

**TRABAJO ESPECIAL
CARRERA DE INGENIERÍA NUCLEAR**

HIDRÓGENO: MÁS ALLÁ DE LA APROXIMACIÓN CLÁSICA

Iván Scivetti

Director
Dr. Alfredo Caro

Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo

Junio 2003

A mis padres, a Nico, a Vale
y a todos los que confiaron en mí.

Resumen

La aproximación clásica para los núcleos es la aproximación más usada en la resolución de problemas en física de materia condensada. Sin embargo, en la naturaleza hay sistemas para los cuales es necesario introducir los grados de libertad nucleares para obtener una correcta descripción de las propiedades. Los sistemas que contienen hidrógeno son un ejemplo de ellos.

En este trabajo, hemos estudiado la resolución del problema cuántico nuclear en el caso particular de la molécula de agua. Se ha considerado la aproximación de Hartree, es decir, considerando a los núcleos como partículas distinguibles. Además, hemos propuesto un modelo para resolver el proceso de tunneling, el cual involucra la resolución del problema nuclear para configuraciones del sistema lejos de su posición de equilibrio clásica.

Abstract

The classical nucleus approximation is the most frequently used approach for the resolution of problems in condensed matter physics. However, there are systems in nature where it is necessary to introduce the nuclear degrees of freedom to obtain a correct description of the properties. Examples of this, are the systems with containing hydrogen.

In this work, we have studied the resolution of the quantum nuclear problem for the particular case of the water molecule. The Hartree approximation has been used, i.e. we have considered that the nuclei are distinguishable particles. In addition, we have proposed a model to solve the tunneling process, which involves the resolution of the nuclear problem for configurations of the system away from its equilibrium position.

Índice	
Resumen	3
Abstract	3
Índice	4
Capítulo 1. Introducción	6
1.1 Referencias.....	12
Capítulo 2. Resolución del problema electrónico(DFT)	13
2.1 Problema Principal.....	13
2.2 Resolución del problema electrónico.....	17
2.3 Teoría cuántica de muchos cuerpos: aproximaciones.....	17
2.4 Teoría de la Funcional Densidad (DFT).....	19
2.4.1 Definición de Funcional y Derivada Funcional.....	21
2.4.2 Teorema de Hohenberg-Kohn.....	22
2.4.3 El método Kohn-Sham.....	25
2.5 Interpretación.....	29
2.6 Intercambio y correlación.....	30
2.7 Aproximación de Densidad Local (LDA).....	32
2.7.1 Características de la aproximación LDA.....	34
2.7.2 Limitaciones de LDA.....	34
2.8 Aproximación de los Gradientes Generalizados (GGA)	35
2.9 Descripción del programa de cálculo electrónico.....	36
2.10 Referencias.....	37
Capítulo 3. Modelo para el cálculo del camino de mínima energía clásico entre dos configuraciones de equilibrio	39
3.1 Introducción.....	39
3.2 Características del método de <i>Nudged Elastic Band</i> (NEB).	39
3.3 El método NEB.....	41
3.3.1 Análisis de los <i>kinks</i>	43
3.4 Nueva implementación del método NEB.....	44
3.5 Resultados.....	46
3.6 Referencias.....	49
Capítulo 4. Resolución del problema nuclear	50
4.1 Introducción.....	50
4.2 Cálculo de los modos normales en la posición de equilibrio clásica.....	51
4.3 Cálculo de los "modos normales" fuera de la posición de equilibrio clásica.....	54
4.4 El método de Vibrational Self-Consistent Field (VSCF)....	59
4.5 El método "NUESTRO-SCF"	63
4.6 Aproximaciones.....	64
4.7 Resultados.....	66

4.8 Reconstrucción de la molécula a partir de la función de onda nuclear	74
4.9 Apendice 1.....	77
4.10 Referencias.....	78
Capítulo 5. Avances en el estudio del problema de <i>tunneling</i>.....	79
5.1 Introducción.....	79
5.2 Modelo propuesto.....	82
5.3 Referencias.....	88
Conclusiones Generales.....	89
Agradecimientos.....	91

Capítulo 1

Introducción

Existe una gran cantidad de fenómenos donde los efectos cuánticos de los núcleos son de importancia crucial. La manifestación más obvia del carácter cuántico de núcleos livianos, es la gran energía de punto cero (ZPE) que presentan. Una partícula de masa m en un potencial armónico con una frecuencia característica ω tendrá una ZPE de $\hbar\omega/2$ y una deslocalización especial $\Delta x = \sqrt{\hbar/\omega m}$. Por ejemplo, un protón en un enlace típico como H-O o una molécula de H₂, tendrá una ZPE de 0.15-0.25 eV y Δx entre 0.2 y 0.3 Å. Esto representa un efecto de tamaño el cual podría ser decisivo en estabilizar una estructura particular para un sólido, o la configuración de estado fundamental de una molécula en un *cluster*.

El sólido de hidrógeno es un ejemplo claro de la importancia del comportamiento cuántico de los núcleos. La naturaleza de las fases de alta presión es de gran interés desde los primeros tiempos de la mecánica cuántica.⁽¹⁾ La conjetura de que *cualquier sistema debería transformarse en metálico si suficiente presión es aplicada* ha sido la razón principal desde entonces. Esto ha estimulado una enorme cantidad de trabajo en la búsqueda de hidrógeno metálico.

Wigner y Huntington predijeron una presión de metalización de 0.25Mbar.⁽¹⁾ Experimentos posteriores han demostrado que esta aproximación ha sido muy baja. Hasta el día de hoy, la metalización no ha sido observada en hidrógeno cristalino a bajas temperaturas para presiones arriba de 2Mbar^(2,3) y probablemente la región de transición se encuentre en la región de los 3.5Mbar.⁽⁴⁾ La búsqueda por el hidrógeno metálico a estimulado un increíble desarrollo en el alcance y calidad de las técnicas experimentales.^(5,6) El problema obvio es el de diseñar el instrumental que soporte estas presiones. Los experimentos ópticos han determinado (para temperaturas bajas, hasta aproximadamente 100K) la existencia de tres diferentes fases sólidas moleculares, todas ellas aisladas (Figura 1.1).

En la fase I, la densidad es baja y las moléculas de H_2 tienen sus centros localizados en los sitios de una red *close-packed*. La ZEP es suficientemente grande para que sus movimientos rotacionales estén no ligados. Bajo compresión, una transición es observada a una presión que depende fuertemente de la masa isotópica. Esta nueva fase (fase II) es caracterizada por grandes amplitudes libracionales de origen cuántico.^(7,8)

Aumentando más la presión (arriba de los 1.5 Mbar) hay una nueva fase (fase III) caracterizada por el incremento de la actividad infrarroja. La estructura de la misma todavía es desconocida.

Otra área en la cual el diagrama de fase del hidrógeno es particularmente relevante es en el estudio de planetas de gran masa como Júpiter y Saturno por ejemplo,⁽⁹⁾ dado que el hidrógeno es su principal componente. Las líneas isoentrópicas para estos cuerpos van desde $P \approx 10$ Mbar y $T \approx 10000$ K en sus centros, disminuyendo para transformarse en un gas frío en la superficie. A lo largo de estas líneas, el hidrógeno pasa la transición de metal-aislador y la transición de disociación pero en fase líquida. Las propiedades del hidrógeno en esta región del diagrama de fase son relevantes para la formulación de modelos en el interior de estos cuerpos.

Si bien presiones más allá de los 3 Mbar no son disponibles, el diagrama de fase del hidrógeno es interesante por sí mismo por muchas razones. Primero, porque el comportamiento de la metalización y la disociación no están claros. Segundo, es probablemente el sistema más simple y su diagrama de fase es aún ampliamente desconocido. Finalmente, debido a las pequeñas masas de los protones, muchas escalas de energía entran simultáneamente en juego dependiendo de la región del diagrama de fase, es decir ZPE, fonones y excitaciones electrónicas.

Otro ejemplo de la importancia de los núcleos livianos son las reacciones de pequeñas moléculas con superficies, de relevancia tecnológica directa con los procesos químicos que ocurren en la catálisis y la física de superficies.^(10,11) Experimentos de haces moleculares de adsorciones disociativas de H_2 sobre varias superficies de metales de transición,⁽¹²⁻¹⁷⁾ revelan que la probabilidad de que se produzca la reacción disminuye al

aumentar la energía cinética del haz. Este comportamiento es usualmente explicado por el modelo de mecanismo precursor.⁽¹⁸⁾ En este concepto, las moléculas son temporalmente atrapadas formando estados intermedios inestables antes de una adsorción disociativa. Esto ocurre porque las moléculas pierden energía al impactar con la superficie, transfiriéndola principalmente a los fonones de superficie. La probabilidad de adsorción depende de la probabilidad de que la moléculas formen el estado precursor. Esta probabilidad de ser atrapadas disminuye con la energía.

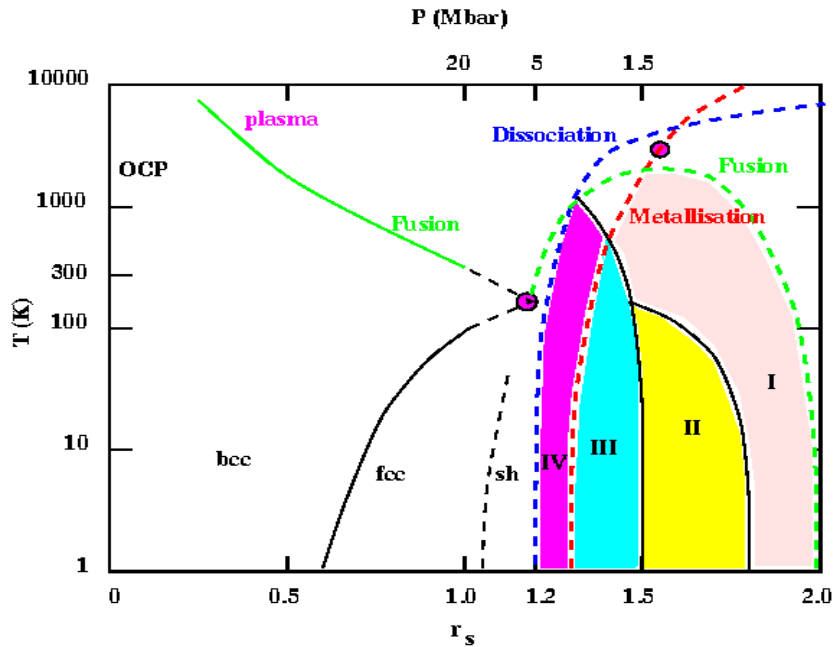


Figura 1.1. Diagrama de fase del sólido de hidrógeno. Entre la complejidad manifiesta, se observa la línea roja a puntos que corresponde a la transición de metalización (todavía no bien definida). Antes de lograr la metalización, en la región de bajas temperaturas, se observan tres fases al ir aumentando la presión (fases I, II y III).

La relevancia del mecanismo precursor para la adsorción disociativa ha sido discutida por mucho tiempo, y estas discusiones permanecen todavía vigentes.^(19,20)

Otro fenómeno es la transferencia de protones, que es el proceso más importante en las reacciones químicas.⁽²¹⁾ Entre muchas situaciones, es de importancia crucial en procesos bioquímicos tales como reacciones enzimáticas y la conducción de protones a través de canales. En los años recientes, un esfuerzo considerable ha sido puesto para estudiar

reacciones de transferencia simple de protones usando diferentes variedades de técnicas experimentales y teóricas.⁽²²⁾ Como consecuencia, esta clase de procesos es razonablemente bien entendida. Un análisis más cuidadoso de la situación física real donde la transferencia de protones ocurre, revela que en muchos casos, no sólo uno, sino múltiples transferencias (sincronizadas o asincronizadas) están involucradas. Ejemplos típicos de tales procesos incluyen la transferencia de protones en agua y membranas, o la tautomerización de pares de bases de ácidos nucleicos, o el mecanismo de transferencia atribuido a la histeridina.⁽²¹⁾ Sin embargo, en muchos casos, la transferencia de protones ocurre no sólo para moléculas aisladas sino que también en medios fluctuantes como lo son las soluciones. Sin embargo, poco es conocido acerca de los detalles microscópicos de este tipo de procesos debido a que los sistemas modelo, que toman en cuenta transferencias múltiples o solvatadas (o ambas), son de difícil simular debido a las limitaciones en el tiempo de cálculo.⁽²¹⁾

El *tunneling* de hidrógenos en moléculas y sólidos constituye otro ejemplo en donde la correcta descripción de los núcleos es crucial. El movimiento microscópico de hidrógenos difuyendo entre sitios intersticiales en metales, ha sido muy discutido pero poco entendido. Uno de los efectos de este movimiento es la difusión de hidrógeno en metales, por ejemplo, en aleaciones de zirconio y aluminio (Zr-Al) componente de las vainas de combustibles en reactores de potencia tipo PWR y CANDU. Entender este fenómeno es de interés primordial en el ámbito de la ingeniería nuclear. Durante el funcionamiento del reactor, las temperaturas en el centro de la pastilla de dióxido de uranio (UO₂) suelen ser del orden de los 1700°C mientras que para el agua refrigerante es de aproximadamente 380°C. Esta importante variación de temperatura tiene lugar en un rango de distancias del orden del cm por lo que los gradientes térmicos son muy importantes (Figura 1.2).

La formación de hidrógeno gaseoso aparece como uno de los productos de la fisión del uranio. Esta producción provoca, por ejemplo, el hinchamiento de las pastillas (*swellig*), muy perjudicial para la estructura de la vaina de combustible.

La difusión del hidrógeno en la aleación provoca la formación de hidruros dentro del mismo, debido a esto, el material va perdiendo resistencia mecánica y el riesgo de que las vainas se rompan debido a la presión externa (aprox. 115 atm) es mayor. La rotura de las vainas provoca el escape de material radiactivo que contamina el refrigerante.

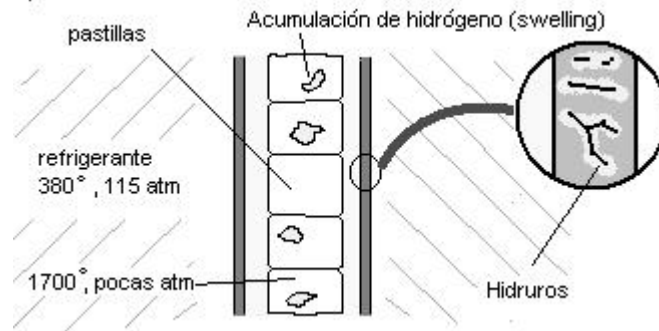


Figura 1.2. Esquema representativo del corte de un elemento combustible tipo PWR.

Otro ejemplo es el *tunneling* de protones a lo largo de uniones puente de hidrógeno, los cuales, a menudo, traen aparejado un reordenamiento en el patrón de los enlaces químicos. El *tunneling* de protones también es de importancia para las transiciones de fase entre varias fases del hielo, especialmente en la región de alta presión/baja temperatura. Además, muchas moléculas de pocos átomos tienen barreras de isomerización bajas. Para tales moléculas el *tunneling* cuántico entre diferentes estructuras puede influir significativamente, por ejemplo, en sus propiedades y en el ritmo de producir reacciones químicas.

La dinámica de moléculas expuestas a campos láser de alta intensidad también es un ejemplo de la importancia de la resolución cuántica de los núcleos.⁽²³⁾

Para el cálculo de las energías en un sistema de muchos cuerpos interactuantes existen muchos métodos cada uno con sus características particulares. La distinción puede ser hecha entre los métodos semi-empíricos (los cuales usan datos experimentales como parámetros de entrada) y los métodos ab-initio. Los métodos semi-empíricos no deben ser considerados como un mero proceso de ajuste, sino que, ajustando unos pocos parámetros a un conjunto de datos experimentales, muchos resultados pueden ser previstos. Por otro lado, los métodos ab-initio utilizan información de primeros principios. Sin embargo, su

capacidad de predicción no debe ser exagerada pues siempre hay aproximaciones inherentes a ellos, en particular la aproximación de Born-Oppenheimer separando las coordenadas electrónicas de las nucleares y, a menudo, la Aproximación de Densidad Local (LDA) para el cálculo del intercambio y la correlación de los electrones. Ambas aproximaciones son explicadas más adelante.

En este trabajo estudiamos una manera de resolver el problema de los grados de libertades nucleares en su estado fundamental. Para eso recurrimos a un código de cálculo ab-initio que utiliza la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) para la resolución del problema electrónico, mientras que los núcleos son tratados en el esquema de la aproximación de Hartree.

En el Capítulo 2 se detalla el formalismo de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) que es la que se utiliza para resolver el problema de las interacciones electrónicas.

En el Capítulo 3 se estudia una manera de encontrar el camino de mínima energía clásico entre dos configuraciones de equilibrio mediante una modificación de método de *Nudge Elastic Band*.

El Capítulo 4 trata el problema de la resolución cuántica de los núcleos en la aproximación de Hartree. Se explica el método de VSCF y se propone una extensión del mismo para resolver configuraciones fuera del equilibrio, como ocurre, por ejemplo en los procesos de *tunneling*.

En el Capítulo 5 se muestran los avances logrados en el estudio de la descripción cuántica del problema de *tunneling*.

Por último, se detallan las conclusiones generales.

Este trabajo se desarrolló con la colaboración del Dr. J. Kohanoff y del Dr. N. I. Gidopoulos.

1.1 Referencias

- (1) B. Edwards and N. Ashcroft, *Nature* **388**, 652 (1997)
- (2) K. Nagao, T. Takezawa, and H. Nagara, *Phys. Rev.* **B 59**, 13741 (1998)
- (3) J. Kohanoff, S. Scandolo, S. de Gironcoli and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4097 (1999)
- (4) D. Marx and M. Parrinello, *Z. Phys.* **B 95**, 143 (1994);
- *J. Chem. Phys.* **104**, 4077 (1966)
- (5) T. Miyake, T. Ogitsu, and S. Tsuneyuki, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1873 (1998);
- *Phys. Rev.* **B 60**, 14 197 (1999)
- (6) H.-k. Mao and R.J. Hemley, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 671 (1994)
- (7) J. Kohanoff, S. Scandolo, G.L. Chiarotti, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2783 (1997)
- (8) J. Kohanoff and S. Scandolo, *Mat. Res. Soc. Proc. Symp.* **499**, 329 (1998)
- (9) D. E. Trilling *et al.*, *Astrophys. J.* **500**, 428 (1998)
- (10) A. Gross, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2718 (1995)
- (11) A. Gross and M. Scheffler, *Phys. Rev.* **B 57**, 2493 (1998)
- (12) K.D. Rendulic, G. Anger, and A. Winkler, *Surf. Sci.* **208**, 404 (1989)
- (13) Ch. Resch., H.F. Berger, K.D. Rendulic, and E. Bertel, *Surf. Sci.* **316**, L1105 (1994)
- (14) H.F. Berger, Ch. Resch, E. Groesslinger, G. Eilmsteiner, A. Winkler, and K.D. Rendulic, *Surf. Sci.* **275**, L627 (1992)
- (15) D.A. Butler, B.E. Hayden, and J.D. Jones, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 423 (1994)
- (16) P. Alnot, A. Cassuto, and D.A. King, *Surf. Sci.* **215**, 29 (1989)
- (17) St.J. Dixon-Warren, A.T. Pasteur, and D.A. King, *Surf. Rev. Lett.* **1**, 593 (1994)
- (18) K.D. Renulic and A. Winkler, *Surf. Sci.* **299/300**, 261 (1994)
- (19) *Kinetics of Interface Reactions*, edited by M. Grunze and H.J. Kreuzer, Springer Series in Surface Science Vol. 8 (Springer, Berlin, 1986)
- (20) A.C. Luntz and H.F. Winters, *J. Chem. Phys.* **101**, 10 980 (1994)
- (21) J. Kohanoff, S. Koval, D.A. Estrin, D. Laria, and Y. Abashkin, *J. Chem. Phys.* **112**, 9498 (2000)
- (22) H.H. Limbach and J. Manz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 289 (1998)
- (23) J.F. Capitani, R.F. Nalewajski, and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* **76**, 568 (1982)

Capítulo 2
Resolución del problema electrónico

2.1 Problema Principal

La descripción macroscópica de las propiedades físicas y químicas de la materia es un problema complejo. En general, partimos de un conjunto de átomos interactuantes, los cuales pueden también estar afectados por un campo externo. Este conjunto de partículas puede estar en fase gaseosa (moléculas y *clusters*) o en fase condensada (sólidos, superficies, cables), pueden ser sólidos, líquidos o amorfos, homogéneos o heterogéneos (moléculas en solución, interfases, adsorbatos en superficies). Sin embargo, en todos los casos el sistema es descrito por un número de núcleos y electrones interactuantes a través de fuerzas de Coulomb. Formalmente, podemos escribir el Hamiltoniano en ausencia de un potencial externo (dependiente o independiente del tiempo) de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\hbar^2 \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2m} - \hbar^2 \sum_{I=1}^P \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I,J=1; I \neq J}^P \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.1)$$

donde $R=\{R_I\}$, $I=1, \dots, P$, es el conjunto de las P coordenadas nucleares y $r=\{r_i\}$, $i=1, \dots, N$, es el conjunto de las coordenadas electrónicas. Z_I y M_I son las P cargas y masas nucleares respectivamente. Los electrones son fermiones, por lo que la función de onda electrónica total debe ser antisimétrica con respecto al intercambio entre dos electrones. Los núcleos pueden ser fermiones o bosones, de acuerdo con el problema

particular que se estudie. Todas las propiedades pueden ser derivadas resolviendo la siguiente ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos

$$\hat{H}\Psi_i(r, R, t) = E_i\Psi_i(r, R, t) \quad (2.2)$$

En la práctica, este problema es casi imposible de tratar en un esquema completo. Sólo para pocos casos hay una solución analítica disponible, y las soluciones numéricas están limitadas a un número muy pequeño de partículas.

