



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

Estudios Dinámicos de Nanogotas de ^4He a temperaturas Ultrafrías

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y
NANOQUÍMICA

PRESENTA

LESLEY MARIANA SEDANO ORTEGA

DIRECTOR DE TESIS:

ANTONIO GAMBOA SUÁREZ

Cuernavaca, Morelos, Diciembre, 2020

0.1. Votos Aprobatorios



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Control Escolar de Licenciatura

VOTOS DE APROBATORIOS

Presidente del Consejo Directivo del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
P r e s e n t e.

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **LESLEY MARIANA SEDANO ORTEGA** con número de matrícula **20154013136** cuyo título es:

“Estudios Dinámicos de Nanogotas de ‘He a temperaturas Ultrafrías’”

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **Licenciado en Diseño Molecular y Nanoquímica**.

Cuernavaca, Mor a 24 de noviembre del 2020

ATENTAMENTE
POR UNA HUMANIDAD CULTA

SE ADICIONA PÁGINA CON LAS EFIRMAS DE LOS SIGUIENTES:

DR. ALEJANDRO RAMÍREZ SOLIS
DRA. CERCIS MORERA BOADO
DR. ANTONIO GAMBOA SUAREZ
DR. MINHUY HỒ
DR. RODRIGO MORALES CUETO

PRESIDENTE
SECRETARIO
VOCAL
PRIMER SUPLENTE
SEGUNDO SUPLENTE



Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

CERCIS MORERA BOADO | Fecha: 2020-11-24 13:36:03 | Firmante

HDVasCydUMHn+d2WskrRMlwJIPSOifu2HETFFvFf4qk+Y2p4kXfC4VITVAW/xS2nk5Nua/pEFOQXn5eWlgOgIBiy7dO1ueRCsydUa4JeaEAMNoL50CZvIGMwbyHGKJxDmTaPjBx4oF49yA11mFOXwvUNf15jI/INBC2h4XM7gexSd0HZYgdZ6lIGXNaUQM8MB7hS6UVVe7e02+PG2wndPvUJAWftra7QTn+clFfqCPREnvtMwALAZkNsyKTq3kFP7wRcWsp6vDR7N0ocLcibVbLEJm7gO+r7c/FmXoNvZobU1F21tvEhEozwu2OXVpGUZmH8eMZIOuGzgg==

ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS | Fecha: 2020-11-24 16:01:28 | Firmante

z8JL8fMrdk7CeVxHYxt2+XA0n6HjggNAYHwyEoQld+26nzBMw6clj+OUJue1AiG6KPoOh4Nnn+EnRpCMsar0OOJl02m39jjHq5M5QpLvMyKZXvnXqC3oKnGjfgLCEIBLDW1vSwNWl6RmYPI6msjH9367OZXfZv/WWLOOEpb/BntHklajnlYfKdSEWqFIOCIW5O2uP6AEq4AvjrFQ2lWfJlBgpA+AEDmDCmJoFFpDgubNTY4AjszzyqMyHymlBebYPEKCCO0IFyoAl0XwXIZLILiApLdeEoWaC77ZOcu4fUnDesK100JuBgOd5ASWo+9LmLl8TbY1t1c1A==

RODRIGO MORALES CUETO | Fecha: 2020-11-25 09:20:31 | Firmante

SFp1V65IYGIS0CqPTg7i7BF6X1RIYFYbRWRZDQbOxXNW8FmpW8s2klAeQ6kn7xkGWuRnnarOSO+wWAjVelPmUFi8Du+Xh3IK+79d9m0yMi5/xn5Ww5LFILkUIQyqr+LOHciBE9kjDc/olVdrZeU8aDlzZasFdLT8dO85AUxamhWdwAQSTHO5C+oQz3COEpl/zTVJ5nKktidUWnF0XWgxZXRmo4dsrUxoGewBiZeEhMh7Ge3i9oSuoQ12fn0xACJuu3cTSEqTdalilNPqAP5rXzhJJaYrfqVLDGk/NG6ZNTfOZv+FpdZDhlyTdeYIWPfBo5Qhg3l/LnzoGXIRug==

ANTONIO GAMBOA SUAREZ | Fecha: 2020-11-26 12:16:41 | Firmante

u2zximUQkVwkmWcQJkcvsuFlwHpuAoaBoXvVTG7eTz5UgS+BpEzGgAZ+0rNWLSmCwEuGZBJ5PB+ZRaV1K9or3LG2GbcXykpXvgdq1FbV4L9OHB5w7h8pKYMm7XL4EA7LkOiuYpXP516eWjGd5dsGArwWwq2xgcqS4LD/5Vt+vvIOkOIS6WX3Gn7hIQZMLIYeTX+I4+I8bNhyV9gT2x5SXUJmr8yrrqCGEmzUvnk6qx4d1czAT8BS2Eq9TPlIMevMRQ97YL+BDjXg1TpVcC0SINBqX0GBtL0WkFVynSDdam3k8XhB+uobJ27rb0HXDX0GZ3rKNwEIMPA==

MINHHUY HO NGUYEN | Fecha: 2020-11-26 13:16:03 | Firmante

IjY0iBprncI0W2eI5uoft0/uw9/7VR4JMw/uOjNMF1uFTrf8SMYDhTAfo8Up3c0ybkB7/C+pLbsqJH3qAsvTlJgFpxaYWOSH907pTHALF2gzKWZ2EeHVk4tkNet4BR1jxVEn1ShTMPUI0AUvburIb+c5vngOdffE2zIXk/ro7uZYcvauhCh6Nbx7ivgJnqC2HR5n3nbpQocRazGDvtzFTvjrkjND/rh6r/0mkK8jAexjpF4tsy8rwrqSYwdeWWN/1Wc3XkcbkySyHLDkOzqH0GtsZdzYmV2jmKdmfKbE+tn9cDRQVww5xHkRDVn3Y8XXdkxpcDNdw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



3512Fj

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/fUxasdnQLf2xwNqPhtUtaMzxlUSSos8>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023

*A mis padres,
que nunca me dejaron
que me enseñaron volar.
A los tres los amo*

```
if(YouWant == .true.)then
  YouCan
else
  YouCan
endif
```

0.2. Agradecimientos

Cuando se culmina el proyecto de Tesis se siente un orgullo muy grande, porque puedes ver todos tus esfuerzos plasmados por fin en este asombroso producto final, este ejercicio de escribir los agradecimientos hace que mires desde tus inicios y te des cuenta que no solo fueron tus esfuerzos, ya que hay cosas que no hubiesen podido ser sin la ayuda de muchas personas, por esto quiero agradecerles a todos aquellos que me han apoyado para hacer este trabajo una realidad.

Primero que todo al Dr. Antonio Gamboa Suárez, que ha sido mi mentor y mi guía para realizar cada parte del proyecto, aun que nuestro viaje no inicio en este trabajo sino mucho antes, gracias porque al ser también mi profesor me ha despertado la curiosidad por este gran mundo de la ciencia y me ayudó a ver que este es el camino que quería seguir para llegar al mañana, nos hemos enfrentado a muchos retos y dificultades en este proyecto, pero gracias a eso he aprendido muchas más cosas, espero que este trabajo sea el comienzo de una investigación más amplia.

Claro que hacer este trabajo sin buenas bases previas hubiese resultado casi imposible, así que agradezco a todos mis profesores a lo largo de la carrera que me han enseñado tanto, sin duda alguna este mundo es fascinante e inmenso, es asombroso ver que se han tomado el tiempo y el esfuerzo para preparar buenas clases cuando en ocasiones teníamos muy poco tiempo. Quiero agradecer especialmente a mis profesores del área de Química Computacional:

Dr. Minnhuy gracias porque no solo he aprendido matemáticas y programación, sino que me ha dando lecciones de vida que llevaré conmigo y gracias por el pan y el café, esos pequeños regalos alimentan más el alma que el estomago.

Dr. Ramón le agradezco esas complejas preguntas, que yo sentía que no podía responder y al final al responderlas me ha hecho aprender mucho más.

Dra. Margarita gracias por las clases que no solo nos daban conocimiento de como hacer las cosas sino también la historia detrás de ello, porque aun que parecía que la clase era de mucha exigencia sé que todo eso tenía un propósito y era el hacernos mejores, gracias por tantas lecciones de vida que nunca olvidaré.

Agradezco también al Instituto de Investigación en Ciencias Básicas que me permitió realizar este trabajo en sus aulas y espacios, como lo es el gran Centro de Investigaciones Químicas de la UAEM.

Hacer un trabajo tan grande y complejo en confinamiento haría que cualquiera se volviera un poco loco, por ello quiero agradecer al grupo de Físico-Química teórica y Yeni, por brindarme su apoyo y sus risas, gracias a cada uno por compartir sus conocimientos conmigo y darse el tiempo de explicarme a detalle tanto cosas científicas como otras que no tanto, le agradezco hacerme participé de tantos buenos negocios que espero en algún futuro los pongamos en marcha, gracias por los viernes de musica que

hacían nuestro tiempo trabajando más ameno y por las innumerables ideas de proyectos dignas de un IG Nobel. En este punto quiero agradecer especialmente a mi compañero y amigo Ariel Trejo, esta travesía sin ti no habría sido lo mismo, compartimos las dificultades y los triunfos, y espero el Nobel algún día.

Por último quiero agradecer a mi familia, Mamá gracias por partirme el alma para que yo tuviera estas oportunidades, me has enseñado la vida entera y sin duda nunca podría haber logrado nada sin ti, gracias especiales porque una vez entregado este trabajo ya me dejarás tatuarme, sin pensarlo esa condición me ayudó a encontrar mi camino en la vida. Papá te agradezco porque nunca me soltaste, y me dejabas dormir en las mañanas al ir a la escuela porque comprendías que me estaba desvelando para cumplir mis metas, gracias porque sé que es difícil aprenderte el nombre de esta carrera y lo memorizaste para siempre decir que te sentías orgullosos de tu hija. David gracias por creer en mí y motivarme a tomar el camino tan bonito de la ciencia, sé que en algún lado estas presente y orgulloso de lo que he concluido. A mis hermanas les agradezco pasarme su curiosidad por la vida, por que sin curiosidad no encuentras muchas cosas interesantes que hacer. A mi Nela y a mi abuelita por orar para que todo me saliera bien, incluso si ustedes no comprendían mucho de lo que hacía. Le agradezco a mi compañero de vida que nunca me ha dejado, que incluso se ha desvelado conmigo, Gibran gracias por que siempre has tenido palabras de aliento para mi y cuando quería botar todo a la basura y romper mi laptop, porque el código no compilaba, ahí estabas tu para decirme que era la mejor y que yo podía. Gracias a toda mi demás familia y amigos que no nombraré uno por uno porque son tantos que no quiero olvidar a ninguno, espero que puedan acompañarme porque este es el principio de un gran camino y me gustaría compartirlo con todos.

Muchas gracias a todos.

Esta Tesis fue realizada en el Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la UAEM, en el Área de Físico Química Teórica, Centro de Computo.

0.3. Listado de congresos

Presentación de Cartel en la XVIII REUNIÓN MEXICANA DE FISICOQUÍMICA TEÓRICA. 25 de Octubre del 2019

0.4. Resumen

El ^4He por debajo de los 4.22K y a presión atmosférica presenta un comportamiento superfluido que da lugar a sorprendentes fenómenos físico-químicos, tales como una nula viscosidad o una enorme conductividad térmica. Otro fenómeno interesante cuyo estudio es la parte central de esta tesis, es que se puede dopar al ^4He con diferentes moléculas, formando nanogotas en donde los átomos de ^4He envuelven a la misma, solvatándola. Cuando éstas son estudiadas espectroscópicamente, muestran espectros rotacionales extremadamente bien resueltos, lo cual es completamente inusual para sistemas en fase líquida.

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de dos factores dinámicos que se ha descubierto que influyen de manera más importante en el mecanismo de solvatación de las moléculas dopantes. El primero es el valor de la constante rotacional de la molécula, ya que dependiendo del mismo, se tendrán lugar diferentes mecanismo de solvatación. El segundo es el grado de anisotropía del potencial. Este último es el objeto fundamental de estudio de esta tesis, por lo cual, resulta indispensable la descomposición de la superficie de energía potencial en componentes anisotrópicas e isotrópicas. Éste análisis constituye la primera parte de los resultados obtenidos en esta tesis, donde se ha descompuesto la superficies de energía potencial de los sistemas He-HX(X=F,Cl,Br). Una vez obtenida la superficie, se estudia el comportamiento dinámico de las gotas de ^4He dopadas con HF, HCl y HBr, mediante el uso de métodos cuánticos. Específicamente se empleará el método de Difusión de Monte Carlo (DMC), dada su eficiencia para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchas partículas.

Índice general

0.1	Votos Aprobatorios	1
0.2	Agradecimientos	4
0.3	Listado de congresos	6
0.4	Resumen	6
1	Introducción	9
2	Antecedentes	10
2.1	Solvatación del ^4He	11
2.2	Sistemas Bosónicos	11
2.3	Tipos de Rotores	12
2.3.1	Mecánismo de solvatación de Rotores Pesados	12
2.3.2	Mecánismo de solvatación de Rotores Ligeros	13
2.4	Superficie de energía potencial (SEP) de sistemas He-HX (X=F,Cl,Br)	14
2.5	Desarrollo en series de las superficies de energía potencial	17
2.6	Método de cuadratura	18
2.7	Método de Difusión de Monte Carlo (DMC)	18
2.7.1	Fundamentos Teóricos del Método de DMC	18
2.7.2	Algoritmo	21
2.7.3	Ajuste de la energía de referencia E_r	23
2.7.4	Método del nodo fijo	24
3	Justificación y Objetivos	28
3.1	Justificación	28
3.2	Objetivo General	28
3.3	Objetivos Específicos	28
4	Metodología	30
4.1	Programa con el método de DMC para la resolución de problemas cuánticos simples	30
4.2	Selección de moléculas de estudio	32
4.3	Calculo del Potencial y Superficies de Energía Potencial	32
4.3.1	Medida de tendencia de Anisotropía del Potencial	33
4.4	Protocolo de simulación	34

5	Resultados y Discusión	40
5.1	Calculo del potencial por interpolación	40
5.2	Tendencia de Anisotropía del Potencial	43
5.3	Resultados de Cálculos DMC para sistemas He-HCl	45
5.3.1	Función de probabilidad Radial	45
5.3.2	Renormalización de de la constante Rotacional	47
6	Conclusiones	50
7	Perspectivas	52
	Bibliografía	53

1 Introducción

Desde su descubrimiento en 1961 [1, 2] hasta la actualidad se ha estudiado el extraño comportamiento del ^4He a bajas temperaturas y presiones. En esas condiciones, se tiene un comportamiento superfluido que da lugar a fenómenos físico-químico sorprendentes [1, 3, 4, 5]: entre otras propiedades, se observa una viscosidad prácticamente nula y una conductividad térmica muy alta [6, 7]. Además, a estas temperaturas resulta posible dopar al ^4He con diferentes moléculas, formando nanogotas en donde los átomos de ^4He envuelven a la misma, solvatándola [8]. Cuando éstas son estudiadas espectroscópicamente, muestran espectros rotacionales extremadamente bien resueltos [9, 8], lo cual es completamente inusual para sistemas en fase líquida, en donde la interacción solvente-soluto perturba de manera importante la resolución del mismo.

