

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN  
MARCOS**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**E.A.P DE FÍSICA**

**La energía libre de un sistema cuántico vista a  
través de las integrales de camino de Feynman**

**TESIS**

**Para optar el título profesional de Licenciado en Física**

**AUTOR**

**Dr. Adolfo Máximo Poma Bernaola**

**Lima – Perú**

**2013**

1. Asesor de tesis: Prof. Dr. Carlos Landauro  
Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM

dedicado a moje kochanie



# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. La Dinámica Molecular <i>Ab Initio</i></b>	<b>3</b>
1.1. La aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	3
1.1.1. El algoritmo de la dinámica molecular de Born-Oppenheimer	5
1.2. La Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	6
1.2.1. En teoría: la idea de Hohenberg-Kohn . . . . .	6
1.2.2. En práctica: el método de Kohn-Sham . . . . .	8
1.2.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	9
<b>2. Formalismo de las integrales de camino de Feynman</b>	<b>11</b>
2.1. El isomorfismo clásico de la función de partición cuántica . . . . .	11
2.1.1. Una partícula cuántica . . . . .	12
2.1.2. Un sistema de N partículas cuánticas . . . . .	14
2.2. Cálculo de las integrales de camino con ayuda de la Dinámica Molecular . . . . .	15
2.3. La termodinámica y los valores esperados a través de las integrales de camino . . . . .	17
2.4. Limitaciones de la implementación numérica de las integrales de camino . . . . .	18
<b>3. Los eventos raros</b>	<b>21</b>
3.1. La energía libre proyectada en un espacio de dimension $d \ll 3N$	21
3.2. El muestreo de evento raros . . . . .	23
3.2.1. La dinámica molecular acelerada . . . . .	23
3.2.2. La reconstrucción de la energía libre . . . . .	25
<b>4. Estudio de la transferencia de carga en malonaldehido</b>	<b>27</b>
4.1. El modelo y detalles de la simulación . . . . .	27
4.2. Resultados . . . . .	28
4.2.1. La dinámica molecular acelerada . . . . .	28

4.2.2. La reconstrucción cuántica de la energía libre . . . . .	30
<b>5. Conclusiones</b>	<b>33</b>
<b>Apéndice A: El termostato estocástico</b>	<b>35</b>
<b>Apéndice B: Los modos normales de los polímeros circulares</b>	<b>37</b>
<b>Apéndice C: Implementación numérica de los modos normales</b>	<b>41</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>43</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>44</b>

# Introducción

La idea principal de esta tesis es describir en forma compacta los principios físicos involucrados en el cálculo de propiedades termodinámicas, por ejemplo la energía libre, en sistemas cuánticos a través del formalismo de las integrales de camino de Feynman aplicado a la Dinámica Molecular *Ab Initio*. Un método ampliamente usado en el estudio de propiedades electrónicas de sistemas condensados. Para este fin esta tesis consiste de cuatro capítulos:

- El primero trata los fundamentos de la dinámica molecular ab initio. La cual yace sobre la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer. Se presenta la Teoría del Funcional de la Densidad como uno de los métodos optimizados para el cálculo de las fuerzas (de carácter electrónico) sobre los núcleos atómicos en el estado fundamental ( $T = 0$ ).
- El segundo discute el formalismo de integrales de camino de Feynman. El cual abre la posibilidad de incluir efectos cuánticos a temperatura finita ( $T > 0$ ). Se describe el isomorfismo clásico de la función de partición cuántica a través de las integrales de camino. Por último, discutimos la implementación numérica de este formalismo y sus limitaciones.
- El tercero trata una de las limitaciones de la dinámica molecular ab initio: los llamados eventos raros. Se muestra como un tratamiento clásico del problema con ayuda de las integrales de camino consigue mejorar el muestreo de eventos y así facilita el cálculo de la energía libre entre estados (meta)estables.
- En el cuarto se aplica el formalismo descrito en el capítulo anterior para la reconstrucción cuántica de la energía libre en el caso de la transferencia de un protón en una molécula de malonaldehído.
- Por último, presentamos las conclusiones de esta tesis.





# Capítulo 1

## La Dinámica Molecular *Ab Initio*

La idea básica detrás de este capítulo es el cálculo de fuerzas instantáneas que actúan sobre los núcleos atómicos y que provienen del cálculo de la estructura electrónica durante la dinámica molecular de los núcleos. De esta manera las variables electrónicas no son integradas como parte del tratamiento clásico, mas bien son consideradas como grados activos de libertad. En este capítulo describimos la aproximación de Born-Oppenheimer para el tratamiento clásico de los núcleos en presencia de una densidad electrónica de probabilidad dada por  $|\Psi|^2$ . Es también necesario entender el desarrollo teórico y computacional de la Teoría del Funcional de la Densidad, la cual es fundamental para el cálculo de las fuerzas sobre los núcleos.

### 1.1. La aproximación de Born-Oppenheimer

La información global de un sistema de N electrones esta contenida en la función de onda cuántica  $\Phi(\{R_I\}, \{r_i\}, t)$ , la cual es una función integrable de la posición de los núcleos y electrones,  $\{R_I\}$  y  $r_1, \dots, r_N$  respectivamente. La solución de la ecuación no relativística de Schroedinger es la llamada función de onda  $\Phi(\{R_I\}, \{r_i\}, t)$ . La complejidad asociada a la solución de esta ecuación es generalmente alta e imposible de ser tratada tanto analíticamente como computacionalmente. En la práctica se usa la Teoría del Funcional de la Densidad para aproximar la solución de la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo.

La ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo es

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{R_I\}, \{r_i\}, t) = H \Phi(\{R_I\}, \{r_i\}, t), \quad (1.1)$$

donde  $H$  representa el Hamiltoniano de un sistema de N-electrones

$$\begin{aligned}
H &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \\
&\quad + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \leq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \leq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \\
&= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{R_I\}, \{r_i\}) \\
&= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_e(\{R_I\}, \{r_i\}) \tag{1.2}
\end{aligned}$$

La idea básica es encontrar ciertas ecuaciones con carácter clásico para los electrones y núcleos. Supongamos que la solución exacta de la ecuación estacionaria de Schrodinger dada por

$$H_{el}(\{r_i\}, \{R_I\})\Psi_k = E_k(\{R_I\})\Psi_k(\{r_i\}, \{R_I\}). \tag{1.3}$$

La cual es conocida para un cierto número de núcleos fijos  $\{R_I\}$ . Además, las energías son cuantizadas y las funciones propias ortonormalizadas, tal que

$$\int \Psi_k^*(\{r_i\}, \{R_I\})\Psi_l^*(\{r_i\}, \{R_I\})dr = \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl} \tag{1.4}$$

para todas las coordenadas de los núcleos. Una vez que las autofunciones son conocidas en todas las posibles posiciones nucleares, la función de onda (1.1) puede ser expandida en la siguiente base de funciones

$$\Phi(\{r_i\}, \{R_I\}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \Psi_k(\{r_i\}, \{R_I\})\chi_l(\{R_I\}, t). \tag{1.5}$$

Como  $\Psi$ 's representa una base completa, la función de onda global puede ser expandida en esta base. Las funciones  $\chi_l$ 's pueden ser interpretadas como los coeficientes de la expansión. La ecuación (1.5) es conocida en la literatura como el ansatz de Born-Oppenheimer. Utilizando el ansatz en la ecuación (1.1), multiplicando por la izquierda por  $\Psi_k^*$  y finalmente integrando las coordenadas de los electrones obtenemos la siguiente ecuación diferencial acoplada

$$\left[ -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k(\{R_I\}) \right] \chi_k + \sum_l C_{kl}\chi_l = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k \tag{1.6}$$

donde

$$\begin{aligned}
C_{kl} &= +\frac{1}{M_I} \sum_I \left\{ \int \Psi_k^* [-i\hbar \nabla_I] \Psi_l dr \right\} [-i\hbar \nabla_I] r \\
&\quad \int \Psi_k^* \left[ -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right] \Psi_l dr. \tag{1.7}
\end{aligned}$$

Los coeficientes no diagonales,  $C_{kl}$ , representan una corrección a los autovalores  $E_k$  de la ecuación de Schroedinger para los electrones (véase la ecuación 1.3). El primer término de la ecuación 1.8 puede acoplar el estado fundamental con los estados excitados. Sin embargo, restringiendo nuestro estudio al estado fundamental de los electrones, el término en cuestión desaparece por efecto de la normalización de  $\Psi: \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle, \forall R$ . El siguiente término es considerado generalmente un orden de magnitud menor que el acoplamiento no adiabático, por lo tanto será obviado del cálculo numérico. Como resultado vemos que la dinámica de los núcleos no altera el estado cuántico  $k$  del subsistema de electrones durante su movimiento. En muchos casos [1] la función de onda adiabática (1.5) puede ser reemplazada por el producto de las funciones de onda electrónica y nuclear como sigue

$$\Phi(\{r_i\}, \{R_I\}, t) \approx \Psi_k(\{r_i\}, \{R_I\}) \chi_k(\{R_I\}, t) \quad (1.8)$$

tal simplificación y el efecto de orden de magnitud descrito anteriormente nos lleva a la ecuación

$$\left[ -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla^2 + E_k(\{R_I\}) \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k, \quad (1.9)$$

la cual define la aproximación de Born-Oppenheimer (BO). De esta manera se crea un sistema de ecuaciones fáciles de usar numéricamente para el estudio de sistemas moleculares a temperatura finita. Originalmente [2] la aproximación de BO fue demostrada a través de una expansión en series de radio  $(m_e/M_I)^{1/4}$ . Otra demostración como las de P. Ehrenfest [3] no presume el uso de la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo.

### 1.1.1. El algoritmo de la dinámica molecular de Born-Oppenheimer

El esquema que se presenta a continuación resume en pocos pasos como llevar a cabo una dinámica molecular *ab initio* usando la aproximación de Born-Oppenheimer:

1. Se calcula la configuración de los núcleos,  $R(t)$  al tiempo  $t$  y con ello la energía total  $E_o$  para una representación dada del estado fundamental de los electrones:  $\Psi_0(\{r_i\}, R_I(t))$ .
2. Luego se calcula las fuerzas que actúan en los núcleos haciendo uso del teorema de Hellmann-Feynman [4, 5].

$$F_I(t) = -\nabla_I E_o - \nabla_I V_{NN} \quad (1.10)$$

en esta ecuación hay dos términos, el primero es consecuencia de las interacción electrón-núcleo y el segundo envuelve las interacción entre los núcleos, donde  $V_{NN}$ .

3. Por último se desplazan los núcleos,  $R(t) \rightarrow R(t + \delta t)$ , con ayuda de la ecuación de movimiento de Newton (integrado numéricamente con el algoritmo de Verlet).
4. Se repite el paso (1).

## 1.2. La Teoría del Funcional de la Densidad

La idea fundamental de esta teoría es que cualquier propiedad de un sistema de partículas interactuantes puede ser expresada a través de un funcional de la densidad del estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ . Esto nos dice que una función escalar de la posición puede determinar toda la información contenida en la función de onda de muchos cuerpos para el estado fundamental y los estados excitados. A continuación presentamos una revisión histórica de esta teoría que ha generado el premio nobel en química de 1998 [6]. Empezamos con el famoso teorema de Hohenberg-Kohn, luego presentamos el *ansatz* de Kohn-Sham, el cual sin duda abre la oportunidad para el estudio de sistemas reales. Por último mostramos como dar solución al sistema de ecuaciones de una partícula independiente de Kohn-Sham.