Hay muchas características que contribuyen a esta dificultad. Primero, el sistema es multicomponente, donde cada componente (cada especie nuclear y los electrones) obedecen características particulares. Segundo, la función de onda completa no puede ser factorizada debido a las correlaciones coulombianas. En otras palabras, la ecuación de Schrödinger completa no puede ser fácilmente desacoplada en un conjunto de ecuaciones independientes, por lo que, es necesario resolver un sistema con $(3N+3P)$ grados de libertad. Por lo tanto, es necesario introducir aproximaciones.

La gran mayoría de los cálculos presentes en la literatura son basados en (i) la aproximación adiabática y (ii) la aproximación clásica de los núcleos.

i) Aproximación adiabática (Born-Oppenheimer)

La primera observación es que la escala de tiempo asociada con el movimiento de los núcleos es usualmente mucho más lenta que la asociada a los electrones. En efecto, la masa de los electrones comparada con los protones (el caso más desfavorable) es $1/1836$. Lo que implica que su velocidad es mucho mayor. En este espíritu, se propuso, en los primeros tiempos de la mecánica cuántica, que los electrones pueden ser adecuadamente descriptos como siguiendo instantáneamente el movimiento de los núcleos, estando en el mismo estado estacionario del hamiltoniano electrónico.⁽¹⁾ Este estado estacionario variará en el tiempo debido al acoplamiento coulombiano de los dos conjuntos de grados de libertad. Pero si los electrones estuvieran, por ejemplo, en el estado fundamental, permanecerían allí por siempre. Esto significa que los núcleos siguen su dinámica y los electrones ajustan instantáneamente su función de onda de acuerdo con la función de onda nuclear.

Esta aproximación ignora la posibilidad de tener transiciones no radiactivas entre los diferentes autoestados. Las transiciones sólo pueden ser logradas con el acoplamiento de un potencial electromagnético externo y esto requiere la solución de una ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Esto a sido resuelto, especialmente en el régimen de respuesta lineal, pero también en un esquema no perturbativo como lo son las moléculas expuestas a fuertes campos láser. Sin embargo las transiciones electrónicas no serán consideradas en este trabajo.

Con estas condiciones, la función de onda completa se factoriza de la siguiente manera:

$$\Psi(r, R, t) = \Theta_m(R, t) \Phi_m(r, R) \quad (2.3)$$

donde las función de onda electrónica $\Phi_m(r, R)$ (normalizada para cada R) es el m -emésimo estado estacionario del hamiltoniano electrónico:

$$\hat{h}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{ne} = \hat{H} - \hat{T}_n + \hat{U}_{nn} \quad (2.4)$$

donde \hat{T}_n y \hat{U}_{nn} son los operadores cinéticos y nucleares respectivamente. El autovalor correspondiente se denota por $\varepsilon_m(R)$. En la ecuación de Schrödinger (estacionaria), las coordenadas nucleares entran como parámetros, mientras que la función de onda nuclear obedece la siguiente ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Theta_m(R, t)}{\partial t} = (\hat{T}_n + \hat{U}_{nn} + \varepsilon_m(R)) \Theta_m(R, t) \quad (2.5)$$

En principio, m puede ser cualquier autoestado. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones en la literatura se centralizan en en el estado fundamental ($m = 0$).

ii) Aproximación clásica de los núcleos

La resolución de las ecuaciones (2.4) y (2.5) es una tarea difícil. Primero, son ecuaciones de muchos cuerpos en 3P coordenadas nucleares con el potencial de interacción dado un forma implícita. Segundo, la determinación de la superficie de energía potencial $\epsilon_m(\mathbf{R})$ para cada configuración nuclear posible involucra resolver M^{3P} la ecuación electrónica, donde M es el número de puntos de una grilla.

En una gran variedad de problemas, sin embargo, la solución de la ecuación de Schrödinger nuclear no es necesaria. Dos argumentos a favor de esto son: (a) la longitud de onda térmica para una partícula de masa M es $\lambda_T = (e^2 / Mk_B T)$ por lo que regiones del espacio separadas por más de λ_T no exhiben coherencia de fase cuántica. El caso más desfavorable es para el hidrógeno, donde a temperatura ambiente es $\lambda_T \approx 0.1 \text{ \AA}$, mientras que las distancias interatómicas típicas son del orden de 1 \AA ; (b) las superficies de energía potencial en torno a un enlace típico son lo suficientemente rígidas como para que la función de onda no tenga excursiones grandes. En el caso de un protón en el grupo hidróxilo, por ejemplo, tiene un ancho de 0.25 \AA .

La aproximación clásica de los núcleos no significa que los efectos cuánticos nucleares tengan que ser ignorados, como veremos luego. Sin embargo, en un número enorme de sistemas los paquetes de onda están lo suficientemente localizados como para reemplazar las funciones de onda por funciones de onda de Dirac (δ). Los centros de estas δ son, por definición, las posiciones de equilibrio clásica.

Asumiendo las dos aproximaciones (i) y (ii) se debe resolver el problema electrónico en un conjunto de posiciones nucleares fijas.

2.2 Resolución del problema electrónico

La clave del problema electrónico es resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de N electrones interactuantes en un campo creado por una colección de núcleos atómicos. Este es un problema muy difícil en la teoría de muchos cuerpos y, en efecto, la solución exacta sólo es conocida para el gas de electrones uniforme, para átomos con pocos electrones y para moléculas pequeñas.⁽²⁾ La solución exacta es siempre numérica. Para sistemas más complejos siempre es necesario considerar aproximaciones. Sin embargo, el esfuerzo empleado por el conocimiento del estado fundamental del sistema permite conocer muchas de sus propiedades, por ejemplo, la información de la estructura de equilibrio, estabilidad mecánica y propiedades elásticas, diagramas de temperatura-presión (T-P), propiedades dieléctricas, propiedades dinámicas como las frecuencias vibracionales, viscosidad, conductividad iónica, etc. El conocimiento de los estados excitados (o la dependencia temporal) permite reproducir propiedades de transporte electrónico, propiedades ópticas, etc.

2.3 Teoría cuántica de muchos cuerpos: aproximaciones

La primera aproximación que puede ser considerada es la propuesta por Hartree en 1928.⁽³⁾ Esta consiste en postular que la función de onda total de muchos electrones puede ser escrita como el producto de funciones de onda de un electrón. No obstante, esta aproximación supone que los electrones son partículas distinguibles.

Un paso más consiste en introducir el principio de exclusión de Pauli (carácter fermiónico de los electrones) proponiendo una función de onda total antisimetrizada en la forma de un determinante de Slater:

$$\Phi(r, R) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \sigma_1) & \varphi_1(r_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_1(r_N, \sigma_N) \\ \varphi_2(r_1, \sigma_1) & \varphi_2(r_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_2(r_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1, \sigma_1) & \varphi_N(r_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_N(r_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

donde las φ_i son las funciones de onda para cada uno de los electrones y R entra como parámetro. La función de onda Φ introduce el intercambio en una manera exacta.^(4,5) Esta forma de escribir la función de onda constituye la aproximación de Hartree-Fock (HF) que provee una buena descripción de sistemas atómicos y, a pesar de que las correlaciones están completamente ausentes, el método describe en forma razonable los enlaces interatómicos. Las ecuaciones de Hartree Fock para cada φ_i tienen la siguiente expresión⁽²⁾:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, R) + \int \frac{\sum_{\sigma', j=1}^N \rho_j(r', \sigma')}{|r - r'|} dr' \right) \varphi_i(r, \sigma) - \sum_{j=1}^N \left(\sum_{\sigma'} \int \frac{\varphi_j^*(r', \sigma') \varphi_i(r', \sigma')}{|r - r'|} dr' \right) \varphi_j(r, \sigma) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \varphi_j(r, \sigma) \quad (2.7)$$

El primer término del miembro izquierdo es la energía cinética. El segundo es la interacción coulombiana con los núcleos. El tercero, corresponde a la repulsión con los demás electrones a través de la densidad ρ_j . Observamos que si $j=i$, el electrón i sufre autointeracción, es decir que interactúa con su propia densidad de carga ρ_i . Sin embargo, el cuarto término es el que introduce el intercambio entre los electrones (pcio. de Pauli) y cancela exactamente la autointeracción.

La aproximación de HF es usada como punto de partida para cálculos más elaborados como la teoría de perturbaciones de Moller-Plesset de segundo y cuarto orden (MP2 y MP4 respectivamente).⁽⁶⁾ También se la utiliza para el método de interacción de configuraciones (CI), que usa una función de onda construida por una combinación de determinantes de Slater de manera de introducir correlaciones. Los métodos de Coupled Clusters (CC) y Completed Active Space (CAS) son los más populares.^(7,8)

Paralelamente con esta línea de cálculo de estructura electrónica, Thomas y Fermi (1927-1928) propusieron a la densidad electrónica total como la variable fundamental y derivaron una ecuación diferencial para la misma sin recurrir a los orbitales de un electrón.⁽⁹⁻¹³⁾ Esta aproximación propone una funcional de la energía cinética local igual a la correspondiente para un gas homogéneo de electrones. La aproximación de Thomas-Fermi (TF) es muy cruda debido a que no incluye el intercambio y la correlación y no permite encontrar estados ligados debido la aproximación para la energía cinética de los electrones. Sin embargo, sentó las bases de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT).

2.4 Teoría de la Funcional Densidad (DFT)

Esta teoría ha sido la elección en los cálculos de estructura electrónica en física de material condensada durante los últimos 20 años y recientemente está siendo aceptada en la comunidad de química cuántica debido a las ventajas computacionales comparadas con los métodos de HF.⁽²⁾

La energía total del estado fundamental de un sistema de N electrones interactuantes es dada por

$$E = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V} | \Phi \rangle \quad (2.8)$$

donde $|\Phi\rangle$ es la función de N electrones del estado fundamental. Esta función de onda tiene en cuenta la correlación entre los electrones, y su forma general es desconocida. \hat{T} es la energía cinética, \hat{V} es la interacción con un campo externo, y \hat{U}_{ee} es la interacción electrón-electrón.

En lo que sigue nos centraremos en este último operador (\hat{U}_{ee}), que es el que introduce los efectos de muchos cuerpos y está dado por la siguiente expresión

$$\begin{aligned}\hat{U}_{ee} &= \langle \Phi | \hat{U}_{ee} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \Phi \rangle = \\ &= \int \frac{\rho_2(r, r')}{|r - r'|} dr dr'\end{aligned}\quad (2.9)$$

con

$$\rho_2(r, r') = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \langle \Phi | \Psi_{\sigma}^*(r) \Psi_{\sigma'}^*(r') \Psi_{\sigma'}(r') \Psi_{\sigma}(r) | \Phi \rangle \quad (2.10)$$

definida como la densidad de dos cuerpos expresado en el espacio real, siendo Ψ^* y Ψ los operadores de aniquilación y creación de electrones respectivamente, los cuales obedecen la relación de anticonmutación $\{\Psi_{\sigma}(r), \Psi_{\sigma'}^*(r')\} = \delta_{\sigma, \sigma'} \delta(r - r')$.

Definimos la función de correlación de dos cuerpos $g(r, r')$ de la siguiente manera:

$$\rho_2(r, r') = \frac{1}{2} \rho(r, r) \rho(r', r') g(r, r') \quad (2.11)$$

donde $\rho(r, r')$ es la matriz densidad de un cuerpo en el espacio real. Los elementos diagonales $\rho(r) = \rho(r, r)$ corresponden a la densidad electrónica.

La matriz de densidad de un cuerpo es una matriz de dimension infinita definida por

$$\rho(r, r') = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(r, r')$$

donde

$$\rho_{\sigma}(r, r') = \langle \Phi | \Psi_{\sigma}^*(r) \Psi_{\sigma}(r') | \Phi \rangle \quad (2.12)$$

Con esta definición, la interacción electrón- electrón puede ser escrita como

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} drdr' + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} [g(r,r')-1] drdr' \quad (2.13)$$

El primer término es la interacción electrostática clásica correspondiente a una distribución de carga $\rho(r)$. El segundo término incluye efectos de correlación de origen clásico y cuántico. Básicamente, $g(r,r')$ toma en cuenta el hecho de que un electrón en \mathbf{r} disminuye la probabilidad de que un segundo electrón esté localizado en \mathbf{r}' muy cerca de \mathbf{r} debido a la repulsión coulombiana. El intercambio disminuye aún más esta probabilidad en el caso de electrones que tengan el mismo *spin*.

2.4.1 Definición de Funcional y Derivada Funcional

Un funcional es un mapeo entre un conjunto de funciones (\mathcal{F}) y un conjunto de números (reales o complejos) (\mathcal{C}).

$$E : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{C}$$

donde E es una funcional. Un ejemplo es la energía del estado fundamental de un sistema de una partícula. Esta energía es un funcional del potencial $V(\mathbf{r})$. Es por esto que el potencial es el que determina la energía y no hay una relación directa de carácter local. Es decir que, dado el valor del potencial en un punto del espacio, no es posible en forma directa deducir el valor de la energía.

Definición

Sea una función $n(\mathbf{r})$ y $E[n(\mathbf{r})]$ una funcional.

Sea $f(\mathbf{r};[n])$ una función de \mathbf{r} que da la variación de $E(\mathbf{r})$ cuando la densidad $n(\mathbf{r})$ es variada una cantidad $dn(\mathbf{r})$ en el punto \mathbf{r}

La derivada de $E[n]$ con respecto a $n(\mathbf{r})$ es

$$\frac{dE[n]}{dn(r)} = \lim_{dn(r) \rightarrow 0} f(r; [n])$$

luego la variación total de dE producida por una variación infinitesimal dn para cada punto r es

$$dE = \int dr \left[\frac{dE[n]}{dn(r)} dn(r) \right] \quad (2.14)$$

Corolario:

Si consideramos una funcional definida por

$$F[n] = \int g(n(r)) dr \quad (2.15)$$

luego

$$\frac{dF[n]}{dn(r)} = \left. \frac{dg(v)}{dv} \right|_{v=n(r)} \quad (2.16)$$

2.4.2 Teorema de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg y Kohn ⁽¹⁴⁾ formularon y probaron un teorema que puso en bases matemáticas sólidas las ideas propuestas por Thomas y Fermi. ^(9,10)

El teorema es dividido en dos partes:

Teorema: El potencial externo está unívocamente determinado por la densidad electrónica, excepto por una constante aditiva.

Demostración:

Supongamos que el potencial no está unívocamente determinado por la densidad. Luego, uno sería capaz de encontrar dos potenciales v y v' tal que su densidad para sus estados fundamentales ρ sea la misma. Sean Ψ y $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ el estado fundamental y la energía del estado fundamental de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, y Ψ' y $E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$ el estado fundamental y la energía del estado fundamental de $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$.

Del principio variacional, se tiene que

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle - \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (2.17)$$

donde usamos el hecho de que diferentes Hamiltonianos tienen necesariamente diferentes funciones de onda $\Psi \neq \Psi'$. Si revertimos la situación

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 - \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (2.18)$$

sustrayendo las dos desigualdades obtenemos que $E'_0 + E_0 < E'_0 + E_0$ lo que es un absurdo.

Luego no hay potenciales $v(r) \neq v'(r)$ tales que correspondan a la misma densidad electrónica para el estado fundamental.

Corolario: Como $\rho(\mathbf{r})$ determina unívocamente $v(\mathbf{r})$, también determina la función de onda del estado fundamental, en el caso de que no sea degenerado

Teorema:

Sea $\tilde{\rho}(r)$ una densidad no negativa normalizada a N . Luego $E_0 < E_v[\tilde{\rho}]$ y

$$E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (2.19)$$

con

$$F[\tilde{\rho}] = \langle \Psi[\tilde{\rho}] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[\tilde{\rho}] \rangle \quad (2.20)$$

donde $\Psi[\tilde{\rho}]$ es el estado fundamental que tiene a $\tilde{\rho}(r)$ como su densidad de estado fundamental.

Demostración: Tenemos

$$\begin{aligned} \langle \Psi[\tilde{\rho}] | \hat{H} | \Psi[\tilde{\rho}] \rangle &= F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \\ &= E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho] = E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (2.21)$$

la desigualdad proviene del principio variacional de Rayleigh-Ritz para la función de onda pero aplicado a la densidad electrónica. Luego, el principio variacional dice

$$\delta \left\{ E_v[\rho] + \mu \left(\int \rho(r)dr - N \right) \right\} = 0 \quad (2.22)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange correspondiente a la condición que la densidad integrada en todo el espacio es igual al número de electrones del sistema.

Con lo que

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = v(r) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.23)$$

El conocimiento de $F[\rho]$ implica que uno debe resolver la ecuación de Schrödinger completa de muchos cuerpos. $F[\rho]$ es un funcional universal debido a que no depende del potencial externo, sino que depende solo de la densidad.

En el teorema de Hohenberg-Kohn la densidad electrónica determina el potencial externo, pero es necesario que la densidad corresponda a la función de onda antisimetrizada del estado fundamental, lo cual no siempre es el caso.

La DFT es una teoría para el estado fundamental y los estados excitados no pueden ser descriptos por ella. Esta es una declaración incorrecta debido a que la densidad determina unívocamente el potencial. Este potencial, en cambio, determina unívocamente las funciones de onda de muchos cuerpos, fundamental y estados excitados, provistos al solucionar en forma completa la ecuación de Schrödinger.

Para el estado fundamental, Kohn y Sham desarrollaron un método que será explicado en la siguiente sección. Para estados excitados, hay unas pocas extensiones de la teoría de Kohn-Sham (KS), pero solamente alguna de ellas muy recientes están comenzando a ser usadas con cierto éxito. Uno de estos esquemas utiliza ensambles (*the ensemble DFT*) y fue propuesto por Theophilou (1979) con posteriores desarrollos de otros autores.⁽¹⁵⁻¹⁸⁾ El mismo está basado en el principio variacional de Rayleigh-Ritz aplicado a una combinación lineal de un número de orbitales artificiales ortogonales (*low-lying orbitals*). Otra aproximación es la extensión de DFT al dominio temporal (time-dependent DFT, o TDDFT).⁽¹⁹⁻²¹⁾

Finalmente, una teoría tipo KS basada en la conexión adiabática entre autoestados (diferentes del fundamental) de un sistema no interactuante con la misma densidad de uno interactuante, fue propuesta por Görling.^(22,23)

2.4.3 El método de Kohn-Sham

Anteriormente hemos discutido brevemente la interacción electrón- electrón donde hemos separado la electrostática (energía clásica de Coulomb) por un lado, y el intercambio y la correlación por el otro. La dificultad más grande es tratar la correlación. No obstante existe un problema con la expresión de la energía cinética $\langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle$ en términos de la densidad electrónica. El problema principal es que el operador de energía cinética no es local.

En 1965, Kohn y Sham⁽²⁴⁾ propusieron la idea de reemplazar la energía cinética de un sistema de electrones interactuantes por la equivalente de un sistema no interactuante,

debido a la facilidad para calcularla. La matriz densidad $\rho(r,r')$ que deriva del estado fundamental de electrones interactuantes es la suma sobre los *spins* posibles (*up* y *down*) de las matrices densidades, $\rho(r,r') = \sum_s \rho_s(r,r')$ ($s=1,2$). Lo último puede ser escrito como

$$\rho_s(r,r') = \sum_{i=1}^{\infty} n_{i,s} \varphi_{i,s}^*(r') \varphi_{i,s}(r) \quad (2.24)$$

donde $\{\varphi_{i,s}(r)\}$ son los orbitales de una particular y $\{n_{i,s}\}$ son los números de ocupación de estos orbitales. La energía cinética puede ser escrita en forma exacta como

$$T = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{\infty} n_{i,s} \left\langle \varphi_{i,s} \left| -\frac{\nabla^2}{2m} \right| \varphi_{i,s} \right\rangle \quad (2.25)$$

Asumiremos que existe el equivalente de un sistema no interactuante. Es decir, un sistema de fermiones cuyo estado fundamental coincide con el correspondiente al sistema interactuante. Al sistema de referencia lo llamaremos no interactuante de densidad $\rho(r)$, el cual es descrito por el Hamiltoniano

$$\hat{H}_R = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2m} + v_R(r_i) \right) \quad (2.26)$$

donde el potencial $v_R(r)$ es tal que la densidad del estado fundamental de H_R es igual a la densidad ρ . Este Hamiltoniano no tiene interacción electrón-electrón y, debido a esto, sus autoestados pueden ser expresados en la forma de un determinante de Slater.