Sin embargo, los factores dinámicos que dan lugar a este comportamiento aún no han sido explicados por completo. Actualmente, se sabe que existen dos factores primordiales que influyen en la solvatación. El primero de ellos es el valor de la constante rotacional de la molécula, ya que dependiendo del tipo de rotor que se tenga se tendrán diferentes regímenes de solvatación [10]. No obstante, existen muchos casos donde no es posible explicar la dinámica involucrada solamente a partir de este factor, dado que resulta muy importante considerar el grado de anisotropía del potencial [11]. La correlación entre las constantes rotacionales, la anisotropía del potencial y la solvatación de las nanogotas es un problema abierto que aún no ha sido comprendido en su totalidad.

Por ello el objetivo primordial de este proyecto de tesis es ayudar a explorar el campo de la dinámica de este superfluido ^4He ; enfatizando en la influencia que puede llegar a tener la anisotropía del potencial en la solvatación de las nanogotas.

2 Antecedentes

El ^4He es un isótopo del Helio formado por dos neutrones, dos protones y dos electrones. El átomo de ^4He tiene spin 0 lo cual lo convierte en un bosón. El ^4He a temperaturas bajas (por debajo de 4.22K) es líquido, que presenta un comportamiento superfluido. Teniendo una viscosidad casi nula y una conductividad térmica mayor que la del Cu (30 veces mayor) [1] y muchos otros efectos adicionales, tales como la fuente de helio, flujo y arrastre de películas, vórtices cuantizados, etcétera [4]. El dímero ^4He es famoso por su energía de enlace pequeña ($\approx 1\text{mK}$ o $8,46 \times 10^{-7}\text{eV}$) y su gran longitud de enlace ($\langle r \rangle \approx 100$ bohr) [12]. Además, a estas temperaturas resulta posible dopar al ^4He con diferentes moléculas, formando nanogotas en donde los átomos de ^4He envuelven a la misma, solvatándola.

En 1994, Vilesov y Toennies [9] realizaron mediciones de alta resolución que revelaron que las líneas espectrales del SF_6 solvatadas con ^4He eran inusualmente nítidas, como observamos en la figura 2.1, y presentaban evidencia de una estructura fina rotacional, lo que indica que las moléculas incrustadas pueden rotar libremente dentro de las gotitas ^4He .

Las líneas son casi tan estrechas como las medidas para moléculas libres. Por el contrario, las líneas de rotación en líquidos clásicos rara vez se resuelven de una manera tan clara. Sin embargo, para la molécula de SF_6 octaédrica, el espectro rotacional presenta unas líneas más cercanas cuando la molécula se encuentra en medio del ^4He que cuando se tiene una molécula libre en fase gaseosa. Dado que las energías de rotación para esta molécula están dadas aproximadamente por $E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}(J(J+1))$ donde I es el momento de inercia de la molécula y J es su número cuántico de rotación, el espaciado más estrecho indica un mayor momento efectivo de inercia de la molécula en ^4He .

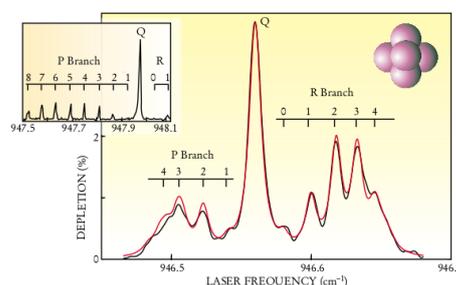


Figura 2.1: Transiciones rotacionales. Se pueden ver en el espectro infrarrojo (negro) de una molécula de SF_6 en una gota de ^4He de 2700 átomos. El espectro se parece mucho al de una molécula que gira libremente (rojo). Tomado de Superfluid helium droplets: an ultracold nanolaboratory. (p.34)2001 [1].

2.1. Solvatación del ^4He

Una de las primeras preguntas que surgieron ante este comportamiento, era si las líneas de rotación podrían ser consecuencia exclusivamente de las interacciones extremadamente débiles de Van der Waals de los átomos de He con las moléculas, así que se hizo un experimento donde se medían los espectros de rotación de las gotitas de ^3He dopadas con la molécula de sulfuro de carbonilo y oxígeno (OCS) [13] y se iban agregando átomos de ^4He de manera creciente. En el caso de las gotitas de ^3He , a pesar de tener una interacción igualmente débil con la molécula, no presentan un comportamiento superfluido a la temperatura del experimento, el ^3He fermiónico no alcanza la superfluidez hasta 0.0025 K, y los estados ligados del dímero y del trímero no existen en absoluto debido a una mayor energía de punto cero de los grupos de $^3\text{He}_N$ [14, 15]. Es probable que el umbral para la aparición de gotitas de 3He_N esté en el rango de $20 < N < 40$. [15, 16].

En las gotitas puras de ^3He las líneas de rotación se fusionan en una amplia banda única como en la figura 2.2.b, muy similar a lo que se esperaría en un líquido clásico y conforme se va aumentando la cantidad de átomos de ^4He se recupera el espectro con unas líneas bien resueltas, como se observa en la figura 2.2.f. Si estas líneas en el espectro rotacional fuesen sólo consecuencia de interacciones extremadamente débiles de Van der Waals, entonces en ^3He , las líneas deberían ser aún más nítidas debido a que este último presenta mayor energía de punto cero. Entonces, una hipótesis plausible es que el comportamiento bosónico del ^4He debe ser un factor importante en el mecanismo de solvatación de la molécula.

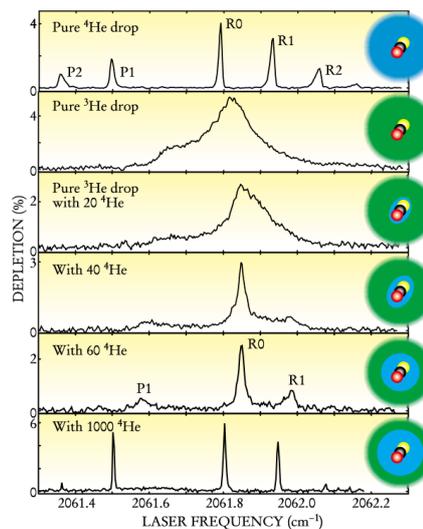


Figura 2.2: a) OCS en gota de ^4He de 6000 átomos. b) OCS en una gota ^3He que consiste en 12000 átomos. c-f) se agregan números crecientes de átomos ^4He a ^3He gotitas. Tomado de Tomado de Superfluid helium droplets: an ultracold nanolaboratory. (p.35)2001 [1]. 11

2.2. Sistemas Bosónicos

Como se mencionó en un principio el ^4He es un bosón, que tiene la propiedad de:

- Tienen como spín un número entero
- La función de onda cuántica que describe sistemas de bosónes es simétrica respecto al intercambio de partículas
- No cumple con el principio de exclusión de Pauli

Así pues todos los ^4He que estén alrededor de la molécula solvatada podrán ocupar el mismo estado cuántico. Dado que se tienen temperaturas muy bajas, existirá una tendencia a ocupar los estados cuánticos más bajos. El momento angular total del sistema está dado por: $J_{sis} = j_{mol} + \sum_{i=He} \ell_i$ y éste es una cantidad que se conserva, sin embargo, al existir intercambio de momento angular de la molécula con los de los ^4He , éstas cantidades no se conservan por separado. Cuando se aumenta el número de ^4He se empieza a tener un ambiente cada vez más isotrópico alrededor de la molécula, con lo cual, los momentos angulares de la molécula y los helios se conservan de manera aproximada. haciendo que el efecto de rotación libre de la molécula suceda. Por otro lado el ^3He , al ser un fermión y cumplir el principio de exclusión de Pauli, no podrá ocupar sólo estados de bajo momento angular, sino que al ir aumentando el número de estos átomos, empezaremos a tener átomos en estados de alto momento angular, lo cual producirá un fuerte intercambio del mismo, lo cual desestabilizará el sistema imposibilitando que se observe la rotación libre dentro de las nanogotas.

2.3. Tipos de Rotores

Los rotores ligeros o pesados se caracterizan por el valor de su constante rotacional. Recordemos que la constante de rotacional está relacionada con el momento de inercia de manera inversa: $B = \frac{\hbar^2}{2I}$. El momento de inercia refleja la distribución de masa de un cuerpo o de un sistema de partículas en rotación, respecto a un eje de giro, es decir, el momento de inercia mide la resistencia que un cuerpo en rotación opone al cambio de su velocidad de giro. Por lo que, al hablar de una constante rotacional de valor pequeño nos indica mayor resistencia a rotar, hablando entonces de un rotor pesado, mientras que una constante rotacional más grande nos indica que tenemos un rotor más ligero.

2.3.1. Mecanismo de solvatación de Rotores Pesados

Uno de los primeros sistemas estudiados fue el de SF_6 el cual presenta un comportamiento de **rotor pesado** ya que su constante de rotación es pequeña. En 1999 se

realizó un estudio donde en primera instancia se analizó lo que pasaba con cúmulos de ${}^4\text{He}_8$ dopados con SF_6 [17], donde se encontró que existía una disminución de la constante rotacional de la molécula al ir aumentando el número de átomos. Esto se explica a partir de un seguimiento adiabático de los átomos de Helio a medida que la molécula rota, es decir, la molécula, arrastra una fracción de la densidad de helio a medida que gira. En la figura 2.3 se muestra del lado izquierdo una esfera donde se proyecta la función de onda, que representa la probabilidad de densidad, en los puntos azules es donde se tiene mayor probabilidad de encontrar a los ${}^4\text{He}$ esto significa que pueden seguir la rotación adiabáticamente de la molécula de SF_6 , es decir, se pueden ajustar de forma esencialmente instantánea a la rotación "lenta" del SF_6 , mientras que cuando se aumenta 10 veces la constante rotacional figura 2.3 del lado derecho la función de onda está notablemente más deslocalizada, indicando que el grado de seguimiento adiabático disminuye, lo que resulta en una distribución más isotrópica de ${}^4\text{He}$ en el marco fijo de la molécula.

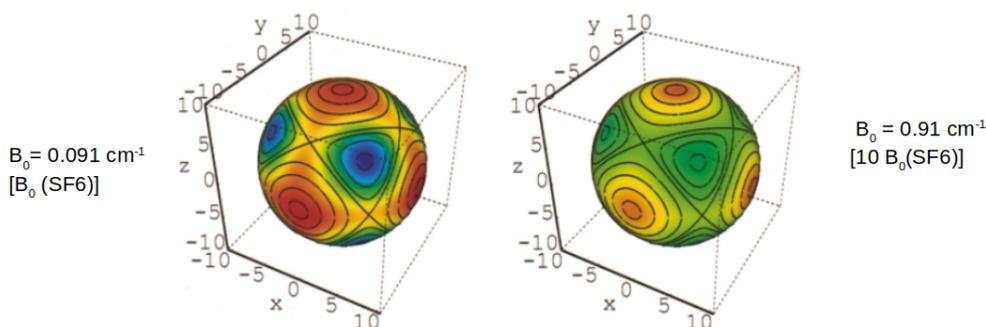


Figura 2.3: Función de onda de estado fundamental para ${}^4\text{He}_8 \text{SF}_6$, proyectada en una esfera de radio $r = 8$ a.u. La molécula de SF_6 está en el centro de la esfera y los enlaces S-F están alineados con los ejes. El azul que denota valores altos (en los ejes C_3) El rojo con valores bajos (en los ejes C_4). Las líneas negras superpuestas muestran niveles de contorno del potencial de $\text{SF}_6 - {}^4\text{He}$ en este radio. Distancias en a.u. Tomado de Rotational Level Structure of $\text{SF}_6 - {}^4\text{He}_N$ Clusters. (p.3814)1999 [17].

2.3.2. Mecanismo de solvatación de Rotores Ligeros

El otro caso es de los **Rotores ligeros**, donde la constante rotacional es más grande. En 2007 Ramilowski, Mikosz y Farrelly [11] realizaron cálculos de DMC para los estados de rotación $HX({}^4\text{He})_N$, complejos con $N \leq 20$ y $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$. En este estudio se observa que apenas se da el seguimiento adiabático, en este caso la solvatación se da por un desacoplamiento de momentos angulares, ya que la constante rotacional después de cierto número de ${}^4\text{He}$ regresa al valor que tendría si fuere un rotor libre, a esto

le llamamos renormalización de la constante rotacional. Esto se explica a partir del entorno isotrópico que se alcanza a medida que se van aumentando los átomos de ^4He , dando lugar a una conservación de los momentos angulares por separado. Sin embargo, la disminución observada en las constantes rotacionales (fase gaseosa) para HCl y HBr en nanogotas ^4He será más pequeña que para HF, como se muestra en la figura 2.4 donde el valor de B_{eff} (constante rotacional efectiva) es igual a la constante rotacional en fase gaseosa, a pesar de que HF tiene una constante de rotación considerablemente mayor que las otras dos moléculas, pero su potencial es más anisotrópico. Esto último sugiere que la constante de rotación no es el único factor que tiene influencia en la dinámica de solvatación, sino que también se debe tomar en cuenta el nivel de anisotropía del potencial para explicar con mayor profundidad el mecanismo de solvatación de las moléculas.

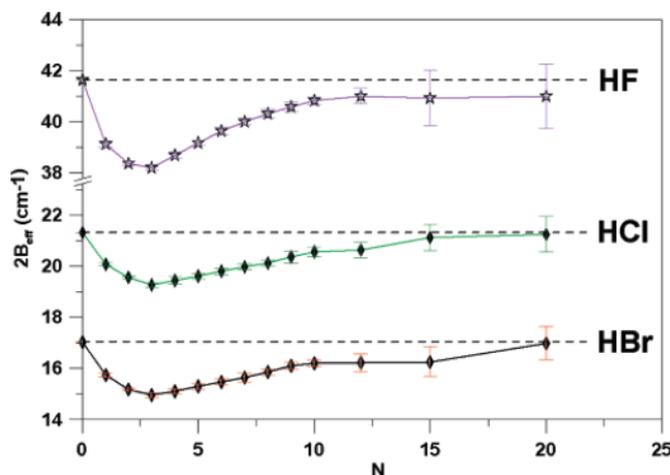


Figura 2.4: Los valores de la energía rotacional para las tres moléculas HX en función del número de átomos de He, N. ($B_{eff} = \frac{(E_{(101)} - E_{(000)})}{2}$). Tomado de Rotational Structure of small ^4He Clusters Seeded with HF, HCl and HBr Molecules.(p.12287)2007 [11].