### 1.2.1. En teoría: la idea de Hohenberg-Kohn

La idea básica de Hohenberg-Kohn es de formular la Teoría del Funcional de la Densidad como una teoría exacta para un sistema de muchos cuerpos. Esta formulación se aplica a todos los sistemas de partículas que interactúan en un potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . El Hamiltoniano de un sistema de electrones con núcleos fijos está dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.11)$$

En la práctica el teorema de Hohenberg-Kohn consta de dos partes (o teoremas) y pueden ser expresadas de la siguiente forma:

- **Teorema I:** Para cualquier sistema de partículas que interactúan entre sí y con un potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , el potencial externo se determina únicamente (excepto por una constante) por la densidad de partículas del estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ .

*Demostración por absurdo:* Supongamos que existen dos potenciales externos,  $V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$  y  $V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})$ , que difieren por más de una constante y que generan la misma densidad del estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ . Esto significa que los dos potenciales definen dos Hamiltonianos,  $H^{(1)}$  y  $H^{(2)}$ , los cuales definen diferentes funciones de onda del estado fundamental,  $\Psi^{(1)}$  y  $\Psi^{(2)}$  respectivamente. Ya que  $\Psi^{(2)}$  no corresponde al estado fundamental

de  $H^{(1)}$ , tenemos que el estado fundamental no-degenerado satisfecerá la siguiente ecuación:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (1.12)$$

El último término de la ecuación anterior puede ser escrito como

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.13)$$

tal que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

Al contrario, si seguimos los mismos pasos para  $E^{(2)}$  obtendremos la misma ecuación pero con índices intercambiados, tal que

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}). \quad (1.15)$$

Ahora, si adicionamos las dos últimas ecuaciones 1.14 y 1.15 obtenemos una inecuación contradictoria:  $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$ . La cual demuestra que no pueden existir dos potenciales externos que difieren por más de una constante y que generen la misma densidad de carga no degenerada del estado fundamental. Este teorema nos demuestra que la densidad electrónica determina únicamente la posición e identidad de los núcleos.

- **Teorema II:** El funcional universal para la energía  $E[n]$  en términos de la densidad  $n(\mathbf{r})$  puede ser definida y es válida para cualquier potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . En particular, para un  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  dado, la energía exacta del estado fundamental del sistema está determinado por el mínimo global de este funcional y la densidad  $n(\mathbf{r})$  que minimiza el funcional es la densidad del estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$

Demostración: La energía total vista como un funcional de la densidad  $n(\mathbf{r})$  se describe como

$$\begin{aligned} E^{\text{HK}}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{nucleos}} \\ &= F^{\text{HK}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{nucleos}} \end{aligned} \quad (1.16)$$

donde  $E_{\text{nucleos}} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \leq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$  corresponde a la energía de interacción de los núcleos (veáse ecuación 1.2). El funcional  $F_{HK}[n]$  contiene la energía interna (cinética y potencial) del sistema de electrones interactuantes, tal que

$$F^{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] \quad (1.17)$$

debe ser universal por construcción matemática ya que la energía cinética y de interacción entre las partículas (electrones) son funcionales de la densidad. Ahora consideremos un sistema con una densidad de partículas del estado fundamental  $n^{(1)}(\mathbf{r})$ , el cual corresponde a un potencial externo  $V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$ . De acuerdo a la discusión anterior, el funcional de Hohenberg-Kohn es igual al valor esperado del Hamiltoniano evaluado en el estado fundamental  $\Psi^{(1)}$ . Con ayuda de esta función de onda calculamos la energía del estado fundamental como

$$E^{(1)} = E^{\text{HK}}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (1.18)$$

Ahora consideremos una densidad diferente,  $n^{(2)}(\mathbf{r})$ , la cual corresponde a una función de onda diferente  $\Psi^{(2)}$ . Vemos inmediatamente que la energía  $E^{(2)}$  de este estado es mayor que la energía  $E^{(1)}$ , ya que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (1.19)$$

De este último vemos que el valor del funcional de Hohenberg-Kohn evaluado con la correcta densidad del estado fundamental,  $n_0(\mathbf{r})$ , es siempre menor que cualquier otra densidad  $n(\mathbf{r})$ .

Estos dos teoremas han sido la base teórica para el desarrollo computacional que hoy en día nos permite el estudio de sistemas reales con aplicación tecnológica. Sin embargo, el estudio de sistemas complejos no sería posible en la práctica sin la gran contribución de Kohn-Sham.

### 1.2.2. En práctica: el método de Kohn-Sham

La idea básica de Kohn-Sham es de reemplazar el problema original que corresponde en dar solución al sistema interactuante de muchos cuerpos, que obedecen el Hamiltoniano 1.2, por un sistema auxiliar que puede ser resuelto numéricamente. El *ansatz* de Kohn-Sham está en asumir que la densidad del estado fundamental del sistema original de partículas interactuantes es igual al de un sistema de partículas no-interactuantes. Este argumento nos lleva a obtener un sistema de ecuaciones de partícula independiente para el sistema no-interactuante, el cual tiene solución exacta (en términos de cálculo numérico) y con el efecto de muchos cuerpos incorporado dentro del término llamado *el funcional de intercambio y correlación* de la densidad.

Esta idea se ve compactada de la siguiente manera

$$\min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \} = \min_{\{\phi_i\}} E^{\text{KS}} [\{\phi_i\}]. \quad (1.20)$$

Aquí, el primer término indica la energía total del estado fundamental de un sistema de partículas en presencia de núcleos clásicos en las posiciones  $\{R_I\}$ . El segundo término representa el mínimo de la energía de Kohn-Sham del sistema de partículas independientes, tal que (usando unidades atómicas de Hartree  $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$ )

$$E^{\text{KS}} [\{\phi_i\}] = T_s [\{\phi_i\}] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_{\text{H}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}} [n], \quad (1.21)$$

es un funcional explícito de un grupo de funciones auxiliares,  $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ , que satisfacen la siguiente relación de ortonormalización:  $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$ . Esta es una simplificación extraordinaria en la que la minimización con respecto a la función de onda global  $\Psi$  es remplazada por una minimización con respecto a un grupo de autofunciones ortonormalizadas de una partícula, conocidas como los orbitales  $\{\phi_i\}$  de Kohn-Sham. La densidad de carga asociada a esta viene dada por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{ocup} f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.22)$$

y con  $f_i$  como los números de ocupación. El primer término del funcional de Kohn-Sham (1.21) representa la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes y viene dado por

$$T_s[\{\phi_i\}] = \sum_i^{ocup} f_i \langle\phi_i| -\frac{1}{2}\nabla^2|\phi_i\rangle. \quad (1.23)$$

El siguiente término proviene del potencial externo,

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|R_I - r_i|} + \sum_{I \leq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}, \quad (1.24)$$

en el cual los electrones se mueven. El tercer término es llamado la energía de Hartree, la cual representa la energía entre dos densidades clásicas de carga bajo la acción del potencial de Hartree,

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.25)$$

la cual está relacionada con la densidad via la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (1.26)$$

La última contribución al funcional de Kohn-Sham es debido al funcional de intercambio y correlación,  $E_{xc}[n]$ , el cual no será discutido en esta tesis per que puede ser ampliamente estudiado en libros estándares de estructura electrónica [7].

### 1.2.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham

La solución al funcional de Kohn-Sham se obtiene a través de un cálculo variacional de la ecuación 1.21 con respecto a la densidad 1.22. Ya que  $T_s$  esta expresada explícitamente como funcional de los orbitales y los otros términos como funcionales de las densidad, podemos variar la función de onda y usar la regla de la cadena para derivar la siguiente ecuación variacional

$$\frac{\delta E^{\text{KS}}}{\delta\phi_i(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta\phi_i(\mathbf{r})} + \left[ \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta\phi_i(\mathbf{r})}, \quad (1.27)$$

la cual esta sujeta a la siguiente condición de ortonormalización

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.28)$$

Haciendo uso de las ecuaciones 1.22 y 1.23 para  $n(\mathbf{r})$  y  $T_s$  tenemos que

$$\frac{\delta T_s}{\delta \phi_i(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.29)$$

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_i(\mathbf{r})} = \phi_i(\mathbf{r}). \quad (1.30)$$

Ahora remplazamos estos resultado en la ecuación 1.27 para obtener ecuaciones tipo Schroedinger para el funcional de Kohn-Sham descritas como sigue:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{H}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.31)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.32)$$

$$H_e^{\text{KS}} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.33)$$

y con

$$V^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{H}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (1.34)$$

como el potencial efectivo que genera la misma densidad  $n_0(\mathbf{r})$  del estado fundamental del problema de muchos cuerpos.

Como se puede notar, la Teoría del Funcional de la Densidad nos permite desarrollar un esquema ab initio (bajo primeros principios) para dar solución al problema de muchos cuerpos como lo son los sistemas sólidos.



# Capítulo 2

## Formalismo de las integrales de camino de Feynman

En línea de principios las primeras ideas de la formulación de la mecánica cuántica a través de integrales de camino pueden ser encontradas en el libro original de Paul Dirac (1930) [8] y en su publicación de 1933 [9]. Sin embargo, la formulación completa se debe al físico americano Richard Feynman. Quien en 1948 propuso una formulación alternativa de la mecánica cuántica no relativística en la célebre revista *Reviews of Modern Physics* [10]. Una revisión actual de su trabajo puede ser encontrada en su tesis doctoral recientemente publicada [11]. Desde aquel entonces esta formulación ha sido usada en diversos campos científicos. Por ejemplo: en la física teórica de muchos cuerpos [12], superfluidos [13], teoría de polímeros [14, 15] e incluso en las ciencias económicas [16].

En las siguientes secciones describimos en detalle el llamado isomorfismo de la función de partición cuántica. Luego introducimos el tratamiento matemático para el uso de las integrales de camino con ayuda de la dinámica molecular. Mostramos también como calcular propiedades termodinámicas como la energía libre. Finalmente, comentamos sobre las limitaciones numéricas del método.

