



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**SIMULACIÓN DE DINÁMICAS MOLECULARES NO
ADIABÁTICAS: IMPLEMENTACIÓN Y
COMPARACIÓN DE MÉTODOS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

IGNACIO LOAIZA GANEM



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. LUIS BENET FERNÁNDEZ
2017**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hitotsu

Agradecimientos

A mi papá, por todos los sacrificios que ha hecho sin importar lo grandes que sean, enseñándome qué son la lealtad y el amor.

A mi hermano, por siempre estar allí para mí.

A Añu, por criarme e inculcarme valores.

A mi mamá y a mi familia, por el apoyo que me han dado.

A mis amigos, por ser mi segunda familia.

A Luis, por ser un excelente asesor, además de tenerme toda la paciencia del mundo.

A la UNAM, por todo lo que me ha dado.

A Artur e Ilya, por toda su ayuda y también por su paciencia.

Y finalmente a mis Senseis, por enseñarme mi camino.

Índice general

1. Introducción	1
2. Marco teórico	5
2.1. Hacia la aproximación de Born-Oppenheimer	5
2.1.1. Derivación de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo	5
2.1.2. La separación de Born-Oppenheimer	7
2.1.3. La aproximación de Born-Oppenheimer	9
2.2. Métodos semi-clásicos	11
2.2.1. Derivación del movimiento clásico	11
2.2.2. Dinámicas electrónicas y adiabaticidad	13
2.2.3. Método del campo medio (de Ehrenfest)	15
2.2.4. Surface Hopping y el algoritmo de Tully	18
2.3. Método “exacto”	23
3. Superficies de potencial	27
3.1. Adiabaticidad y construcción de las superficies	27
3.2. Modelo periódico	29
3.2.1. Modelo armónico	30
3.2.2. Modelo sinusoidal	32
4. Resultados	35
4.1. Modelos, resultados y sus discusiones	35
4.1.1. Sistemas de prueba	35
4.1.2. Sistemas metálicos	48
4.2. Discusión general	56

5. Conclusiones	59
Bibliografía	61

Capítulo 1

Introducción

La mecánica cuántica podría ser considerada la teoría física más exitosa en la historia de la humanidad. La ecuación de Schrödinger, junto con la función de onda, son utilizadas para obtener la mayor cantidad de información que se puede tener de un sistema físico no relativista, de la misma forma que la trayectoria de una partícula es lo más que se puede obtener a partir de la mecánica clásica. A pesar de todos los desarrollos matemáticos que se han efectuado alrededor de las ecuaciones diferenciales, sigue siendo imposible, salvo para algunos modelos muy sencillos, obtener soluciones analíticas para algún problema en la mecánica cuántica. Es debido a esto, y al rápidamente creciente desarrollo de la computación, que los métodos de simulaciones numéricas están siendo cada vez más utilizados para la modelación de sistemas cuánticos. Sin embargo, las simulaciones de ecuaciones diferenciales parciales pueden ser extremadamente ineficientes, volviéndose prohibitivamente tardadas rápidamente. Es natural que hayan surgido una multitud de métodos diferentes, los cuales se ayudan de diferentes aproximaciones para volver los cálculos factibles.

Para las simulaciones de átomos, moléculas, y en general de materiales, se utilizan entonces distintos métodos en función del número de átomos en el sistema, ya que cada método tendrá un nivel de exactitud distinto, así como una capacidad de modelar más átomos, como se puede ver en la Figura 1.1.