2.4. Superficie de energía potencial (SEP) de sistemas He-HX (X=F,Cl,Br)

Todos los cálculos que se realizaron suponen potenciales de interacción molécula-He y He-He por pares. Para la interacción He-He, se utilizó la superficie de energía potencial de Aziz. et al. 1987 [18]. El potencial es simplemente una función de la distancia entre dos átomos de He cualesquiera. En el artículo de Farelly et al. [11] se calcularon directamente los SEP ab initio de los tres complejos He-HX van der Waals. Esencialmente, las tres SEP se obtuvieron ajustando un número considerable

de energías de interacción obtenidas en los niveles de siguletes y dobles de cuple cluster, incluidas las correcciones triples conectadas (CCSD(T)). Esto se hizo usando el quintuplete zeta de valencia polarizada consistente de correlación aumentada (He-HF y He-HCl) y los conjuntos de bases SDB-aug-cc-pVQZ (He-HBr) extendidos con un conjunto de funciones de enlace medio $3s3p2d1f1g$. Estos conjuntos de bases se seleccionaron después de estudios sistemáticos llevados a cabo en geometrías intermoleculares representativas. El error de superposición de conjuntos de bases se corrigió utilizando el método de contrapeso de Boys y Bernardi [19]. Para posteriormente ajustar funciones analíticas a estos resultados, que se describen más adelante.

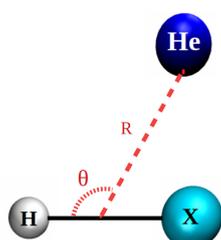
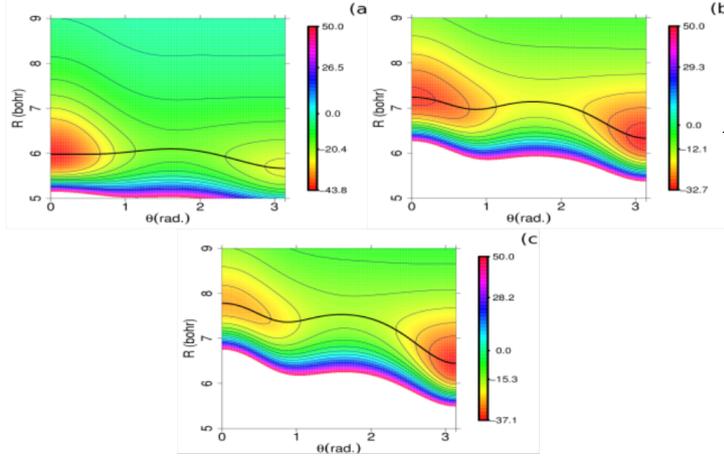


Figura 2.5: Representación de las coordenadas del sistema

La caracterización de las superficies de energía potencial para los complejos de la forma He-HX (X=F, Cl, Br) en dos dimensiones, se ha realizado previamente en el artículo de Fajin et al. [20] y se encuentra que cada potencial se caracteriza por dos mínimos correspondientes a configuraciones lineales, es decir, He-HX para el mínimo global y He-XH el otro mínimo. Como podemos observarlo en los diagramas de contorno de la SEP en la figura 2.6. Las energías de interacción de un solo punto ab initio se ajustaron a la función analítica $V(R, \theta)$ sugerida originalmente por Bukowski et al. [21]. En la figura 2.5 se muestra el sistema He-HX, donde $R = |\mathbf{R}|$ es la distancia desde el átomo de He al centro de masa molecular y θ es el ángulo entre el vector \mathbf{R} y el eje molecular; donde $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ corresponden a las configuraciones lineales He-HX y He-XH, respectivamente. En el caso de HF se puede observar que tiene un potencial más anisotrópico, presentando mayores diferencias de energía entre el mínimo global y el mínimo local, tomando los valores de la tabla 2.1. Esto nos puede dar una referencia de la anisotropía del potencial dado que las diferencias de R entre los dos mínimos son pequeñas.

En el caso de HF se puede observar que tiene un potencial más anisotrópico, presentando mayores diferencias de energía entre el mínimo global y el mínimo local, tomando los valores de la tabla 2.1. Esto nos puede dar una referencia de la anisotropía del potencial dado que las diferencias de R entre los dos mínimos son pequeñas.



molécula	$\theta(deg)$	R(bohr)	$V(cm^{-1})$
He-HF	0.00*	5.983*	-43.844*
	180.0	5.679	-26.164
He-HCl	180.0*	6.344*	-32.733*
	0.00	7.240	-31.160
He-HBr	180.0*	6.428*	-37.462*
	0.00	7.772	-27.723
He-HCN	0.00*	7.968*	-29.900*
	108.71	6.791	-22.066

Tabla 2.1. Potenciales
HX-He(X=F,Cl,Br) calculados
apartir de la Ec. 2.1

(*)Corresponde al mnimo global

Figura 2.6: Diagramas de contorno de la SEP,
He-HX(X = F, Cl, Br)

El potencial se calculó de la siguiente manera [11]:

La función de energía potencial $V(R, \theta)$ es la suma de dos términos: un término de corto alcance, V_{sh} , y un término asintótico, V_{as} :

$$V(R, \theta) = V_{sh}(R, \theta) + V_{as}(R, \theta) \quad (2.1)$$

Donde:

$$V_{sh}(R, \theta) = G(R, \theta)e^{D(\theta)+B(\theta)R}$$

y:

$$V_{as}(R, \theta) = f_6(|D(\theta)R|) \frac{C_6^0 P_0(\cos\theta) + C_6^2 P_2(\cos\theta)}{R^6} \\ + f_7(|D(\theta)R|) \frac{C_7^1 P_1(\cos\theta) + C_7^3 P_3(\cos\theta)}{R^7}$$

Las funciones $D(\theta)$, $B(\theta)$ y $G(R, \theta)$ están expresadas mediante desarrollos en serie de polinomios de Legendre, $P_l(\cos\theta)$. Fórmula general:

$$X(\theta) = \sum_{l=0}^5 x_l P_l(\cos\theta)$$

para $D(\theta)$ y $B(\theta)$, $X = B, D$ y $x = b, d$ y $G(R, \theta)$ está expresada:

$$G(R, \theta) = \sum_{l=0}^5 (g_{0,l} + g_{1,l}R + g_{2,l}R^2 + g_{3,l}R^3) P_l(\cos\theta)$$

y

$$f_n(x) = 1 - e^x \sum_{k=0}^n \frac{|x|^k}{k!}$$

Es una función de amortiguación Tang-Toennies [22] con $x = R \times \mathbf{D}(\theta)$; b_l , d_l , g_{kl} , y los parámetros C_l^n son todos ajustables. Estos valores están dados en todos los casos, de tal manera que se tenga el valor de $V(R, \theta) = 0$ para $R \rightarrow \infty$.

2.5. Desarrollo en series de las superficies de energía potencial

Además del ajuste a funciones analíticas que se presentó en la sección anterior, cada uno de los potenciales anteriores, puede representarse también como un desarrollo en series de polinomios de Legendre:

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos\theta) \quad (2.2)$$

Esta representación del potencial resulta especialmente útil para los propósitos de este trabajo. En esta serie, el término para $\lambda = 0$ no depende del ángulo relativo θ , por lo que representa un potencial isotrópico. La importancia de los términos para $\lambda > 0$ con respecto a este, es una medida del grado de anisotropía del potencial.

Para calcular el potencial con esta nueva función, necesitamos calcular las funciones radiales, $V_{\lambda}(R)$, para ello, se hará uso de las propiedades de ortogonalidad de los polinomios de Legendre. Multiplicando la ecuación 2.2 por $P_{\gamma}(\cos\theta)$ e integrando de $[-1,1]$, se tiene:

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 V(R, \theta) P_{\gamma}(\cos\theta) d \cos \theta \\ &= \int_{-1}^1 \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos\theta) P_{\gamma}(\cos\theta) d \cos \theta \end{aligned}$$

$V_{\lambda}(R)$ no depende del $\cos \theta$ por lo que sale de la integral

$$= \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) \int_{-1}^1 P_{\lambda}(\cos\theta) P_{\gamma}(\cos\theta) d \cos \theta$$

podemos aplicar entonces la propiedad de ortogonalidad de los polinomios de Legendre

$$= \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) \delta_{\lambda\gamma}$$

$$= V_\gamma(R)$$

para mantener la notación escribiremos como $V_\lambda(R)$. Por lo que ahora tenemos la igualdad:

$$V_\lambda(R) = \int_{-1}^1 V(R, \theta) P_\lambda(\cos\theta) d \cos \theta \quad (2.3)$$

Para resolver este tipo de integrales se puede recurrir a diferentes métodos numéricos; tales como el del trapecio, Simpson, etcétera. En este caso aprovechando los límites de integración se utiliza el método de Cuadratura de Gauss-Legendre.

2.6. Método de cuadratura

El método de cuadratura es una aproximación de una integral definida de una función [23]. Una cuadratura de Gauss n , es una cuadratura que selecciona los puntos de la evaluación de manera óptima y no en una forma igualmente espaciada, construida para dar el resultado de un polinomio de grado $2n-1$ o menos, elegibles para los puntos x_k y los coeficientes w_k para $k=1, \dots, n$. El dominio de tal cuadratura por regla es de $[1, 1]$ dada por:

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \approx w_0 f(x_0) + w_1 f(x_1) + \dots + w_n f(x_n) = \sum_{i=1}^k w_k f(x_k) \quad (2.4)$$

- w_n pesos ponderados; se calculan de la siguiente forma:

$$w_k = \frac{1}{P_{n+1}(x_k)} \int_{-1}^1 \frac{P_{n+1}(x)}{(x - x_k)} dx$$

- x_k son iguales a las raíces del polinomio de Legendre $P_{n+1}(x) = 0$, existen $n+1$ raíces distinta

Una vez que se obtiene un método fiable para calcular el potencial de los sistemas, para realizar los estudios correspondientes se requiere usar de un método para estudiar la dinámica de éstos. Dada la naturaleza del ^4He , será necesario realizar un tratamiento cuántico del sistema. El Método de Difusión de Monte Carlo (DMC) resulta altamente eficiente para trabajar con un número considerable de partículas y es el que se utilizará en este trabajo.

2.7. Método de Difusión de Monte Carlo (DMC)

2.7.1. Fundamentos Teóricos del Método de DMC

El método de Difusión de Monte Carlo resulta altamente eficiente y exacto para obtener la energía y la función de onda del estado fundamental de un sistema determi-

nado [24]. Para ser implementado se requiere que la función de onda en dicho estado sea real y positiva. Puede ser formulado esencialmente de dos maneras distintas. La primera está basada en la similitud que existe entre la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo utilizando un tiempo imaginario, y una ecuación de difusión-reacción [25]. El término de energía cinética en la ecuación de Schrödinger corresponde a la parte difusiva de la ecuación, mientras el término dependiente del potencial es equivalente a la parte reactiva. La ecuación de Schrödinger correspondiente puede ser resuelta de manera análoga por medio de simulaciones de procesos de difusión aleatorios junto con procesos de nacimiento y muerte.

Tiempo imaginario en la Ecuación de Schrödinger

Para simplificar, consideremos una sola partícula de masa m , que se mueve a lo largo del eje x en un potencial $V(x)$. Su función de onda $\Psi(x, t)$ se rige por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.5)$$

donde el hamiltoniano tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (2.6)$$

Suponiendo que el potencial para $x \rightarrow \pm\infty$, es decir, el movimiento de partículas se limita a un dominio espacial finito, la solución formal de la Ec. (2.5) puede escribirse como un desarrollo en serie en términos de las funciones propias de \hat{H}

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (2.7)$$

Las funciones propias $\varphi_n(x)$, que son integrables al cuadrado en el presente caso, y los valores propios se obtienen de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H} \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x) \quad (2.8)$$

sujeto a las condiciones de contorno $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \varphi_n(x) = 0$. Rotulamos los estados propios de energía por $n = 0, 1, 2, \dots$ y ordenamos las energías:

$$E_0 < E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (2.9)$$

Se supone que las funciones propias $\varphi_n(x)$ son ortonormales y reales, es decir:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_n(x) \varphi_m(x) = \delta_{nm}$$

Los coeficientes de la serie c_n en (2.7) son entonces

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_n(x) \Psi(x, 0), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.10)$$

describen la superposición del estado inicial $\Psi(x, 0)$, de lo contrario se supone real, con las funciones propias $\varphi_n(x)$ en (2.8).

Desplazamiento de la escala de energía.

Ahora realizamos un cambio trivial, pero metodológicamente crucial, de la escala de energía introduciendo allí las ubicaciones $V(x) \rightarrow V(x) - E_R$ y $E_n \rightarrow E_n - E_R$. Esto lleva a la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + [V(x) - E_R] \Psi \quad (2.11)$$

y el desarrollo

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x) e^{-i \frac{E_n - E_R}{\hbar} t} \quad (2.12)$$

Rotación del tiempo de Wick.

Ahora realicemos una transformación del tiempo real al tiempo imaginario (también conocido como rotación de Wick) introduciendo la nueva variable $\tau = it$. La Ecuación de Schrödinger (2.11) se convierte en

$$\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + [V(x) - E_R] \Psi \quad (2.13)$$

y el desarrollo (2.12):

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x) e^{-\frac{E_n - E_R}{\hbar} \tau} \quad (2.14)$$

Al observar el ordenamiento energético (2.9), se puede inferir de (2.14) el siguiente comportamiento asintótico para $\tau \rightarrow \infty$

- i) Si $E_R > E_0$, $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(x, \tau) = \infty$, la función de onda diverge exponencialmente rápido;
- ii) Si $E_R < E_0$, $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(x, \tau) = 0$, la función de onda desaparece exponencialmente rápido;
- iii) Si $E_R = E_0$, $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(x, \tau) = c_0 \Phi_0(x)$, la función de onda converge, hasta un factor constante c_0 definido a través de (2.7), a la función de onda del estado fundamental

Este comportamiento proporciona la base del método DMC. Para $E_R = E_0$, la función $\Psi(x, \tau)$ converge con la función de onda de estado fundamental $\varphi_0(x)$ independientemente de la elección de la función de onda inicial $\Psi(x, 0)$, siempre que haya una superposición numéricamente significativa entre $\Psi(x, 0)$ y $\varphi_0(x)$, es decir, siempre que las condiciones iniciales no hagan que c_0 no sea demasiado pequeño.

La función de onda de estado fundamental, para una sola partícula, no tiene nodos y siempre se puede cumplir el requisito de no desaparecer eligiendo una función de onda inicial definida positiva centrada en una región del espacio donde $\varphi_0(x)$ es suficientemente grande. Ahora buscamos una forma práctica de integrar la ecuación (2.13) para una energía de referencia arbitraria E_R y la función de onda inicial $\Psi(x, 0)$, esto se logra utilizando el formalismo de la integral de caminos, el procedimiento matemático que comprende dicho formalismo excede los propósitos de este trabajo.