### 2.1. El isomorfismo clásico de la función de partición cuántica

En esta sección se aplican las integrales de camino al caso de una partícula cuántica en un potencial unidimensional  $\hat{V} = V(\hat{R})$ . Su Hamiltoniano se define como sigue:

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \quad (2.1)$$

### 2.1.1. Una partícula cuántica

La definición de la función de partición para un sistema conformado por una partícula es la siguiente

$$\mathcal{Z} \equiv \mathcal{Z}(N, V, T) = \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}}] \quad (2.2)$$

donde “Tr” denota la traza y  $\beta = 1/k_B T$ .  $T$  es la temperatura y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. La traza puede ser calculada en las base de los autovectores de posición,  $|x\rangle$ , como sigue

$$\mathcal{Z} = \int dx \langle x|e^{-\beta\mathcal{H}}|x\rangle, \quad (2.3)$$

dado que los operadores cuánticos de energía cinética y potencial no conmutan,

$$[\hat{T}, \hat{V}] \neq 0, \quad (2.4)$$

podemos usar el teorema de Trotter [17], el cual establece que dos operadores,  $A$  y  $B$ , que en principio no conmutan obedecen la siguiente relación

$$e^{\lambda(A+B)} = \lim_{n \rightarrow \infty} [e^{\frac{\lambda}{2n}B} e^{\frac{\lambda}{n}A} e^{\frac{\lambda}{2n}B}]^n, \quad (2.5)$$

con  $n$  definido como un número entero y conocido en el campo matemático como el número de Trotter. Ahora podemos sustituir el teorema de Trotter en la ecuación 2.3 la cual se expresará como,

$$\mathcal{Z} = \lim_{n \rightarrow \infty} \int dx \langle x|\Omega^n|x\rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \int dx \langle x|\Omega \cdot \Omega \cdots \Omega|x\rangle \quad (2.6)$$

Por simplicidad se ha definido

$$\Omega = e^{-\beta\hat{V}/(2n)} e^{-\beta\hat{T}/n} e^{-\beta\hat{V}/(2n)}. \quad (2.7)$$

Introduciendo el operador identidad

$$I = \int dx |x\rangle\langle x|, \quad (2.8)$$

$n - 1$  veces en la ecuación 2.6 y respetando el siguiente orden

$$\Omega^n = \Omega I_2 \Omega I_3 \cdots \Omega I_n \Omega, \quad (2.9)$$

se puede expresar la ecuación 2.6 como sigue

$$\begin{aligned} \langle x|\Omega^n|x\rangle &= \int dx_2 \dots dx_n \langle x|\Omega|x_2\rangle \langle x_2|\Omega|x_3\rangle \times \\ &\quad \times \langle x_3|\dots|x_n\rangle \langle x_n|\Omega|x\rangle \\ &= \int dx_2 \dots dx_n \left[ \prod_{i=1}^n \langle x_i|\Omega|x_{i+1}\rangle \right]_{x_1=x_{n+1}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde vemos que la condición  $R_1 = R_{n+1}$  es el resultado de la traza. En principio podemos calcular cada elemento de matriz de  $\Omega$ ,

$$\langle x_i | \Omega | x_{i+1} \rangle = \langle x_i | e^{-\beta \hat{V}/(2n)} e^{-\beta \hat{T}/n} e^{-\beta \hat{V}/(2n)} | x_{i+1} \rangle, \quad (2.11)$$

debido a que el operador potencial es función de la posición podemos expresar la última ecuación como sigue,

$$\langle x_i | \Omega | x_{i+1} \rangle = e^{-\beta V(x_i)/(2n)} \langle x_i | e^{-\beta \hat{T}/n} | x_{i+1} \rangle e^{-\beta V(x_{i+1})/(2n)}. \quad (2.12)$$

Con ayuda del operador identidad en la base de autovectores de momentum,

$$I = \int dp |p\rangle \langle p|, \quad (2.13)$$

podemos expresar los elementos restante de la matriz como

$$\langle x_i | e^{-\beta \hat{T}/n} | x_{i+1} \rangle = \int dp \langle x_i | p \rangle \langle p | e^{-\beta \hat{T}/n} | x_{i+1} \rangle. \quad (2.14)$$

y debido a que  $\hat{T} = p^2/2m$  actúa sobre el bra del momentum  $\langle p |$  por la izquierda, obtenemos lo siguiente

$$\langle x_i | e^{-\beta \hat{T}/n} | x_{i+1} \rangle = \int dp \langle x_i | p \rangle \langle p | x_{i+1} \rangle e^{-\beta p^2/(2mn)}. \quad (2.15)$$

Además, se sabe que la proyección de una autofunción de momentum en la base de posición se puede describir como

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}. \quad (2.16)$$

Finalmente, encontramos que

$$\langle x_i | e^{-\beta \hat{T}/n} | x_{i+1} \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp e^{ip(x_i - x_{i+1})/\hbar} e^{-\beta p^2/(2mn)}. \quad (2.17)$$

Típicamente para dar solución a esta integral se completa cuadrados en la exponencial y luego se integra como sigue

$$\begin{aligned} \langle x_i | e^{-\beta \hat{T}/n} | x_{i+1} \rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp e^{-\frac{\beta}{2mn} [p - (\frac{mni}{\hbar\beta}(x_i - x_{i+1}))]^2} \times \\ &\times e^{-\frac{mn}{2\beta\hbar^2}(x_i - x_{i+1})^2}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

El primer término de la integral es gaussiano y el segundo es una constante. Simplificando vemos que

$$\langle x_i | e^{-\beta \hat{T}/n} | x_{i+1} \rangle = \left(\frac{mn}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{1/2} e^{-\frac{mn}{2\beta\hbar^2}(x_i - x_{i+1})^2}. \quad (2.19)$$

Sustituyendo el último resultado en la ecuación de la función de partición (2.6), se obtiene lo siguiente:

$$\mathcal{Z} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{mn}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{n/2} \int dx_1 \dots dx_n \times \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^n \left[ \frac{1}{2} m \omega_p^2 (x_i - x_{i+1})^2 + \frac{1}{n} V(x_i) \right] \right)_{x_{n+1}=x_1}, \quad (2.20)$$

que es conocido en la literatura como el **isomorfismo clásico de la función de partición cuántica**. Además,

$$\omega_n = \frac{\sqrt{n}}{\beta\hbar}, \quad (2.21)$$

es llamada la “frecuencia” del polímero circular.

La idea del llamado isomorfismo es ilustrada en la Figura 2.1. En física teórica este resultado es conocido como la integral de camino discreta de la función de partición cuántica. Este resultado es exacto solo en el límite en que el número de Trotter tiende a infinito (i.e  $n \rightarrow \infty$ ).

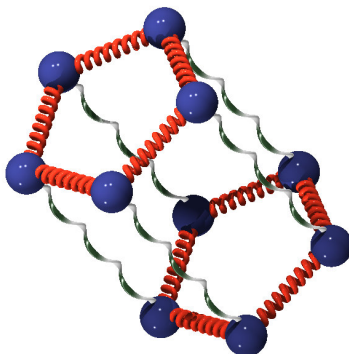


Figura 2.1: Representación de dos partículas cuánticas con las integrales de camino de Feynman. El carácter cuántico (ej. deslocalización) es mostrado a través de un polímero circular con cinco cuentas cada una. La interacción interna está dada por un potencial armónico representado por resortes y la externa  $V(r)$  es denotada por líneas blancas.

### 2.1.2. Un sistema de N partículas cuánticas

El resultado obtenido para una partícula cuántica puede ser extendido para un sistema de N partículas interactuando a través del potencial  $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = V(\{\mathbf{r}_i\})$ . Esta vez cada partícula es representada como un polímero circular y así la interacción es deslocalizada entre las cuentas del polímero. En la práctica las cuentas con índice “s” interactúan a través del potencial  $V(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\})$ . Además,

otro tipo de interacciones no será permitido. Por ejemplo: la cuenta  $i\alpha$  de la molécula  $\alpha$  interactúa con la cuenta  $i\beta$  de la molécula  $\beta$  y así sucesivamente. Tal generalización no es trivial y puede ser encontrada en libros estándares de métodos de integrales de camino [18, 19]. En resumen, la función de partición cuántica de un sistema de  $N$  partículas será definido a través de las integrales de camino como sigue

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{Z}_n(\beta) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \prod_{I=1}^N \left( \frac{m_I n}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{n/2} \int d\mathbf{r}_i^{(1)} \dots d\mathbf{r}_i^{(n)} \right] \times \\ &\quad \exp \left( -\beta \sum_{s=1}^n \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \omega_n^2 (\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_i^{(s+1)})^2 + \frac{1}{n} V(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\}) \right\} \right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

donde  $\mathbf{r}_i^{(n+1)} = \mathbf{r}_i^{(1)}$  y  $\omega_n$  son los mismos de la ecuación 2.21. En práctica hemos derivado una expresión clásica para la función de partición cuántica. Esta expresión puede ser simulada gracias a los métodos de exploración de las Dinámica Molecular (DM) o de Monte Carlo (MC). En la siguiente sección describimos el uso de la DM (usada en esta tesis) para un muestreo de las propiedades estadísticas de un sistema de  $N$  partículas.

## 2.2. Cálculo de las integrales de camino con ayuda de la Dinámica Molecular

La función de partición cuántica de un sistema de  $N$  partículas (2.22) puede ser expresada de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_n(\beta) &= \prod_{i=1}^N \left( \frac{m_i n}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{n/2} \int d\mathbf{r}_i^{(1)} \dots d\mathbf{r}_i^{(n)} \\ &\quad \times \exp \left\{ -\beta \sum_{s=1}^n \left[ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \omega_n^2 (\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_i^{(s+1)})^2 + \frac{1}{n} V(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\}) \right] \right\} \\ &= \prod_{i=1}^N \mathcal{N} \int d\mathbf{r}_i^{(1)} \dots d\mathbf{r}_i^{(n)} e^{-\beta \mathcal{U}_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1^{(s)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(s)})} \end{aligned} \quad (2.23)$$

donde  $\mathcal{N} = \left( \frac{m_i n}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{n/2}$  es una constante y

$$\mathcal{U}_{\text{eff}} = \sum_{s=1}^n \left[ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \omega_n^2 (\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_i^{(s+1)})^2 + \frac{1}{n} V(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\}) \right] \quad (2.24)$$

puede ser interpretado como un potencial efectivo.

La ecuación 2.23 nos recuerda la función de partición clásica de un sistema de  $N$  polímeros circulares con “ $n$ ” cuentas cada uno.

Para hacer uso de la dinámica molecular se necesitan fuerzas conservativas que provengan de un potencial efectivo (veáse ecuación 2.24). También que se

obedezca el teorema de equipartición. Para ello, partiendo de la ecuación 2.23 podemos ver la conexión con la dinámica molecular (MD). La cual es explícita con la adición de n-integrales gaussianas bajo la siguiente condición,

$$\left(\frac{\beta}{2\pi m_i}\right)^{n/2} \int d\mathbf{p}_i^{(1)} \dots d\mathbf{p}_i^{(n)} \exp(-\beta \sum_{s=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^{(s)2}}{2m_i'}) = 1 \quad (2.25)$$

donde  $m_i'$  es un parámetro arbitrario con dimensión de masa. El valor de este parámetro afectará el movimiento de las trayectorias de la DM y por lo tanto su eficiencia. Insertando esta indentidad en la ecuación 2.23 tenemos

$$\mathcal{Z}_n(\beta) = \prod_{i=1}^N \mathcal{N}' \int d\mathbf{r}_i^{(1)} \dots d\mathbf{r}_i^{(n)} \int d\mathbf{p}_i^{(1)} \dots d\mathbf{p}_i^{(n)} \times \exp \left\{ -\beta \sum_{s=1}^n \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^{(s)2}}{2m_i'} + \frac{1}{2} m_i \omega_n^2 (\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_i^{(s+1)})^2 + \frac{1}{n} V(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\}) \right] \right\}, \quad (2.26)$$

donde  $\mathcal{N}'$  es un factor de normalización. Las variables gaussianas están desacopladas y pueden ser integradas analíticamente para obtener el prefactor  $\mathcal{N}$  de la ecuación 2.23.