Ahora elegimos los números de ocupación iguales a 1 para $i \leq N_s$ ($s=1,2$) y 0 para $i > N_s$. Esto implica que la densidad es escrita por

$$\rho(r) = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} |\phi_{i,s}(r)|^2 \quad (2.27)$$

mientras que el término cinético resulta

$$T_R[\rho] = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \left\langle \phi_{i,s} \left| -\frac{\nabla^2}{2m} \right| \phi_{i,s} \right\rangle \quad (2.28)$$

y los orbitales de una partícula $\{\phi_{i,s}(r)\}$ son las N_s primeras autofunciones de H_R . Esto es

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2m} + v_R(r_i) \right) \phi_{i,s} = H_R \phi_{i,s} = \epsilon_{i,s} \phi_{i,s} \quad (2.29)$$

Usando $T_R[\rho]$, la funcional densidad universal puede ser reescrita en la siguiente manera:

$$F[\rho] = T_R[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.30)$$

donde esta ecuación define la energía de intercambio y correlación como un funcional de la densidad. El hecho de que es la energía cinética del sistema de referencia no interactuante implica que el término correctivo de la verdadera energía cinética ha sido ignorado y debe ser tomado en cuenta de otra manera. En la práctica, esto es hecho redefiniendo la funcional de la energía de correlación de manera que incluya las correcciones cinéticas. Sustituyendo F en la funcional de energía total (2.20) se obtiene la funcional de KS:

$$E_{KS}[\rho] = T_R[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} drdr' + \int \rho(r)v(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.31)$$

de esta forma hemos expresado la densidad funcional en términos de $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ orbitales (orbitales de KS). En principio, estos orbitales son objetos matemáticos contruídos de manera de hacer manejable el problema y no tienen significado en sí en término de la densidad. En la práctica, sin embargo, es costumbre considerarlos como autoestados físicos de una sola partícula. Es usual escuchar que los orbitales KS carecen de significado y no pueden ser considerados como autoestados, especialmente en el contexto de excitaciones electrónicas. Sin embargo, un tratamiento más riguroso muestra que las diferencias de energías de KS son buenas aproximaciones de las energías de excitación.⁽²⁾

Los orbitales de KS satisfacen siempre la ecuación (2.29) y el problema es determinar el potencial v_R o v_{eff} que también es desconocido. Esto puede ser hecho minimizando el funcional de KS sobre todas las densidades que involucran N partículas. Minimizando con respecto a la densidad ρ tenemos

$$\frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (2.32)$$

La derivada funcional $\delta T_R[\rho]/\delta \rho(r)$ puede ser rápidamente evaluada considerando el Hamiltoniano no interactuante H_R (2.29). Su estado fundamental es E_0 . Podemos construir el funcional

$$E_{v_R}[\tilde{\rho}] = T_R[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r) v_R(r) dr \quad (2.33)$$

Claramente, $E_{v_R}[\tilde{\rho}] \geq E_0$, y sólo para la densidad correcta se cumplirá la igualdad.

Luego, la derivada funcional de $E_{v_R}[\tilde{\rho}]$ debe anularse para la densidad correcta con lo que se obtiene

$$v_R(r) = -\frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho(r)} + \mu_R \quad (2.34)$$

donde μ_R para un sistema no interactuante.

De más arriba obtenemos

$$v_R(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.35)$$

y es este potencial el que entra en el Hamiltoniano (2.29). Las ecuaciones (2.27), (2.29) y (2.35) constituyen las ecuaciones de Kohn-Sham. Las soluciones tienen que ser obtenidas en un proceso iterativo.

2.5 Interpretación

Introduciendo un sistema de referencia no interactuante, pudimos tratar el problema de la energía cinética. La parte que ignoramos (correlaciones) es debida a que la función de onda completa no es un determinante de Slater, pues de este modo HF sería exacto.

Si pensamos en un sistema no interactuante, la DFT es exacta mientras que la teoría de Thomas-Fermi (TF) es una pobre aproximación que funciona razonablemente bien sólo cuando la densidad electrónica es suave, como en los metales alcalinos.

El precio que se debe pagar para tener una buena descripción de la energía cinética es que, en vez de resolver una sola ecuación para la densidad en términos del potencial (TF), debemos resolver un conjunto de N ecuaciones acopladas.

El costo computacional de DFT es mucho menor que HF, el cual incluye el intercambio no local en forma exacta. De manera de aclarar los conceptos se introducen las siguientes observaciones:

1. La verdadera función de onda no es un determinante de Slater de los orbitales de KS, sino que utilizamos los mismos para construir la densidad.

2. La funcional de correlación tiene que ser modificada de manera de introducir la parte ignorada de la energía cinética. La funcional del intercambio permanece sin modificar.
3. Nada asegura que un sistema de referencia no interactuante siempre exista. En efecto hay ejemplos como el dímero de C_2 .^(25,26)
4. La energía de ionización está dada por $I = -\mu = -\varepsilon_{\max}$ (si el potencial efectivo se anula a distancias grandes), mientras que los autoestados son definidos como las derivadas de la energía total con respecto a los números de ocupación. Este constituye el teorema de Janak.⁽²⁷⁾

Hasta aquí la teoría es exacta, pues no se han introducido aproximaciones al problema electrónico. Lo que no conocemos acerca del problema ha sido desplazado al funcional de la correlación, mientras que los términos restantes son bien conocidos.

Ahora nos interesaría conocer cuán lejos está $T_R[\rho]$ de $T[\rho]$. Ambos son valores de expectación de energías cinéticas pero para diferentes autoestados.

2.6 Intercambio y correlación

Si la expresión exacta para la energía cinética que incluye efectos de correlación, $T[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} | \Psi[\rho] \rangle$, fuera conocida, podríamos usar la definición original de la energía de intercambio-correlación que no contiene las contribuciones cinéticas.

$$E_{xc}^0[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} [g(r, r') - 1] dr dr' \quad (2.36)$$

Para que este término incluya las correcciones de la energía cinética, es necesario redefinirlo de la siguiente manera

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^0[\rho] + T[\rho] - T_R[\rho] \quad (2.37)$$

Puede ser demostrado que la contribución cinética a la energía de correlación (la contribución cinética al intercambio es simplemente el principio de Pauli, el cual ya está contenido en $T_R[\rho]$ y en la densidad cuando sumamos la contribución de los autoestados más bajos) puede ser tomada en cuenta promediando la función correlación $g(r,r')$ (llamada también función de correlación de pares) sobre la intensidad de la interacción electrón-electrón, esto es,

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} [\tilde{g}(r,r') - 1] dr dr' \quad (2.38)$$

donde

$$\tilde{g}(r,r') = \int_0^1 g_\lambda(r,r') d\lambda \quad (2.39)$$

y $g_\lambda(r,r')$ es la función de correlación de pares correspondiente al Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \lambda \hat{U}_{ee}.^{(28)}$$

Definimos la función de intercambio y correlación de agujero $\tilde{\rho}_{xc}(r,r')$ de la siguiente manera:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')\tilde{\rho}_{xc}(r,r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.40)$$

o

$$\tilde{\rho}_{xc}(r,r') = \rho(r')[\tilde{g}(r,r') - 1] \quad (2.41)$$

Luego, $E_{xc}[\rho]$ puede ser escrita como la interacción entre distribuciones de carga electrónicas que han sido modificadas por los efectos de intercambio y correlación. Esto proviene de que la presencia de un electrón en \mathbf{r} reduce la probabilidad de otro electrón

en r' , en la cercanía de r . $\tilde{\rho}_{xc}(r, r')$ es el agujero de intercambio y correlación promediado sobre la intensidad de la interacción, el cual toma en cuenta las correlaciones cinéticas.

Las propiedades de $\tilde{g}(r, r')$ y $\tilde{\rho}_{xc}(r, r')$ son las siguientes

1. $\tilde{g}(r, r') = \tilde{g}(r', r)$ (simetría)
2. $\int \tilde{g}(r, r') \rho(r') dr' = \int \tilde{g}(r', r) \rho(r) dr = N - 1$ (normalización)
3. $\int \tilde{\rho}_{xc}(r, r') dr = \int \tilde{\rho}_{xc}(r, r') dr' = -1$

La tercera propiedad significa que el agujero de intercambio-correlación contiene exactamente un electrón desplazado. Esta regla es muy importante y debe ser verificada para cualquier aproximación usada para $\tilde{\rho}_{xc}(r, r')$.⁽²⁹⁾

2.7 Aproximación de Densidad Local (LDA)

Esta aproximación es la que más ha sido usada para el cálculo de la energía de intercambio y correlación.

La idea principal es considerar un sistema inhomogéneo general como un sistema localmente homogéneo. Luego usar el agujero de intercambio-correlación correspondiente al gas homogéneo de electrones, para los cuales hay muy buenas aproximaciones y también resultados numéricos exactos (*Quantum Monte Carlo*)⁽²⁾. Esto significa que

$$\tilde{\rho}_{xc}^{LDA}(r) = \rho(r) (\tilde{g}^h[|r-r'|, \rho(r)] - 1) \quad (2.42)$$

donde $\tilde{g}^h[|r-r'|, \rho(r)]$ es la función correlación de pares de un gas homogéneo, el cual depende sólo de la distancia entre \mathbf{r} y \mathbf{r}' , evaluada a la densidad ρ^h , la cual iguala

localmente a $\rho(\mathbf{r})$. Dentro de esta aproximación, la densidad de energía de intercambio-correlación es definida como

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.43)$$

y la energía de intercambio-correlación resulta

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] d\mathbf{r} \quad (2.44)$$

En general, la energía de intercambio-correlación no es una funcional de ρ .

De esta definición vemos que $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho]$ tiene que ser un operador no local debido a que la probabilidad de encontrar un electrón en \mathbf{r} depende de la presencia de otros electrones cercanos, a través del agujero de intercambio correlación. Sin embargo uno quisiera que $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho]$ sea un operador local (dependiente solo de la densidad en \mathbf{r} , tal como lo es un sistema homogéneo) y no que dependa de las densidades en \mathbf{r} y \mathbf{r}' . Esta es la esencia de LDA. En base a esto, redefinimos

$$(\tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1) \approx (g^h[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \rho(\mathbf{r})] - 1) \left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r}')} \right) \quad (2.45)$$

Luego, hay dos aproximaciones presentes en LDA

1. El agujero de intercambio-correlación en LDA está centrado en \mathbf{r} e interactúa con la densidad electrónica en \mathbf{r} . El agujero XC real en cambio, está centrado en \mathbf{r}' en vez de \mathbf{r} .
2. La función correlación (g) es aproximada por la correspondiente a un gas de electrones homogéneo de densidad $\rho(\mathbf{r})$ corregida por $\rho(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r}')$ para compensar el hecho que de que al agujero XC LDA está centrado en \mathbf{r} en vez de \mathbf{r}' .

2.7.1 Características de la aproximación LDA

Hay un número de características de la LDA que son generales y están bien establecidas:

1. Funciona para sistemas homogéneos
2. Predice moléculas y sólidos más ligados.
3. La tendencia química es usualmente correcta.
4. Para sistemas “buenos” (enlaces covalentes, iónicos y metálicos) las geometrías se reproducen bien. La longitud de los enlaces, ángulos y frecuencias fonónicas están dentro de los pocos porcientos, mientras que las propiedades dieléctricas están sobreestimadas en 10%.
5. Para sistemas “malos” (débilmente ligados), la longitud de los enlaces es muy corta.
6. En sistemas finitos, el potencial de intercambio-correlación no decae como $-e^2/r$ en la region de vacío, afectando pues el límite de disociación y las energías de ionización. Esta es una consecuencia del hecho de que tanto LDA como LSDA fallan al cancelar la autointeracción incluida en el término de la energía de Hartree. Esta es una de las limitaciones más importantes.

2.7.2 Limitaciones de LDA

La LDA es muy buena para aproximar muchos sistemas de interés, especialmente aquellos donde la densidad electrónica es bastante uniforme como en los *bulk metals*, pero también para sistemas menos uniformes como semiconductores y cristales iónicos. Existe, sin embargo, un número de características conocidas para las cuales la LDA falla. Por ejemplo, en sistemas atómicos, donde son importantes tanto las variaciones de la densidad como la autointeracción. También ocurren en uniones moleculares débiles (por ejemplo uniones de H) debido a que en la región de enlace la densidad es muy pequeña y dominada por inhomogeneidades.

De manera de describir sistemas magnéticos dentro del esquema LDA es necesario considerar dos densidades de *spin*. Esto es descrito por la aproximación de Densidad local de *spin* (LSDA).⁽²⁾

2.8 Aproximación de los Gradientes Generalizados (GGA)

Con el objetivo de mejorar la descripción para las inhomogeneidades de la densidad (no tenidas en cuenta por la LDA), se introduce una aproximación conocida como aproximación de los gradientes generalizados (GGA) y consiste en expandir la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad y de sus gradientes. Esta aproximación es fácil de implementar en la práctica y, computacionalmente, es más conveniente que las aproximaciones de muchos cuerpos. Esta aproximación ha sido muy exitosa mejorando algunas de las características de LDA.

La idea básica de GGA es expresar la energía de intercambio-correlación en la forma siguiente:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int F_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (2.46)$$

donde la función F_{xc} es tal que debe de satisfacer un número de condiciones formales para el agujero de intercambio-correlación, tales como reglas de suma, decaimientos de largo alcance, etc. Para esto no hay una única receta. Naturalmente, no todas las propiedades formales pueden ser tenidas en cuenta al mismo tiempo y esto diferencia una funcional de otra.⁽³⁰⁾

La GGA es la principal aproximación que utiliza el código de cálculo electrónico con el que se realizó este trabajo especial. A continuación se da una breve descripción del mismo.

2.9 Descripción del programa de cálculo electrónico

El código de cálculo electrónico ha sido desarrollado por Darío A. Estrin.⁽³¹⁻³⁴⁾

En el esquema de DFT, la densidad electrónica es expandida en una base auxiliar de funciones tipo gaussianas para acelerar el cálculo del potencial electrostático (Coulomb).⁽²⁶⁾ Se usa una base DZVP (*Double-Zeta Valence plus Polarization*), que consiste en dos juegos de orbitales para cada estado ocupado en el átomo neutro, más un juego de orbitales para el primer estado vacío del átomo neutro (por estado se entiende momento angular).

Los coeficientes para el ajuste de la densidad electrónica son computados minimizando el error en la energía de repulsión de Coulomb. El uso de este procedimiento provoca un importante incremento en la velocidad de cálculo, pues el costo de evaluar los elementos de matriz se reduce de $O(N^4)$ a $O(N^2 M)$ (N es el número de funciones del conjunto de orbitales, y M es el número de un conjunto auxiliar, típicamente del orden de N). Los elementos de matriz del potencial de intercambio-correlación son calculados por un esquema de integración numérica basado en grillas y cuadraturas propuesto por Becke.⁽²⁷⁾

Durante el ciclo de autoconsistencia, la integración es optimizada en un conjunto de gruesas grillas esféricas centradas en los átomos. Al final del ciclo de autoconsistencia, la energía de intercambio-correlación es evaluada usando una grilla más fina. Esta estrategia de combinar grillas gruesas con grillas finas resulta una ganancia importante en la eficiencia computacional porque esta parte es la que toma la mayor cantidad de tiempo. La correlación está dada por la parametrización de un gas de electrones homogéneos propuesta por Vosko⁽²⁸⁾, suplementada por las correcciones de gradiente propuestas por Perdew.⁽²⁹⁾ Las derivadas primeras de la energía con respecto a la coordenada nuclear son evaluadas tomando las derivadas analíticas de un electrón y términos de Coulomb, mientras que la contribución de intercambio-correlación es obtenida por integración numérica.

2.10 Referencias

- (1) M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. der. Phys.* **84**, 457 (1927)
- (2) J. Kohanoff and N. Gidopoulos, *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, edited by S. Wilson Vol. 2: *Molecular Electronic Structure* (J. Wiley & Sons Ltd., 2002) (Chap. 36)
- (3) D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928)
- (4) V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930)
- (5) J.C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930)
- (6) C. Moeller and M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934)
- (7) A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, (Mc. Graw-Hill, NY, 1989)
- (8) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (J. Wiley & Sons, Chichester, 1999)
- (9) L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927)
- (10) E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928)
- (11) C.F. von Weiszäcker, *Z. Phys.* **96**, 431 (1935)
- (12) F. Perrot, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 431 (1994)
- (13) E. Smargiassi and P.A. Madden, *Phys. Rev.* **B 49**, 5220 (1994)
- (14) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964)
- (15) A. Theophilou, *J. Phys. C.* **12**, 5419 (1979)
- (16) N. Hadjisavvas and A. Theophilou, *Phys. Rev.* **A 32**, 720 (1985)
- (17) W. Kohn, *Phys. Rev* **A 34**, 737 (1986)
- (18) N.I. Gidopoulos, P.G. Papaconstantinou, and E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 033003 (2002)
- (19) E.K.U. Gross, J.K. Dobson, and M. Petersilka. *Density Functional Theory*, in Springer Series Topics in Current Chemistry, edited by R.F. Nalewajsky (Springer, Berlin, 1996)
- (20) E. Runge and E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984)
- (21) M. Petersilka, U.J. Gossmann, and E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1212 (1996)
- (22) A. Goegerling, *Phys. Rev.* **A 54**, 3912 (1996)
- (23) A. Goegerling, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4229 (2000)
- (24) W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A 1133 (1965)
- (25) M.R. Pederson and K.A. Jackson, *Phys. Rev.* **B 43**, 7312 (1991)
- (26) M.M. Valief and G.W. Fernando, *Phys. Rev.* **B 52**, 10 697 (1995)
- (27) J.F. Janak, *Phys. Rev.* **B 18**, 7165 (1978)

- ⁽²⁸⁾ D.C. Langreth and J.P. Perdew, *Phys. Rev.* **B 15**, 2884 (1977)
- ⁽²⁹⁾ R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Univ. Press, NY, 1989)
- ⁽³⁰⁾ C. Filippi, C.J. Umrigar, and M. Taut, *J. Chem. Phys.* **100**, 1295 (1994)
- ⁽³¹⁾ D.A. Estrin, G. Corongiu, and E. Clementi, *Methods and Techniques in Computational Chemistry*, edited by E. Clementi (Stef, Cagliari, 1993) (Chap. 12)
- ⁽³²⁾ D.A. Estrin, J. Kohanoff, D.H. Lara, and R.O. Weht, *Chem. Phys. Lett.* **280**, 280 (1997)
- ⁽³³⁾ R.O. Weht, J. Kohanoff, D.A. Estrin, and C. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **108**, 8848 (1998)
- ⁽³⁴⁾ J. Kohanoff, S. Koval, D.A. Estrin, D. Laria, and Y. Abashkin, *J. Chem. Phys.* **112**, 9498 (2000)
- ⁽³⁵⁾ B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly, and J.R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979)
- ⁽³⁶⁾ A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 1053 (1998)
- ⁽³⁷⁾ S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980)
- ⁽³⁸⁾ J.P. Perdew, *Phys. Rev.* **B 34**, 7406 (1986)

Capítulo 3

Modelo para el cálculo del camino de mínima energía clásico entre dos configuraciones de equilibrio.

3.1 Introducción

El proceso clásico de que un sistema evolucione de una configuración a otra está vinculado a superar una cierta energía de activación. Esta barrera corresponde al máximo de energía a lo largo del camino de mínima energía que une las dos configuraciones.

Como cualquier problema que se quiere modelar, lo primero que se hace es estudiar los problemas más simples y luego los más complejos. Con esto, nos hemos centrado en el modelo ficticio de la molécula de agua en dos dimensiones, y hemos calculado el camino de mínima energía clásico entre sus dos configuraciones de equilibrio simétricas. Para esto hemos usado una variación del método de *Nudged Elastic Band*.

A continuación se describe el método y se muestran los resultados obtenidos.

