 043202 (2008).
- [157] S. Bovino, E. Coccia, E. Bodo, D. Lopez-Durán, and F. A. Gianturco, *J. Chem. Phys.* **130**, 224903 (2009).
- [158] M. Foucrault, P. Millie, and J. P. Daudey, *J. Chem. Phys.* **96**, 1257 (1992).
- [159] F. Xie et al., *J. Chem. Phys.* **130**, 051102 (2009).
- [160] R. Prosimiti et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 14718 (2009).
- [161] R. B. Ross et al., *J. Chem. Phys.* **93**, 6654 (1990).
- [162] M. Lewerenz, *J. Chem. Phys.* **106**, 4596 (1997).

Artículos

- O. Roncero, R. Pérez de Tudela, M. P. de Lara-Castells, R. Prosmiti, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal. Exact and quantum chemistry-like calculations in helium doped clusters: The $\text{He}_2\text{Br}_2(\text{X})$ example, *Int. J. Quant. Chem.*, **107**, 2756 (2007)
- R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal. A study of the Ar_3 system at low temperature, *Few Body Syst.*, **45**: 237–239 (2009)
- M. Márquez-Mijares, R. Pérez de Tudela, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, I. Baccarelli, F. A. Gianturco and J. Rubayo-Soneira. A theoretical investigation on the spectrum of the Ar trimer for high rotational excitations, *J. Chem. Phys.* **130**, 154301 (2009)
- R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal. A Path Integral Monte Carlo study of a small cluster: The Ar trimer, *J. Chem. Phys.* **132**, 244303 (2010)
- R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal. Temperature dependence of the energetics and structure for the Ar dimer and trimer, *Int. J. Quant. Chem.*, 111:472 (2011)
- R. Pérez de Tudela, P. Barragán, R. Prosmiti, P. Villarreal and G. Delgado-Barrio. Internal proton transfer and H_2 rotations in the H_5^+ cluster: a marked influence on its thermal equilibrium state, *J. Phys. Chem. A*, DOI:10.1021/jp200392w
- P. Barragán, R. Pérez de Tudela, R. Prosmiti, P. Villarreal and G. Delgado-Barrio. Path Integral Monte Carlo studies of the H_5^+ / D_5^+ clusters using ab initio potential surfaces *Phys. Scripta*, enviado

BIBLIOGRAFÍA

- D. López-Durán, R. Pérez de Tudela, R. Rodríguez-Cantano, T. González-Lezana, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal. Diffusion Monte Carlo description of $\text{Cs}_2(^3\Sigma_u)-(^4\text{He})_N$ clusters: an example of weak dopant-helium interaction *Phys. Scripta*, enviado
- R. Pérez de Tudela, T. González-Lezana, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal and F. A. Gianturco. Quantum features of barely bound molecular dopant: $\text{Cs}_2(^3\Sigma_u)$ in bosonic Helium droplets of variable size. *J. Phys. Chem. A*, enviado