El objetivo de estudio en esta sección ha sido la función de partición cuántica. Por lo tanto solo propiedades estadísticas (estacionarias) podrán ser calculadas con ayuda de las integrales de camino. Incluso, si llegamos a definir el Hamiltoniano clásico que genera las función de partición cuántica como:

$$\mathcal{H} = \sum_{s=1}^n \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^{(s)2}}{2m_i'} + \frac{1}{2} m_i \omega_n^2 (\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_i^{(s+1)})^2 + \frac{1}{n} V(\mathbf{r}_1^{(s)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(s)}) \right\}, \quad (2.27)$$

la dinámica del sistema no corresponderá a la del sistema cuántico. En línea de principios hemos realizado un mapeo clásico del carácter estadístico-cuántico de un sistema de N partículas sometidas a un potencial  $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ . Teniendo ello en claro, podemos usar este Hamiltoniano clásico para estudiar propiedades termodinámicas del sistema cuántico, por ejemplo: la energía libre. A partir de aquí podemos hacer uso de la dinamica molecular para simular el comportamiento de un sistema de N partículas cuánticas. Haciendo uso de este Hamiltoniano las ecuaciones de Newton pueden ser definidas como ,

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i^{(s)} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i^{(s)}} = \frac{\mathbf{p}_i^{(s)}}{m_i'}, \\ \dot{\mathbf{p}}_i^{(s)} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i^{(s)}} = -m_i \omega_n^2 [2\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_i^{(s+1)} - \mathbf{r}_i^{(s-1)}] \\ &\quad - \frac{dV(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\})}{d\mathbf{r}_i^{(s)}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Estas ecuaciones son ideales para las implementaciones numéricas en paralelo, cuyo objetivo es el aumento de la eficiencia de cómputo y en un tiempo aceptable

### 2.3. La termodinámica y los valores esperados a través de las integrales de camino

El formalismo mecánico cuántico de las integrales de camino es un método eficiente para el cálculo de propiedades termodinámicas para un sistema de  $N$  partículas cuánticas. Supongamos que deseamos calcular el valor medio de un operador cuántico  $\hat{A}$ , el cual depende de la posición. Su valor en el ensamble canónico está dado por:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\text{Tr}[\hat{A}e^{-\beta\mathcal{H}}]}{\text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}}]} = \frac{\text{Tr}[\hat{A}e^{-\beta\mathcal{H}}]}{\mathcal{Z}} \quad (2.29)$$

Esta evaluación puede ser llevada a cabo con ayuda de las integrales de camino descritas anteriormente. Es decir, se puede expresar  $\langle \hat{A} \rangle$  como

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta)} \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^N \left( \frac{m_i n}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{n/2} \int d\mathbf{r}_i^{(1)} \dots d\mathbf{r}_i^{(n)} A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &\times \exp \left\{ -\beta \sum_{s=1}^n \left[ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \omega_n^2 (\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_i^{(s+1)})^2 + \frac{1}{n} V(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.30)$$

donde  $\mathbf{r}_i^{(n+1)} = \mathbf{r}_i^{(1)}$ . Las integrales son invariantes bajo un cambio cíclico de los índices de las variables que definen las integrales de camino. Tal que,  $\mathbf{r}_i^{(1)} \rightarrow \mathbf{r}_i^{(2)}$ ,  $\mathbf{r}_i^{(2)} \rightarrow \mathbf{r}_i^{(3)}$ , y así sucesivamente por  $n$ -veces. Bajo este cambio de índices tenemos el siguiente resultado

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^N \left( \frac{m_i n}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{n/2} \times \\ &\int d\mathbf{r}_i^{(1)} \dots d\mathbf{r}_i^{(n)} \frac{1}{n} \sum_{s=1}^n A(\mathbf{r}_i^{(s)}) e^{-\beta\mathcal{U}_{\text{eff}}}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

donde  $\mathcal{U}_{\text{eff}}$  está dada por la ecuación 2.24. La expresión para  $\langle \hat{A} \rangle$  puede ser obtenida sustituyendo  $\mathcal{Z}$  de la ecuación 2.22 en la ecuación anterior. Esto genera que

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_n &= \frac{1}{\mathcal{Z}_n(\beta)} \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{I=1}^N \left( \frac{m_I n}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{n/2} \times \\ &\int dR_I^{(1)} \dots dR_I^{(n)} \frac{1}{n} \sum_{s=1}^n A(R_I^{(s)}) e^{-\beta\mathcal{U}_{\text{eff}}}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

A partir de esto el valor esperado de  $\hat{A}$  en el límite de  $n \rightarrow \infty$  es

$$\langle \hat{A} \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle \hat{A} \rangle_n. \quad (2.33)$$

La ecuación 2.32 puede ser evaluada usando la Dinámica Molecular (o Monte Carlo), y con el mismo truco de la adición de momentum hecha en las ecuación 2.26. Substituyendo la identidad 2.25 en la ecuación. 2.32 obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_n &= \prod_{i=1}^N \mathcal{N} \int d\mathbf{r}_i^{(1)} \cdots d\mathbf{r}_i^{(n)} \int d\mathbf{p}_i^{(1)} \cdots d\mathbf{p}_i^{(n)} \times \\ &\quad \frac{1}{n} \sum_{s=1}^n A(\mathbf{r}_i^{(s)}, \mathbf{p}_i^{(s)}) e^{-\beta \mathcal{H}}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

donde  $\mathcal{H}$  es el Hamiltoniano definido en la ecuación 2.27. La introducción del momentum es un artificio numérico para calcular el valor esperado de  $A$  a través de la dinámica molecular.

## 2.4. Limitaciones de la implementación numérica de las integrales de camino

Entre las limitaciones numéricas de las integrales de camino esta el problema de la ergodicidad [20]. Esto significa la necesidad de garantizar que el sistema explore todo el espacio de fases consistente con las energía total del sistema. Lo cual puede ser sintetizado en la ecuación

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(\mathbf{r}^{(i)}, t_i) \neq \frac{1}{\Omega(E)} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{r} A(\mathbf{r}) \delta(E - \mathcal{H}), \quad (2.35)$$

donde  $\Delta t$  es el paso de integración temporal de la dinámica molecular y  $t_i = i\Delta t$  es el tiempo total de exploración de una trayectoria microcanónica con energía  $E$  y con  $\Omega(E)$  como la función de partición microcanónica para la energía dada. En la práctica este problema es debido a la elección del parámetro de masa,  $m'_i$ , usado en la implementación primitiva de las integrales de camino. El efecto en partículas muy ligeras es visto en el tamaño (amplitud de deslocalización) de los polímeros circulares, lo cual puede ser visto en la Figura 2.2. De esta manera uno debe disminuir el paso temporal para poder así garantizar la ergodicidad del sistema. Sin embargo, este proceso afectará la eficiencia de la exploración hecha por la dinámica molecular. En los últimos años ha sido viable la solución numérica a este problema y con ello se garantiza un buen muestreo del espacio de fases. Por ejemplo, en el **Apéndice C** se detalla una de las aproximaciones que consigue resolver este problema, la llamada representación en los modos normales.

El cálculo analítico de cantidades termodinámicas como la energía libre o la entropía del sistema es naturalmente imposible, esto debido a la gran dimensión del espacio configuracional del sistema, el cual es del orden  $3N$ . Por otro lado el acceso a computadores cada vez mas veloces ha hecho viable el cálculo de la energía libre en las variables de interés. Esta aproximación (usada en esta



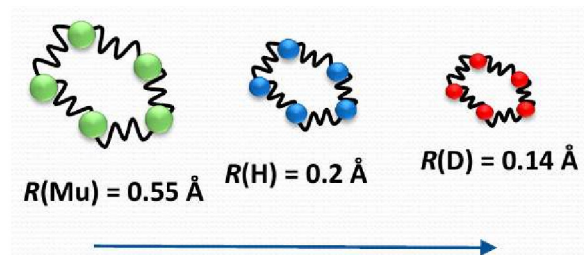


Figura 2.2: El colapso de las integrales de camino debido al efecto de la masa. La flecha indica la dirección de las partículas más pesadas. Las partículas son denotadas como Muón(Mu), Hidrógeno(H) and Deuterio(D)).

tesis) en el cálculo de la diferencia de energía efectiva (o libre) entre dos estados termodinámicos será presentada en la siguiente sección.



# Capítulo 3

## Los eventos raros

En este capítulo trataremos los eventos cuya probabilidad de ocurrir en la simulación son bien bajas. Esto debido a barreras de energía muy altas en la superficie de energía potencial. Es sabido que la rugosidad de la superficie de energía potencial es típico en sistemas de proteínas, polímeros y vidrios. En mecánica clásica, si dos estados (meta)estables son separados por una barrera de energía muy alta, la probabilidad de transición debido a fluctuaciones térmicas de un estado al otro es baja.

Haciendo uso de la dinámica molecular ab initio somos capaces de explorar la superficie de energía potencial de un sistema cuántico. Este poder de cálculo se ve disminuido por la presencia de eventos raros, por lo que en las siguientes secciones discutiremos como superar esta limitación y ser capaces de calcular energías libres de eventos cuánticos.

### 3.1. La energía libre proyectada en un espacio de dimension $d \ll 3N$

*3Ntypeoutn.fss@catcodes*

En analogía con la teoría de granularidad (del inglés *coarse-graining*) [21], definimos un grupo de variables colectivas  $\theta(\hat{x}) = \{\theta_1(\hat{x}), \dots, \theta_d(\hat{x})\}$ , funciones de los operadores de posición del sistema. En base a estas variables la energía libre total del sistema se puede definir como

$$F(\mathbf{z}) = -\beta^{-1} \ln \text{Tr} \left\{ \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\mathcal{Z}} \delta(\theta(\hat{x}) - \mathbf{z}) \right\} \quad (3.1)$$

donde  $\mathbf{z} = \{z_1, \dots, z_d\}$ ,  $\delta(\theta(\hat{x}) - \mathbf{z}) = \prod_{\alpha=1}^d \delta(\theta_{\alpha}(\hat{x}) - z_{\alpha})$  y  $\mathcal{Z} = \text{Tr} \{e^{-\beta \mathcal{H}}\}$  es la función de partición. Evaluando la traza en la base de coordenadas y haciendo

uso de que las variables colectivas son diagonales en esta base, la energía libre puede ser expresada como sigue

$$F(\mathbf{z}) = -\beta^{-1} \ln \frac{1}{Z} \int dx_1 \langle x_1 | e^{-\beta \mathcal{H}} \delta(\theta(\hat{x}) - \mathbf{z}) | x_1 \rangle \quad (3.2)$$

$$-\beta^{-1} \ln \frac{1}{Z} \int dx_1 \langle x_1 | e^{-\beta \mathcal{H}} | x_1 \rangle \delta(\theta(\hat{x}_1) - \mathbf{z})$$