3.2 Características del método de *Nudged Elastic Band* (NEB)

El método de *Nudged Elastic Band* (NEB) es muy eficiente en la búsqueda del camino de mínima energía entre un estado inicial y un estado final dados ⁽¹⁻³⁾. El método ha sido usado con códigos de cálculo electrónico, en particular DFT con ondas planas como base ⁽⁴⁻⁷⁾ y en combinación con potenciales empíricos ⁽⁸⁻¹⁰⁾. También han sido hechos estudios de sistemas muy grandes incluyendo más de un millón de átomos en el cálculo. ⁽¹¹⁾

El camino de mínima energía (MEP) se encuentra construyendo un conjunto de imágenes, típicamente del orden de 4-20, entre el estado inicial y final. La interacción tipo resorte entre imágenes adyacentes es adicionada para asegurar la continuidad del camino, como si fuera una banda elástica. La optimización de la banda involucra la minimización de las fuerzas actuando sobre las imágenes y da como resultado el MEP.

Una característica esencial del método (que lo distingue de otros ⁽¹²⁻¹⁴⁾) es la proyección de la fuerza, la cual asegura que las fuerzas de resorte no interfieren en la convergencia de la banda elástica al MEP, y que la fuerza real no afecte la distribución de imágenes a lo largo del camino. Es necesario estimar la tangente del camino en cada imagen y cada iteración durante la minimización, con el objetivo de descomponer la fuerza real y la fuerza de resorte en componentes paralelas y perpendiculares al camino. En este algoritmo, sólo son incluidas la componente perpendicular de la fuerza real y la componente paralela de la fuerza de resorte. Esta componente es la que da origen al término *nudge* (empujar con el codo). Las fuerzas de resorte sólo controlan el espaciamiento de las imágenes a lo largo de la banda.

Cuando este esquema de proyección no es usado, la fuerza real a lo largo del camino produce que las imágenes se deslicen desde las regiones de mayor energía hacia las menores reduciendo la densidad de imágenes donde es más necesario. En el método NEB no hay una competencia entre las fuerzas reales y las de resorte; la magnitud de la constante de los resortes puede ser variada varios órdenes de magnitud sin afectar la posición de equilibrio de la banda.

El MEP puede ser usado para encontrar la energía de activación en transiciones entre estados iniciales y finales. Algún máximo a lo largo del camino es un punto de ensilladura (*saddle point*) sobre la superficie de energía potencial. El punto de mayor energía es el que da la energía de activación necesaria para producir la transición. Es importante asegurar que el punto sea encontrado, por lo que una información adicional del MEP es necesaria. Es muy común tener varios caminos con uno o más mínimos intermedios y un punto de ensilladura más cercano a la imagen inicial puede no ser el máximo punto para la transición.

Mientras que el NEB es robusto y ha sido usado en forma exitosa, hay situaciones donde la banda elástica no converge bien al MEP. Cuando la fuerza paralela al MEP es grande comparada con la fuerza perpendicular al MEP y cuando muchas imágenes son usadas, pueden aparecer lo que se denominan rizos o rulos (*kinks*). Durante la minimización, los

kinks pueden continuar oscilando dificultando la convergencia.

En este capítulo se presentan el origen de los *kinks* y se da una solución al problema. Con una manera distinta de estimar la tangente local, la tendencia a formarse *kinks* tiende a desaparecer.

3.3 El método NEB

Una banda elástica con $N+1$ imágenes es descrita por el conjunto de ubicaciones $[\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N]$ donde los puntos inicial y final (\mathbf{R}_0 y \mathbf{R}_N respectivamente) son fijos. Las $N-1$ imágenes intermedias son ajustadas por la optimización del algoritmo. Cada posición \mathbf{R}_i indica, por ejemplo, las ubicaciones de M átomos en una molécula por lo que cada uno de estos vectores tendrá $3M$ componentes. En la formulación original del método NEB, la tangente a la imagen i (τ_i) es estimada por medio de las dos imágenes adyacentes a lo largo del camino, \mathbf{R}_{i+1} y \mathbf{R}_{i-1} . La estimación más simple es utilizar el segmento de línea normalizado entre las dos

$$\tau_i = \frac{R_{i+1} - R_{i-1}}{|R_{i+1} - R_{i-1}|} \quad (3.1)$$

otra manera es bisectar los dos vectores unitarios

$$\tau_i = \frac{R_i - R_{i-1}}{|R_i - R_{i-1}|} + \frac{R_{i+1} - R_i}{|R_{i+1} - R_i|} \quad (3.2)$$

y luego normalizar. Esta última manera de definir la tangente asegura que las imágenes resulten equiespaciadas (cuando la constante de fuerza es la misma a lo largo de la banda) aún en regiones de gran curvatura. La fuerza total que actúa sobre cada imagen es la

suma de la fuerza de resorte a lo largo de la tangente y la fuerza real perpendicular a la misma

$$F_i = F_i^s \Big|_{\parallel} - \nabla V(R_i) \Big|_{\perp} \quad (3.3)$$

donde la fuerza real está dada por

$$\nabla V(R_i) \Big|_{\perp} = \nabla V(R_i) - \nabla V(R_i) \cdot \boldsymbol{\tau}_i \quad (3.4)$$

y la fuerza de resorte es

$$F_i^s \Big|_{\parallel} = k[(R_{i+1} - R_i) - (R_i - R_{i-1})] \cdot \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i \quad (3.5)$$

En algunos casos el camino forma *kinks*. La Figura 3.1 es un ejemplo bidimensional ilustrativo donde se muestran las posiciones de las imágenes en un dado momento de la minimización. Inicialmente, siete imágenes móviles son puestas equiespaciadas entre los mínimos (que son los extremos fijos). El algoritmo de minimización es aplicado moviendo las imágenes en la dirección de la fuerza dada por (3.3). Luego de unas pocas iteraciones, las imágenes se acercan al MEP, pero después de que un cierto nivel de convergencia es alcanzado, la magnitud de la fuerza sobre las imágenes no disminuye. Los *kinks* se forman en las regiones donde la componente paralela de la fuerza es grande comparada con la componente perpendicular, típicamente cerca de puntos de inflexión de la curva de energía para el MEP. Siguiendo el proceso de minimización, los *kinks* simplemente fluctúan. La estimación de la energía en la región del punto de ensilladura puede convertirse en un serio problema por la aparición de los *kinks*.

3.3.1 Análisis de los *kinks*

En muchos cálculos el método NEB converge muy bien al camino de mínima energía, pero en otros es inestable.

La Figura 3.2 muestra cinco imágenes, separadas por una distancia R en un cálculo de NEB idealizado. Asumimos que hay imágenes arriba y abajo del segmento mostrado. El MEP se asume vertical en esta región y las dos imágenes de arriba y la dos de abajo están en el MEP. La superficie de energía potencial se asume que tiene pendiente constante en la dirección del MEP y la fuerza en esa dirección está dada por la constante F . La energía potencial perpendicular al MEP se supone cuadrática con una fuerza restitutiva de $-xC$, donde x es la distancia perpendicular al MEP, y C es la curvatura.

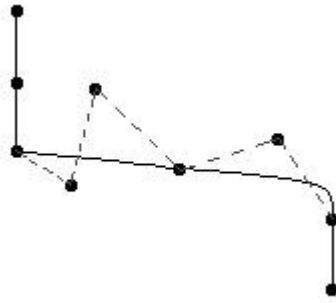


Figura 3.1 Ejemplo ilustrativo de los *kinks*. La implementación original del método nudged elastic band descrito por las ecuaciones (3.2) y (3.3) introduce la aparición de *kinks*. Los mismos fluctúan sin atenuarse. La banda (línea a trazos) no converge al camino de mínima energía (línea negra).

Supongamos que desplazamos la imagen del medio una distancia dx del MEP. Si la forma de calcular las tangentes es la dada por la ecuación (3.2) habrá dos efectos competitivos actuando sobre la misma. El primero es la tendencia de la imagen desplazada de retornar a la posición debido a la fuerza $-xC$. El segundo es por la imagen vecina de más arriba que tiene energía más alta y ahora la fuerza F tiene una pequeña componente perpendicular $-(dx/2R)F$. La banda entonces se hace inestable cuando la fuerza restitutiva $-dxC$ es menor que la fuerza desestabilizante $(dx/2R)F$. Esto da una condición de estabilidad

$$F < 2CR \quad (3.6)$$

Como el espaciamiento entre las imágenes (R) depende del número de imágenes utilizadas, la condición de estabilidad predice que la banda será inestable si el número de imágenes se incrementa suficientemente.

3.4 Nueva implementación del método NEB

Con el objetivo de eliminar los *kinks*, Henkelman y Jonsson han propuesto una nueva definición de la tangente local en la imagen i .⁽¹⁵⁾ En vez de usar las imágenes vecinas ($i+1$ e $i-1$), sólo la imagen con mayor energía y la imagen i son usadas en la estimación. La nueva tangente se define entonces

$$\begin{aligned} \tau_i &= \tau_i^+ & \text{si} & \quad V_{i+1} > V_i > V_{i-1} \\ \tau_i &= \tau_i^- & \text{si} & \quad V_{i+1} < V_i < V_{i-1} \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde $\tau_i^+ = \mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i$ y $\tau_i^- = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}$

y V_i es la energía de la imagen i , $V(\mathbf{R}_i)$. Si ambas de las imágenes adyacentes son

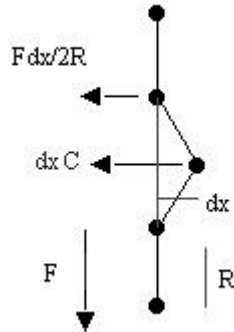


Figura 3.2. Ilustración de la aparición de los *kinks*. Con la formulación original pueden aparecer *kinks* cuando la componente de la fuerza paralela al camino es grande y la componente perpendicular es pequeña.

mayores o menores en energía, la tangente es tomada como un promedio pesado de los vectores tangentes de las imágenes vecinas. El peso es determinado a partir de la energía.

El promedio pesado sólo juega un rol en los extremos a lo largo del camino de mínima energía y sirve para suavizar los cambios entre los dos posibles valores de las tangentes. Si la imagen i está en un mínimo $V_{i+1} > V_i < V_{i-1}$ o en un máximo $V_{i+1} < V_i > V_{i-1}$ la estimación de la tangente resulta:

$$\begin{aligned}\tau_i &= \tau_i^+ \Delta V_i^{\max} + \tau_i^- \Delta V_i^{\min} & \text{si } V_{i+1} > V_i < V_{i-1} \\ \tau_i &= \tau_i^+ \Delta V_i^{\min} + \tau_i^- \Delta V_i^{\max} & \text{si } V_{i+1} < V_i > V_{i-1}\end{aligned}\quad (3.8)$$

donde

$$\Delta V_i^{\max} = \max(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|)$$

y

$$\Delta V_i^{\min} = \min(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|)\quad (3.9)$$

Finalmente las tangentes necesitan ser normalizadas.

Otra pequeña modificación con respecto a la implementación original consiste en evaluar la fuerza de resorte como

$$F_i^s \Big|_{\parallel} = k \left(|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}| \right) \cdot \tau_i\quad (3.10)$$

Esto asegura igual espaciamiento entre la imágenes (cuando es usada la misma constante de fuerza k) aún en las regiones de gran curvatura donde el ángulo entre $\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i$ y $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}$ es grande.

La minimización del algoritmo es alcanzada moviendo las imágenes en la dirección de la fuerza dada por (3.6) en una cantidad proporcional a la magnitud de esta fuerza. Este algoritmo logra que la imágenes estén equiespaciadas y converge rigurosamente al camino de mínima energía al aumentar el número de imágenes.

En este trabajo hemos implemetado el método para el modelo del agua en dos dimensiones. A continuación se presentan los resultados.

3.5 Resultados

La Figura 3.3 muestra las respectivas posiciones simétricas para el agua en dos dimensiones. Estas configuraciones son tomadas como los punto extremos de la banda.

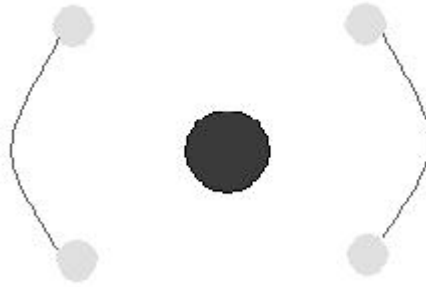


Figura 3.3. Esquema cualitativo de las posiciones simétricas en la molécula de agua en 2D.

Como los átomos están obligados a moverse en dos dimensiones, hay una barrera de energía que debe ser superada para que la molécula evolucione de una configuración a la otra.

Con el objetivo de implementar el método, hemos utilizado un potencial clásico desarrollado por Stillinger.⁽¹⁶⁾ Este potencial reproduce muy bien el cálculo ab-initio y reduce considerablemente el tiempo de convergencia del MEP. Además se colocó un resorte adicional al centro de masas y fijo al origen con el objetivo de eliminar inestabilidades que se presentaron. Inicialmente, se dispusieron las imágenes equiespaciadas a lo largo en una recta que une los dos mínimos. Una vez convergido el problema, tomamos las posiciones de las imágenes como configuraciones iniciales para el cálculo electrónico pues este conjunto de posiciones está cerca del MEP ab-initio. En general, para sistemas más complejos, no es posible la obtención de un potencial clásico y será necesario calcular las energías ab-initio. El uso del potencial clásico para el agua sólo se hizo para la implementación y optimización del método.

La Figura 3.4 muestra el camino inicial y MEP convergido para un conjunto de nueve imágenes móviles.

En la Figura 3.5 se muestra el valor de la energía para el camino inicial y para el MEP. Notamos claramente que la barrera de energía ha disminuido con respecto a la barrera de energía del camino inicial (configuración inicial de imágenes). Los mínimos de energía corresponden a las configuraciones de equilibrio de la molécula y son fijas. Las posición de las imágenes intermedias constituyen el MEP. La tangente que une el mínimo de energía con la primer imagen vecina, indica la manera en la cual la molécula inicia su movimiento para recorrer el MEP. Esta forma corresponde al modo normal *bending* (los átomos se mueven de manera que la molécula parece una tijera que se cierra y se abre, ver Figura 4.4 c). Es decir, que a partir de la configuración inicial de equilibrio, la molécula comienza a recorrer el MEP moviéndose en ese modo. Los valores de energía a lo largo del MEP no tiene la forma de un doble pozo, pues las posiciones extremas de la banda son los mínimos de equilibrio del sistema. Para construir un doble pozo, se calcularon las energías moviendo el sistema a lo largo del modo *bending* en dirección opuesta al MEP.

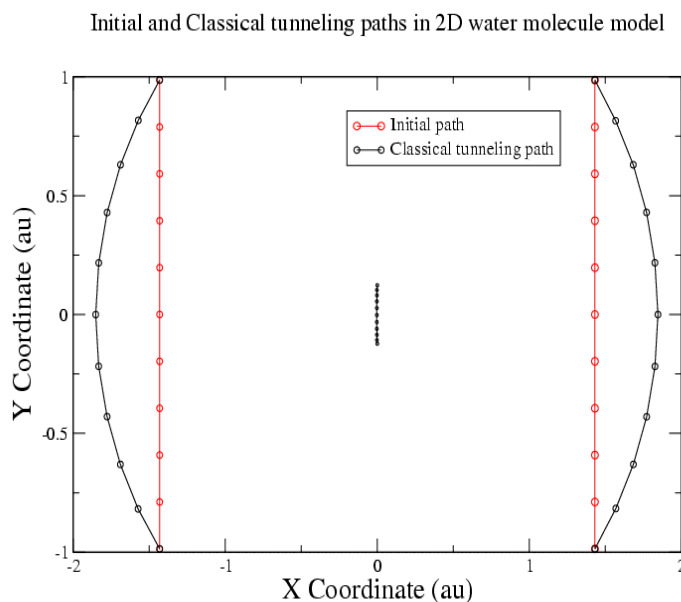


Figura 3.4. Camino de mínima energía clásico para el modelo de agua en 2D. Se observa el camino inicial (línea roja) y el camino convergido (línea negra) para un conjunto de nueve imágenes móviles. Las imágenes definen el camino para ir de una configuración de equilibrio a la otra.

Es importante remarcar que los núcleos son resueltos en forma clásica. En efecto, las imágenes representan las posiciones de los átomos a lo largo de la banda. La energía total no incluye la energía de punto cero de los núcleos. Como resultado se obtiene el MEP clásico (que llamaremos camino clásico de *tunneling*) pues no estamos considerando la naturaleza cuántica de los núcleos.

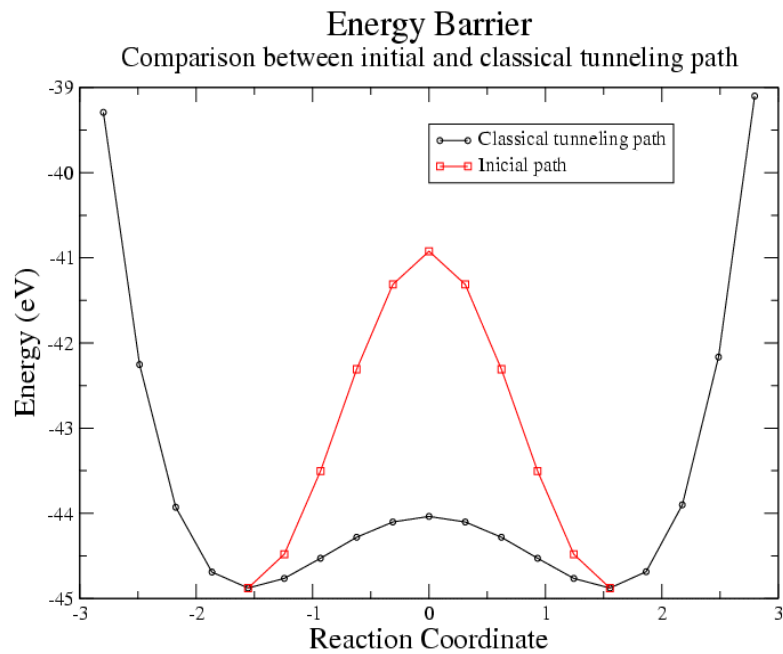


Figura 3.5. Energía a lo largo del camino (coordenada de reacción) para el modelo de agua en 2D. Se comparan las barreras de energía que el sistema debe vencer para ir de una configuración de equilibrio a la otra. Se observa la variación de energía para el camino inicial y para el camino convergido (línea roja y negra respectivamente) de la figura 3.4. Se observa que la barrera de energía disminuye notoriamente. El máximo de energía corresponde a la configuración en la cual los tres átomos están en una misma línea.

3.6 Referencias

- (1) G. Mills and H. Jonsson, *Phys Rev. Lett.* **72**, 1124 (1994)
- (2) G. Mills, H. Jonsson and G.K. Schenter, *Surf. Sci.* **324**, 305 (1995)
- (3) H. Jonsson, G. Mills, and K.W. Jacobsen, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B.G. Berne, G. Cicotti, and D.F. Coker (World Scientific, Singapore, 1998)
- (4) B. Uberauga, M. Levskovar, A.P. Smith, H. Jonsson, and M. Olmstead, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2441 (2000)
- (5) W. Windl, M.M. Bunea, R. Stumpf, S.T. Dunham, and M.P. Masquelier, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4345 (1999)
- (6) R. Stumpf, C.L. Liu, and C. Tracy, *Phys. Rev.* **B 59**, 16047 (1999)
- (7) T.C. Shen, J.A. Steckel, and K.D. Jordan, *Surf. Sci.* **446**, 211 (2000)
- (8) M. Villarba and H. Jonsson, *Surf. Sci.* **317**, 15 (1994)
- (9) M. Villarba and H. Jonsson, *Surf. Sci.* **324**, 35 (1995)
- (10) M.R. Sorensen, K.W. Jacobsen, and H. Jonsson, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5067 (1996)
- (11) T. Rasmussen, K.W. Jacobsen, T. Leffers, O.B. Pedersen, S.G. Srinivasan, and H. Jonsson, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3676 (1997)
- (12) R. Elber and M. Karplus, *Chem. Phys. Lett.* **139**, 375 (1987)
- (13) R. Czerminsky and R. Elber, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 167 (1990);
- *J. Chem. Phys.* **92**, 5580 (1990)
- (14) R.E. Guillilan and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **97**, 1757 (1992)
- (15) G. Henkelman and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000)
- (16) F. H. Stillinger and C. W. David, *J. Chem. Phys.* **69**, 1473 (1978)

Capítulo 4

Resolución del problema nuclear

4.1 Introducción

Hemos visto que la teoría de la Funcional Densidad (DFT) se basa en la aproximación de Born-Oppenheimer: uno calcula la densidad electrónica del estado fundamental correspondiente a una configuración de núcleos fija. A menudo, los grados de libertad nucleares son tratados clásicamente. Sin embargo, hemos visto que existe una gran variedad de procesos y sistemas en donde la naturaleza cuántica de los núcleos es importante. Por esto, es necesario introducir los grados de libertad nucleares en la descripción del problema. Una alternativa consiste en la teoría de la Funcional Densidad para sistemas MultiComponentes (MCDFT) que es una extensión de la DFT. Este esquema constituye una herramienta poderosa para el tratamiento de los núcleos y ha sido muy estudiada en los últimos años.