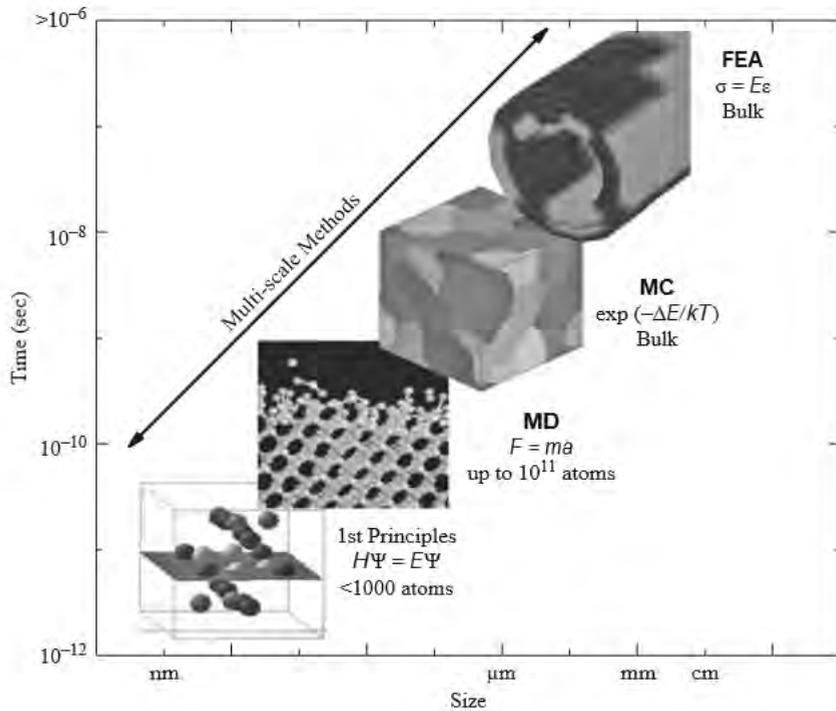


Figura 1.1: Esquema de los métodos para dinámicas en materiales utilizados en función del tamaño del sistema. Figura tomada de [1].

Algunos de los diferentes métodos utilizados son:

“1st Principles”: Primeros principios

Para hacer este tipo de simulaciones, se parte de la ecuación de Schrödinger, teniendo que es el método más exacto de los aquí mencionados. Es utilizado cuando se tienen menos de 1000 átomos.

“Molecular Dynamics”: Dinámicas Moleculares

Se utiliza cuando se tienen hasta 10^{11} átomos, simulando las interacciones clásicas entre ellos a partir de la ecuación de Newton.

Monte Carlo

Utilizando herramientas de la física estadística, se simula estocásticamente el problema a través de su función de partición.

“Finite Element Analysis”: Análisis de Elemento Finito

Se divide el sistema en muchas subsecciones, calculando variables como el esfuerzo, presión, temperatura, etc. Las subsecciones están entonces relacionadas por ecuaciones diferenciales, las cuales son resueltas numéricamente.

Plan de trabajo

Una vez que se tienen los distintos métodos utilizados para las simulaciones, hay que plantear el problema a resolver para poder escoger un método adecuado. En este trabajo sólo se busca estudiar el comportamiento de pocos átomos y/o moléculas, por lo cual vamos a utilizar simulaciones de primeros principios, también conocidas como *ab initio*. Estos métodos son utilizados ya que, como se verá en este trabajo, las simulaciones que parten de integrar directamente la ecuación de Schrödinger son muy ineficientes, por lo cual se deben de considerar algunas aproximaciones que dan lugar a distintos algoritmos. A pesar de que existen una gran variedad de algoritmos para hacer este tipo de simulaciones, el objetivo de este trabajo será implementar algunos de los más utilizados en la química cuántica.

Este trabajo se inició durante una estancia de investigación, y el proyecto en el que se trabajó busca proponer un nuevo algoritmo de simulación, por lo cual estudiar las limitantes de cada algoritmo resulta importante para entender qué clase de beneficios ofrece este nuevo método. Después de hacer esto, se buscará crear un modelo simplificado de una superficie periódica que pueda reproducir su comportamiento, y que reduzca su complejidad. Este modelo será utilizado en otros trabajos, junto con los programas que se implementen, para estudiar una reacción química en una superficie periódica.