En la última ecuación hemos usado por simplicidad la notación unidimensional para el sistema, la generalización para más dimensiones es también simple y no es documentada en esta tesis. Los elementos de matriz del operador de Boltzmann pueden ser escritos convenientemente con ayuda de las integrales de camino vista en las secciones anteriores. Similarmente como en la ecuación (2.9) insertamos  $n-1$  veces el operador identidad en la representación de coordenadas para escribir

$$\langle x_1 | e^{-\beta \mathcal{H}} | x_1 \rangle = \int dx_2 \dots dx_n \prod_{i=1}^n \langle x_{i+1} | e^{-\zeta \mathcal{H}} | x_i \rangle, \quad (3.3)$$

donde  $\zeta = \beta/n$  y con la condición  $x_{n+1} = x_1$ . Luego podemos usar el teorema de Trotter para aproximar los sgtes elementos de matriz

$$\langle x_{i+1} | e^{-\zeta \mathcal{H}} | x_i \rangle = \langle x_{i+1} | e^{-\zeta \frac{\hat{p}^2}{2m}} | x_i \rangle e^{-\zeta V(x_i)} + O\left(\zeta^2 \left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, V(\hat{x})\right]\right) \quad (3.4)$$

$$\approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\zeta\hbar^2}} e^{-\frac{m(x_{i+1}-x_i)^2}{2\zeta\hbar^2}} e^{-\zeta V(x_i)}$$

Remplazando nuestros resultados en el numerador y denominador de la ecuación 3.2, vemos que la energía libre puede ser expresada como

$$F(\mathbf{z}) \approx -\beta^{-1} \ln Q^{-1} \int dx_1 \dots dx_n e^{-\sum_{i=1}^n \frac{m(x_{i+1}-x_i)^2}{2\zeta\hbar^2}} \times e^{-\zeta \sum_{i=1}^n V(x_i)} \delta(\theta(x_1 - \mathbf{z})) \quad (3.5)$$

donde  $Q$  es la parte configuracional de la función de partición expresada con las integrales de camino. Como en casos anteriores la expresión anterior es exacta en el caso que  $n \rightarrow \infty$ . Haciendo uso del formalismo de integrales de camino y con la ayuda de la dinámica molecular podemos reescribir la expresión anterior como sigue

$$F(\mathbf{z}) \approx -\beta^{-1} \ln Q^{-1} \int dx_1 \dots dx_n e^{-\beta \mathcal{U}_{\text{eff}}} \delta(\theta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{z})), \quad (3.6)$$

en donde  $\mathcal{U}_{\text{eff}}$  es el potencial efectivo de una partícula cuántica en un potencial externo  $V(\hat{x})$  (ver sección 2.1.1) definida por

$$\mathcal{U}_{\text{eff}}(\{\mathbf{x}\}) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m \omega_n^2 (x_{i+1} - x_i)^2 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V(x_i) \quad (3.7)$$

y finalmente  $Q = \int dx_1 \dots dx_n e^{-\beta U_{\text{eff}}}$  es la parte configuracional de la función de partición. Como hemos visto, podemos explotar el isomorfismo clásico de la función de partición cuántica para obtener una expresión clásica para la energía libre de un sistema cuántico. Como consecuencia de la función delta de Dirac en la ecuación (3.2) observamos que esta restringe los valores de  $\mathbf{z}$  y actúa solo en la primera cuenta del polímero circular. Haciendo uso de la ecuación (3.15) podemos reconstruir perfiles de baja dimensionalidad de energía libre cuántica y en particular establecer la presencia de metaestabilidades en el mundo cuántico. Sin embargo, el cálculo numérico y directo de la ecuación mencionada no es trivial en presencia de eventos raros. Para ello han sido creados diversos métodos clásicos para tratar este tipo de eventos. Habiendo expresado la energía libre en términos clásicos, ahora podemos usar un método clásico conocido para calcular un perfil de energía cuántica. En la siguiente sección hemos adaptado el método clásico llamado *Single Sweep* [22], el cual es típicamente usado en el cálculo de la energía libre de sistemas clásicos en presencia de eventos de baja probabilidad.

## 3.2. El muestreo de evento raros

Este método consta de dos partes. La primera parte es llamada de TAMD, del acronimo en inglés *Temperature Accelerated Molecular Dynamics* [23] y por último usa una interpolación lineal para reconstruir el perfil de energía libre.

### 3.2.1. La dinámica molecular acelerada

Usa un grupo de variables auxiliares  $\mathbf{z} = \{z_1, \dots, z_d\}$ . En la versión clásica de este método las variables auxiliares son acopladas vía un potencial armónico con las variables colectivas, las cuales a su vez dependen de las coordenadas atomísticas del sistema. En el caso cuántico, la interacción armónica es de la siguiente forma

$$U_{\mathbf{z}}(x_1) = \frac{k}{2} \sum_{\alpha=1}^d (\theta_{\alpha}(x_1) - z_{\alpha})^2. \quad (3.8)$$

Es necesario remarcar que este potencial solo acopla las coordenadas  $x_1$  de cada polímero en la representación de integrales de camino. Es decir que solo envuelve una cuenta de la representación clásica del sistema cuántico. Ahora podemos proseguir con los siguientes pasos de acuerdo al método. Las variables auxiliares en este método son tratadas como grados de libertad y por lo tanto se les asocia una masa  $M$  y deben ser equilibradas a una temperatura  $\bar{T}$  más alta que la temperatura física del sistema,  $T$ . Estas son las condiciones en las cuales la exploración del espacio de fase es generada por la implementación de la dinámica molecular a temperatura constante  $T$ . Bajo este esquema se definen las siguientes

ecuaciones de movimiento

$$\begin{aligned}
m\ddot{x}_1 &= -\nabla_{x_1}\mathcal{U}_{\text{eff}}(\{\mathbf{x}\}) - k \sum_{\alpha=1}^d (\theta_\alpha(x_1) - z_\alpha) \nabla_{x_1}\theta_\alpha(x_1) + \text{termost}(T) \\
m\ddot{x}_i &= -\nabla_{x_i}\mathcal{U}_{\text{eff}}(\{\mathbf{x}\}) + \text{termost}(T) \quad i = 2, \dots, n \\
M\ddot{z}_\alpha &= k(\theta_\alpha(x_1) - z_\alpha) + \text{termost}(\bar{T}) \quad \alpha = 1, \dots, d
\end{aligned} \tag{3.9}$$

donde  $\mathbf{x} = \{x_1, \dots, x_n\}$  y  $\text{termost}(T)$  indican el acoplamiento con el termostato, el cual mantendrá el sistema a temperatura constante  $T$ . La parte fundamental del método recae en la elección apropiada de las masa  $M$  y de los parámetros del termostato para garantizar la separación adiabática de los grados de libertad atomísticos  $\mathbf{x}$  de  $\mathbf{z}$ . Este proceso induce una separación de movimiento de estos dos grupos de variables, lo cual significa que el movimiento de las variables auxiliares será más lento que el de las variables atomísticas. Se puede demostrar que bajo esta restricción de los valores que toman los parámetros, las variables auxiliares se moverán de acuerdo a la fuerza efectiva dada por

$$f_k(\mathbf{z}) = -\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{k}{\tau} \int_0^\tau (z - \theta(x_1(t))) dt = -k \int d\mathbf{x} (z - \theta(x_1)) \rho(\mathbf{x}|\mathbf{z}) \tag{3.10}$$

donde  $x_1(t)$  es la trayectoria obtenida a través de la propagación de las ecuaciones 3.9 para un valor dado de  $\mathbf{z}$ , mientras que  $\rho(\mathbf{x}|\mathbf{z})$  es la probabilidad condicional para  $\mathbf{x}$  dado  $\mathbf{z}$  y definido como sigue

$$\rho(\mathbf{x}|\mathbf{z}) = Q_k^{-1} e^{\beta[\mathcal{U}_{\text{eff}}(\{\mathbf{x}\}) + \frac{k}{2} \sum_{\alpha=1}^d (\theta_\alpha(x_1) - z_\alpha)^2]} \tag{3.11}$$

y donde  $Q_k^{-1}$  viene dada por

$$Q_k^{-1} = \int d\mathbf{x} e^{\beta[\mathcal{U}_{\text{eff}}(\{\mathbf{x}\}) + \frac{k}{2} \sum_{\alpha=1}^d (\theta_\alpha(x_1) - z_\alpha)^2]} \tag{3.12}$$

Ahora podemos definir la energía libre en términos de estas variables auxiliares como sigue

$$F_k(\mathbf{z}) = -\beta^{-1} \ln \Omega_k^{-1} \int d\mathbf{x} e^{\beta[\mathcal{U}_{\text{eff}}(\{\mathbf{x}\}) + \frac{k}{2} \sum_{\alpha=1}^d (\theta_\alpha(x_1) - z_\alpha)^2]} \tag{3.13}$$

y donde

$$\Omega_k^{-1} = \int d\mathbf{x} d\mathbf{z} e^{\beta[\mathcal{U}_{\text{eff}}(\{\mathbf{x}\}) + \frac{k}{2} \sum_{\alpha=1}^d (\theta_\alpha(x_1) - z_\alpha)^2]}. \tag{3.14}$$

Bajo este formalismo estadístico la fuerza efectiva de la ecuación 3.10, está dada por  $\nabla_{\mathbf{z}} F_k(\mathbf{z})$ . En el límite en que  $k \rightarrow \infty$ , el producto de funciones gaussianas de la ecuación 3.13 se puede expresar como funciones delta de Dirac y con ello se recupera la definición original de la energía libre dadas por la integrales de camino (véase ecuación 3.15). En este límite la dinámica de las variables auxiliares  $\mathbf{z}$  puede ser usada para el muestreo de la energía libre de un sistema cuántico.

### 3.2.2. La reconstrucción de la energía libre

Gracias a la dinámica acelerada somos capaces de explorar regiones del espacio de fases de baja probabilidad y al mismo tiempo de calcular fuerzas efectivas durante esta exploración. En esta sección introducimos una técnica numérica para la reconstrucción de la energía libre de un sistema cuántico en  $d$ -dimensiones. La trayectoria acelerada puede ser usada para construir una red en el espacio  $\mathbf{z}$ . Los puntos de la red (centros) son elegidos a lo largo de la trayectoria de acuerdo al siguiente criterio de distancia: El primer centro es la posición inicial de la variable  $\mathbf{z}$  y luego un nuevo centro es ubicado en la trayectoria  $\mathbf{z}$  cuando la distancia respecto al centro anterior es mayor que  $s_d$ . Los valores de  $s_d$  determinan el número de centros y de esta manera funcionan como parámetros de convergencia del método.

Dado los centros uno puede reconstruir la energía libre a través de la siguiente interpolación:

- Expresamos la energía libre (3.13) como una combinación lineal de gaussianas centradas en los punto de la red:

$$\bar{F}(\mathbf{z}) = \sum_{i=1}^L a_i e^{-\frac{(z-z_i)^2}{2\sigma^2}} + \text{Const} \quad (3.15)$$

Esta ecuación  $L$  representa el número de puntos en la red y  $\mathbf{a} = \{a_i\}$  son los coeficiente de la expansión y con  $\sigma > 0$ .