2.7.2. Algoritmo

El algoritmo del método sigue de los pasos:

- a) **Paso 0.** Configuración inicial. En este paso es necesario dar posiciones iniciales para cada una de las N_0 réplicas iniciales. Al hacer esto, se está definiendo la función de onda inicial $\psi(x, 0)$. Mientras peor sea la aproximación de $\psi(x, 0)$ a la función de onda en el estado fundamental $\phi(x)$, se requerirá un mayor número de iteraciones para que el proceso de simulación converja. Normalmente se definen las posiciones iniciales de manera aleatoria, pero dentro de un intervalo de valores donde se espera tener mayor densidad de probabilidad de la función de onda. Esto se hace a partir de un análisis físico cualitativo del sistema.
- b) **Proceso de difusión.** Una vez definidas todas las posiciones iniciales, se van calculando las sucesivas posiciones $x_1^{(i)}, \dots, x_{Np}^{(i)}$ a partir de la ecuación:

$$x_n^{(i)} = x_{n-1}^{(i)} + \sigma \rho_n^{(i)} \quad (2.15)$$

donde σ es la varianza y esta dada por $\sqrt{\hbar \Delta \tau / m}$ y $\rho_n^{(i)}$ es un número aleatorio gaussiano de media 0 y varianza 1.

- c) **Procesos de nacimientos y muertes.** Cada vez que se da un paso según el proceso anterior, con el fin de calcular la integral de caminos, sería necesario ir calculando los valores de $W(x_j)$ e irlos multiplicando por los valores de $P(x_j, x_{j-1})$, hasta llegar al paso final. Sin embargo, desde el punto de vista computacional, resulta más eficiente ir generando nuevas réplicas de los caminantes, con una probabilidad que será proporcional a $W(x_j)$. De

esta manera, después de cada paso, se tendrá un histograma con las distribuciones espaciales de los caminantes, el cual, al normalizarse, será igual al valor de la función de onda en ese momento. En este proceso, cada caminante es reemplazado por un cierto número m_n de caminantes, donde este número está dado por:

$$m_n = \text{mín}[\lfloor W(x_n) + u \rfloor, 3] \quad (2.16)$$

donde el símbolo $\lfloor x \rfloor$ indica la parte entera de x , y u es un número aleatorio generado a partir de una distribución uniforme en el intervalo $[0, 1]$. De acuerdo al valor obtenido para m_n , se tienen los siguientes casos posibles:

- $m_n = 0$: La réplica se elimina y desaparece de la simulación. Es decir, se tiene una “muerte”.
- $m_n = 1$: La réplica se mantiene sin ninguna modificación y se manda al siguiente proceso de difusión.
- $m_n = 2$: La réplica se mantiene, pero se inicia además una nueva réplica. La posición de la réplica será la misma que la original.
- $m_n = 3$: La réplica se mantiene, pero se inicia además dos nuevas réplicas. Una vez efectuados estos “nacimientos”, todas los caminantes obtenidos se envían a un nuevo proceso de difusión.

De las condiciones anteriores, uno puede observar que pueden generarse como máximo dos réplicas nuevas a partir de la anterior. Como se pretende que el número de réplicas generadas sea proporcional a $W(x_n)$, sería deseable en principio imponer la condición de generar tres o más réplicas para el caso $\lfloor W(x_n) + u \rfloor \geq 4$. Sin embargo, es necesario limitar el número de nacimientos para evitar inestabilidades numéricas del método, especialmente al inicio, cuando el valor de la energía de referencia E_R puede ser significativamente distinto a E_0 . El error que resulta de esta limitación será pequeño ya que, para un valor de $\Delta\tau$ pequeño

$$W(x_n) = \exp\left[\frac{[V(x_n) - E_R]\Delta\tau}{\hbar}\right] \quad (2.17)$$

conservando términos de hasta primer orden en $\Delta\tau$ está dada por:

$$W(x) \approx 1 - \frac{V(x) - E_r}{\hbar} \Delta\tau \quad (2.18)$$

la cual tomará valores en torno a la unidad, por lo tanto, el caso para el que $[W(x_n) + u] \geq 4$ se tendrá en muy pocas ocasiones y por tanto el error derivado de no tomarlo en cuenta será despreciable.

Existen formas alternativas equivalentes a la mencionada que simulan los procesos de nacimiento y muerte manteniendo fijo el número de caminantes a lo largo de toda la simulación e intercambiando aquellos con valores pequeños de m_n por las réplicas con valores mayores de m_n . Las diferencias fundamentales entre ambos procedimientos están explicadas en [Suhm y Watts, 1991], pero dado que conducen al mismo resultado final y no han sido empleados en los cálculos de este trabajo, no se explican aquí en detalle.

Al finalizar el proceso de nacimientos y muertes, el conjunto de réplicas está listo para ser sometido a un nuevo proceso de difusión. Sin embargo, antes de hacerlo es necesario ir ajustando el valor de la energía de referencia con el fin de conseguir que ésta se vaya acercando al valor de la energía en el estado fundamental E_0 , y por tanto la función de onda resultante converja de la misma manera. El procedimiento de ajuste se explica a continuación.

2.7.3. Ajuste de la energía de referencia E_r

Debido al proceso de nacimientos y muertes, el número total de réplicas N_j en un paso determinado variará con respecto al valor original N_0 . Como se mostró previamente, para valores de E_R mayores que la energía en el estado fundamental E_0 , la función de onda tiende a cero de manera exponencial. Es decir, se tendrá que todos los caminantes, eventualmente morirán. Por otro lado, para valores de E_R menores que E_0 , la función de onda crece también exponencialmente. Es decir, el número N_j crece de manera continua a cada paso. Solamente para un valor de $E_R = E_0$, uno tendrá una distribución estable en la cual el número de réplicas fluctúe en torno al valor de N_0 . Este comportamiento proporciona un criterio para ir ajustando el valor de la energía de referencia, de tal forma que cada vez se aproxime más al valor de E_0 . En un paso j determinado la ecuación (2.18) promediada sobre todas las réplicas es:

$$\langle W \rangle_j \approx 1 - \frac{\langle V \rangle_j - E_r}{\hbar} \Delta\tau \quad (2.19)$$

siendo la media del potencial:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} V(x_j^{(i)}) \quad (2.20)$$

donde el subíndice j contabiliza el paso y el superíndice (i) se utiliza para numerar la i -ésima réplica. Se busca un comportamiento donde el número de réplicas no aumente

ni disminuya demasiado en cada paso, sino que oscile en torno al valor de N_0 . Esto se consigue cuando el valor de $\langle W \rangle$ está cercano a la unidad. Por tanto, una posible elección de la energía E_R en el primer paso sería:

$$E_R^{(1)} = \langle V \rangle_1 \quad (2.21)$$

Sin embargo, dado que al principio, la distribución inicial de réplicas, en general diferirá de manera importante de $\phi_0(x)$, pueden llegarse a dar cambios considerables en el número de caminantes. Por eso, en el siguiente paso, será necesario realizar una corrección adicional para tratar de compensar este efecto. Si se tiene $N_j/N_0 < 1$, uno debería elegir un valor para E_R que aumentara el número de réplicas con el fin de acercarse al número original. Esto se consigue eligiendo un valor mayor que el dado por la ecuación (2.21). Por otro lado, si $N_j/N_0 > 1$, se deberá disminuir el número de réplicas, por lo que deberemos dar un valor de E_R menor que el dado por (2.21). Una posible ecuación que cumple con estas condiciones, está dada por:

$$E_R^{(2)} = \langle V \rangle_1 + \frac{\hbar}{\Delta\tau} \left(1 - \frac{N_1}{N_0} \right) \quad (2.22)$$

Esta ecuación tiende a estabilizar el número de réplicas que se tienen en cada paso haciendo que estas oscilen alrededor del valor de N_0 . A medida que el proceso va avanzando, éstas oscilaciones serán cada vez menores, con lo que la energía de referencia E_R irá convergiendo al valor de E_0

2.7.4. Método del nodo fijo

Debido a que el método de Monte Carlo requiere que la función de onda que va a calcularse no tenga nodos, que son puntos donde la función de onda se anula, es necesario realizar una modificación al método para el cálculo de las autoenergías de los estados excitados, los cuales habitualmente presentarán cambios de signo en los valores de la parte angular de la función de onda.

Uno de los métodos más ampliamente utilizados es el método del nodo fijo, en el cual es necesario calcular con otro método la superficie nodal de la función de onda que se quiere calcular, antes de empezar a aplicar el método para el cálculo de estos estados. Una vez calculada esta superficie, el método se aplica de la misma manera que para el cálculo del estado fundamental, pero adicionalmente se eliminan todos aquellos caminantes que atraviesen la superficie nodal en alguno de los pasos. Con esto se conseguirá calcular la energía de estos estados excitados.

Un ejemplo fácil que logra explicar este método es el caso de la partícula en una caja, el problema trata de una partícula libre confinada a permanecer en una región finita del espacio definida de 0 a L (L es la longitud de la caja), La partícula es limitada

poniendo barreras en el punto 0 y en el punto L donde le potencial tenga valor infinito, el valor del potencial dentro de los límites es igual a cero, haciendo imposible el paso de la partícula fuera de sus barreras. En este caso a ecuación de Schrödinger es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \Psi(x, y) = E\Psi(x, y) \quad (2.23)$$

y cuyas energías se obtienen de la siguiente manera:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad (2.24)$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$

En este caso la función de onda en el estado fundamental $n = 1$ con energía $E_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$ no tiene nodos (2.7), pero la función para el primer estado excitado $n = 2$ con energía $E_{n=2} = 4 \frac{h^2}{8mL^2}$ tiene un nodo en $L/2$, donde la la función de onda es siempre positiva para $0 < x < L/2$, mientras que para $L > x > L/2$ la función de onda es siempre negativa antisimétrica con respecto a la parte positiva de la función de onda, esto lo observamos en la figura 2.7, de esta manera el problema para $n = 2$ se divide en dos cajas, al simular el problema por medio del método cuántico de Difusión de Monte Carlo, se parte de una distribución aleatoria de réplicas, de esta manera tendremos caminantes de un lado del nodo y del otro lado. Así cada que alguna réplica cruce el nodo esta será eliminada y la distribución de caminantes en el nodo será nula. Por otra parte, estaremos calculando simulaciones simultáneas en dos regiones del espacio en donde en ninguna de ellas se tiene la presencia de nodos, por lo que el método será aplicable a cada región por separado.

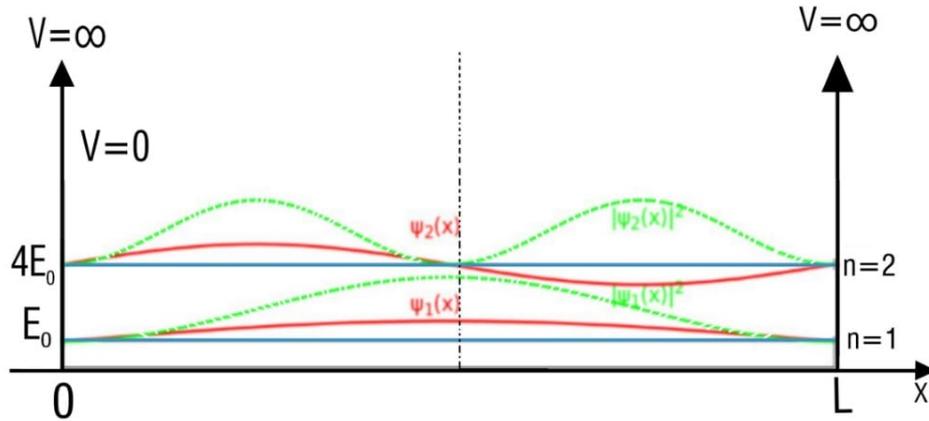


Figura 2.7: Funciones de onda de la partícula en una caja (líneas rojas continuas) y el cuadrado de la función de onda (líneas verdes discontinuas). Las líneas azules son la representación de la energía de cada estado en función de la energía del estado fundamental.

Otro caso ilustrativo de como funciona el método del nodo fijo es el caso de partícula en una caja bidimensional, cuyas energías se obtienen de la siguiente manera:

$$E = E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \quad (2.25)$$

Tomemos de ejemplo el estado $E_{n_x=2, n_y=2}$, para simplificar elegimos que $\hbar = m = 1$ y $L_x = L_y = 1$. Obteniendo entonces

$$E_{n_x=2, n_y=2} = \frac{\pi^2}{2L^2} (n_x^2 + n_y^2) = 4\pi^2 \quad (2.26)$$

Al simular el problema por medio del método de Difusión de Monte Carlo, la superficie nodal se divide en 4 cuadrantes, como en la figura 2.8, o cajas divididas por paredes infinitas en los nodos. Al inicio del problema se parte de una distribución aleatoria de réplicas, de esta manera tendremos caminantes en los 4 cuadrantes, donde si un caminante cruza los límites será eliminado, esto es equivalente a construir paredes infinitas en los nodos. De esta manera simultáneamente se calculan la energía del estado fundamental de cada cuadrante por separado, las energías de cada cuadrante son equivalentes e iguales a la energía del estado excitado.

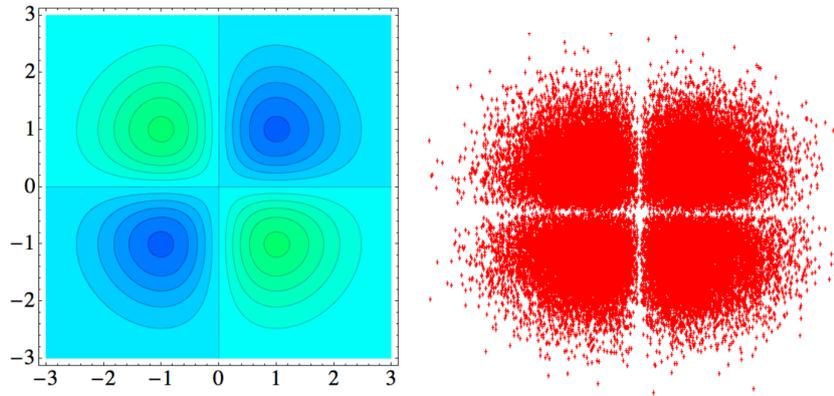


Figura 2.8: $n_x = n_y = 2$ Estado 2D para el OH

3 Justificación y Objetivos

3.1. Justificación

El ^4He en condiciones de baja presión y temperaturas ultrafrías presenta un comportamiento superfluido en el cual es posible dopar al ^4He con diferentes moléculas, formando nanogotas en donde los átomos de ^4He envuelven a la misma, solvatándola. Al ser estudiadas espectroscópicamente, presentan espectros rotacionales extremadamente bien resueltos, lo cual es completamente inusual para sistemas en fase líquida. Esto proporciona una sonda espectroscópica para el estudio de las moléculas dopantes, presentándose un amplio panorama de posibles aplicaciones futuras, tanto en el campo de la síntesis como en el de caracterización.

Sin embargo, los factores dinámicos que dan lugar a este comportamiento aún no han sido explicados por completo. En particular, aún no es comprendida completamente la influencia de la anisotropía del potencial y la solvatación de dichas nanogotas. Por ello el trabajo realizado en el proyecto de tesis ayudará a explorar el campo de la dinámica de este superfluido mediante el método cuántico de Difusión de Monte Carlo y tiene como propósito primordial el explorar la influencia de la anisotropía del potencial en la solvatación de rotores ligeros.