El trabajo constará entonces de un marco teórico, en el cual se desarrolla toda la teoría necesaria para deducir los algoritmos de Ehrenfest y el Fewest Switches Surface Hopping (FSSH) desarrollado en el artículo de Tully [2]. También se deducirá el algoritmo del Split Operator (SPO), el cual es utilizado para integrar directamente una función de onda a partir de la ecuación de Schrödinger. En el siguiente capítulo se hablará de las superficies de potencial adiabáticas, así como del modelo de una superficie periódica y la simplificación de este modelo que se hizo en este trabajo para disminuir los tiempos de computo. Finalmente se mostraran los resultados de todas las simulaciones hechas a partir de estos algoritmos, se comentarán y se hará una conclusión.

Capítulo 2

Marco teórico

La mayor parte del marco teórico está fuertemente apoyado en los siguientes artículos y libros: [3, 2, 4, 5, 6, 7]. También se utilizaron los siguientes artículos para entender mejor varios conceptos: [8, 9, 10, 11, 12, 13].

2.1. Hacia la aproximación de Born-Oppenheimer

2.1.1. Derivación de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

El problema más general al que nos podemos enfrentar en la mecánica cuántica, si no consideramos efectos relativistas ni espines, está dado por

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{x}, t) \Psi(\mathbf{x}, t), \quad (2.1)$$

donde $\Psi(\mathbf{x}, t)$ denota a la ecuación de onda que describe al sistema, \hat{H} su Hamiltoniano y \mathbf{x} el vector que trae todas las coordenadas del problema. En general, el Hamiltoniano puede tener una dependencia temporal; sin embargo, en este trabajo sólo vamos a considerar Hamiltonianos que no tienen dependencia temporal. Además, vamos a trabajar en unidades atómicas, por lo cual se toma $\hbar = 1$ (tomando también a la masa del electrón y su carga como uno, sea $m_e = 1$ y $e = 1$). Finalmente, como vamos a estar considerando el problema para moléculas, vamos a utilizar a \mathbf{r} para denotar la colección de coordenadas electrónicas (i.e. las coordenadas que se

utilizan para describir a todos los electrones del sistema), mientras que \mathbf{R} será la colección de coordenadas nucleares (i.e. las coordenadas de todos los núcleos del sistema). Bajo estas consideraciones, la ecuación anterior puede reescribirse como

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t). \quad (2.2)$$

Ahora, vamos a separar a Ψ en dos partes, una con la dependencia espacial y otra con la dependencia temporal, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})T(t)$. Si utilizamos esta expresión y la remplazamos en la ecuación 2.2, obtenemos

$$i\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})T'(t) = \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})T(t). \quad (2.3)$$

Separando variables, llegamos a

$$i \frac{T'(t)}{T(t)} = \frac{\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})}. \quad (2.4)$$

Como podemos ver, del lado izquierdo de esta ecuación sólo existe una dependencia temporal, mientras que del lado derecho sólo existe una dependencia espacial. Debido a esto, ambos lados de la ecuación deben ser iguales a una misma constante, de donde podemos escribir que

$$i \frac{T'_E(t)}{T_E(t)} = \frac{\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_E(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\psi_E(\mathbf{r}, \mathbf{R})} = E. \quad (2.5)$$

De aquí podemos llegar a dos ecuaciones. La primera ecuación, para la parte temporal, es

$$iT'_E(t) = ET_E(t), \quad (2.6)$$

lo cual implica que

$$T_E(t) = C_E e^{-iEt}, \quad (2.7)$$

siendo C_E una constante que corresponde a $T_E(0)$. La segunda parte de la ecuación 2.5 resulta ser

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_E(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi_E(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.8)$$

que corresponde a una ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Se tendrá entonces que la solución general al problema va a está dada por

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_E C_E e^{-iEt} \psi_E(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.9)$$

ya que la ecuación de Schrödinger es lineal, por lo cual su solución general está dada por la suma de sus soluciones particulares.