- Estos coeficientes solo pueden ser obtenidos a través de la minimización de la siguiente función

$$E_r(\mathbf{a}, \sigma) = \sum_{i=1}^L \sum_{\alpha=1}^d \epsilon_{i\alpha} \left[ f_{i\alpha} + \left( \frac{\delta \bar{F}(\mathbf{z})}{\delta z_\alpha} \right)_{z=z_i} \right]^2, \quad (3.16)$$

en la que  $f_{i\alpha}$  es la componente  $\alpha$  de la fuerza media calculada en  $z = z_i$  usando la ecuación 3.10.

Esta última función genera un grupo de ecuaciones lineales las cuales tienen solución con ayuda de métodos numéricos tradicionales (ejemplo: la eliminación de Gauss-Jordan [24]).





# Capítulo 4

## Estudio de la transferencia de carga en malonaldehído

En este capítulo calculamos con ayuda de la dinámica molecular *ab initio* y del formalismo de integrales de camino la energía libre en un proceso simétrico de transferencia de carga (ver figura 4.1). Se ha escogido este sistema por ser un prototipo para el estudio de transferencia de protones en la fase gaseosa en el cual existe una moderada barrera de energía libre entre el estado reactante y el producto. Esta transición es conocida también como la resonancia-asistida debido a la alternancia de enlaces dobles y simples, lo cual se manifiesta en el proceso de deslocalización de la carga durante la transferencia.

### 4.1. El modelo y detalles de la simulación

Es sabido que sistemas moleculares conformados por hidrógenos tienden a ser descritos mejor con la representación de integrales de camino [25], esto debido a la deslocalización nuclear de átomos ligeros, lo cual en principio se manifiesta como una disminución de la energía libre debido al efecto cuántico de tunelamiento. Es así que este estudio se limita a la representación del perfil de energía libre en una dimensión. Para ello proyectamos la energía libre sobre una variable colectiva definida como la distancia; es decir,

$$\theta(x) = R_{O_1H^*} - R_{O_2H^*} \quad (4.1)$$

donde  $R_{O_1H^*} = |\vec{x}_{O_1} - \vec{x}_{H^*}|$  y  $R_{O_2H^*} = |\vec{x}_{O_2} - \vec{x}_{H^*}|$  representan las distancias entre los átomos de oxígeno hacia el protón  $H^*$ .

La dinámica molecular acelerada ha sido implementada dentro del software CPMD [26]. De esta manera es posible llevar a cabo un estudio del evento raro con ayuda de la dinámica molecular *ab initio* en el formalismo de integrales de

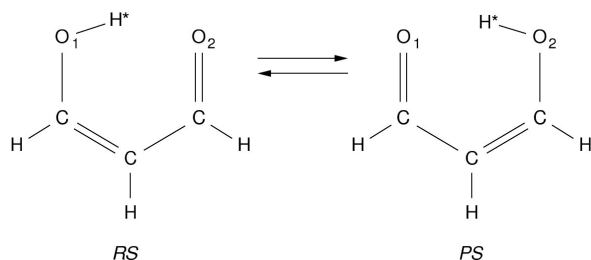


Figura 4.1: Representación química de la transferencia de carga intramolecular en una molécula de malonaldehído. RS denota el estado reactante y PS el estado producto.

camino. Algunos detalles concernientes a la Teoría del Funcional de la Densidad son el uso del funcional de intercambio y correlación BLYP [7]. Los electrones de valencia fueron expandido en la base de ondas planas con una energía de corte de  $9.52 \times 10^2$  eV (en unidades de CPMD equivale a 70 Ry) en un cristal cúbico cuyo lado es 10 Amstrong, mientras los electrones internos fueron representados con la ayuda de pseudopotenciales del tipo norma-conservada de Trouiller-Martins [27]. La resolución de las integrales de camino fue de 16 cuentas por cada polímero circular y fue simulada con ayuda de la representación de los modos normales. La dinámica molecular ab initio fue llevada a cabo en la superficie de Born-Oppenheimer (ver Capítulo 1) con un paso de integración de 0.24 fs (en unidades de CPMD equivale a  $10 \hbar/E_h$ ) y el uso de un termostato para mantener la temperatura a 300 K. La frecuencia característica de las integrales de camino representadas como polímeros circulares fue de  $\omega_n = \sqrt{n}/\hbar\beta \approx 5000 \text{cm}^{-1}$ .

## 4.2. Resultados

Con ayuda de la dinámica molecular *ab initio* somos capaces de explorar las configuraciones más estables del sistema de acuerdo a la mecánica cuántica. La descripción con integrales de camino de los átomos nos ayuda a capturar la deslocalización de partículas más ligeras como los hidrógenos. Esto puede ser visto en la Figura 4.2 (a). La parte (b) (estado de transición) de esta figura esta restringida por ser un evento raro y solo gracias a la dinámica molecular acelerada podremos observarla en la práctica.

### 4.2.1. La dinámica molecular acelerada

Hemos usado este tipo de dinámica por 1.5 ps con el objetivo de explorar extensivamente el espacio de fases entre los dos estados RS y PS. Este proceso genera una serie de valores importantes para la variable colectiva, la cual ayuda a visitar los dos estados de referencia. Como se ha definido, este proceso es generado en términos de la variable auxiliar debido a su alta temperatura  $\bar{T}$ , respecto al sistema físico. Por ello, usamos un termostato estocástico tipo Langevin (ver

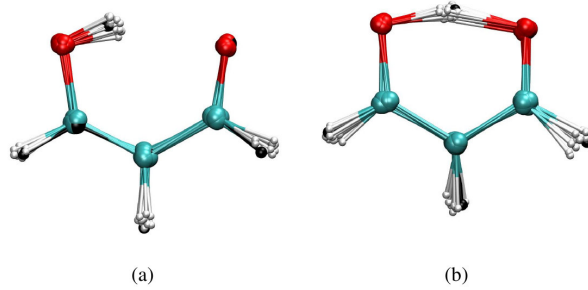


Figura 4.2: (a) Representación con integrales de camino de la molécula de malonaldehído. En (a) uno de los estados estables de la molécula y en (b) el estado de transición. La identificación de los átomos es: Oxígeno (rojo), Carbono (azul) e hidrogenos (blanco).

**Apéndice A**) para mantener la temperatura de la variable auxiliar a  $\bar{T} = 3000$  K. Además la masa de esta variable fue de (en unidades de CPMD equivale a  $M = 50m_e$ ) y con un coeficiente  $\gamma$  que describe el amortiguamiento en la ecuación de Langevin igual a  $\gamma = 1.88 \times 10^{-18}$  Ns/m (en unidades de CPMD equivale a  $5 \times 10^{-5}$  a.u.) El parámetro de acoplamiento  $k = 7.78 \times 10^2$  N/m (en unidades de CPMD equivale a 0.5 a.u.) garantiza que la variable colectiva oscile entorno al valor instantáneo de la variable auxiliar. El resultado de esta dinámica puede ser vista en la Figura 4.3.

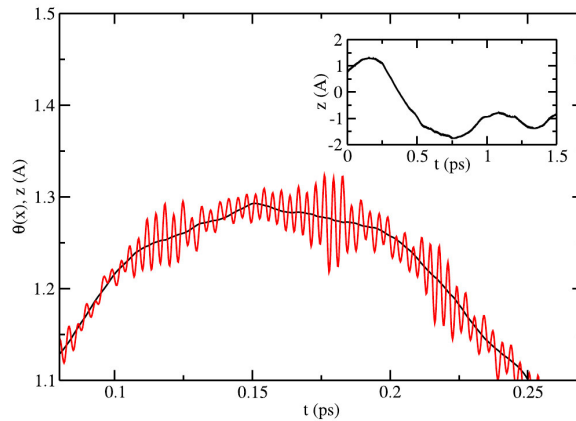


Figura 4.3: Dinámica acelerada de la variable auxiliar  $z$  (en negro) y de la variable colectiva  $\theta(x_1)$  (en rojo). En la parte superior se muestra la evolución de la variable auxiliar  $z$  a lo largo de la simulación

La elección de los parámetros  $M, \bar{T}, \gamma$  y  $k$  son fundamentales para mantener la dinámica del sistema físico representada por la variable colectiva  $\theta(x_1)$  en separación adiabática con respecto a la variable auxiliar  $z$ . A partir de esta

figura podemos ver que el movimiento oscilatorio de la variable física es más rápida que el de la variable auxiliar  $z$ . En la parte superior de esta figura vemos la evolución de la variable auxiliar desde el estado reactante al producto durante la dinámica acelerada.

#### 4.2.2. La reconstrucción cuántica de la energía libre

A lo largo de la trayectoria obtenida en la sección anterior se han obtenidos los centros para la reconstrucción de la energía libre. Este proceso consta de dos partes: 1) el cálculo de la fuerza efectiva en cada centro de la trayectoria de la variable  $z$  con ayuda de la ecuación 3.10 y 2) la interpolación lineal para la reconstrucción de la energía libre (veáse ecuación 3.15).

Para el primer cálculo se ha usado una simulación *ab initio* restringida a los valores de la variable auxiliar en torno a los centros escogidos y con el mismo parámetro  $k$  que en la dinámica acelerada. La media temporal para el cálculo de esta fuerza fue tomada en trayectorias de 2.4 ps, con ello se garantiza la convergencia de los resultados. En la Figura 4.4 se muestra el valor de las fuerzas efectivas convergidas a lo largo de la variable auxiliar  $z$ . El error estadístico es pequeño e indicado a través del tamaño del símbolo. Por lo que vemos que la convergencia es la apropiada.

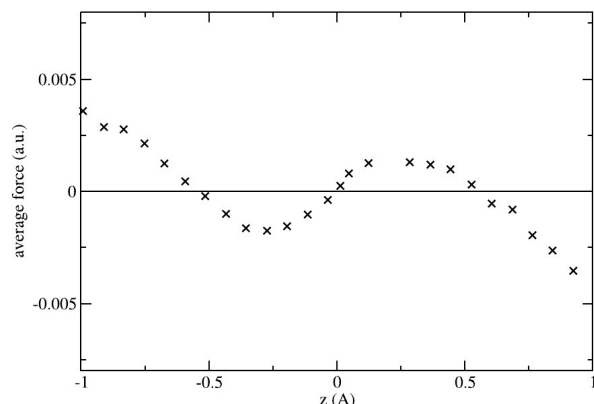


Figura 4.4: Fuerza efectiva para cada centro.

Para la reconstrucción de la energía libre se han remplazado los valores convergidos de la fuerza media en la ecuación 3.15 y resuelto numéricamente el sistema de ecuaciones lineales.

El perfil cuántico de la energía libre presenta una barrera de energía igual a 1.37 kcal/mol como se reporta en la Figura 4.5. Vemos también que este perfil rescata la naturaleza energética de los dos estados de mínima energía (RS y PS). Para comparar el efecto generado por las integrales de camino en esta molécula hemos reconstruido similarmente el perfil clásico de energía libre en la ausencia de la descripción de integrales de camino. Como vemos la diferencia entre los

dos perfiles cuántico y clásico yace en la altura de la barrera, en el caso cuántico vemos que el efecto de la deslocalización de partículas disminuye la altura en un factor 3. Observamos también que la posición de los mínimos se ve modificada por un desplazamiento hacia la parte central de la barrera. Con respecto al caso cuántico podemos decir que la descripción como polímero circular del protón introduce una entropía de conformación característica en torno a los mínimos del perfil de energía libre. Debemos aclarar que la asimetría del perfil cuántico es debido al uso de una cuenta en la dinámica molecular acelerada. Las cuentas restantes del polímero circular fluctúan no simétricamente hacia los mínimos de energía del potencial.