En el capítulo 2 se presentó el teorema de HK, el cual establece un mapeo 1-1 entre la densidad del estado fundamental de un sistema electrónico interactuante y el potencial externo. El teorema de HK ha sido extendido a sistemas multicomponentes y establece un mapeo 1-1 entre el vector de densidades y el vector de potenciales para cada una de las componentes⁽¹⁻⁸⁾

El método de KS para sistemas multicomponentes ha sido propuesto⁽²⁾ aún para el caso dependiente del tiempo⁽⁹⁾. La derivación de este método es análoga a la derivación para sistemas electrónicos. En el esquema resultante, la diferencia entre la energía exacta y la correspondiente al sistema no interactuante corresponde a la energía de intercambio-correlación del sistema multicomponente como función de cada una de las densidades. Este funcional se compone de términos de intercambio y correlación entre partículas idénticas (del mismo componente) y correlaciones entre partículas de distinta componente.⁽¹⁰⁾

En este trabajo, no utilizaremos las densidades de los componentes nucleares como parámetros para la descripción del problema. La aproximación considerada consiste en ignorar los efectos de intercambio y correlación entre las distintas componentes no electrónicas y considerar el problema a nivel de Hartree.

En las siguientes secciones veremos el método de VSCF y se propondrá una posible modificación de manera de poder resolver el problema cuántico para cualquier configuración del sistema como, por ejemplo, ocurre en el proceso de tunneling.

4.2 Cálculo de los modos normales en la posición de equilibrio clásica

En un sistema de N partículas interactuantes los átomos oscilan con respecto a su posición de equilibrio. Los modos normales constituyen formas características de vibración (obtenidas de resolver la ecuación de movimiento) tales que, si el sistema es perturbado de acuerdo a uno de ellos, los átomos seguirán vibrando con estas características (frecuencia de vibración y direcciones de movimiento).

Para especificar la ubicación de N átomos necesitamos $3N$ coordenadas. Tres de ellas pueden usarse para ubicar el centro de masas dejando $3N-3$ coordenadas para la localización de los átomos relativas al centro de masas. La orientación de una molécula no lineal requiere además la especificación de 3 ángulos dejando $3N-6$ coordenadas, las cuales, al ser modificadas no producen cambio en el centro de masas. Estas coordenadas corresponden a vibraciones, por lo que habrá $3N-6$ modos normales de vibración⁽¹⁾.

Si la molécula es lineal dos ángulos son necesarios y la molécula tendrá $3N-5$ modos normales.

La energía potencial (V) depende de todos los desplazamientos de los átomos con respecto a su posición de equilibrio y puede expresarse usando su desarrollo de Taylor a segundo orden

$$V(\{\vec{x}\}) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j \quad (4.1)$$

donde el subíndice 0 indica la posición de equilibrio y la suma es sobre todos los $3N$ desplazamientos (x_i) de los N átomos. Las primeras derivadas son cero en la posición de equilibrio y V_0 es una constante que puede igualarse a cero. Entonces, para pequeños desplazamientos

$$V(\{\bar{x}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} k_{ij} x_i x_j \quad k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \quad (4.2)$$

donde k_{ij} es la constante de fuerza generalizada. Los desplazamientos correspondientes a traslación y rotación de la molécula como un todo tendrán constante de fuerza nula.

En general, en una molécula, las masas de los átomos son distintas. Se introducen nuevas coordenadas llamadas **coordenadas escaleadas** (q_i) de manera de independizarse de las mismas. La transformación es la siguiente:

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad (4.3)$$

donde m_i es la masa del átomo que se desplaza en x_i . Matricialmente

$$\vec{q} = M\vec{x} \quad \text{donde} \quad M = \sqrt{m_i} \delta_{ii} \quad (4.4)$$

Con esto, la energía potencial tiene la siguiente expresión

$$V(\{\vec{q}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} K_{ij} q_i q_j \quad K_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sqrt{M_i M_j}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (4.5)$$

La energía cinética total resulta

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (4.6)$$

Por lo tanto, la energía total (E) es:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} K_{ij} q_i q_j \quad (4.7)$$

y en forma matricial

$$E = \frac{1}{2} \dot{\bar{q}}' \dot{\bar{q}} + \frac{1}{2} \bar{q}' K \bar{q} \quad (4.8)$$

La parte complicada de la ecuación (4.7) son los términos cruzados del potencial. Lo que se pretende es encontrar combinaciones lineales (u_i) de las coordenadas escaleadas (q_i) de manera de que la energía tenga la siguiente expresión

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{u}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^{3N} k_i u_i^2 \quad (4.9)$$

Sea R una matriz de transformación unitaria. Luego $R^{-1}=R^t$. Sea I la matriz identidad.

De la expresión (4.8) resulta

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \dot{\bar{q}}' \dot{\bar{q}} + \frac{1}{2} \bar{q}' K \bar{q} = \frac{1}{2} \dot{\bar{q}}' I I \dot{\bar{q}} + \frac{1}{2} \bar{q}' I K I \bar{q} = \frac{1}{2} \dot{\bar{q}}' R' R \dot{\bar{q}} + \frac{1}{2} \bar{q}' R' R K R' R \bar{q} \\ &= \frac{1}{2} \dot{\bar{q}}' R' R \dot{\bar{q}} + \frac{1}{2} \bar{q}' R' R K R \bar{q} = \frac{1}{2} \dot{\bar{u}}' \dot{\bar{u}} + \frac{1}{2} \bar{u}' k \bar{u} \end{aligned} \quad (4.10)$$

donde

$$\bar{u} = R \bar{q} \quad \text{y} \quad k = R K R' \quad (4.11)$$

Para obtener la expresión (4.9) es necesario que k sea diagonal. Por lo tanto la matriz R debe diagonalizar a K .

Las coordenadas que logran la separación del potencial se llaman **coordenadas normales**.

De (4.4) y (4.11) tenemos

$$\bar{x} = M^{-1}R^{-1}\bar{u} = S\bar{u} \quad (4.12)$$

que indica los desplazamientos reales en función de las coordenadas normales.

Las frecuencias obtenidas (autovalores) serán tanto mejor determinadas cuanto más armónico sea el potencial.

4.3 Cálculo de los “modos normales” fuera de la posición de equilibrio clásica

Hablar de modos normales para un arreglo de átomos que está fuera de su posición de equilibrio clásica, no es la manera usual. Esto es debido a que las fuerzas sobre los átomos no son nulas y los términos de primer orden entran en juego en la expresión del potencial.

Se pretende encontrar un conjunto de direcciones en el espacio $3N$ dimensional que minimicen la energía total del estado fundamental. A estas direcciones las llamaremos “modos normales”. Un método consiste en inicializar \mathbf{R} tomando los osciladores de Einstein como primera aproximación a los modos normales (matriz identidad).

La matriz \mathbf{R} es unitaria. Al aplicar una transformación unitaria (\mathbf{A}) a la matriz \mathbf{R} , la matriz resultante sigue siendo unitaria.

El proceso para encontrar los modos normales consiste en tomar dos columnas de la matriz \mathbf{R} y rotarlas hasta minimizar la energía en el espacio definido por ellos.

Supongamos que tomamos las columnas i y j . La matriz \mathbf{A} es construída de la siguiente manera

$$A = \begin{pmatrix} & & & i \downarrow & & & & j \downarrow & & \\ & 1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ & 0 & \ddots & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \vdots \\ & \vdots & \cdots & 1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \vdots \\ i \rightarrow & \vdots & \cdots & \cdots & \cos\theta & 0 & \cdots & 0 & -\text{sen}\theta & \cdots & \vdots \\ & \vdots & \cdots & \cdots & 0 & 1 & \cdots & \cdots & 0 & \cdots & \vdots \\ & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots & 0 & \ddots & 0 & \vdots & \cdots & \vdots \\ & \vdots & \cdots & \cdots & 0 & \cdots & \cdots & 1 & 0 & \cdots & \vdots \\ j \rightarrow & \vdots & \cdots & \cdots & \text{sen}\theta & 0 & \cdots & 0 & \cos\theta & \cdots & \vdots \\ & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots & \cdots & \cdots & \cdots & \ddots & \cdots & 0 \\ & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 1 \end{pmatrix}$$

La transformación unitaria **A** debe aplicarse a derecha (Apéndice 1)

Como antes, $\{\vec{x}\}_i$ es un vector columna que indica una dirección de movimiento de los átomos en las coordenadas reales con respecto a la posición de la molécula $\{\vec{X}_{pos}\}$ (en equilibrio o no). Para desplazamientos pequeños el potencial en la coordenada normal u_i lo aproximamos a un oscilador armónico en esa dirección e independiente de los otros modos. Es decir, que suponemos que el problema se desacopla cuando el hamiltoniano se escribe en coordenadas normales. Luego,

$$\frac{1}{2} \omega_i^2 u_i^2 = V(S\vec{u}_i, \{\vec{X}_{pos}\}) = V(M^{-1}\vec{q}_i, \{\vec{X}_{pos}\}) = V(\{\vec{x}\}_i, \{\vec{X}_{pos}\}) \quad (4.13)$$

donde V es la energía potencial obtenida para un desplazamiento u_i (pequeño) a lo largo del vector \vec{u}_i de la forma

$$\vec{u}_i = \begin{pmatrix} 0 & \cdots & u_i & \cdots & 0 \end{pmatrix} \quad i \downarrow$$

La frecuencia armónica del modo ω_i es igual a la raíz cuadrada de la derivada segunda del potencial evaluada en u_i igual a cero

$$\omega_i = \sqrt{\left(\frac{\partial^2 V(M^{-1}R^{-1}\vec{u}_i, \{\vec{X}_{pos}\})}{\partial^2 u_i} \right)_{u_i=0}} \quad (4.14)$$

y la energía total del estado fundamental está dada por la suma de las frecuencias obtenidas, que son las frecuencias de punto cero

$$E = \frac{1}{2} \hbar \sum_{i=1}^{3N} \omega_i \quad (4.15)$$

o sea que minimizar la suma de las frecuencias, corresponde a minimizar la energía total. Sólo las frecuencias asociadas a vibraciones serán distintas de cero. Luego, la energía total resulta

$$E = \frac{1}{2} \hbar \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i \quad (4.16)$$

Variando el ángulo θ en la matriz \mathbf{A} se encuentra el mínimo de energía correspondiente al subespacio formado por las columnas i y j .

Una vez que se encuentra el mínimo de energía, se repite el proceso recorriendo todas las columnas de la matriz \mathbf{R} (tomándolas de a dos) hasta lograr convergencia. En resumen, hay dos aproximaciones presentes en este algoritmo:

1. El problema se desacopla al ser escrito en coordenadas normales
2. Las energías para cada uno de los modos son calculadas como si el problema fuera armónico a lo largo de ellos.

El algoritmo funciona muy bien si el arreglo de partículas está en su posición de equilibrio, obteniéndose los mismos resultados que diagonalizando la matriz dinámica. Sin embargo, al apartarnos de la posición de equilibrio aparecen inconvenientes:

1. No se pueden separar totalmente las componentes vibracionales de las rotaciones, sino que aparecen mezcladas. Es decir, aparecen rotovibraciones con frecuencia distinta de cero. ⁽¹¹⁾

2. Problemas durante la minimización de la energía. El programa interrumpe el cálculo al encontrar derivadas segundas negativas.

Para entender como influye la posición de la molécula en la búsqueda de los modos normales, supongamos una molécula con dos átomos iguales (1 y 2) confinados a moverse en 2D y con interacción de tipo armónica entre ellos (Figura 4.1). El problema es de dimensión 4 y habrá dos modos de traslación (traslación en x y traslación en y), uno de rotación en el plano y uno de vibración. Sea L_0 la longitud de equilibrio. Las posiciones de iniciales son $X^0_1=0, Y^0_1$ para el átomo 1 y $X^0_2=0, Y^0_2$ para el átomo 2. Sea L la distancia que separa a los átomos $L = |Y^0_1 - Y^0_2|$.

Supongamos además que en un dado momento del cálculo, una de las columnas de la matriz \mathbf{R} es tal que los átomos sólo se mueven en el eje x , como lo muestra la figura.

El vector columna (\mathbf{v}) es de la forma

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} x_1 \\ y_1 \\ x_2 \\ y_2 \end{matrix}$$

Como la interacción es de tipo armónica, la energía V tiene la siguiente expresión

$$V = \frac{1}{2} k (\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + ((Y_0^1 + y_1) - (Y_0^2 + y_2))^2} - L_0)^2 \quad (4.17)$$

El algoritmo busca la minimización de la derivada segunda a lo largo de los vectores columna de la matriz \mathbf{A} . Luego, en la dirección del vector \mathbf{v} , la energía resulta

$$V(u) = \frac{1}{2} k (\sqrt{2u^2 + L^2} - L_0)^2 \quad (4.18)$$

Donde u es el valor de la coordenada en la dirección \mathbf{v} . La derivada segunda en $u=0$ es

$$\left. \frac{\partial^2 V}{\partial^2 u} \right|_{u=0} = 2k \left[1 - \frac{L_0}{L} \right] \quad (4.19)$$

Luego, si la molécula está en su posición de equilibrio, $L=L_0$ y la derivada segunda es cero a lo largo de \mathbf{v} . Por lo tanto, de (4.14) $\omega=0$ y esta forma de moverse corresponde a una rotación.

No obstante, si la molécula está comprimida, $L < L_0$ la derivada es negativa y aparecen problemas al evaluar la raíz cuadrada en la expresión (4.14).

Con esto, hemos comprobado que el algoritmo no funciona para el cálculo de las direcciones de mínima energía para configuraciones que no son las de equilibrio.

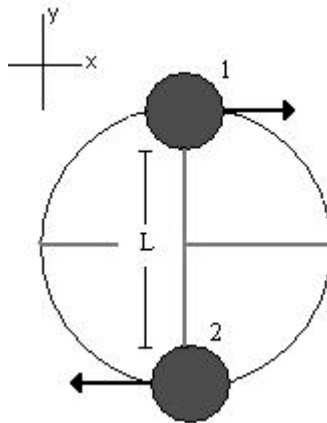


Figura 4.1 Ejemplo ilustrativo de una molécula con dos átomos iguales (1 y 2) confinados a moverse en 2D y con interacción de tipo armónica entre ellos.

Como una alternativa para solucionar este inconveniente, proponemos la aproximación de introducir las rotaciones y traslaciones del sistema de antemano. Luego, necesitamos construir las columnas de la matriz \mathbf{R} . Las traslaciones son fáciles pues implican el

movimiento del sistema (como un todo) a lo largo de cada uno de los ejes. Las rotaciones, en cambio, se construyen aplicando el operador de rotación al sistema.⁽¹¹⁾ Las direcciones correspondientes a las rotaciones (columnas de la matriz \mathbf{R}), se construyen haciendo la resta entre el vector de ubicación (ubicación de todos los átomos) del sistema rotado y el vector de ubicación del sistema inicial. Como la orientación del sistema rotado depende de la magnitud del ángulo de rotación, las columnas de la matriz también dependerán del ángulo que el sistema rote.

Vimos que durante la búsqueda de las direcciones de mínima energía, se calculan las derivadas segundas en torno al origen ($u=0$). Para esto, se perturba al sistema en una cantidad Δu a lo largo de cada dirección y se evalúa numéricamente la frecuencia en esa dirección. Con esto, hemos usado esta magnitud (Δu) como ángulo de rotación del sistema.

Una vez obtenidas las rotaciones y traslaciones del arreglo molecular (6 vectores, 3 de traslación y 3 de rotación), es necesario construir una base ortonormal a este subespacio de manera de inicializar \mathbf{A} . Esto se logra con el proceso de ortogonalización de Gram-Schmit.⁽¹²⁾ Luego, de la forma en que explicamos antes, se encuentran las direcciones de mínima energía haciendo rotaciones tomando de a dos columnas sólo entre las $3N-6$ restantes, sin hacer combinaciones con los 6 vectores introducidos.

La aproximación más importante de este método es la suposición de que la energía del sistema se calcula como si los potenciales fueran armónicos y totalmente desacoplados.

4.4 El método de *Vibrational Self-Consistent Field* (VSCF)

Relativamente poco es conocido acerca de la exactitud cuantitativa de la superficie de energía potencial calculadas de códigos DFT. Como hay muchas versiones de DFT las cuales pueden diferir significativamente en sus predicciones, resulta importante probar y caracterizar cada una de las posibles variantes.⁽¹³⁾

Una de las pruebas acerca de superficie de energía potencial, es la habilidad de predecir las frecuencias espectroscópicas. La mayoría de los cálculos de estructura electrónica obtienen las frecuencias vibracionales armónicas diagonalizando la matriz de derivadas segundas de la energía con respecto a las coordenadas nucleares. Sin embargo, las frecuencias vibracionales obtenidas pueden ser bastantes inexactas: estas difieren de las frecuencias experimentales con desviaciones que dependen del modo vibracional (200-300 cm^{-1} para modos *stretching* en unions OH).⁽¹⁴⁾ Hay dos fuentes principales para esta inexactitud. Una es el uso de aproximaciones de estructura electrónica para obtener superficies de energía potencial y sus derivadas (limitado por el conjunto de bases para la descripción de los orbitales). La otra y la más importante es el uso de la aproximación armónica, esto es, ignorar los efectos anarmónicos y los acoplamientos entre modos. El cálculo de las frecuencias vibracionales al nivel anarmónico para una dada superficie de energía potencial es una tarea difícil, especialmente para sistemas de muchos átomos. Una posible aproximación consiste en calcular muchos puntos de la superficie de energía potencial y ajustarla en una función global. El potencial podría luego ser usado en el cálculo vibracional. Este método es restricto en la práctica a sistemas de 4-6 átomos solamente debido a la gran cantidad de cálculos electrónicos necesarios y a la dificultad del ajuste multidimensional.⁽¹³⁾

Por lo tanto, es necesario introducir un sistema de coordenadas de manera de reducir el número de cálculos. Para situaciones en el **equilibrio clásico**, “los modos normales” o “coordenadas fonónicas” parecen ser las más apropiadas para describir el movimiento de los núcleos.⁽¹⁵⁾ Con esto, el problema se reduce a calcular las energías sólo en 3N-6 direcciones particulares (modos vibracionales). Los modos de traslación y rotación no se tienen en cuenta pues no hay variación de la energía potencial del sistema a lo largo de ellos.

En el espacio de las coordenadas normales, el hamiltoniano tiene la siguiente expresión

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial^2 u_i} + V(u_1, \dots, u_{3N-6}) \quad (4.20)$$

La aproximación de Hartree consiste en representar la **función de onda nuclear del estado fundamental** (Ψ) como producto de funciones de onda de los **estados fundamentales** (φ_i) a lo largo de cada uno de los modos

$$\Psi(u_1, \dots, u_{3N-6}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \varphi_i(u_i) \quad (4.21)$$

donde cada $\varphi_i(u_i)$ es la solución del estado fundamental del hamiltoniano

$$\hat{H}_i = \frac{\partial^2}{\partial^2 u_i} + V_i(u_i) = T_i + V \quad (4.22)$$

y V_i es el potencial de Hartree y es el promedio sobre el potencial total sobre todos los otros modos de la molécula

$$V_i(u_i) = \int \prod_{j=1, j \neq i}^{3N-6} |\varphi_j(u_j)|^2 V(u_1, \dots, u_{3N-6}) du_j \quad (4.23)$$

El problema debe ser resuelto en forma autoconsistente debido a que el potencial a lo largo de un modo depende de las funciones de onda en los otros. Esta aproximación constituye el método de VSCF y fue desarrollado para el cálculo de frecuencias espectroscópicas. La ventaja es que al describir el problema a lo largo de los modos normales, la dificultad se reduce de resolver una ecuación de Schrödinger en 3N dimensiones a resolver 3N-6 ecuaciones unidimensionales acopladas. Del hamiltoniano (4.22) obtenemos las energías del estado fundamental (ε_i) para cada uno de los modos u_i . Estas energías son

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | T_i + V_i | \varphi_i \rangle \quad (4.24)$$

Por otro lado, la energía total del sistema resulta ser

$$E = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{i=1}^{3N-6} T_i + V | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{3N-6} \epsilon_i - (3N - 7) \langle \Psi | V | \Psi \rangle \quad (4.25)$$

El método de VSCF es bastante eficiente en el tratamiento de sistemas anarmónicos (Ar y *clusters* de agua, proteínas) y es fácil de lograr interfase con códigos de cálculo de estructura electrónica. ⁽¹⁶⁻²¹⁾

Una debilidad del método de VSCF es que ignora la correlación entre los modos normales. Dos métodos han sido introducidos para corregir esto incorporando correlaciones entre modos en la función de onda nuclear. Uno de ellos los introduce en forma perturbativa (MP2) y el otro vía interacción de configuraciones (CI). ⁽²²⁻²⁶⁾

Otro efecto ignorado es la interacción modos rotacionales y vibracionales debido a la fuerza de Coriolis. ⁽¹¹⁾

Debido a que la elección de coordenadas está limitada al espacio de los modos normales obtenidos para el equilibrio, el método no puede describir dobles pozos como son los observados en el proceso de *tunneling*. En efecto, supongamos que tenemos el modelo de la molécula de agua en 2D. Supongamos además que la molécula vibra en el modo “*bending*” (Figura 4.2). Si el sistema realiza grandes apartamientos a lo largo de este modo (como propone el método de VSCF) no observaremos que evolucione a la configuración de equilibrio simétrica. Como se explicó en el capítulo 3, el efecto de *tunneling* para el agua existiría sólo si los átomos se movieran en 2D. Para el agua en 3D el proceso no se observa, pues para ir de una configuración a la otra, la molécula rota (Figura 4.3). La molécula de amoníaco, en cambio, es un ejemplo claro de un sistema en 3D que presenta este fenómeno. En el Capítulo 5 discutiremos el proceso en forma más detallada.