2.1.2. La separación de Born-Oppenheimer

De la ecuación 2.8, se desprende una ecuación diferencial parcial para las coordenadas, de la cual, si se conoce el operador Hamiltoniano, se puede resolver (teóricamente) el problema y encontrar las eigenfunciones ψ_E . Sin embargo, debido a la rápidamente creciente complejidad para encontrar una solución en función del número de coordenadas, se aplica la aproximación de Born-Oppenheimer, a la cual llegaremos más adelante. Por el momento, escribamos el operador Hamiltoniano para una molécula

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.10)$$

donde \hat{T}_N corresponde al operador de energía cinética nuclear, \hat{T}_e al de energía cinética electrónica, \hat{V}_{NN} al de energía potencial para la interacción entre los núcleos, \hat{V}_{Ne} al de la energía potencial para la interacción entre los núcleos y los electrones, y \hat{V}_{ee} al de la energía potencial para la interacción entre los electrones. Los operadores cinéticos están dados por el operador momento al cuadrado, el cual a su vez corresponde a segundas derivadas espaciales, y los operadores de energía potencial van a estar dados por interacciones Coulombianas. Por lo tanto, llegamos a

$$\hat{T}_N(\mathbf{R}) = \frac{-1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{1}{M_\alpha} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2} \right) = \frac{-1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (2.11)$$

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2, \quad (2.12)$$

$$\hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_N} \frac{q_\alpha q_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_N} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}, \quad (2.13)$$

$$\hat{V}_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha, i}^{N_N, N_e} \frac{q_\alpha q_i}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} = - \sum_{\alpha, i}^{N_N, N_e} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.14)$$

$$\hat{V}_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.15)$$

donde M_α representa la masa de cada núcleo y Z_α su número de protones, N_N es el número de núcleos y N_e el de electrones. Ya que estamos operando en el espacio de coordenadas, los operadores de energía potencial se aplican como funciones, por lo cual de aquí en adelante los escribiremos simplemente como V_{NN} , V_{Ne} y V_{ee} . De aquí, vamos a escribir al Hamiltoniano total del sistema en dos partes, sea

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.16)$$

$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es llamado el Hamiltoniano electrónico ya que contiene todos los términos en los cuales hay electrones involucrados, y corresponde a

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Este Hamiltoniano electrónico también tiene una ecuación de eigenestados (o ecuación de Schrödinger independiente del tiempo), la cual está dada por

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{e,n}\Phi_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.18)$$

Cabe notar que para esta ecuación ya no se tiene ninguna dependencia de las coordenadas nucleares en forma de operadores. Es debido a esto que las coordenadas nucleares se van a considerar como parámetros, reescribiéndose entonces como

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}|\mathbf{R})\Phi_{e,n}(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E_{e,n}\Phi_{e,n}(\mathbf{r}|\mathbf{R}). \quad (2.19)$$

Consideramos a la función de onda $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ como un producto de estas eigenfunciones del Hamiltoniano electrónico con otras funciones que sólo dependerán de las coordenadas nucleares

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \Phi_{e,n}(\mathbf{r}|\mathbf{R})\chi_n(\mathbf{R}). \quad (2.20)$$

A esta ecuación se le conoce como la separación de Born-Oppenheimer.

2.1.3. La aproximación de Born-Oppenheimer

Vamos a utilizar la separación de Born-Oppenheimer (ecuación 2.20) e introducirla en la ecuación de Schrödinger 2.8, utilizando la expresión para el Hamiltoniano 2.16, llegando a

$$(\hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}))\left(\sum_n \Phi_{e,n}(\mathbf{r}|\mathbf{R})\chi_n(\mathbf{R})\right) = E\left(\sum_n \Phi_{e,n}(\mathbf{r}|\mathbf{R})\chi_n(\mathbf{R})\right). \quad (2.21)$$

Para facilitar la notación, escribiremos $\Phi_{e,n}(\mathbf{r}|\mathbf{R})$ como Φ_n , y dejaremos de escribir todas las dependencias de cada uno de los operadores y funciones. Recordemos que, al resolver una ecuación de eigenvalores en la mecánica cuántica, las funciones resultantes forman una base ortonormal. Esto se traduce matemáticamente como

$$\int d\mathbf{r}\Phi_m^* \Phi_n = \delta_{nm}, \quad (2.22)$$

teniendo que la integral es sobre todo el espacio de coordenadas electrónicas, Φ_m^* corresponde al complejo conjugado de Φ_m , y δ_{nm} es la delta de Kronecker. Si tomamos a la ecuación 2.21, la multiplicamos de ambos lados por Φ_m^* y la integramos, obtenemos

$$\int d\mathbf{r}\Phi_m^*(\hat{T}_N + \hat{H}_e)\left(\sum_n \Phi_n\chi_n\right) = \int d\mathbf{r}E\Phi_m^*\left(\sum_n \Phi_n\chi_n\right). \quad (2.23)$$