3.2. Objetivo General

Estudiar el efecto de la anisotropía del potencial en la solvatación de moléculas diatómicas lineales que dopan las nanogotas de ^4He , mediante la utilización del método cuántico de Difusión de Monte Carlo.

3.3. Objetivos Específicos

:

- Comprender los detalles computacionales del método de Difusión de Monte Carlo cuántico para el cálculo de estados cuánticos rotacionales, escribiendo primero un programa que resuelva problemas cuánticos simples.

- Comprender detalles computacionales del método de Difusión de Monte Carlo cuántico para problemas de solvatación de sistemas de ^4He dopado con moléculas diatómicas lineales.
- Realizar la decomposición del potencial en términos isotrópicos y anisotrópicos que nos permitan reproducir la función analítica del potencial de los sistemas bajo estudio.
- Buscar una medida que permita cuantificar la anisotropía del potencial de los sistemas elegidos.
- Realizar simulaciones para analizar el comportamiento dinámico del ^4He dopado con diferentes moléculas utilizando el método cuántico de Difusión de Monte Carlo. Con el fin de profundizar en la influencia de la anisotropía del potencial, estas simulaciones se realizarán utilizando la descomposición en series de Legendre del potencial y modificando de manera artificial, los términos radiales, lo cual permitirá aumentar o disminuir su anisotropía, alterando por tanto el mecanismo de solvatación.

4 Metodología

4.1. Programa con el método de DMC para la resolución de problemas cuánticos simples

Se realizó un programa con el método de DMC para la resolución de problemas cuánticos simples, esto ayudó en la comprensión del método y la familiarización con la utilización del mismo.

Para ilustrar la aplicación de este método utilizamos el ejemplo del oscilador armónico en una dimensión.

Para un oscilador armónico en una dimensión, el potencial está dado por:

$$V(y) = \frac{1}{2}m\omega^2 y^2 \quad (4.1)$$

donde ω está dado en unidades SI (rad/s) y al resolver la ecuación de Schrödinger para este problema se llega a que, en unidades adimensionales, la energía exacta del estado fundamental es $E_0 = \frac{1}{2}$ y la función de onda en el estado fundamental, está dada por:

$$\phi_0(x) = \pi^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (4.2)$$

donde x es una variable espacial adimensional. Para simular este proceso, utilizamos 5000 réplicas iniciales, con posiciones iniciales elegidas aleatoriamente entre $x = 1$ y $x = -1$ y realizamos simulaciones durante diferentes números de pasos entre 10000 y 20000, utilizando un tamaño de paso de $\Delta\tau = 0,0025$ unidades adimensionales.

Para calcular la función de onda $\phi_0^j(x)$ en el paso j , se divide el espacio en n_b intervalos iguales $[x_i, x_{i+1}]$ de longitud b y se cuenta el número de réplicas N_i que se tiene en cada uno de estos intervalos. La ecuación normalizada es la siguiente:

$$\phi_0^i(x) \approx \frac{N_i(x)}{\sqrt{b \sum_{i=1}^{n_b} N_i^2(x)}} \quad i = 1, \dots, n_b \quad (4.3)$$

A medida que se va avanzando en la simulación, esta función va convergiendo a la función de onda en el estado fundamental. De esta manera se obtiene una distribución de las replicas en el intervalo antes planteado y los valores de energía de cada una. Al finalizar se realiza un histograma de las distribuciones y así podemos visualizar como se obtiene la función de onda en el estado fundamental, además la energía deberá

converger hasta llegar a $E_0 = \frac{1}{2}$.

De esta manera se obtuvo un programa de Difusión de Monte Carlo para el problema cuántico del oscilador armónico que al ejecutarlo nos entregó como resultado las siguientes gráficas de distribución de réplicas (figura 4.1), lo que nos da la función del estado fundamental (ecuación 4.3) con mejor aproximación conforme aumentamos el numero de pasos que se realizan.

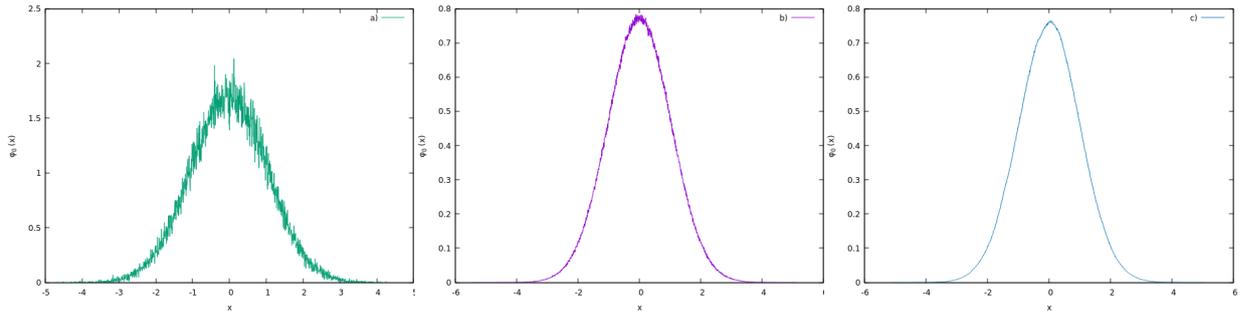


Figura 4.1: Distribuciones de réplicas en el paso a) 10000, b) 15000 y c) 20000.

Por otro lado se muestra la evolución de la energía de referencia E_r a 20000 donde vemos que va convergiendo a la línea en rojo que muestra el valor exacto de la energía en el estado fundamental $E_0 = 1/2$.

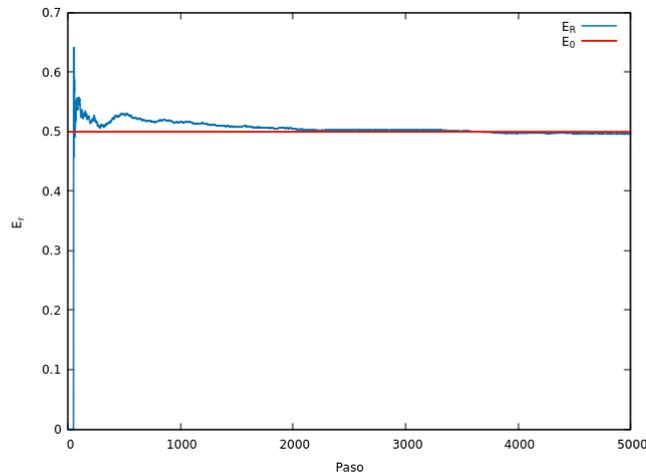


Figura 4.2: Convergencia de la energía del estado fundamental

Es conveniente no empezar el conteo hasta que la función de onda se ha estabilizado, ya que al principio se tendrán desviaciones muy grandes con respecto a la función de onda que se busca. En este caso, el conteo de réplicas se inició a la mitad de la simulación. En la figura 4.2 se muestra el comportamiento de la energía y en la figura

4.1 las distribuciones para distintas etapas de la simulación. Como puede observarse, el hecho de ir calculando la distribución de manera acumulativa, permite una rápida convergencia de la función de onda.

4.2. Selección de moléculas de estudio

Para este trabajo se optó por elegir moléculas diatómicas con una constante rotacional relativamente alta, por lo que se espera tener una renormalización cercana al 100%, tal y como se demostró en el trabajo de Farrelly et al. [11]. A partir de la hipótesis del artículo de que propone que los efectos en la renormalización de la constante rotacional van ligados al grado de anisotropía que tiene el potencial de los sistemas estudiados, He-HX (X = F, Cl y Br), se encontró interés por el estudio de estos sistemas para enfocarnos en el estudio de la influencia del potencial.

Por lo que se seleccionaron estas moléculas para el estudio del proyecto: HF, HCl, HBr. Debido a que se ha encontrado en el caso de HF la renormalización de la constante rotacional era menor y no se alcanzaba a tener el 100% de está a pesar de tener una constante rotacional mayor, lo que indica que es un rotor más ligero que los otros casos, por lo que se esperaría que la renormalización del HF se alcanzó mejor que en los otros sistemas.

4.3. Calculo del Potencial y Superficies de Energía Potencial

Se ha realizado un programa que pueda calcular los distintos valores de $V_\lambda(R)$, así como $P_\lambda(\cos\theta)$ para los sistemas He-HF, He-HCl y He-HBr. Donde para una R fija, empezando en 2 angstroms, se calcula cada valor de $V_\lambda(R)$ y $P_\lambda(\cos\theta)$ variando θ de 0 a π , posterior a eso se avanza en R y se hace este proceso hasta llegar a un $R = 30$ angstroms.

Para $V_\lambda(R)$ se utiliza la siguiente ecuación:

$$V_\lambda(R) = \int_{-1}^1 V(R, \theta) P_\lambda(\cos\theta) d \cos\theta \quad (4.4)$$

para resolver la integral en cada paso se utiliza el método de cuadratura de Gauss-Legendre descrito en los antecedentes. Donde el resultado de la integral es la suma de la función evaluada en puntos óptimos multiplicada por un peso ponderado, estos ya están calculados y solo son utilizados en la integración. Para $P_\lambda(\cos\theta)$ son ya conocidos

y se calculan de la siguiente manera:

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + l(l + 1)P(x) \quad (4.5)$$

De este proceso se obtienen listas para cada R de $V_\lambda(R)$ y para cada θ de $P_\lambda(\cos\theta)$. Posterior a eso se generan nuevos puntos de R y θ y por medio de interpolación se generan los nuevos valores de $V_\lambda(R)$ y $P_\lambda(\cos\theta)$, al tener estas dos partes calculadas se puede obtener el valor del potencial para cada punto con la ecuación 2.2. Al graficar el potencial con respecto a R y θ se obtienen los diagramas de contorno de la SEP. Para poder estar seguros que el Potencial se esta calculando de la forma correcta y que es fiable se compara con el potencial de la Ecuación 2.1 [11].

4.3.1. Medida de tendencia de Anisotropía del Potencial

La tendencia de la anisotropía del potencial se calcula a partir de la desviación estándar de los valores del mismo a lo largo del camino de reacción o camino de mínima energía, el cual, configuracionalmente va de un mínimo a otro. Dicho camino se muestra para las diferentes moléculas en la figura 4.3, del lado izquierdo observamos que para cruzar de un mínimo a otro se debe pasar por el punto de silla. Si mapeamos la dinámica del sistema a lo largo de la SEP, encontraremos que esta se encuentra alrededor del camino de reacción.

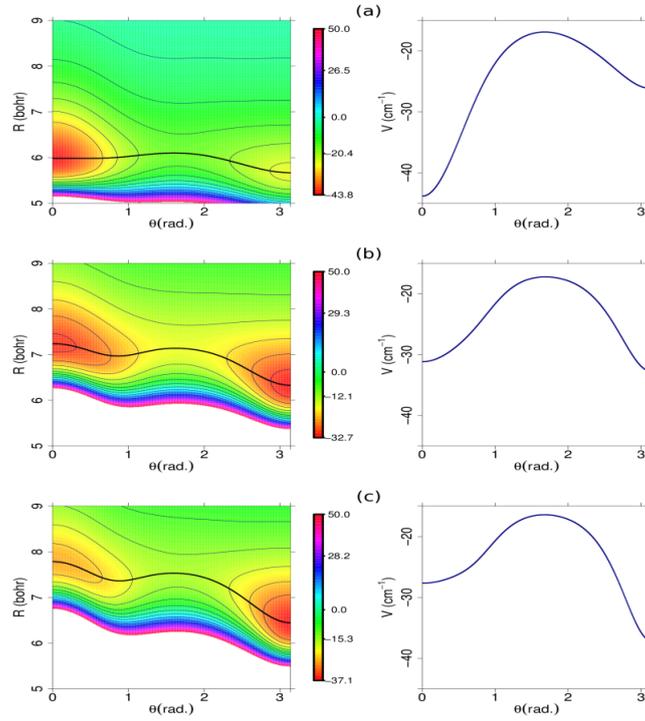


Figura 4.3: Columna derecha SEP calculada a partir de Ec. 2.1 a) HF, b) HCl, c) HBr y en línea negra se muestra el camino de mínima energía. En la columna derecha se muestran los valores del potencial a lo largo del camino de mínima energía.

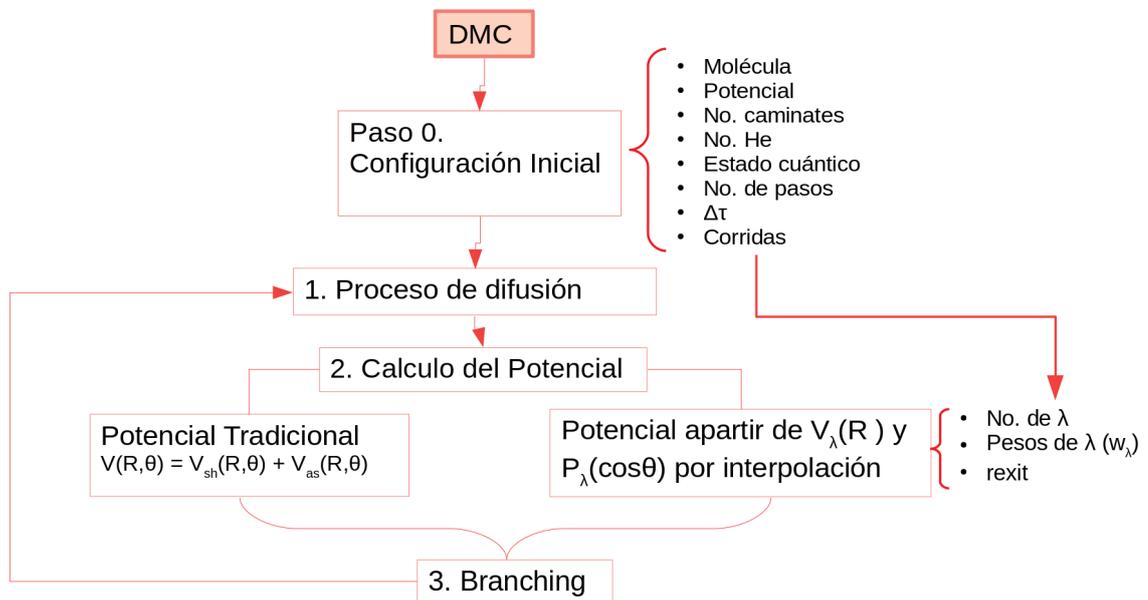
Para calcular el grado de anisotropía del potencial, se localizan n puntos a lo largo del camino de reacción y se calcula el potencial $V(R, \theta)$ en cada uno de ellos. La anisotropía se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\alpha = \frac{1}{n} \frac{[\sum_i^n (V_i - \langle V \rangle)^2]^{1/2}}{|\langle V \rangle|} \quad (4.6)$$

la cual sería cero para un potencial completamente isotrópico ya que todos los valores de V_i serían iguales. Valores mayores de α serán indicativos de un potencial más anisotrópico.