4.5 El método "NUESTRO-SCF"

Nuestro objetivo principal es modelar el proceso de *tunneling*. Para esto es necesario resolver el problema cuántico de los núcleos en posiciones que no son las de equilibrio del sistema.

Siguiendo con la idea de resolver el problema para los núcleos en la aproximación de Hartree, usaremos el esquema de VSCF con la diferencia que pueda ser resuelto para posiciones de la molécula que no sean las de equilibrio clásico del sistema.

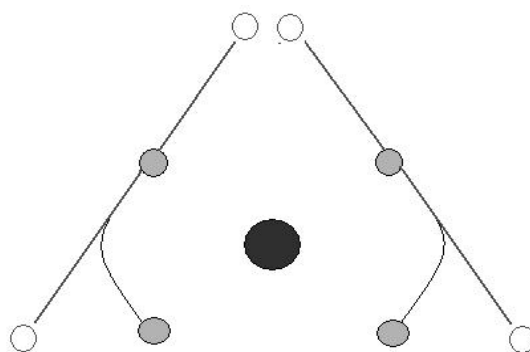


Figura 4.2. Modelo de agua en 2D. Si hacemos grandes excursiones a lo largo del modo *bending* (línea recta) es imposible pasar de una configuración de equilibrio a la simétrica correspondiente por efecto tunneling

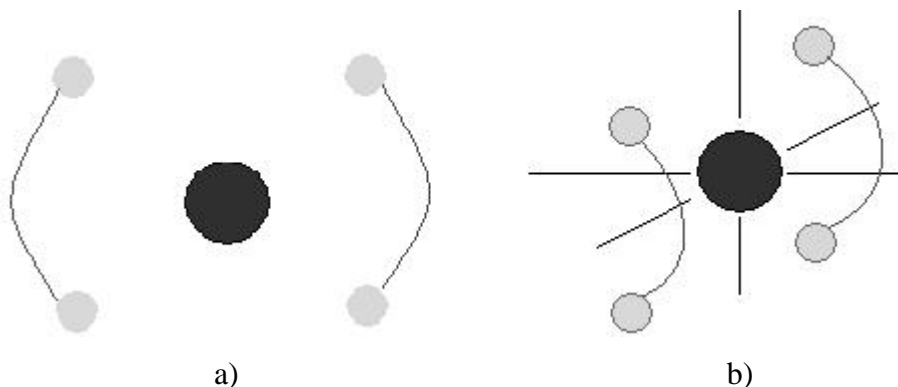


Figura 4.3. a) Tunneling de los hidrógenos en el modelo de agua en 2D. Asociado a este proceso hay una barrera de energía. b) Proceso real. Para pasar de una configuración a la simétrica, la molécula rota y no es necesario vencer una barrera de energía. La molécula de amoníaco es un claro ejemplo real del proceso de tunneling (Cap. 5)

Como primer paso estudiamos resolver el problema de Hartree para la posición de

equilibrio cuántica del sistema. Al explorar a lo largo de los modos normales, observamos que para excursiones grandes aparecen anarmonicidades en el potencial. Al resolver la ecuación de Schrödinger unidimensional del tipo (4.22), se obtiene que el valor medio de la coordenada a lo largo de ese modo es distinta de cero. Por lo que el valor de expectación de la posición de equilibrio es diferente de la posición de equilibrio clásica (correspondiente a minimizar la energía electrónica sin tener en cuenta la característica cuántica de los núcleos). Para resolver el problema cuántico de los núcleos en la geometría de expectación (geometría cuántica) modificamos la molécula y recalculamos los "modos normales" pues la geometría del sistema cambió. Esto lo hacemos con el algoritmo explicado antes: se buscan las direcciones en el espacio de dimension $3N-6$ que minimizen la energía de punto cero. Con los nuevos "modos normales" encontramos los potenciales de Hartree (una sola vez, no en forma autoconsistente como el VSCF) para cada modo. Con estos potenciales resolvemos la ecuación de Schrödinger unidimensional. Se obtienen nuevos valores de expectación de las coordenadas, se modifica la molécula y se repite el proceso hasta lograr convergencia en la energía.

Al igual que el VSCF, nuestro método no toma en cuenta el acoplamiento entre modos, ni tampoco el acoplamiento entre rotaciones y vibraciones debidos a las fuerzas de Coriolis.⁽¹¹⁾

4.6 Aproximaciones

Si bien hemos considerado sólo la interacción a nivel de Hartree, resolver la integral (4.20) es una tarea prácticamente imposible. Primero, porque para evaluar la integral necesitamos los valores de la energía en todo el espacio de $3N-6$ dimensiones. Segundo, la integral es $3N-7$ dimensional.

Podemos simplificar el cálculo de las integrales, cuando $|\varphi_i(u_i)|^2$ se espera que sea una distribución estrecha alrededor de su valor medio u_i^0

$$u_i^0 = \int du_i |\varphi_i(u_i)|^2 u_i \quad (4.26)$$

Para obtener $V_1(u_1)$, por ejemplo, tenemos que integrar $V(u_1, \dots, u_{3N-6})$ sobre todos los u_i excepto el primero. Luego, la expansión de $V(u_1, \dots, u_{3N-6})$ a segundo orden alrededor de u_i^0 , con $i=2, \dots, 3N-6$ es ⁽²⁷⁾

$$V(u_1, u_2, \dots, u_{3N-6}) = V(u_1, u_2^0, \dots, u_{3N-6}^0) + \sum_{i=2}^{3N-6} (u_i - u_i^0) \left[\frac{\partial V}{\partial u_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=2}^{3N-6} (u_i - u_i^0)^2 \left[\frac{\partial^2 V}{\partial^2 u_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=2}^{3N-6} (u_i - u_i^0)(u_j - u_j^0) \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_i \partial u_j} \right] \quad (4.27)$$

con lo que resulta

$$V_1(u_1) = \left[\prod_{j=2}^{3N-6} \int du_j |\varphi_j(u_j)|^2 \right] V(u_1, u_2, \dots, u_{3N-6}) \\ = V(u_1, u_2^0, \dots, u_{3N-6}^0) + \frac{1}{2} \sum_{i=2}^{3N-6} \langle (u_i - u_i^0)^2 \rangle \left[\frac{\partial^2 V}{\partial^2 u_i} \right] \quad (4.28)$$

donde todas las derivadas parciales son evaluadas en $u_2, \dots, u_{3N-6} = u_2^0, \dots, u_{3N-6}^0$

Los restantes $V_i(u_i)$ son obtenidos de manera similar.

La aproximación de orden cero consiste en considerar sólo el primer término, por lo que tendremos $3N-6$ funciones de una sola variable

$${}^0V_i(u_i) = V(u_1^0, u_2^0, \dots, u_i, \dots, u_{3N-6}^0) \quad (4.29)$$

esta aproximación es equivalente a suponer que las funciones de onda en los otros modos son deltas de Dirac de la forma

$$\varphi_j(u_j) = \delta(u_j - u_j^0) \quad (4.30)$$

La aproximación siguiente es llamada aproximación de orden dos. Para esto necesitamos conocer las derivadas segundas parciales perpendiculares a la dirección que estamos considerando. Luego

$${}^2V_i(u_i) = V(u_1^0, u_2^0, \dots, u_i, \dots, u_{3N-6}^0) + \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^{3N-6} \langle (u_j - u_j^0)^2 \rangle \left[\frac{\partial^2 V(u_1^0, \dots, u_j, \dots, u_i, \dots, u_{3N-6}^0)}{\partial^2 u_j} \right]_{u_j=u_j^0} \quad (4.31)$$

Esta aproximación agrega la información de que la función de onda en los otros modos no son deltas, sino que tienen un ancho dado por $\langle (u_j - u_j^0)^2 \rangle$. Tanto la aproximación de orden cero como la de orden dos introducen un acoplamiento entre modos, pues el potencial a lo largo de uno de ellos depende de las funciones de onda en los otros.

4.7 Resultados

Como primer paso implementamos el método de VSCF y resolvimos la molécula de agua con los núcleos en su posición de equilibrio clásica.

La razón principal por la que hemos elegido el agua como sistema de estudio es porque podemos resolver el problema de Hartree exacto con facilidad y evaluar cómo funcionan las aproximaciones de orden cero y orden dos. En efecto, los modos normales del agua son tres: *asymmetric stretching*, *symetric stretching* y *bending*. La Figura 4.4 muestra en forma cualitativa cada uno de ellos.

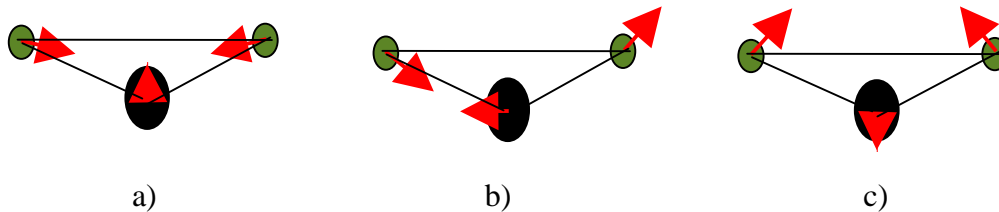


Figura 4.4. Esquema ilustrativo de los modos normales del agua. a) *Symetric Stretching*. b) *Asymmetric Stretching*. c) *Bending*

Por lo tanto, la energía potencial V es una función de tres variables y la integral (4.20) es bidimensional. En lo que sigue hemos estudiado las dos aproximaciones mencionadas más arriba y las hemos comparado con el resultado de resolver la integral (4.20) (que llamaremos solución exacta).

Consideremos los potenciales de Hartree V_i para cada uno de los modos luego de la autoconsistencia. Las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 muestran los potenciales obtenidos para los

modos *asymmetric stretching*, *symetric stretching* y *bending* respectivamente. La línea horizontal es la energía del estado fundamental para el modo y sugiere el rango de la función de onda (del tipo gaussiana). En los tres modos, observamos que la aproximación de orden dos reproduce muy bien el resultado de la solución exacta. Este hecho es muy importante debido a que la diferencia de tiempo de cálculo entre los dos procedimientos es realmente significativa. En efecto, el mayor tiempo de cálculo en la resolución del problema completo está en la evaluación de la superficie de energía potencial V (función de tres variables). Si, por ejemplo, queremos evaluar el potencial en 9 puntos a lo largo de cada una de las coordenadas normales, se necesitarían $9^3=729$ cálculos de energía para resolver el problema completo mientras que 135 son necesarios para la aproximación de orden dos y $9 \times 3=27$ para el orden cero. Las diferencias en el tiempo de cálculo son más significativas si consideramos moléculas con más átomos.

Para evaluar la calidad de las aproximaciones, comparamos las diferencias de las funciones de onda de las aproximaciones con respecto a la función de onda de la solución exacta. Las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 muestran las diferencias para los modos *asymmetric stretching*, *symetric stretching* y *bending* respectivamente. La aproximación de orden dos es claramente mejor que la de orden cero. Las diferencias observadas con respecto a la solución exacta son menores al 5% para el orden cero y menores que el 1% para el orden dos. Otra comparación interesante son los valores de las frecuencias de excitación para cada uno de los modos. La Tabla 1 muestra los valores obtenidos en cm^{-1} y se comparan con los calculados por Gerber⁽¹⁷⁾ y con los valores experimentales. Por un lado, se observa que los resultados de la aproximación de segundo orden y los de la solución exacta son prácticamente los mismos dentro del error ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$).

Por lo tanto, concluimos que la expansión del potencial a segundo orden es suficiente para que los potenciales autoconsistentes obtenidos reproduzcan muy bien el resultado del problema completo. La diferencia de nuestros resultados con los obtenidos por Gerber es significativa. Estas diferencias provienen de las diferentes aproximaciones utilizadas para el cálculo electrónico. En su trabajo, Gerber ha usado Hartree-Fock en la aproximación de la teoría de perturbaciones de segundo orden Moeller-Plesset (MP2).⁽¹⁷⁾

Por otro lado, para nuestros cálculos hemos usado DFT en la aproximación de Gradientes Generalizados (GGA)(Secc. 2.8). Por lo tanto, los valores obtenidos dependen fuertemente del método electrónico utilizado. Los resultados obtenidos difieren con los valores experimentales. Esto es debido a que el modelo VSCF no toma en cuenta la interacción entre modos y la calidad de la aproximación electrónica.

Modo	Orden cero	Orden dos	Solución Exacta	Gerber	Experimental
<i>Asym.Strech.</i>	3790	3743	3743	3994 ^(a) -3920 ^(b)	3756
<i>Sym.Strech.</i>	3588	3553	3554	3854 ^(a) -3793 ^(b)	3652
<i>Bending</i>	1617	1564	1562	1615 ^(a) -1638 ^(b)	1595

Tabla 4.1. Frecuencias del estados fundamental para los modos normales en la molécula de agua. Se observa que la aproximación de orden dos y la solución exacta dan las mismas frecuencias dentro del error ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$). Se comparan los resultados obtenidos por Gerber.

a) MP2-Triple-zeta con Polarización

b)MP2-Augmented correlation-consistent triple-zeta

Las figuras 4.11, 4.12 y 4.13 muestran el término de derivadas parciales segundas (llamado *coupling*) en la aproximación de orden dos (4.31) para los modos *asymmetric stretching*, *symetric stretching* y *bending* respectivamente. Se observan que las formas son totalmente distintas para cada modo y podemos concluir que no existen una característica común entre ellos.

Los potenciales obtenidos, tanto en las aproximaciones como en la solución exacta, presentan anarmonicidades, sobretodo en el modo *Symetric Stretching* (esto es debido al hecho de que los hidrógenos provocan un gran incremento de energía al acercarse al oxígeno gracias a la repulsión electrónica). Para resolver el problema nuclear en la geometría de expectación recurrimos a nuestro método explicado antes.

El interrogante es evaluar qué ocurre con la energía total (E) (que es la que considera a los núcleos también) dada por la ecuación (4.23) y observar las nuevas frecuencias obtenidas. Las mediciones experimentales (ángulos, distancias características, parámetros de red, frecuencias fundamentales, etc) son hechas sobre los sistemas cuya geometría

equilibrio corresponde a su configuración de equilibrio cuántica. Es por este motivo que queremos resolver el problema nuclear en esa configuración. Como antes, los resultados obtenidos para el orden dos y la solución exacta son los mismos. La Tabla 2 muestra los resultados en la posición de equilibrio cuántica y se comparan con las obtenidas con el método VSCF (posición de equilibrio clásica)

Orden dos - Solución exacta	Frecuencias (cm ⁻¹)			Energía (eV)	
	<i>Asym.Stretch.</i>	<i>Sym.Stretch.</i>	<i>Bending</i>	Electrónica	Total
Posición clásica (VSCF)	3743	3553	1563	-2064.849	-2064.296
Posición cuántica	3837	3557	1545	-2064.838	-2064.293

Tabla 4.2 Comparación de los resultados obtenidos para la posición de equilibrio clásica y para la posición de equilibrio cuántica. Las frecuencias de los modos *asymmetric stretching* y *bending* sufren modificaciones. La energía total, dada por (4.23), se incrementa en 3 meV en la geometría cuántica. Los márgenes de error son (± 10 cm⁻¹) para las frecuencias y (± 1 meV) para las energías.

Observamos que las frecuencias cambian al modificar la molécula. Estas modificaciones no son sistemáticas pues el valor de la frecuencia sube para el modo *asymmetric stretching* y baja para el modo *bending*. Para el modo *symetric stretching* no se observan variaciones. Es decir, la modificación de las frecuencias fundamentales entre una configuración y la otra no tienen un comportamiento que se pueda predecir a priori.

Un punto delicado es la variación de la energía total. Claramente, al modificar la molécula, la energía electrónica sube pues la configuración clásica es el mínimo de energía electrónica. En nuestro caso, el aumento es de 11 meV. La energía electrónica es la energía total cuando los núcleos son considerados como partículas clásicas.

Cuando consideramos la naturaleza cuántica de los núcleos al nivel de Hartree, la expresión (4.23) es la energía total del sistema. El incremento obtenido al modificar la molécula es de 3meV. A priori, uno pensaría que la energía total debería bajar. Pero no hay razón para suponer esto, pues el hecho de resolver el problema de Hartree para la geometría cuántica no se deriva de **ninguna formulación variacional para la energía**. Por lo tanto, no hay forma de predecir qué sucederá con la energía.

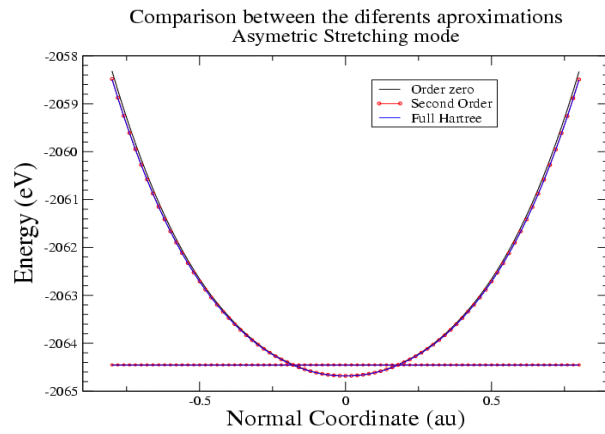


Figura 4.5

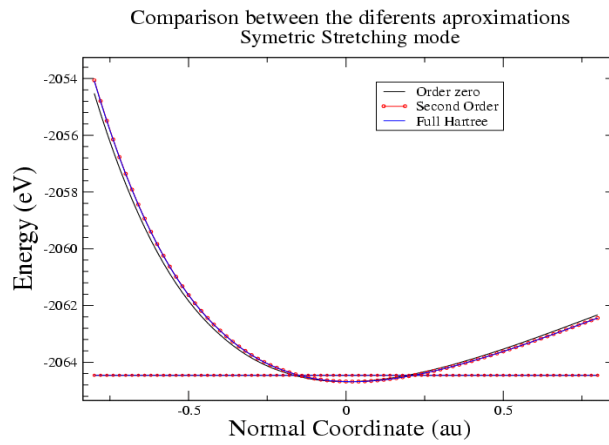


Figura 4.6

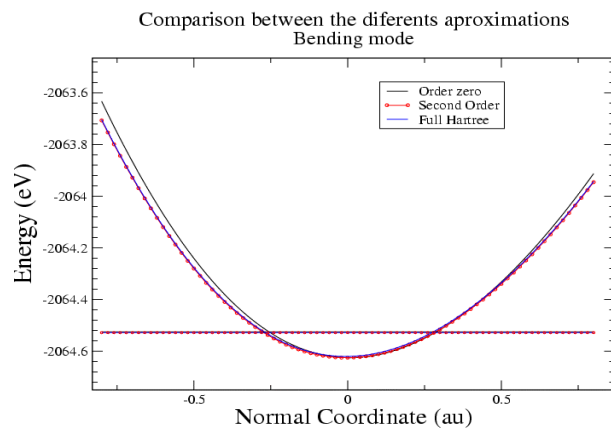


Figura 4.7

Un detalle a tener en cuenta es la separación de los modos de traslación y de rotación que hacemos en la búsqueda de los "modos normales" de vibración. Estos modos introducidos son construídos por rotaciones infinitesimales y dependen de la magnitud de del ángulo. Además, debemos recordar que estamos usando la aproximación de que los modos son armónicos para pequeños desplazamientos. Otro efecto que no podemos cuantificar es el acoplamiento entre rotaciones y vibraciones.

En suma, el método no provee una energía más baja sino una geometría cuántica. La resolución del problema nuclear en esta geometría puede subir o bajar la energía.

Lo importante de nuestro método es que permite resolver el problema nuclear en configuraciones del sistema que no son las de equilibrio. Con esto, podremos estudiar procesos de grandes excursiones del sistema, como ocurre en el *tunneling* por ejemplo.