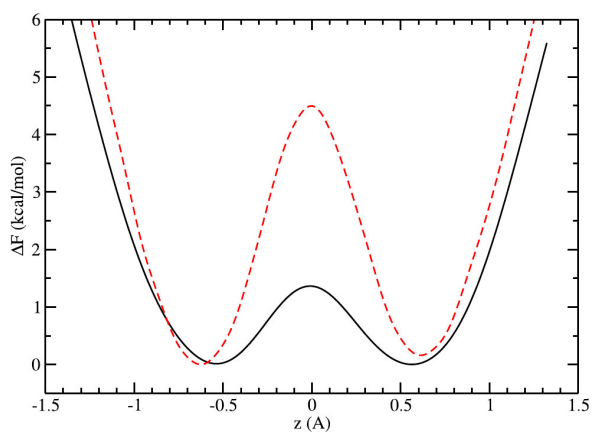


Figura 4.5: Perfil de energía libre a lo largo de la variable colectiva para el caso de núcleos clásico (en rojo) y cuántico (en negro).



# Capítulo 5

## Conclusiones

A lo largo de esta tesis se ha visto el desarrollo histórico de la dinámica molecular *ab initio*. También se ha discutido el surgimiento de ecuaciones clásicas para los núcleos en presencia de la densidad de probabilidad electrónica. Además, se ha adicionado una descripción cuántica (a temperatura finita) de los núcleos con ayuda de las integrales de camino de Feynman. La visualización clásica de los núcleos atómicos como polímeros circulares es una consecuencia del isomorfismo clásico de la función de partición cuántica, generada a partir de su tratamiento con integrales de camino.

Se ha discutido la presencia de eventos raros en sistemas cuánticos y como el formalismo de Feynman hace posible el uso de métodos clásicos avanzados para aumentar la probabilidad de ocurrencia de estos eventos en simulaciones del tipo de dinámica molecular *ab initio*.

Por último, con ayuda de la dinámica molecular acelerada se ha estudiado la transferencia de un protón en una molécula de malonaldehído en vacío. La reconstrucción cuántica del perfil de energía libre ha sido posible con ayuda de una función de interpolación lineal. Se ha descrito el sistema con ayuda de la dinámica molecular *ab initio* y llevado a cabo una corrección a los núcleos ligeros con ayuda de las integrales de camino de Feynman. Para comparar la importancia de esta descripción se ha estudiado el sistema en dos casos: (1) con el formalismo de integrales de camino y (2) sin el formalismo anterior (versión clásica). La comparación entre (1) y (2) es visible en el cálculo del perfil de energía libre. Se evidencia una disminución apreciable de la barrera de energía (por un factor 3) entre los dos estados más estables de la molécula para el caso (1) con respecto al caso (2). Esto nos indica que el carácter cuántico (deslocalización) de los núcleos ligeros como los hidrógenos es importante en los procesos de transferencia de carga, esto debido al efecto de tunelamiento cuántico.





# Apéndice A: El termostato estocástico

En simulación computacional es comunmente llamado termostato al método numérico usado para mantener la temperatura del sistema constante. El termostato garantiza que los átomos de la molécula tengan una distribución de velocidades maxwellianas. A lo largo de esta tesis hemos usado el método de Langevin para construir un termostato de carácter estocástico, el cual mantiene la apropiada distribución de velocidades [28]. Este termostato está constituido de una fuerza estocástica y de otra viscosa de la siguiente forma

$$\dot{p}_i = \nabla_i U + F_i^v + F_i^R, \quad (5.1)$$

donde la fuerza  $F_i^v$  es una fuerza de fricción del tipo Stokes, la cual actúa oponiéndose a la velocidad,

$$F_i^D = -\xi_i/m_i p_i \quad (5.2)$$

y con  $\xi_i$  se define la constante de fricción. Para compenzar este efecto es necesario adicionar una fuerza aleatoria  $F_i^R$  (o random), la cual mantiene un carácter local y actúa en cualquier dirección del espacio,

$$F_i^R = \sigma_i \eta_i(t), \quad (5.3)$$

donde  $\sigma_i$  es la amplitud de ruido estocástico y  $\eta_i$  es el ruido que satisface las siguientes propiedades matemáticas:

- Homogeneidad:  $\langle \eta_i(t) \rangle = 0$
- Independencia del espacio y tiempo:  $\langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t')$

Una relación entre  $\xi_i$  y  $\eta_i$  puede ser obtenida a través del formalismo de Fokker-Planck [29]. Ahora, escribamos el correspondiente operador de Fokker-Planck para la parte estocástica de la ecuación de Langevin (ecuación 5.1) como sigue:

$$\mathcal{L}_{SD} = \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} \left[ \xi_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} + \sigma_i^2 \frac{\partial}{\partial p_i} \right] \quad (5.4)$$

donde la suma es llevada a cabo sobre todas las partículas. Asumiendo que la distribución en equilibrio es del tipo Boltzmanniana, se tiene que:

$$\mathcal{L}_{SD} e^{-\mathcal{H}/k_B T} = 0 \quad (5.5)$$

y con ayuda de esta última ecuación tenemos que:

$$\sigma_i^2 = k_B T \xi_i \quad (5.6)$$

esta relación es conocida como el teorema de fluctuación-disipación el cual debe ser satisfecho para garantizar el equilibrio térmico.

# Apéndice B: Los modos normales de los polímeros circulares

Esta representación ha sido usada en el campo de la ciencia de polímeros para estudiar la dinámica de cadenas poliméricas y es conocido en la literatura como el modelo de Rouse [30]. Esta representación ha ayudado a calcular el tiempo de relajación, el cual es proporcional a  $n^2$  (n el grado de polimerización). Sin embargo, hemos visto que la representación de integrales de camino es isomorfa con la de un sistema polimérico por lo que técnicas desarrolladas en otros campos (como la ciencia de los polímeros) puede tener su equivalente en el mundo cuántico. La transformación que hemos usado es de los modos normales, la cual consiste en expresar el potencial armónico  $V_{harm}(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\})$  ver la ecuación 2.27 como una suma de  $n$  osciladores armónicos desacoplados. Tenemos que el potencial armónico de un sistema de  $N$  partículas es

$$V_{harm}(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\}) = \sum_{i=1}^N V_i(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\}), \quad (5.7)$$

en particular la  $i$ -contribución al potencial anterior es dado por

$$\begin{aligned} V_i(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\}) &= \sum_{S=1}^n \frac{1}{2} m_i w_n^2 (\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_i^{(s+1)})^2 \\ &= \sum_{S=1}^n \frac{1}{2} m_i w_n^2 (\mathbf{r}_i^{(s)2} - \mathbf{r}_i^{(s)} \cdot \mathbf{r}_i^{(s+1)} \\ &\quad - \mathbf{r}_i^{(s+1)} \cdot \mathbf{r}_i^{(s)} + \mathbf{r}_i^{(s+1)2}). \end{aligned} \quad (5.8)$$

reagrupando los términos en la suma tenemos que

$$V_i(\{\mathbf{r}_i^{(s)}\}) = \sum_{s=1}^n \frac{1}{2} m_i w_n^2 (2\mathbf{r}_i^{(s)2} - \mathbf{r}_i^{(s)} \cdot \mathbf{r}_i^{(s+1)} - \mathbf{r}_i^{(s)} \cdot \mathbf{r}_i^{(s-1)}) \quad (5.9)$$

donde en notación vectorial es igual a

$$V_I(\{\mathbf{r}_I^{(s)}\}) = \frac{1}{2} m_i w_n^2 \mathbf{R}_I^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}_I \quad (5.10)$$

y con

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & & & -1 \\ -1 & 2 & -1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & 2 & -1 \\ -1 & & & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

como la matriz es independiente del valor de  $i$ . Podemos observar que para el  $i$ -ésimo polímero circular las cordenasdas de las cuentas son acopladas con los términos no diagonales de la matriz  $\mathbf{A}$ . Por lo tanto, uno puede diagonalizar esta matriz y así desacoplar el sistema en los llamados modos normales. El problema matricial es encontrar las matrices  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{C}$  tal que

$$\mathbf{A} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{C}^T, \quad (5.11)$$

y donde  $\mathbf{a}$  es una matriz diagonal y  $\mathbf{C}$  es la matriz ortonogal tal que

$$\mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C} = \mathbf{I}, \quad (5.12)$$

debido a la simetría de  $\mathbf{A}$ . Estas matrices pueden ser obtenidas a partir de  $\mathbf{A}$ . Ahora escribimos la ecuación 5.11 como sigue:

$$-c_{k-a,s} + 2c_{k,s} - c_{k+1,s} = c_{k,s} a_s, \quad \forall k, s = 1, \dots, n. \quad (5.13)$$

donde las condiciones de frontera  $c_{n+1,s} = c_{1,s}$  y  $c_{0,s} = c_{n,s}$  pueden ser satisfechas por las siguientes soluciones:

$$c_{k,s} = N \cos(2\pi ks/n) \quad \text{y con } s = 1, \dots, n/2 \quad (5.14)$$

$$c_{k,s} = N \sin(2\pi ks/n) \quad \text{y con } s = n/2 + 1, \dots, n \quad (5.15)$$

y donde  $N$  es una constante de normalización. Combinando las ecuaciones 5.11 y 5.15 tenemos que

$$0 = -\cos(2\pi(k-1)/n) + (2 - a_s) \cos(2\pi ks/n) - \cos(2\pi(k+1)s/n). \quad (5.16)$$

Usando la identidad

$$\cos(x \pm y) = \cos(x)\cos(y) \pm \sin(x)\sin(y), \quad (5.17)$$

la expresión anterior puede ser reordenada como sigue

$$a_s 4 \sin^2(s\pi/n), \quad \forall s = 1, \dots, n. \quad (5.18)$$

Esto implica que los autovalores  $a_{n/2+s'}$  son degenerados con  $a_{n/2-s'}$  para  $s' = 1, \dots, (n/2 - 1)$ . Por lo tanto, las constantes de normalización serán

$$N = \begin{cases} \sqrt{1/n}, & \text{for } s = n/2 \text{ or } n \text{ (diferentes autovalores)} \\ \sqrt{2/n}, & \text{for all other } s \text{ (autovalores degenerados)}. \end{cases} \quad (5.19)$$

Hecha la diagonalización de  $\mathbf{A}$ , podemos insertar la ecuación 5.11 en la ecuación 5.10 tal que

$$V_I(\{Q_I^{(s)}\}) = \frac{1}{2} m_I \omega_n^2 \mathbf{Q}_I^T \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{Q}_I, \quad (5.20)$$

y donde

$$\mathbf{Q} = \mathbf{C}^T \cdot \mathbf{R}. \quad (5.21)$$

Esto define la transformación en modos normales (MN). Usando la propiedad de  $\mathbf{a}$  de ser diagonal en los MN, la ecuación 5.9 será expresada como

$$V_i(\{Q_i^{(s)}\}) = \frac{1}{2} m_i \omega_p^2 \sum_{s=1}^n a_s Q_i^2 = \sum_{l=1}^n \frac{1}{2} m_i \Omega_l^2 Q_i^2. \quad (5.22)$$