4.4. Protocolo de simulación

Se diseñó el siguiente protocolo de simulación, en el cual se seleccionaron las variables de los cálculos dinámicos:



Protocolo de simulación

a) Cálculos para elegir condiciones iniciales del programa:

1 Calcular el estado fundamental de la molécula HF con:

- 1 He
- Potencial completo. Ec.2.1
- 10000 caminantes
- 100 000 pasos
- 5 corridas
- $\Delta\tau = 5$

medir tiempos.

2 Calcular el estado fundamental de la molécula HF con:

- 1 He
- Potencial Completo. Ec.2.1
- 10000 caminantes
- 100 000 pasos
- 5 corridas
- $\Delta\tau = 2$

medir tiempos.

3 Calcular el estado fundamental de la molécula HF con:

- 1 He
- Potencial Completo. Ec.2.1
- 10000 caminantes
- 100 000 pasos
- 5 corridas
- $\Delta\tau = 1$

medir tiempos.

4 Calcular el estado fundamental y el primer estado excitado de la molécula de HF con:

- 1 He
- Potencial por interpolación: $\lambda = 20$, $\text{rexit}=30$. Ec.2.2
- 10000 caminantes
- 100 000 pasos
- 5 corridas
- $\Delta\tau = 1$

medir tiempos

5 Calcular el estado fundamental y el primer estado excitado de la molécula de HCl con:

- 1 He
- Potencial Completo. Ec.2.1
- 10000 caminantes
- 100 000 pasos
- 10 corridas
- $\Delta\tau = 1$

medir tiempos

6 Calcular el estado fundamental y el primer estado excitado de la molécula de HCl con:

- 1 He
- Potencial por interpolación: $\lambda = 20$, $\text{rexit}=20$. Ec.2.2
- 10000 caminantes

- o 100 000 pasos
 - o 10 corridas
 - o $\Delta\tau = 1$
- medir tiempos

b) Cálculos de DMC para el estudio de la influencia del potencial anisotrópico

1 Calcular el estado fundamental y el primer estado excitado de las moléculas (HF,HCl,HBr)con:

- o 1 He - 20He
- o Potencial Completo. Ec.2.1
- o 10000 caminantes
- o 1 millón de pasos
- o 5 corridas
- o $\Delta\tau = 1$

medir tiempos.

2 Calcular el estado fundamental y el primer estado excitado de las moléculas (HF,HCl,HBr) con:

- o 1 He - 20 He
- o Potencial por interpolación: $\lambda = 20$, $r_{\text{exit}}=20$. Ec.2.2
- o 10000 caminantes
- o 1 millón de pasos
- o 5 corridas
- o $\Delta\tau = 1$

medir tiempos

3 Calcular el estado fundamental y el primer estado excitado de las moléculas (HF,HCl,HBr) con:

- o 1 He - 20 He
- o Potencial por interpolación: $\lambda = 10$, $r_{\text{exit}}=20$. Ec.2.2
- o 10000 caminantes
- o 1 millón de pasos
- o 5 corridas
- o $\Delta\tau = 1$

medir tiempos

4 Calcular el estado fundamental y el primer estado excitado de las moléculas (HF,HCl,HBr) con:

- 1 He - 20 He
- Potencial por interpolación: $\lambda = 6$, $\text{rexit}=20$. Ec.2.2
- 10000 caminantes
- 1 millón de pasos
- 5 corridas
- $\Delta\tau = 1$

medir tiempos

5 Calcular el estado fundamental y el primer estado excitado de las moléculas (HF,HCl,HBr) con:

- 1 He - 20 He
- Potencial por interpolación: $\lambda = 2$, $\text{rexit}=20$. Ec.2.2
- 10000 caminantes
- 1 millón de pasos
- 5 corridas
- $\Delta\tau = 1$

medir tiempos

6 Calcular el estado fundamental y primer estado excitado de la molécula HCl con:

- 1 He - 20 He
- Potencial por interpolación: $\lambda = 20$, $w_{\lambda=1} = 2,0$, $\text{rexit} = 20$.
- 10000 caminantes
- 1 millón de pasos
- 10 corridas
- $\Delta\tau = 1$

medir tiempos

Con este protocolo se realizaron simulaciones de DMC para calcular estados excitados de dichas moléculas empleando el método del nodo fijo en función de el número de átomos de ^4He .

En el siguiente capítulo se realiza el análisis de resultados profundizando en la comprensión de la interrelación entre las distintas propiedades de las moléculas y del potencial de interacción ${}^4\text{He}$ -molécula con la completa solvatación del sistema.

5 Resultados y Discusión

5.1. Calculo del potencial por interpolación

Se ha trabajado en un programa que pueda calcular los distintos valores de $V_\lambda(R)$, así como $P_\lambda(\cos\theta)$ para los sistemas He-HF, He-HCl y He-HBr, teniendo listas que arrojan para cada valor R un $V_\lambda(R)$:

R(bohr)	V_0	V_1	V_2	...	V_{20}
2.0000	73182.937	16900.061	32078.079	...	0.0015
2.0329	68646.733	15998.663	29963.017	...	0.0014
....
....
35.000	-3.484×10^{-10}	-1.031×10^{-12}	1.973×10^{-10}	...	2×10^{-18}

Tabla 5.1: Listas de V_λ de HF

Para cada θ un $P_\lambda(\cos\theta)$:

$\cos(\theta)$	P_0	P_1	P_2	...	P_{20}
1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	...	1.0000
0.9980	1.0000	0.9980	0.9940	...	0.6219
....
....
-1.0000	1.000	-1.0000	1.0000	...	1.0000

Tabla 5.2: Listas de $P_\lambda(\cos\theta)$ de HF

Al gráficar los datos de la tabla 5.1 se obtienen los siguientes figuras (5.1, 5.2, 5.3). Teniendo el calculo del potencial de esta manera se puede modificar artificialmente, ya que podemos obtener por separado cada $V_\lambda(R)$ que agrega diferente anisotropía cuando aumentamos en $\lambda \geq 0$.

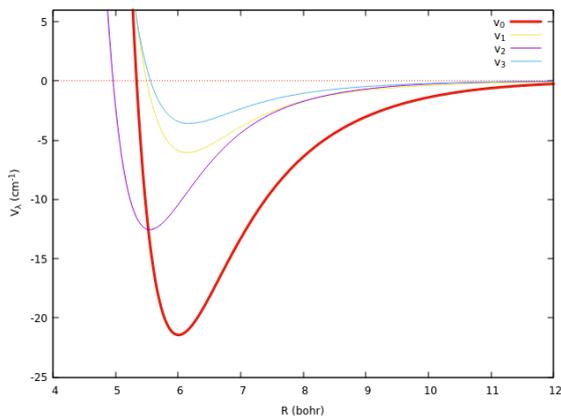


Figura 5.1: Función de fuerza radial (expansión) para He-HF en SEP

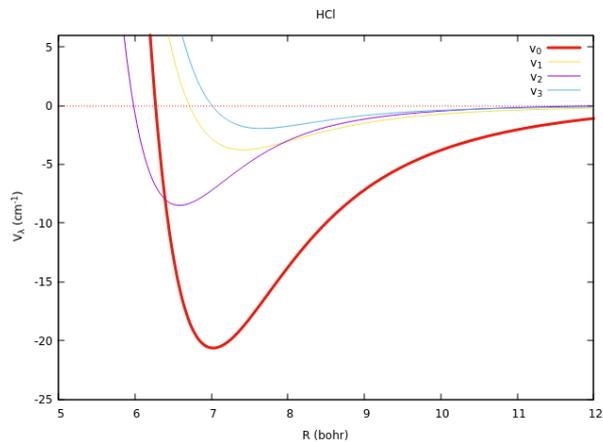


Figura 5.2: Función de fuerza radial (expansión) para He-HCl en SEP

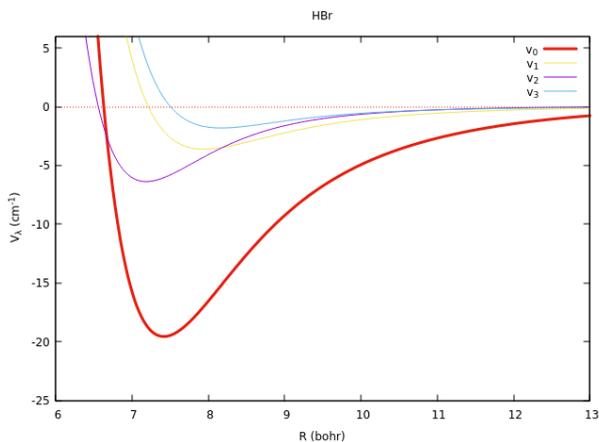


Figura 5.3: Función de fuerza radial (expansión) para He-HBr en SEP

Y mediante método de interpolación lineal se obtienen los valores para nuevos puntos, consiguiendo así calcular el potencial $\mathbf{V}(\mathbf{R}, \theta)$.

Por lo cual al realizar los diagramas de contorno de la Superficie de Energía Potencial (SEP) y compararlos con los obtenidos con el potencial que se calculó en el artículo de Farrelly et. al. [11] con la Ecuación 2.1, se obtuvo lo siguiente:

Diagramas de contorno de la SEP de HF

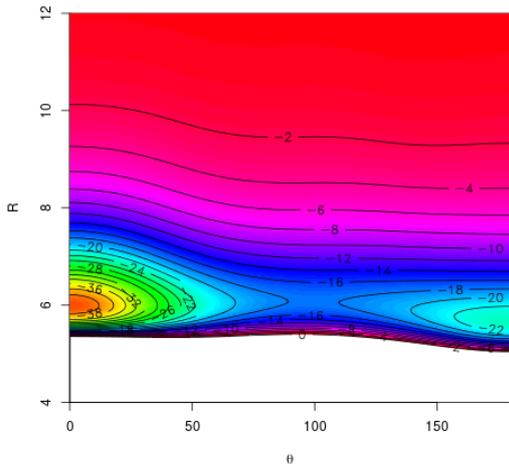


Figura 5.4: Potencial calculado con Ecuación 2.1

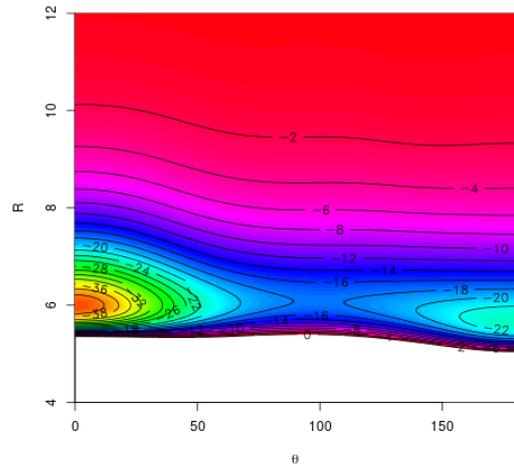


Figura 5.5: Potencial calculado con Ecuación 2.2

Diagramas de contorno de la SEP de HCl

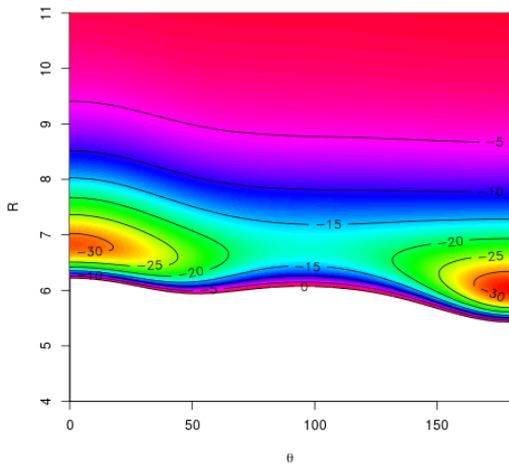


Figura 5.6: Potencial calculado con Ecuación 2.1

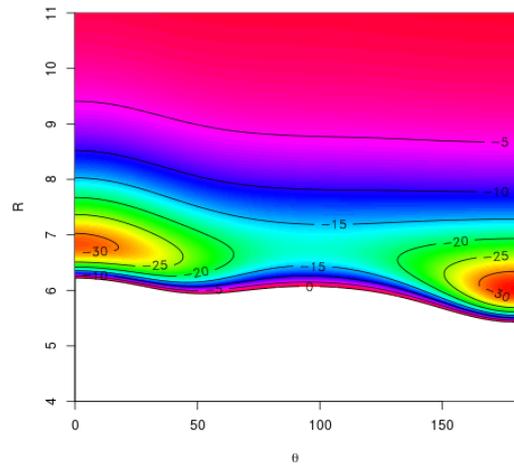


Figura 5.7: Potencial calculado con Ecuación 2.2

Diagramas de contorno de la SEP de HBr

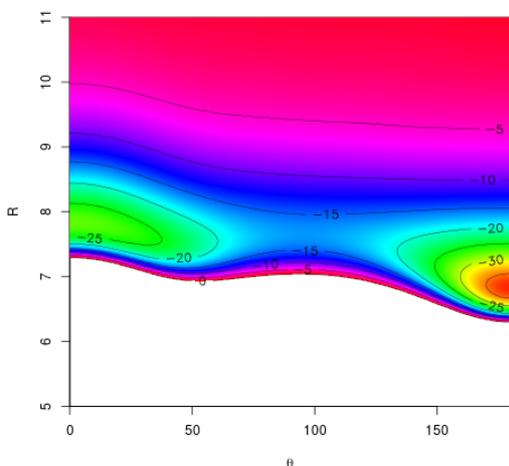


Figura 5.8: Potencial calculado con Ecuación 2.1

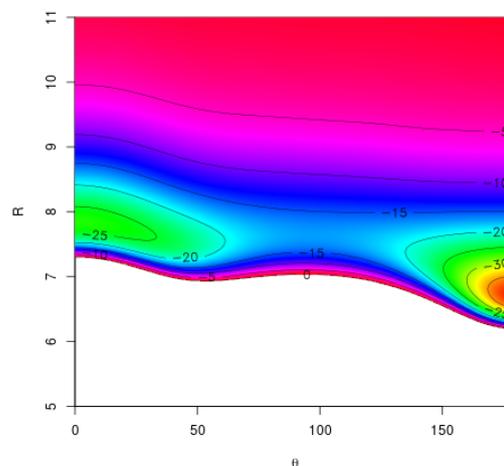


Figura 5.9: Potencial calculado con Ecuación 2.2

En estos gráficos se puede apreciar que al comparar ambas figuras, estas son prácticamente idénticas. Además se obtuvo una tabla de comparación de los mínimos, donde se puede apreciar mejor que el error entre ambas formas de calcular el potencial es casi nulo, por lo cual la forma en la que se está calculando el potencial es confiable y eficiente:

molécula	θ (deg)	R(bohr)	$V(cm^{-1})$ 2.1	$V(cm^{-1})$ 2.2	Error(cm^{-1})
He-HF	0.00*	5.983*	-43.844*	-43.836*	0.0079
	180.0	5.679	-26.164	-26.156	0.0078
He-HCl	180.0*	6.344*	-32.733*	-32.725*	0.0077
	0.00	7.240	-31.160	-31.154	0.0056
He-HBr	180.0*	6.428*	-37.462*	-37.456*	0.0057
	0.00	7.772	-27.723	-27.721	0.0023

Tabla 5.3: (*)Corresponde al mínimo global

5.2. Tendencia de Anisotropía del Potencial

De los gráficos anteriores (Fig 5.1, 5.2, 5.3) observamos que el de mayor contribución es el término para $\lambda = 0$, el cual representa el término isotrópico ya que solo depende de la distancia y no del ángulo. Los términos anisotrópicos más importantes del desarrollo en series del potencial, son aquellos con $\lambda = 1$ y $\lambda = 2$. Al ir agregando términos con $\lambda > 0$ la anisotropía del potencial se irá incrementando. Asimismo, uno puede darle

mayores pesos a términos con $\lambda > 0$, consiguiendo de esa manera, aumentar la anisotropía de manera artificial. El hacer cálculos dinámicos con este potencial ficticio, nos brindará información acerca del comportamiento que tendría una hipotética molécula cuyo potencial fuese más anisotrópico que el de la molécula original. Esperaríamos obtener entonces una menor renormalización de la constante rotacional, comparada con el caso real.