La Tabla 4.3 compara las características geométricas de la molécula para la configuración clásica y la cuántica. Observamos que para la geometría cuántica los enlaces O-H aumentan 0.015 Å. El ángulo característico se incrementa en 0.35°. El hecho de que los valores para la posición cuántica se alejan de los experimentales es debido al cálculo electrónico. El cálculo electrónico no es bueno, de modo que la comparación con el experimento no es del todo relevante.

Características geométricas	Posición clásica	Posición cuántica	Experimental
Distancia H-O (Å)	0.978	0.993	0.957
Ángulo característico (grados)	105.13	105.48	104.47

Tabla 4.3. Comparación de las características geométricas en las posiciones de equilibrio clásica y cuántica. Se observa un incremento en la longitud H-O de 0.015 Å. El ángulo característico aumenta también en 0.35°. Las diferencias con los resultados experimentales son del orden de 2%.

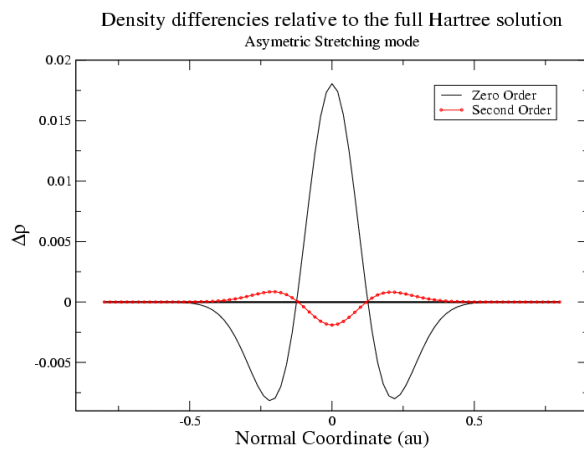


Figura 4.8

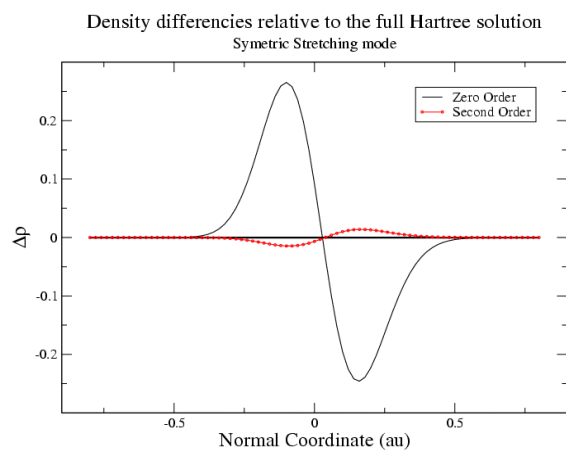


Figura 4.9

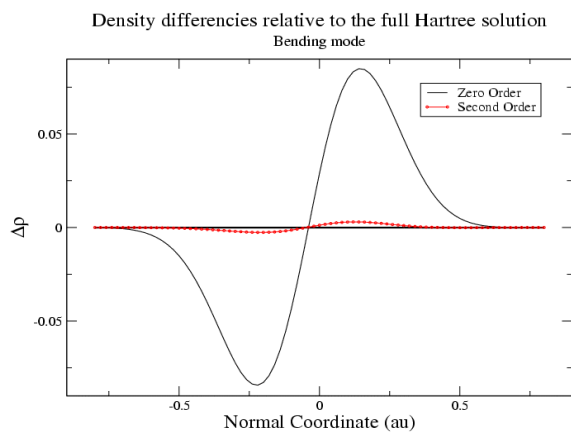


Figura 4.10

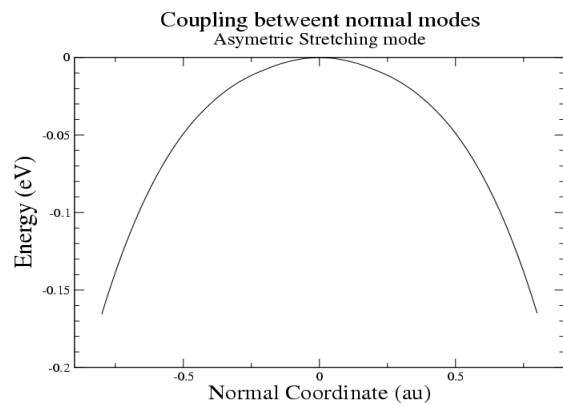


Figura 4.11

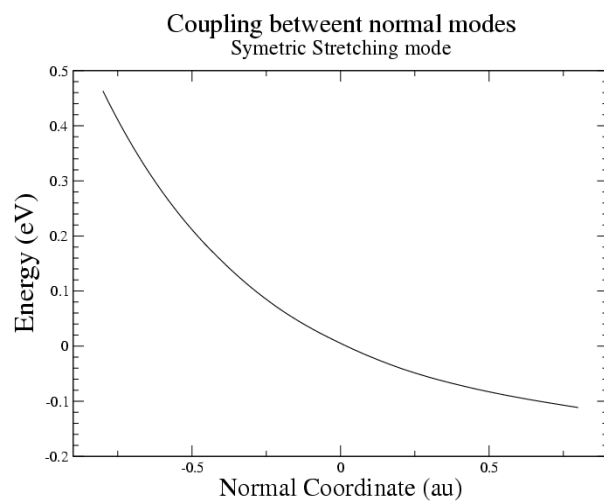


Figura 4.12

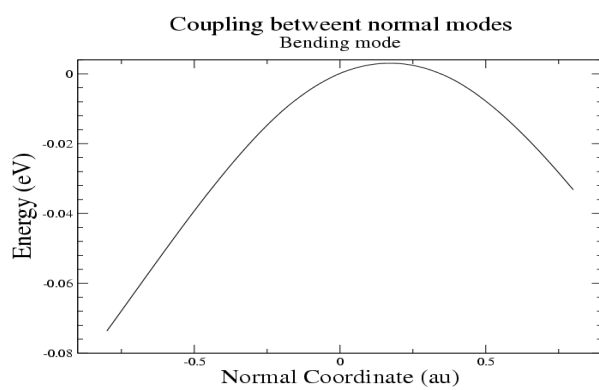


Figura 4.13

4.8 Reconstrucción de la molécula a partir de la función de onda nuclear

Hemos visto que en el método de VSCF la función de onda nuclear es el producto de funciones de onda a lo largo de las coordenadas normales y cada una de ellas es resultado de un problema autoconsistente. (Secc 4.4)

Resolviendo el problema de Hartree usando la descripción en coordenadas normales, se pierde información de la distribución de probabilidad de cada uno de los núcleos del sistema. Lo que proponemos a continuación es un método para reconstruir la molécula a partir de la función de onda nuclear.

Las funciones de onda para cada modo pueden ser ajustadas por funciones tipo gaussianas de la forma

$$\varphi_i(u_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} e^{-\frac{(u_i-u_i^0)^2}{2\sigma_i^2}} \quad (4.32)$$

donde σ_i es la dispersión y u_i^0 es el valor medio. Luego, de (4.21)

$$\Psi(u_1, \dots, u_{3N-6}) = e^{-\sum_{i=1}^{3N-6} \frac{(u_i-u_i^0)^2}{2\sigma_i^2}} \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \quad (4.33)$$

Sea el átomo l , con coordenadas $\{x_l\}$, perteneciente a un arreglo de átomos. La densidad de probabilidad (ρ) se obtiene integrando $|\Psi|^2$ en todas las coordenadas distintas de $\{x_l\}$.

$$\rho(\bar{x}_l) = \int \prod_{-\infty \bar{x}_i \neq \bar{x}_l}^{\infty} |\Psi(u_1, \dots, u_{3N-6})|^2 d\bar{x}_i \quad (4.34)$$

donde debemos usar (4.12) de manera de transformar las coordenadas u_i en las coordenadas x_i .

Si se realiza la integral (4.31), la densidad de probabilidad diverge. En efecto, consideremos el sistema simple de una molécula lineal unidimensional con dos núcleos

iguales ligados por un potencial armónico. Sean x_1 y x_2 las coordenadas de los núcleos 1 y 2 respectivamente. Los modos normales son

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \quad \text{y} \quad u_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \quad (4.35)$$

El modo u_1 es el modo vibracional, por lo que la función de onda nuclear resulta

$$\Psi(u_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_1}} e^{-\frac{(u_1)^2}{2\sigma_1^2}} \quad (4.36)$$

Si queremos conocer la densidad de probabilidad del átomo 1 tenemos que integrar sobre x_2 . De (4.31) y (4.32)

$$\rho(x_1) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_1}} e^{-\frac{(x_1-x_2)^2}{2\sigma_1^2}} dx_2 = 1 \quad (4.37)$$

Luego, la densidad de probabilidad $\rho(x_1)$ es constante y significa que el núcleo no está localizado. El problema es que no consideramos el modo de traslación u_2 . En efecto, la molécula puede trasladarse y tiene probabilidad uniforme a lo largo del eje. Por lo tanto, necesitamos fijar la molécula y no permitir traslaciones. Luego, $u_2=0$ y de (4.32) tenemos que $x_1=-x_2$. Con esto, la integral resulta

$$\rho(x_1) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_1}} e^{-\frac{(x_1-x_2)^2}{2\sigma_1^2}} \delta(x_1 + x_2) dx_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_1}} e^{-\frac{2x_1^2}{\sigma_1^2}} \quad (4.38)$$

entonces la densidad de probabilidad de ubicar el núcleo tiene distribución gaussiana. Por lo tanto, vemos que es necesario fijar los modos de rotación y de traslación a cero. Esto significa que se obtendrán relaciones entre las coordenadas $\{x_i\}$ (a partir de la matriz inversa \mathbf{S}^{-1}) que restringirán el rango de integración.

La ventaja del ajuste gaussiano radica en el hecho de que la integral puede ser hecha analíticamente.

La Figura 4.14 muestra la densidad de probabilidad normalizadas para cada núcleo en el modelo de agua bidimensional. La densidad del oxígeno esta reducida en un factor 50.

Observamos que los hidrógenos están menos localizados que el oxígeno, el cual se comporta prácticamente una partícula clásica. Esto se debe a que los hidrógenos son 16 veces más livianos que el oxígeno.

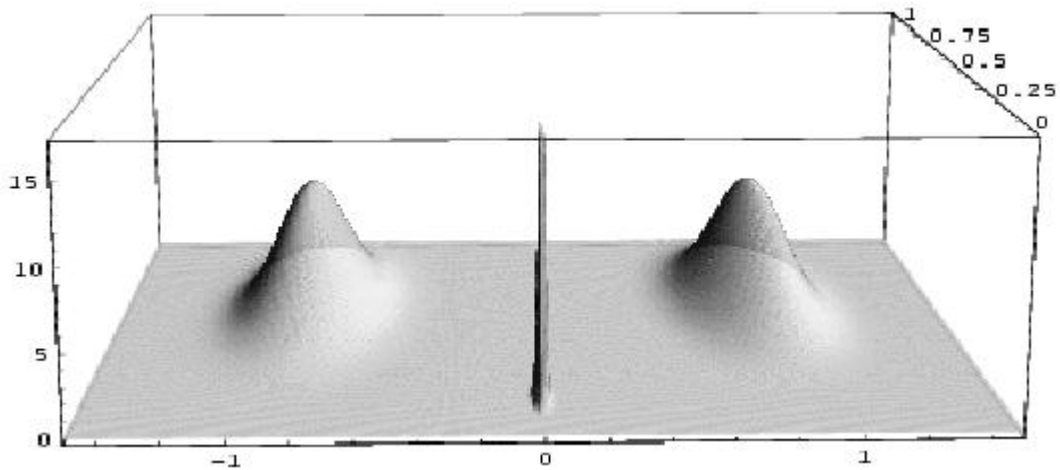


Figura 4.14. Densidad de probabilidad para cada uno de los átomos en el modelo de agua en dos dimensiones. Se observan las densidades de probabilidad para los dos hidrógenos y para el oxígeno (reducida en un factor 50). La deslocalización de los hidrógenos es significativa. El oxígeno se comporta prácticamente como una partícula clásica.

4.9 Apéndice 1

Sean ${}^j\mathbf{A}$ matrices de transformación unitarias. Sea $\{e^i_0\}$ una base inicial. Sea $\{e^i_{j+1}\}$ una base obtenida de $\{e^i_j\}$ a partir de ${}^{j+1}\mathbf{A}$. Luego, la base $\{e^i_{j+1}\}$ puede ser obtenida de la base $\{e^i_0\}$ acumulando a derecha las sucesivas transformaciones ${}^1\mathbf{A}, {}^2\mathbf{A}, \dots, {}^{j+1}\mathbf{A}$.

Demostración

La base $\{e^j_1\}$ se obtiene de la base $\{e^k_0\}$ a partir de ${}^1\mathbf{A}$.

$$e^j_1 = \sum_k {}^1A_{kj} e^k_0 \quad (\text{Ap.1})$$

Analogamente, a partir de ${}^2\mathbf{A}$ obtenemos $\{e^i_2\}$ de $\{e^j_1\}$

$$e^i_2 = \sum_j {}^2A_{ji} e^j_1 \quad (\text{Ap.2})$$

De (Ap.1) resulta

$$e^i_2 = \sum_j {}^2A_{ji} \sum_k {}^1A_{kj} e^k_0 = \sum_k M_{ki} e^k_0 \quad (\text{Ap.3})$$

donde

$$M_{ki} = \sum_j {}^2A_{ji} {}^1A_{kj} = \sum_j {}^1A_{kj} {}^2A_{ji} \quad (\text{Ap.4})$$

por lo tanto, para obtener una base final a partir de una inicial es necesario multiplicar las transformaciones intermedias ${}^j\mathbf{A}$ a derecha.

4.10 Referencias

- (1) L.M. Sander, H.B. Shore, and L.J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 533 (1973)
- (2) R.K. Kalia and P. Vashisha, *Phys. Rev.* **B 17**, 2655 (1978)
- (3) Tie-Cheng Li and Pei-qing Tong, *Phys. Rev.* **A 34**, 529 (1986)
- (4) M. Levy, *Phys. Rev.* **A 26**, 1200 (1982)
- (5) E.H. Lieb, *Physics as Natural Philosophy*, edited by A. Shimony and H. Feshbach (MIT Press, Cambridge, 1982)
- (6) J.F. Capitani, R.F. Nalewajski, and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* **76**, 568 (1982)
- (7) R.F. Nalewajski and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1982)
- (8) R.F. Nalewajski and J.F. Capitani, *J. Chem. Phys.* **77**, 2514 (1982)
- (9) E.K.U. Gross, J.F. Dobson, and M. Petersilka, *Density Functional Theory II*, edited by R.F. Nalewajski, Topics in Current Chemistry Vol. 181 (Springer-Verlag, Berlin, 1996)
- (10) N. Gidopoulos, *Phys Rev.* **B 57**, 2146 (1998)
- (11) P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 1997)
- (12) G. Strang, *Introduction to Linear Algebra* (Wellesley-Cambridge Press, 1993)
- (13) N.J. Wright and R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **112**, 2598 (2000)
- (14) G.M. Chaban, J.O. Jung, and R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **A 104**, 2772 (2000)
- (15) M.A. Ratner and R.B. Gerber, *J. Phys. Chem.* **90**, 20 (1986)
- (16) N.J. Wright and R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **114**, 8763 (2001)
- (17) G.M. Chaban, J.O. Jung, and R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **111**, 1823 (1999)
- (18) N.J. Wright, R.B. Gerber, and D.J. Tozer, *Chem. Phys. Lett.* **324**, 206 (2000)
- (19) J.M. Chaban, J.O. Jung, and R.B. Gerber, *J. Phys. Chem.* **A 104**, 10 035 (2000)
- (20) K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, and M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **113**, 1005 (2000)
- (21) S. Irle and J.M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **113**, 8401 (2000)
- (22) K.M. Christoffel and J.M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* **85**, 220 (1982)
- (23) H. Romanowski and J.M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **82**, 4155 (1985)
- (24) S. Carter, S.J. Culik, and J.M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **107**, 10 458 (1997)
- (25) J.O. Jung and R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 10 682 (1996)
- (26) L.S. Norris, M.A. Ratner, A.E. Roitberg, and R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 11 261 (1996)
- (27) N.I. Gidopoulos and J. Kohanoff, unpublished data, 2003.

Capítulo 5

Avances en el estudio del problema de tunneling

5.1 Introducción

El estudio del problema de *tunneling* es de importancia fundamental para entender el comportamiento de átomos livianos en moléculas y sólidos. Los fenómenos tales como difusión, fricción interna, doble inversión y frecuencias de oscilación de hidrógenos se basan en este proceso que es puramente cuántico y se presenta aún a temperatura cero.⁽¹⁾ De manera de comprender el fenómeno en forma cualitativa, se muestran a continuación dos ejemplos: uno en moléculas y otro en sólidos.

En la Figura 5.1 se observa el proceso de doble inversión en la molécula de amoníaco NH_3 . El hecho de que los hidrógenos evolucionen desde una configuración de equilibrio a la otra (tal como sucede con un paraguas que se invierte en día de viento) está vinculado con una barrera de potencial. En efecto, los hidrógenos, en su movimiento hacia la configuración simétrica, deben vencer una barrera de energía cuyo máximo es la energía del sistema cuando todos los átomos están en un mismo plano. La Figura 5.2 muestra un ejemplo ilustrativo de *tunneling* de un átomo de hidrógeno en un sólido. Análogamente, el máximo de la barrera de potencial corresponde a la configuración en la cual los átomos 1, 2, 3 y 4 de la red y el átomo que difunde están en un mismo plano, pues esta configuración es la que provoca la mayor distorsión de la red.

En ambos casos, si la barrera es alta la transición será difícil. Si la barrera es baja, la transición será fácil.

Supongamos el sistema en una cierta configuración y que no permitimos la transición hacia el otro estado. Sea ψ_L (Izquierda) la función de onda del estado fundamental en esta configuración. De igual forma, para el sistema en la otra configuración, sea ψ_R (Derecha) la función de onda del estado fundamental (Figura 5.3a).

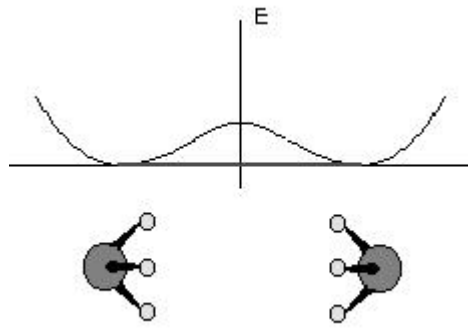


Figura 5.1. Proceso de doble inversión en la molécula de amoníaco. Para pasar de la configuración NH_3 a la H_3N , la molécula tiene que superar la energía que corresponde a la configuración en que los átomos están en un mismo plano. El proceso es similar a la inversión de un paraguas en un día de viento.

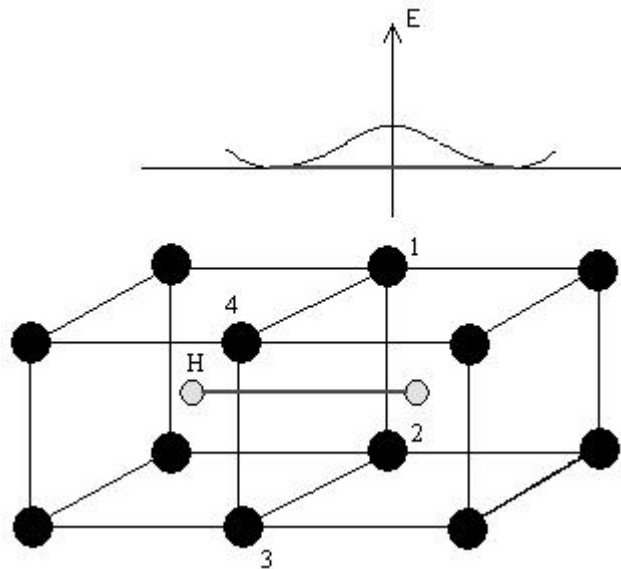


Figura 5.2. Tunneling de hidrógeno en un sólido . El máximo de energía ocurre para la mayor distorsión y corresponde a la configuración en la cual los átomos 1, 2, 3, 4 y el átomo de hidrógeno están en un mismo plano.

Observamos que las funciones de onda de la configuración izquierda tiene amplitud no nula en la región de la configuración derecha, y viceversa. Este efecto es puramente cuántico y caracteriza el proceso de *tunneling*.

El hecho de que la amplitud de la función de onda para una configuración sea no nula en la otra, indica que la funciones de onda del sistema deben ser extendidas y no localizadas.

Una aproximación consiste en calcular las funciones de onda resultantes como la combinación lineal de las funciones de onda ψ_L y ψ_R .⁽²⁾ Por lo tanto, las funciones de onda del sistema son la función de onda simétrica (ψ^s) y la función de onda antisimétrica (ψ^a) (Figura 5.3b)

$$\psi^s = \psi_L + \psi_R \quad (\text{simétrica})$$

$$\psi^a = \psi_L - \psi_R \quad (\text{antisimétrica})$$

La función simétrica es la de más baja energía.