El cual es un potencial cuadrático para el sistema de  $n$  osciladores desacoplados y cuyas frecuencia son iguales a

$$\Omega_s = \omega_n \sqrt{a_s} = 2\omega_n \sin(s\pi/n). \quad (5.23)$$

Ahora podemos expresar el Hamiltoniano con ayuda de los modos normales de las siguiente forma

$$\mathcal{H}_{NM} = \sum_{s=1}^n \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{P_i^{(s)2}}{2m_i^{(s)}} + \frac{1}{2} m_i \Omega_s^2 (Q_i^{(s)})^2 + \frac{1}{n} V(\mathbf{r}_i^{(s)}(\{Q_i^{(s)}\})) \right\}. \quad (5.24)$$



# Apéndice C: Implementación numérica de los modos normales

Hacemos uso de la representación en modos normales del Hamiltoniano definido en la ecuación 5.24 y en presencia de un potencial externo. A partir de ello derivamos las ecuaciones de movimiento para el polímero circular. Este sistema de ecuaciones toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_i^{(s)} &= \frac{dQ_i^{(s)}}{dt} \\ \frac{d\mathbf{P}_i^{(s)}}{dt} &= -m_i\Omega_s^2 Q_i^{(s)}, \quad \forall s = 1, \dots, n, \end{aligned} \quad (5.25)$$

donde  $\Omega_s$  representa la frecuencia característica del modo normal  $s$  según la ecuación 5.23. La solución para un sistema de  $n$ -osciladores desacoplados para un cierto instante de tiempo  $t + \Delta t$  es dada por

$$\begin{aligned} Q_i^{(s)}(t + \Delta t) &= Q_i^{(s)}(t) \cos(\Omega_s \Delta t) + \frac{P_i^{(s)}(t)}{m_i \Omega_s} \sin(\Omega_s \Delta t) \\ P_i^{(s)}(t + \Delta t) &= -Q_i^{(s)}(t) \Omega_s m_i \sin(\Omega_s \Delta t) + P_i^{(s)}(t) \cos(\Omega_s \Delta t) \end{aligned} \quad (5.26)$$

para todo  $s = 1, \dots, n$  y con  $Q_i^{(s)}(0)$  y  $P_i^{(s)}(0)$  como las condiciones iniciales en el instante de tiempo  $t = 0$ . En forma matricial es igual a

$$\begin{bmatrix} P_i^{(s)}(t + \Delta t) \\ Q_i^{(s)}(t + \Delta t) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\Omega_s \Delta t) & -\Omega_s m_i \sin(\Omega_s \Delta t) \\ \frac{\sin(\Omega_s \Delta t)}{\Omega_s m_i} & \cos(\Omega_s \Delta t) \end{pmatrix} \begin{bmatrix} P_i^{(s)}(t) \\ Q_i^{(s)}(t) \end{bmatrix}$$

Para incorporar la descripción en los modos normales debemos modificar el algoritmo de integración de Verlet [31] de la siguiente forma :

Pasos del algoritmo de Verlet con Modos Normales:

1. Calculamos las fuerza  $F_i^{(s)}(t)$  proveniente del potencial externo en el espacio real.
2. Actualizamos las velocidades,  $v_i^{(s)}(t + \frac{\Delta t}{2}) = v_i^{(s)}(t) + \frac{\Delta t}{2} F_i^{(s)}(t)$ , en el espacio real.
3. Actualizamos las ecuaciones de posición y velocidad atómicas al instante  $t + \Delta t$  con ayuda de los **Modos Normales** (ver discusión inferior).
4. Calculamos las fuerzas,  $F_i^{(s)}(t + \frac{\Delta t}{2})$  como en la paso 1 a partir de las posiciones del paso 3.
5. Actualizamos las velocidad,  $v_i^{(s)}(t + \Delta t) = v_i^{(s)}(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2} F_i^{(s)}(t + \Delta t)$ , en el espacio real.

El tercer paso concierne la implementación numérica de los modos normales la cual es discutida como sigue:

El algoritmo de los **Modos Normales**:

1. Usamos las transformada directa de Fourier de las cordenadas:

$$\{\mathbf{r}_i^{(s)}(t)\}, \{\mathbf{p}_i^{(s)}(t)\} \xrightarrow{TF} \{Q_i^{(s)}(t)\}, \{P_i^{(s)}(t)\}.$$

2. Integramos  $\{Q_i^{(s)}(t)\}, \{P_i^{(s)}(t)\}$  de acuerdo a la ecuación libre de movimiento del polímero circular (ver 5.26) hacia  $t + \Delta t$ .
3. Y finalmente regresamos al espacio real con la transformada inversa de Fourier:

$$\{Q_i^{(s)}(t + \Delta t)\}, \{P_i^{(s)}(t + \Delta t)\} \xrightarrow{TF^{-1}} \{\mathbf{r}_i^{(s)}(t + \Delta t)\}, \{\mathbf{p}_i^{(s)}(t + \Delta t)\}.$$



# Agradecimientos

Me gustaría comenzar agradeciendo a mis padres, Don Máximo y Doña Margarita, quienes con su constante apoyo y su manera innegable de creer en la educación como la vía para el desarrollo, han hecho posible que no crea en las limitaciones. A mis hermanas, Milene por su forma única de hacerme reír, a Mónica por mantenerme siempre al tanto de la novedades y por compartir el mismo sentido de humor.

A las personas que con tanto empeño han dispuesto del tiempo necesario para leer este manuscrito, recomendando referencias y algunas correcciones. Entre ellas al Prof. Carlos Landauro, asesor de esta tesis, igualmente a los profesores Hector Rivera y Hans Nowak, quienes sin duda han y serán una inspiración para tantas generaciones de nuevos físicos teóricos y experimentales en el Perú. A mis colegas doctores, magisteres y estudiantes de la facultad de ciencias físicas de la UNMSM con quienes he mantenido un contacto directo a pesar de la distancia.

A los centros de investigación en los cuales me he desarrollado profesionalmente desde fines de la carrera universitaria en el Perú: La Universidad Estadual de Campinas (UNICAMP), El Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas(CBPF), El Instituto Max Planck de Polimeros (MPIP), la Universidad de Oxford y la Universidad de Roma La Sapienza.

Por último no puedo dejar de expresar en muchas palabras el apoyo humano y dedicado que he recibido de mi esposa para iniciar y terminar esta tesis. Ella, quien con su forma particular sabe distribuir mi tiempo entre el trabajo y el aprendizaje de la vida.



# Bibliografía

- [1] A. MESSIAH. *Quantum Mechanics 2, Chapter 18, Section 3: The structure of molecules*. Dover New York, (2000).
- [2] M. BORN AND J.R. OPPENHEIMER. *Ann. der. Phys.*, **389**, 457 (1927).
- [3] P. EHRENFEST. *Zeitschrift fur Physik*, **45**, 455 (1927).
- [4] H. HELLMANN. *Franz Duetsche Leipzig*, (1937).
- [5] R. FEYNMAN. *Phys. Rev.*, **56**, 340 (1939).
- [6] **Nobel prize in chemistry**, (1998).
- [7] R. M. MARTIN. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge, 1 edition, (2010).
- [8] P. A. M. DIRAC. *The principles of Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1 edition, (1930).
- [9] P. A. M. DIRAC. **The Lagrangian in Quantum Mechanics**. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, **3**, 64 (1993).
- [10] R. P. FEYNMAN. **Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics**. *Rev. Mod. Phys.*, **20**, 367 (1948).
- [11] R. FEYNMAN. **Feynman's Thesis: A New Approach to Quantum Theory**. World Scientific Publishing Company, 1 edition, (2005)
- [12] R. J. RIVERS. *Path integral methods in quantum field theory*. Cambridge University Press, 1 edition, (1987).
- [13] D. M. CEPERLEY. **Path integrals in the theory of condensed helium**. *Rev. Mod. Phys.*, **67**, 279 (1995).
- [14] G. J. PAPADOPOULOS AND J. THOMCHICK. **On a path integral having application in polymer physics**. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **10**, 1115 (1997).

- [15] R. MARTONAK, W. PAUL, K. BINDER. **Orthorhombic Phase of Crystalline Polyethylene: A Constant Pressure Path integral Monte Carlo Study.** *Phys. Rev. E*, **57**, 2425 (1998).
- [16] V. LINETSKY. **he Path Integral Approach to Financial Modeling and Options Pricing.** *Computational Economics*, **11**, 129 (1998).
- [17] L. SCHULMAN. *Techniques and Application of Path Integration.* John Wiley & Sons, New York, 1 edition, (1981).
- [18] R. P. FEYNMAN AND A. R. HIBBS. *Quantum Mechanics and Path Integrals.* New York: McGraw-Hill, 1 edition, (1965).
- [19] H. KLEINERT. *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets.* World Scientific Publishing Company, 4 edition, (2004).
- [20] R. W. HALL AND B. J. BERNE. **Nonergodicity in path integral molecular dynamics.** *J. Chem. Phys.*, **81**, 3641 (1984).
- [21] B. ENGQUINT, O. RUNBORG AND Y. R. TSAI. *Numerical Analysis of Multiscale Computations.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 edition, (2012).
- [22] L. MARAGLIANO AND E. VANDEN-EIJDEN. *J. Chem. Phys.*, **128**, 184110 (2008).
- [23] L. MARAGLIANO AND E. VANDEN-EIJDEN. *Chem. Phys. Lett.*, **426**, 168 (2006).
- [24] W. PRESS, S. TEUKOLSKY, W. VETTERLING AND B. FLANNERY. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing.* Cambridge press, 3rd edition, (2007).
- [25] H. GAI AND B. C. GARRETT. **Path Integral Calculations of the Free Energies of Hydration of Hydrogen Isotopes (H, D, and Mu).** *J. Phys. Chem.*, **98**, 9642 (1994).
- [26] CPMD. **Copyright IMB corp. 1999-2001, Copyright MPI fur Festkorperforshung Stuttgart.** (1997-2004).
- [27] N. TROULLIER AND J.L MARTIN. **Efficient Pseudopotentials for Plane Wave calculation.** *Phys. Rev. B*, **43**, 1993 (1991).
- [28] B. DÜNWEIG. **Langevin Methods.** In B. DÜNWEIG, A. I. MILCHEV, AND D. P. LANDAU, editors, *Computer Simulations of Surfaces and Interfaces: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Albena, Bulgaria, from 9 to 20 September 2002*, page 77. Springer Netherlands, 1 edition, February (2004).

- [29] H. RISKEN. *The Fokker-Planck Equation*. Berlin: Springer Verlag, 2 edition, (1989).
- [30] G. S. GREST AND K. KREMER. **Molecular-dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath**. *Phys. Rev. A*, **33**, 3628 (1986).
- [31] D. FRENKEL AND B. SMIT. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithm to Applications*. Academic Press, 1 edition, (2002).