Términos de λ	α
20	0.03380493523811
10	0.03380512037009
6	0.03380407272797
2	0.03006953581573
2, $w = 0,8$ para $V_{\lambda=2}$ ($w_{\lambda=2} = 0,8$)	0.02725129176449

Tabla 5.4: Anisotropía para el sistema ${}^4\text{He}-\text{HF}$.

Términos de λ	α
20	0.02435664682424
10	0.02435314544232
6	0.02413391865708
2	0.02162316581484
20, $w_{\lambda=2} = 2,0$	0.03630886705158
20, $w_{\lambda=1} = 2,0$	0.0625116275161

Tabla 5.5: Anisotropía para el sistema ${}^4\text{He}-\text{HCl}$.

En las tablas 5.4 y 5.5, se calcula la anisotropía del potencial como se ha descrito en la parte de metodología para los sistemas con HF y HCl respectivamente. Observamos que la desviación estándar disminuye al ir quitando términos con $\lambda > 0$. Para el caso con $\lambda = 20$, correspondiente al potencial real del sistema la anisotropía es mayor que para los demás casos. Por otro lado, se hicieron pruebas dándole peso a diferentes términos de λ con el objetivo de modificar artificialmente la anisotropía. Para el caso del HF se colocó un peso menor al término con $\lambda = 2$, el cuál es término de importancia en la anisotropía del potencial, por lo tanto, al disminuir su peso tendremos un potencial más isotrópico.

Para HCl se colocó un peso mayor en el termino de $\lambda = 2$ y $\lambda = 1$ aumentando la anisotropía del potencial en ambos casos, sin embargo para $\lambda = 2$ el valor de α es menor que para el caso de $\lambda = 1$, lo cual muestra que este ultimo término es de mayor influencia en la anisotropía de este potencial.

5.3. Resultados de Cálculos DMC para sistemas He-HCl

5.3.1. Función de probabilidad Radial

Como se mencionó en la descripción del método de DMC, de los cálculos se puede obtener la función de onda exacta para el estado fundamental. Para dar sentido a el análisis de la función de onda se graficó por separado la función de probabilidad radial en función del numero de átomos.

Las funciones de distribución radial se muestran en las siguientes figuras:

Caso He-HF con el potencial completo:

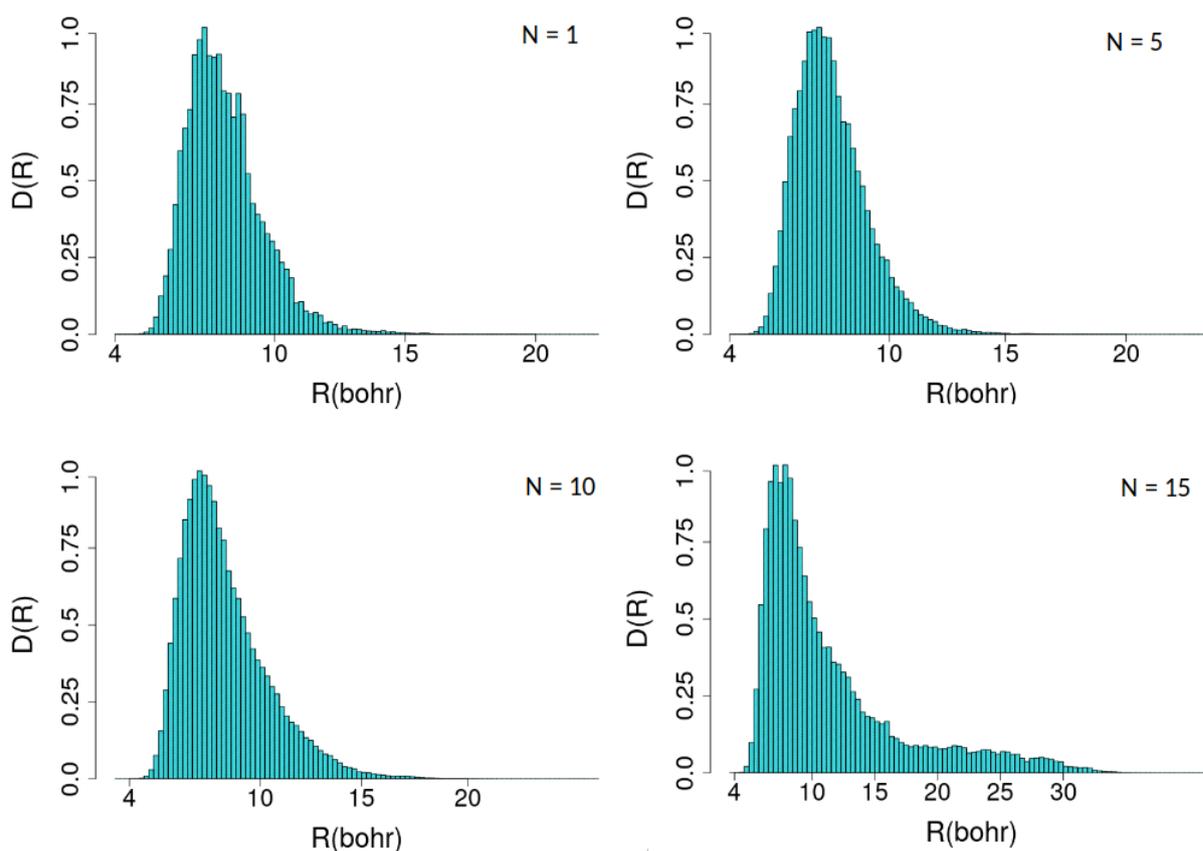


Figura 5.10: Funciones de distribución radial, $D(R) = 4\pi R^2 R(R)^2$ para los grupos HF – He_N. R es la distancia entre el centro de masas de la molecular y el átomo de He, $R(R)$ es la función de onda radial y N es el número de átomos de He que disuelven la molécula diatómica.

Para el sistema He-HF al rededor del mismo punto R todas las funciones de distri-

bución radial alcanzan su punto máximo, lo que sugiere que hasta $N=10$ los átomos de He están llenando solo la primera capa de solvatación y para $N=15$ se empieza a apreciar que crece el numero de probabilidades a distancias más lejanas lo que muestra que es probable encontrar átomos de helio en la segunda capa de solvatación.

Caso He-HCl con el potencial completo:

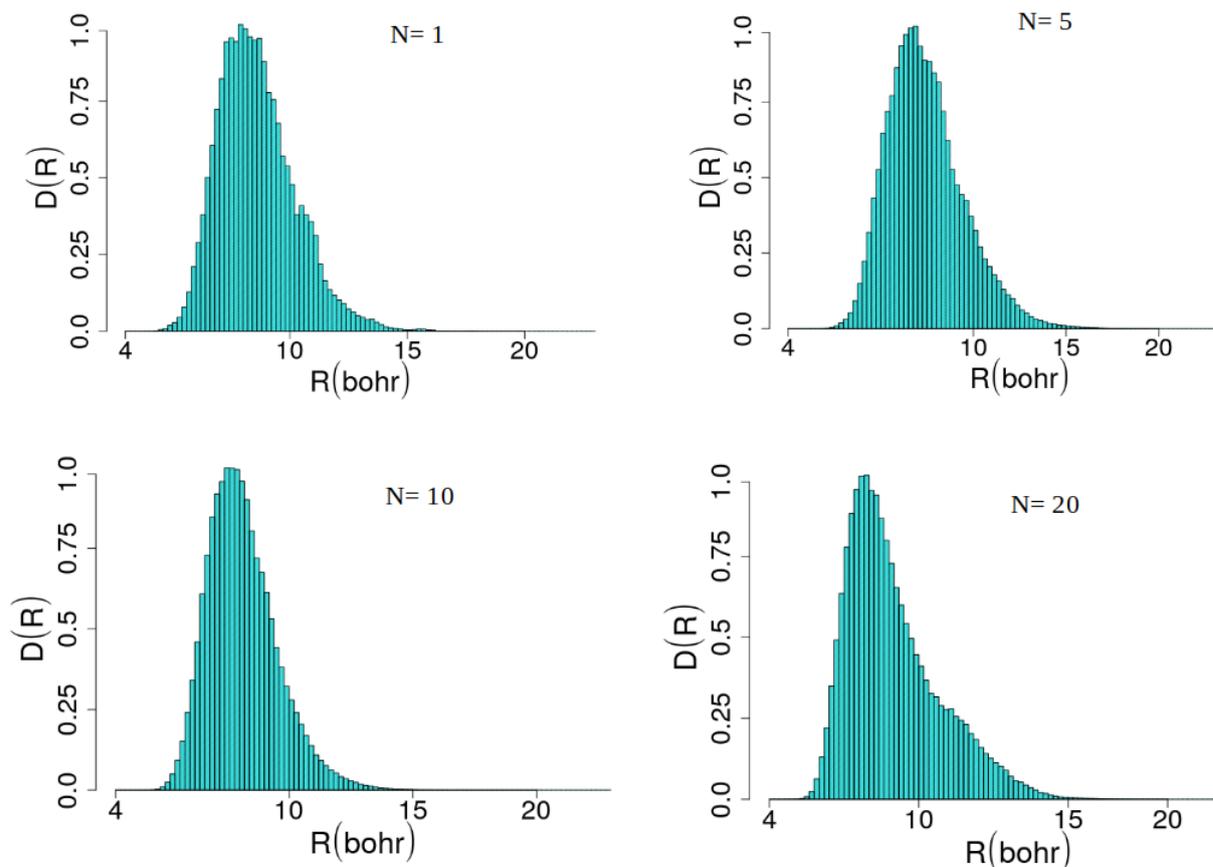


Figura 5.11: Lo mismo que para la figura 5.10 para los grupos HCl – He_N.

Para el sistema He-HCl al rededor del mismo punto R todas las funciones de distribución radial alcanzan su punto máximo y para $N=20$ se comienza a apreciar mayor probabilidad en distancias después de 10 bohr, esto indica que hasta $N=10$ los átomos de helio solo están llenando la primera capa de solvatación y para $N=20$ existe probabilidad de encontrar átomos de helio en la segunda capa de solvatación.

Caso He-HCl con el potencial $\lambda = 20$ con $w_{\lambda=1} = 2,0$:

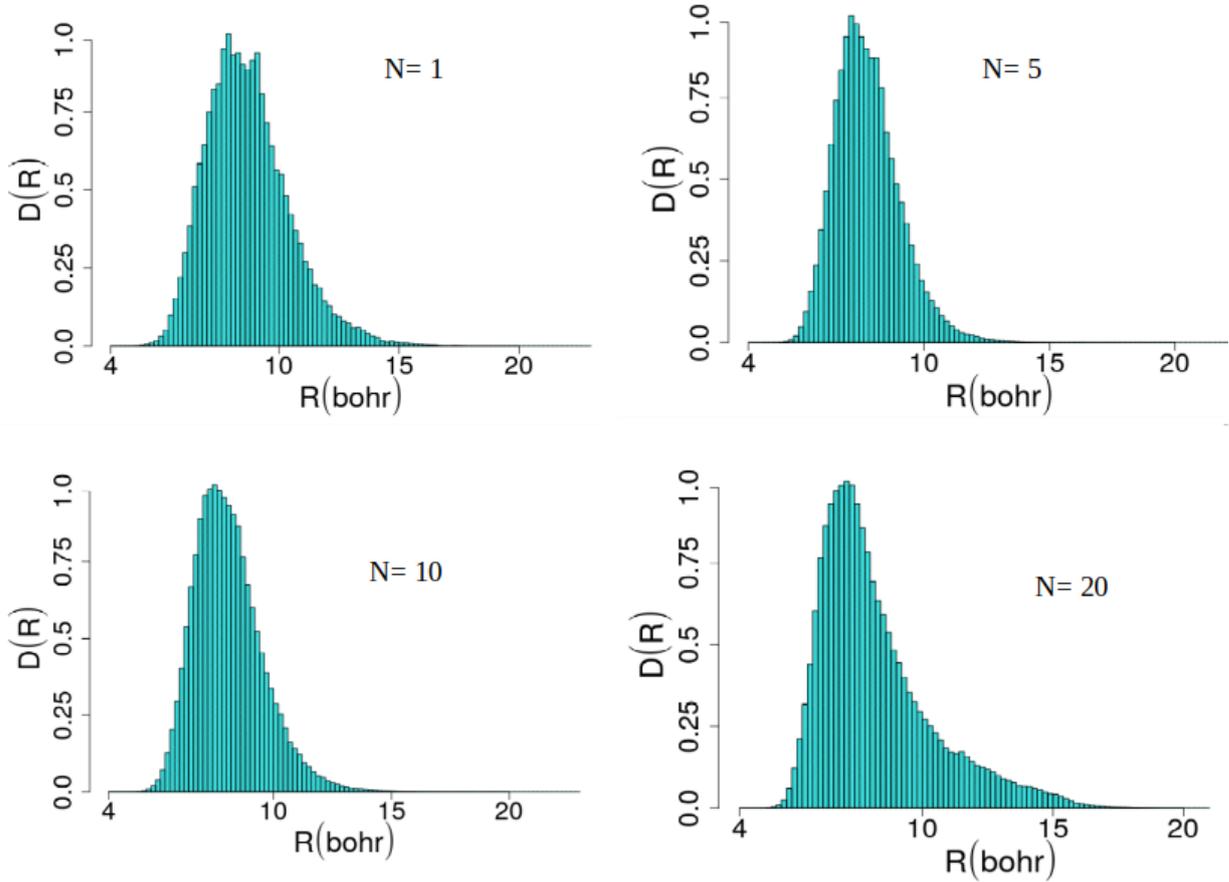


Figura 5.12: Lo mismo que para la figura 5.10 para los grupos HCl – He_N.

Para este sistema alrededor del mismo punto R todas las funciones de distribución radial alcanzan su punto máximo, esto sugiere que hasta $N=10$ los átomos de He están llenando solo la primera capa de solvatación y para $N=20$ se empieza a apreciar que crece el numero de probabilidades a distancias más lejanas lo que indica que es probable encontrar átomos de helio en la segunda capa de solvatación. Esto muestra que el mecanismo de solvatación se va dando más lentamente que en el caso del potencial completo.