La diferencia de energía entre el estado simétrico y el antisimétrico depende del sistema: por ejemplo, para la molécula de amoníaco, la diferencia es de 0.79 cm^{-1} o 24 GHz.

Luego, la molécula en el estado simétrico puede ser excitada a el estado antisimétrico que se encuentra a una energía de 24GHz por encima. Esta frecuencia corresponde a la región de las microondas.⁽³⁻⁴⁾ En cualquier estado, el sistema tiene igual probabilidad de encontrarse en ambas configuraciones.⁽²⁾

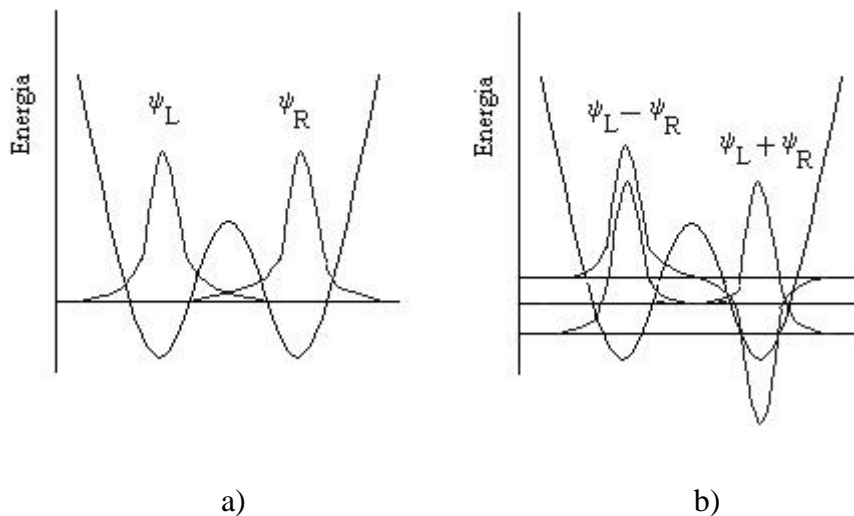


Figura 5.3 a) A primera aproximación, el sistema oscila como un oscilador armónico en cada uno de los pozos: las funciones de onda que se muestran corresponden al estado fundamental para cada oscilación. b)

Cuando el *tunneling* es permitido, las funciones de onda del sistema pueden ser modeladas como una combinación lineal de dos osciladores independientes. Se obtiene una función de onda simétrica $\psi_L + \psi_R$ y otra antisimétrica $\psi_L - \psi_R$. La diferencia de energía entre los dos estados es la frecuencia de *tunneling*.

5.2 Modelo propuesto

El modelo de la superposición de las funciones de onda en cada pozo, describe muy bien el proceso en forma cualitativa. Sin embargo, la resolución del problema es más complicada.

En el Capítulo 3 presentamos el método de *Nudged Elastic Band*. Este método permite calcular el camino de mínima energía clásico que sigue un sistema al evolucionar de un estado a otro. Allí resolvimos el modelo ficticio del agua en dos dimensiones. La minimización del camino considera sólo la energía electrónica y trata a los núcleos como partículas clásicas. En el Capítulo 4 propusimos un método para resolver el problema cuántico de los núcleos (en su estado fundamental) para configuraciones del sistema que no sean las de equilibrio. La idea ahora consiste en tomar los dos métodos y resolver el problema de *tunneling* encontrando el camino de mínima energía cuántico.

Consideremos una de las imágenes a lo largo de la banda elástica convergida (Figura 5.4).

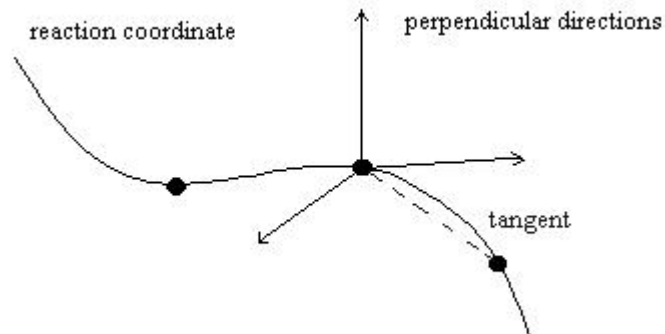


Figura 5.4. Resolución del problema nuclear para cada punto a lo largo del camino de mínima energía. El segmento que une una configuración con su vecina (línea a trazos) es, aproximadamente, la tangente al camino de mínima energía. Las direcciones perpendiculares que minimizan la energía de punto cero (líneas rectas) son usadas para resolver el problema nuclear en esa configuración.

La dirección que la une con su vecina corresponde a la forma en que el sistema evoluciona hacia esa nueva imagen (que es aproximadamente la tangente a lo largo del

camino de mínima energía). Con esto, sabemos que el sistema se moverá en esa dirección. Tomando esta dirección fija, buscamos las direcciones perpendiculares al camino que minimicen la energía de punto cero del sistema en esa configuración (Secc. 4.3). Con esto se pretende encontrar la mejor separación de la función de onda total como producto de Hartree de variables independientes, ortogonales a la coordenada de reacción en ese punto.

Luego, para cada punto de la banda tenemos una matriz R (4.12) que vincula las coordenadas escaleadas $\{q\}$ con las coordenadas que minimizan la energía de punto cero $\{u\}$ del subespacio ortogonal a la coordenada de reacción. Supongamos N átomos. Luego, son necesarias $3N$ coordenadas para la descripción del sistema. Llamemos u_l a la coordenada que describe el camino de mínima energía. Esta coordenada es una función complicada de las coordenadas reales. Por lo tanto, la matriz R depende de la coordenada u_l . Renombremos $R^{-1}=T$ (4.12). Luego

$$\bar{q} = T\bar{u}$$

o, en forma equivalente

$$q_j = \sum_{k=1}^{3N} T_{jk}(u_l)u_k \quad (5.1)$$

El Hamiltoniano en coordenadas escaleadas tiene la siguiente expresión

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial^2 q_i} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_{\{q\}}^2 + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \quad (5.2)$$

donde V es la superficie de energía potencial (PES).

Si queremos resolver el problema en las coordenadas $\{u\}$, es necesario transformar el laplaciano de (5.2). Las coordenadas $\{u\}$ constituyen un conjunto de coordenadas

curvilíneas ortogonales. En efecto, la matriz T es unitaria. La transformación del laplaciano de coordenadas $\{q\}$ a coordenadas $\{u\}$ es la siguiente.⁽⁵⁾

$$\nabla_{\{u\}}^2 = \frac{1}{h_1 h_2 \dots h_{3N}} \left[\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial u_i} \left(\frac{\prod_{j \neq i}^{3N} h_j}{h_i} \frac{\partial}{\partial u_i} \right) \right] \quad (5.3)$$

donde h_i es la métrica y está dada por

$$h_i = \sqrt{\sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial q_j}{\partial u_i} \right)^2} \quad (5.4)$$

De (5.1), la expresión anterior resulta

$$h_i = \sqrt{\sum_{j=1}^{3N} \left(\sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial T_{jk}(u_1)}{\partial u_i} u_k \right) + T_{ji} \right)^2} \quad (5.5)$$

Observamos que, si $i \neq 1$, el término de la derivada se hace cero. Luego, si $i \neq 1$, $h_i = 1$ pues T es unitaria para todo valor de u_1 . Si $i = 1$, de (5.5) tenemos

$$h_1 = \sqrt{\sum_{j=1}^{3N} \left(\sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial T_{jk}(u_1)}{\partial u_1} u_k \right) + T_{j1} \right)^2} \quad (5.6)$$

Con esto, la expresión (5.3) resulta

$$\nabla_{\{u\}}^2 = \frac{1}{h_1} \left[\frac{\partial}{\partial u_1} \left(\frac{1}{h_1} \frac{\partial}{\partial u_1} \right) + \sum_{i=2}^{3N} \frac{\partial}{\partial u_i} \left(h_1 \frac{\partial}{\partial u_i} \right) \right] = f(u_1) \frac{\partial}{\partial u_1} + \frac{1}{h_1^2} \frac{\partial^2}{\partial^2 u_1} + \sum_{i=2}^{3N} \left(\frac{\partial^2}{\partial^2 u_i} \right) \quad (5.7)$$

donde

$$f(u_1) = \frac{-(\partial h_1 / \partial u_1)}{h_1^3} \quad (5.8)$$

En cada punto u_1 , la matriz T define las coordenadas transversales u_j . Estas coordenadas corresponden a las direcciones transversales al camino de reacción y minimizan la energía de punto cero del sistema en esa configuración. Los valores de u_j ($j \neq 1$) corresponden a los valores de espectación a lo largo de esas coordenadas. Para los modos de rotación y vibración, no hay asociado un potencial y fijamos $u_j = 0$. Es decir, para cualquier configuración a lo largo del camino de mínima energía, no permitimos que el sistema rote ni se traslade (en sólidos estos problemas no aparecen). Por lo tanto, nos centraremos en las direcciones vibracionales.

Generalmente, la frecuencia de *tunneling* para el estado fundamental de un sistema es mucho más pequeña que las frecuencias fundamentales de los modos vibracionales. Es decir, el sistema oscila lentamente en la coordenada de reacción y mucho más rápido en las direcciones transversales. Con este argumento, hacemos la aproximación de que la función de onda nuclear para las coordenadas transversales, depende paraméricamente de la coordenada u_1 . Esta aproximación es análoga a la aproximación de Bohr-Oppenheimer: se resuelve la función de onda a lo largo de coordenadas transversales (coordenadas rápidas) que siguen instantáneamente la coordenada u_1 (coordenada lenta). Con esto, la función de onda nuclear se expresa de la siguiente manera

$$\Psi(u_1, \dots, u_{3N-6}) = \varphi_1(u_1) \chi_{u_1}(u_2, \dots, u_{3N-6}) \quad (5.9)$$

donde, de (5.7) resulta

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=2}^{3N} \left(\frac{\partial^2}{\partial^2 u_i} \right) + V_{u_1}(u_2, \dots, u_{3N-6}) \right] \chi_{u_1}(u_2, \dots, u_{3N-6}) = \varepsilon(u_1) \chi_{u_1}(u_2, \dots, u_{3N-6}) \quad (5.10)$$

Por lo tanto, para cada valor u_1 fijo, se resuelve la función de onda nuclear en las coordenadas transversales. La energías $\varepsilon(u_1)$ constituyen la energía cuántica a lo largo del camino de reacción y es el término del potencial para la coordenada u_1 . De (5.7)

$$= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \left[f(u_1) \frac{\partial}{\partial u_1} + \frac{1}{h_1^2} \frac{\partial^2}{\partial^2 u_1} \right] + \varepsilon(u_1) \right\} \varphi_1(u_1) = E \varphi_1(u_1) \quad (5.12)$$

donde E es la energía total del estado fundamental del sistema. La diferencia de energía entre este estado y el primer excitado, es la frecuencia de *tunneling*.

El hamiltoniano en las coordenadas transversales (5.10), se resuelve en la aproximación de Hartree (Secc 4.4) para cada u_1 a lo largo del camino. Los valores de expectación $\langle u_j \rangle$ ($j \neq 1$) se utilizan para evaluar la métrica h_1 (5.6). La dificultad para encontrar la función de onda en la coordenada u_1 está en el término de derivada primera (5.12). En efecto, al discretizar la coordenada u_1 , la derivada primera provoca que la matriz hamiltoniana resulte **no hermítica**. Esto hecho, no garantiza que los observables del sistema (energías, frecuencias, etc) correspondan a magnitudes físicas medibles.⁽²⁾ Sin embargo, hemos partido de un hamiltoniano hermítico (5.2) y la transformación del laplaciano (5.3) fue la que introdujo la no hermiticidad. Esto también ocurre en la resolución del átomo de hidrógeno. El hamiltoniano en coordenadas reales es hermítico, mientras que la transformación a coordenadas esféricas provoca una no hermiticidad en la coordenada radial (r).⁽³⁾ Multiplicando a la función de onda radial por r^2 , se obtiene un hamiltoniano que es hermítico. Los polinomios resultantes son los polinomios de Laguerre.

Por lo tanto, es poco probable que el cambio de coordenadas transforme un problema bien definido en uno que no sea bien definido.

No obstante, la transformación de coordenadas entre las variables $\{q\}$ y las variables $\{u\}$ para nuestro problema, es una expresión no explícita y muy complicada. Por lo tanto, es muy difícil introducir una transformación como se hace en la resolución del átomo de hidrógeno.

En suma, creemos que el problema sigue siendo bien definido y es posible encontrar la solución el modelo propuesto. Lamentablemente, no hubo más tiempo para seguir investigando. Este problema queda abierto y será estudiado en el futuro.

5.3 Referencias

- (1) I. Svare, *Physica* **B145**, 293 (1987)
- (2) D. Park, *Introduction to the Quantum Theory* (McGraw-Hill, 1964)
- (3) P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 1997)
- (4) D.M. Dennison and G.E. Uhlenbeck, *Phys.Rev.* **41**, 313 (1932)
- (5) A.I. Borisenko and I.E.Tarapov, *Vector and Tensor Analysis with Applications* (Dover Publications, Inc. New York, 1968)

Conclusiones generales

Para entender el comportamiento de hidrógeno en moléculas y sólidos, es necesario introducir los grados de libertad nucleares para obtener una correcta descripción de las propiedades.

En este trabajo de tesis hemos estudiado el problema cuántico de los núcleos. El método de Vibrational Self Consistent Field (VSCF) propone la resolución del problema cuántico nuclear (en su estado fundamental) en el esquema de Hartree, es decir, considerando a los núcleos como partículas distinguibles. Los "modos normales de vibración" son propuestos como el mejor conjunto de coordenadas para la descripción del sistema. El problema de la interacción electrónica ha sido resuelta con DFT en la aproximación de Gradientes Generalizados (GGA).

Los procesos de *tunneling* involucran cambios en la geometría de un sistema a través de la evolución desde una configuración a otra. Esta evolución implica que el sistema debe recorrer un camino (coordenada de reacción) tomando configuraciones que no son las de equilibrio.

Una de las limitaciones del método de VSCF es que no permite reproducir procesos de *tunneling*.

Con el objetivo de modelar procesos de *tunneling*, hemos propuesto una modificación del método de VSCF para resolver el problema cuántico de los núcleos en configuraciones que no correspondan a las de equilibrio clásica. Esta modificación usa el método de *Nudged Elastic Band* (NEB) para encontrar el camino de mínima energía clásico entre dos configuraciones de equilibrio. Para cada configuración a lo largo de la coordenada de reacción, se resuelve el problema de los núcleos en el esquema de VSCF a lo largo de direcciones que minimizan la energía de punto cero del sistema.

Hemos estudiado el caso particular de la molécula de agua. Implementamos el método de VSCF y resolvimos el problema nuclear, en su estado fundamental, para la posición de equilibrio clásica. Debido a las anarmonicidades de los potenciales a lo largo de cada uno de los modos, la posición de espectación del arreglo molecular (posición cuántica) no coincide con la posición de equilibrio clásica. De manera de obtener una mejor descripción del sistema, modificamos la molécula a su posición cuántica y resolvimos nuevamente el problema nuclear. Se encontraron variaciones en las frecuencias fundamentales para los modos de vibración y se observó un aumento en la energía total al modificar la molécula.

Para el caso de *tunneling*, estudiamos el modelo ficticio de la molécula de agua bidimensional. Hemos encontrado un hamiltoniano para resolver la frecuencia de *tunneling* a lo largo de la coordenada de reacción. Sin embargo, el hamiltoniano expresado en estas coordenadas (que son funciones complicadas de las coordenadas reales) resulta **no hermítico** por lo que no está garantizada una descripción física del proceso. Creemos que la transformación de coordenadas introducida, no provoca que el problema resulte no ser bien definido. Por cuestiones de tiempo, no fue posible seguir investigando el problema. En el futuro nos centralizaremos en resolver el modelo propuesto.

Agradecimientos

Este trabajo resume cuatro años de mi vida. Cuatro años llenos de emociones, de alegrías y tristezas, de aprendizaje, de crecimiento.

Considero que la culminación de mis estudios es suma de mi esfuerzo y del cariño de la gente que me rodea. Por esto, creo que cada una de las personas que han estado a lo largo de este camino, tienen un pedacito de mérito en este logro.

En este período he experimentado lo difícil y emocionante que significa transitar el camino de la vida. La dedicación invertida en este tiempo me produce un dejo de nostalgia. Atrás quedan las largas e interminables horas de estudio, los parciales, los finales, la presión. Este es el fin de una etapa. Las presiones se transformarán en otras. Las responsabilidades serán diferentes. Pero lo más importante, es que todo lo vivido formará parte de los mejores recuerdos de mi vida.

Muchos son los agradecimientos que quiero expresar. Muchos son los sentimientos que quiero compartir y dedicar.

A mis viejos. Los mejores padres que pude haber tenido. Gracias por ser el ejemplo de vida que son.

A mi hermano Nicolás. Este logro es tuyo también.

A Vale, la mujer que amo. Gracias por todo el apoyo que me brindas día a día. Gracias por permitirme compartir mi vida con vos.

Al Dr. Alfredo Caro por confiar en mí. Por su docencia durante mi trabajo especial. Por la paciencia inigualable, esa paciencia que caracteriza a los buenos docentes. Por haberme hecho sentir parte de su familia. Por tratarme con respeto. A Magdalena, por preocuparse de mi como si fuera un hijo más. A Alfredito, por hacer de mi estadía en Livermore un lindo recuerdo. Gracias a los tres.

A Jorge Kohanoff por toda su ayuda en la realización del trabajo. Por su hospitalidad y buen humor. Gracias por todo.

A Brian, por su buena disposición durante mi visita a Livermore.

Al grupo MECOM del Centro Atómico Bariloche: Daniel, Pablo, Juan, "Mute", "el Turco", "el Cordobés", Roberto, Jorge, Gaby Puente, Edmundo, Daniela, Gustavo. Un especial agradecimiento a Enzo por su ayuda permanente en mis problemas computacionales que, la mayoría de las veces, me resultan un abismo sin fondo. Muchas gracias.

A Nachito. A Diego Corregidor.

A mi amigo Octavio, con quien hemos vivido muchas emociones.

A los gemelos Valluzzi.

A ib99. A Erica, Adrián, "el Roso", Luisito, "el Enano".

A los profesores. En especial a César y Karen por ayudarme y confiar en mí.

A Karina Pallanza y mi hermosa "sobrinita" Sofía. Gracias por las charlas. Gracias por la

contención. Gracias por tu hermosa amistad.

A mi querida gente de Biblioteca: Ale, Marisa, Gaby, Hugo y "Gachi". Gracias por haber estado en los peores momentos. Gracias por todo el cariño que me brindan.

A las chicas de secretaría. Gracias por el trabajo y la paciencia con la burocracia. A Gaby Carmona por brindarme su confianza.

A la familia Rojas, por haberme hecho un hijo más. Sin su apoyo esto no hubiera sido posible. Los siento como mi familia. Gracias por abrirme sus puertas. A Adrián, "Waly", Marce. A la familia Andreu.

A Karina Pérez . Ha pasado mucho tiempo desde que nos conocimos. Hemos vivido cosas muy duras juntos. Quiero que aceptes este trabajo como una muestra de mi cariño.

A la gente de Personal: Fer, Alicia, Martín, María Delia, Inés, Mónica. Gracias por la contención que me brindaron. Al personal de Despacho. Al "Gitano" Yañez y su familia. A Gladys Campagno. A Sandra Oporto.

A la familia Martínez. No alcanzan las palabras para expresar mi emoción. Su amor es uno de los pilares en mi vida. Gracias por todo.

A Kari, Paula, Andrea, Fede y todos mis amigos del Comahue. Gracias por compartir conmigo esta hermosa vida estudiantil.

A Julio Andrade, María Elena y todos los chicos del curso de Química Orgánica del CRUB del año pasado. Gracias por hacerme sentir uno más.

A los pibes del barrio: Facu, Cris, "Petete".

A los chicos: Santi, Nacho, Pablo, "Lichi", Sergio, Pablito, "Barbi", "Belu", Claudia, Alejandra, Anahí.

A mis primos. A mi abuela Magdalena. A mi tías.

A mi abuela Yolanda que me ha enseñado con su ejemplo que nunca hay que bajar los brazos.

A la familia Mueller.

A "Marian", Noe, Yami, Martín, Juan Martín, Pao, Romi.

A "Papo", Ale, Laura, Lorena, Sandro y todos los chicos. A la familia Maliqueo.

A la gente de la Universidad Nacional de La Plata.

A las personas que me han apoyado en su momento y que por cuestiones diversas, la vida nos ha separado.

Es muy probable que me falten muchos nombres. Pido perdón.

Les agradezco a todos profundamente. Le agradezco a la vida por permitirme ser feliz.