5.3.2. Renormalización de de la constante Rotacional

Al realizarse cálculos de la energía del estado fundamental y el primer estado excitado de los sistemas en función del número de He, se puede obtener la constante

rotacional de la diferencia entre las energías dividida entre dos, podemos hacer el calculo de esta forma debido a que en comparando con el rotor rígido, para obtener la energía en cada estado se utiliza la ecuación:

$$E = B_0 J(J + 1) \quad (5.1)$$

Donde para el estado fundamental $E_0 = 0$ y para el primer estado excitado es $E_1 = 2B_0$, al despejar de estos dos resultados la constante rotacional se obtiene que, se puede calcular de la siguiente forma:

$$B_0 = B_{eff} = \frac{(E_{(101)} - E_{(000)})}{2} \quad (5.2)$$

En este caso para el estudio de la influencia del potencial anisotrópico se calcularon las energías del sistema $He_N - HCl$ donde N va desde 1 hasta 10 con $\lambda = 20$ y peso de $w_{\lambda=1} = 2,0$ y con el potencial tradicional, obteniendo la constante rotacional efectiva B_{eff} :

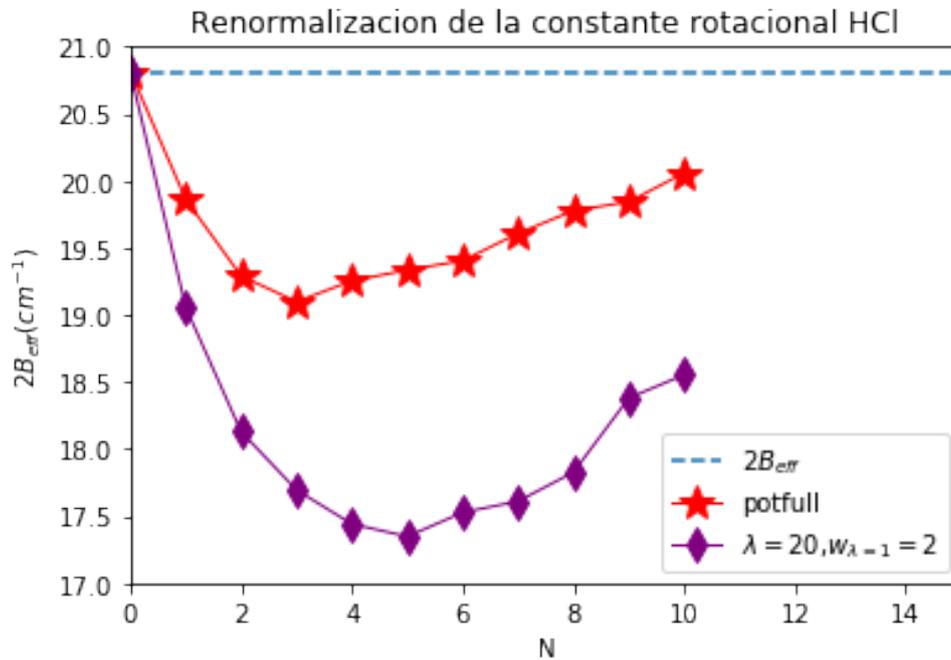


Figura 5.13: Los valores de la energía rotacional para la molécula HCl en función del número de átomos He_N . donde B_{eff} es la Ec. 5.2. Línea azul es $2B_{eff}$ de la molécula libre, línea morada es la renormalización de la constante con el Potencial $\lambda = 20$ y peso de $w_{\lambda=1} = 2,0$, línea rojo es la renormalización de la constante con el potencial Completo.

Este gráfico muestra que el cálculo de 2 veces B_{eff} , para cada punto, con el potencial $\lambda = 20$ y $w_{\lambda=1} = 2,0$ (morado) es menor que la que se calcula con el potencial completo (rojo), alcanzando entonces una menor renormalización de la constante rotacional con el potencial $\lambda = 20$ y $w_{\lambda=1} = 2,0$ que la obtenida con el potencial completo.

El porcentaje de renormalización de la constante rotacional del potencial más anisotrópico, según la tendencia de anisotropía del potencial, $\lambda = 20$ con $w_{\lambda=1} = 2,0$ es de 89,14% para $N=10$ ^4He mientras que para el potencial completo, que es menos anisotrópico, es de 96,37%. Estos resultados muestran que existe una influencia importante de la anisotropía del potencial en la renormalización de las constantes rotacionales.

6 Conclusiones

En este trabajo de tesis se ha estudiado a detalle el efecto de la anisotropía del potencial en la solvatación de moléculas diatómicas lineales HX ($X=F, Cl, Br$) que dopan las nanogotas de 4He . Para ello se utilizó el método cuántico de Difusión de Monte Carlo. Para lograr la comprensión de detalles computacionales del método de DMC, primeramente se escribió un programa en Fortran 90 aplicado a problemas cuánticos simples, como lo es el caso del oscilador armónico cuántico el cual tuvo resultados eficientes, logrando reproducir adecuadamente la función de onda y la energía del estado fundamental.

Se exploró un programa de Difusión de Monte Carlo cuántico para problemas de solvatación de sistemas de 4He dopado con moléculas diatómicas lineales, escrito en Fortran 90 hasta lograr familiarizarse con el código y ser capaz de modificarlo con el fin de adaptarlo a nuestros intereses de investigación.

Se realizó la descomposición del potencial en términos isotrópicos y anisotrópicos de los sistemas He-HX ($X=F, Cl, Br$) a partir de un desarrollo del potencial en series de polinomios de Legendre 2.2. Al calcular de esta forma el potencial es posible obtener por separado cada función radial $V_\lambda(R)$ y por tanto, separar la parte isotrópica de la anisotrópica, El cálculo de las funciones radiales se realizó mediante el uso de métodos de cuadratura de tipo Gauss-Legendre. Esta descomposición del potencial fue agregada al programa de DMC mencionado anteriormente.

Se definió un término α , que proporciona una medida del grado de anisotropía del potencial y se demostró que los valores que da son consistentes con la inclusión de un mayor o menor número de términos del desarrollo en series del potencial, así como cuando se le otorga un mayor peso a diferentes términos en la serie.

Se realizaron simulaciones para analizar el comportamiento dinámico del 4He dopado con HF, HCl y HBr se profundizó en en la influencia de la anisotropía del potencial 4He -molécula en la solvatación de nanogotas de 4He concluyendo, que la función de onda obtenida del calculo DMC para los 3 casos simulados, HF potencial completo, HCl potencial completo y HCl potencial $\lambda = 20$, $w_{\lambda=1} = 2,0$, los átomos de helio solo llenan la primera capa de solvatación hasta $N=10$. Para el caso del HF, que tiene potencial más anisotrópico que el HCl además de un tamaño más pequeño, a partir de $N=15$ se comienza a tener mayor probabilidad de encontrar átomos de helio en la segunda capa de solvatación. En los casos con HCl para ambos se comienza a tener mayor probabilidad de encontrar átomos de helio en la segunda capa de solvatación en $N=20$.

Al obtener las energías de los estados fundamentales y estado excitados en función del número de helios con $N=10$, se obtuvo la constante rotacional efectiva dependiente del número de átomos de ^4He , para los cuales se puede sacar el porcentaje de renormalización tanto para el potencial $\lambda = 20$ con $w_{\lambda=1} = 2,0$, más anisotrópico, como para el potencial completo, menos anisotrópico. Comparando estos porcentajes podemos ver que se obtienen un porcentaje menor de renormalización al modificar el potencial de HCl haciéndolo más anisotrópico obteniendo un porcentaje del 89,14 %. Además, la solvatación se lleva a cabo más lentamente.

A partir de lo anterior, podemos señalar que existe una gran influencia de la anisotropía del potencial en el comportamiento dinámico de ^4He dopado con HF, HCl y HBr, ya que esta afecta de manera importante la renormalización de la constante rotacional, así como la solvatación de las nanogotas. A partir de los métodos desarrollados en este trabajo, se puede hacer una exploración más profunda de la influencia de la anisotropía del potencial mediante la modificación de diferentes partes del desarrollo en series del potencial.

7 Perspectivas

Hacer una exploración más amplia de la forma en como la anisotropía del potencial afecta a la dinámica de solvatación de las nanogotas de ^4He dopado con HF, HCl y HBr. Además, la exploración puede ampliarse a más moléculas lineales. En esta dirección, es especialmente interesante el estudio detallado de la molécula de HCN, agregando el potencial del sistema ^4He -HCN descrita en los artículos de Farrelly [11] y Mikosz [26], debido a que este potencial presenta un mínimo en una configuración diferente a la lineal, además de tener un potencial altamente anisotrópico.

El programa desarrollado, también podría ampliarse para estudiar este efecto en rotores simétricos y asimétricos, los cuales presentan diferentes constantes rotacionales, y muestran un comportamiento dinámico más difícil de simular, pero igualmente interesante de explorar.

El programa también puede generalizarse para estudiar no solamente moléculas rígidas, sino también incluir efectos vibracionales y explorar su influencia en la solvatación de las nanogotas. Para poder hacer este tipo de simulaciones será necesario contar con potenciales multidimensionales que contemplen la inclusión de estos grados de libertad adicionales.

Bibliografía

- [1] K.B. Whaley J.P. Toennies, A.F. Vilesov. Superfluid helium droplets : an ultracold nanolaboratory. *Physics Today*, 54:31 – 37, 2001.
- [2] J. Bowman. *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*, volume 3. JAI Press, Greenwich, Conn., 1998.
- [3] D.S. Betts J. Wilks. *An Introduction to Liquid Helium*. Clarendon Press: Oxford, New York, 2 edition, 1987.
- [4] R.J. Donnelly. The Discovery of superfluidity. *Physics Today*, 48:30 – 36, 1995.
- [5] T. Momose A.F. Vilesov M. N. Slipchenko, S. Kuma. Intense pulsed helium droplet beams. *Review of Scientific Instruments*, 73, 2002.
- [6] A. R. Clark J. O. Wilhelm, A. D. Misener. The viscosity of liquid helium. *The Royal Society*, 151:342 – 347, 1935.
- [7] A.P. Keesom W.H. Keesom. *On the heat conductivity of liquid helium*, *Physica*, volume 3, chapter 10, pages 359–360. Europhysics Journal, 5 1936.
- [8] J. P. Toennies and A. F. Vilesov. Superfluid Helium Droplets: A Uniquely Cold Nanomatrix for Molecules and Molecular Complexes. *Angew Chem Int Ed Engl*, 43:2622 — 2648, 2004.
- [9] J. P. Toennies M. Hartmann, R. E. Miller and A. Vilesov. Rotationally Resolved Spectroscopy of SF_6 in Liquid Helium Clusters: A Molecular Probe of Cluster Temperature. *Physical Review Letters*, 75:1566— 1569, 1995.
- [10] R.M. Benito D. Farrelly A. Gamboa, J.A. Ramilowski. Renormalization of the rotational constants of an ammonia molecule seeded into a 4He droplet. *Chemical Physics Letters*, 502:14 – 22, 2011.
- [11] D. Farrelly J.L. Cagide B. Fernández J.A. Ramilowski, A.A. Mikosz. Rotational Structure of small 4He Clusters Seeded with HF, HCl and HBr Molecules. *J Phys Chem A.*, 111:12275 – 12288, 2007.

- [12] J. P. Toennies G. C. Hegerfeldt T. Köhler M. Stoll R. E. Grisenti, W. Schöllkopf. Determination of the Bond Length and Binding Energy of the Helium Dimer by Diffraction from a Transmission Grating. *Physical Review Letters*, 85:2284 – 2287, 2000.
- [13] A. F. Vilesov S. Grebenev, J. P. Toennies. Superfluidity Within a Small Helium-4 Cluster: The Microscopic Andronikashvili Experiment. *Science*, 279:2083 – 2086, 1998.
- [14] J. A. Northby. Experimental studies of helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 115:10065–10077, 2001.
- [15] S. Hernández R. Mayol J. Navarro M. Pi M. Barranco, R. Guardiola. Helium nanodroplets: An overview. *Journal of Low Temperature Physics*, 142:1 – 81, 2006.
- [16] V. R. Pandharipande S. C. Pieper, R. B. Wiringa. Pair distributions and energy-density functionals for liquid ${}^4\text{He}$. *Physical Review*, 32:4571 – 4582., 1985.
- [17] K. B. Whaley D. Farrelly, E. Lee. Rotational Level Structure of SF_6 -Doped ${}^4\text{He}_N$ Clusters. *Physical Review Letters*, 83:3812 – 3815, 1999.
- [18] J. P. Toennies and A. F. Vilesov. An examination of ab initio results for the helium potential energy curve. *The Journal of Chemical Physics*, 94:8047 — 8053, 1991.
- [19] F. Bernardi S. F. Boys. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19:553 – 566, 1970.
- [20] D. Farelly J. L. C. Fajin, B. Fernández. Rotational Structure of Small ${}^4\text{He}$ Clusters Seeded with HF, HCl. *The Journal of Chemical Physics*, 111:12275 – 88, 2007.
- [21] P. Jankowski K. Szalewicks S. A. Kucharski H. L. Williams B. M. Rice R. Bukowski, B. Jeziorski. Intermolecular potential of carbon dioxide dimer for symmetry adapted perturbation theory. *The Journal of Chemical Physics*, 110:3785 — 3803, 1999.
- [22] J. P. Toennies K. T. Tang. An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 80:3726 – 3741, 1984.
- [23] J.D. Faires R.L. Burden. *Numerical Analysis*, chapter 4, pages 228–234. Brooks/Cole, Cengage Learning, Boston, 9 edition, 2011.

- [24] K. Schulten I. Kosztin, B. Faber. Introduction of the diffusion Monte Carlo method. *American Journal of Physics*, 64:633 – 644, 1996.
- [25] J. Smoller. *Shock Waves and Reaction-Diffusion Equations*. Springer-Verlag, 1983.
- [26] D. Farrelly A. A. Mikosz, J. A. Ramilowski. Quantum solvation dynamics of HCN in a helium-4 droplet. *The Journal of Chemical Physics*, 125:014312, 2006.
- [27] A.F. Vilesov J.P. Toennies. Spectroscopy of atoms and molecules in liquid helium. *Annual Review of Physical Chemistry*, 49:1 – 41, 1998.
- [28] S. Moroni S. Baroni S. Paolini, S. Fantoni. Computational spectroscopy of helium-solvated molecules: Effective inertia, from small He clusters toward the nanodroplet regime. *The Journal of Chemical Physics*, 123:114306, 2005.
- [29] D. Ceperley and B. Alder. Quantum Monte Carlo. *Science, New Series*, 231:555 – 560, 1986.
- [30] M. H. Kalos. Monte carlo methods in the physical sciences. page 266, Lawrence, Livermore California, 2007. Winter Simulation Conference.
- [31] D. Farrelly J. A. Ramilowski. Computation of nodal surfaces in fixed-node diffusion Monte Carlo calculations using a genetic algorithm. *American Journal of Physics*, 12:12450 – 12456, 2010.