Abriendo las sumas, y sacando las partes que no dependen de las coordenadas electrónicas de la integral, se llega a

$$\begin{aligned} \sum_n \int d\mathbf{r}\Phi_m^*\hat{T}_N\Phi_n\chi_n + \sum_n \int d\mathbf{r}\Phi_m^*\hat{H}_e\Phi_n\chi_n &= E\sum_n \int d\mathbf{r}\Phi_m^*\Phi_n\chi_n \\ &= E\sum_n \delta_{nm}\chi_n = E\chi_m. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Podemos seguir simplificando esta expresión gracias a la ecuación 2.19, teniendo entonces

$$\begin{aligned}
\sum_n \int d\mathbf{r} \Phi_m^* \hat{T}_N \Phi_n \chi_n + \sum_n \int d\mathbf{r} E_n \Phi_m^* \Phi_n \chi_n &= E \chi_m \\
\sum_n \int d\mathbf{r} \Phi_m^* \hat{T}_N \Phi_n \chi_n + \sum_n E_n \delta_{nm} \chi_n &= E \chi_m \\
\sum_n \int d\mathbf{r} \Phi_m^* \hat{T}_N \Phi_n \chi_n + E_m \chi_m &= E \chi_m. \tag{2.25}
\end{aligned}$$

Ya que el movimiento de los electrones es mucho más rápido que el movimiento de los núcleos, se va a tener que las funciones de onda electrónicas $\Phi_n(\mathbf{r}|\mathbf{R})$ tienen una dependencia muy lenta con respecto a las coordenadas nucleares. De aquí, ya que el operador \hat{T}_N sólo consta de términos de segundas derivadas con respecto a las coordenadas nucleares (como puede verse en la ecuación 2.11), no se tomará en cuenta el efecto de este operador sobre la función de onda electrónica. En este punto claramente dejamos de tener una solución exacta, obteniendo entonces la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual podemos escribir como

$$\hat{T}_N \Phi_n \chi_n \cong \Phi_n \hat{T}_N \chi_n. \tag{2.26}$$

Utilizando esta aproximación en la ecuación 2.25, llegamos a que

$$\begin{aligned}
\sum_n \hat{T}_N \chi_n \int d\mathbf{r} \Phi_m^* \Phi_n + E_m \chi_m &= E \chi_m \\
\sum_n \hat{T}_N \chi_n \delta_{nm} + E_m \chi_m &= E \chi_m \\
\hat{T}_N \chi_m + E_m \chi_m &= E \chi_m. \tag{2.27}
\end{aligned}$$

Finalmente, se obtiene la ecuación para la función de onda nuclear

$$(\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R})) \chi_m(\mathbf{R}) = E \chi_m(\mathbf{R}). \tag{2.28}$$

Esta función χ_m corresponde a la función de onda de los núcleos, por lo cual $|\chi_m(\mathbf{R})|^2$ corresponde a la distribución de probabilidad espacial de los núcleos. $E_m(\mathbf{R})$ son llamadas las superficies de energía potencial, ya que

corresponden a las energías sobre las cuales se tiene el movimiento nuclear.

En general, la aproximación de Born-Oppenheimer se puede aplicar para un gran número de fenómenos físicos. Sin embargo, existen muchas reacciones químicas importantes como, por ejemplo, transferencias electrónicas [14, 15], las cuales son posibles gracias a la inseparabilidad del movimiento electrónico y el nuclear. Este tipo de efectos, llamados no adiabáticos, son los que nos interesa tomar para los métodos que vamos a utilizar.

2.2. Métodos semi-clásicos

En principio, a partir de la solución de la ecuación 2.28 es posible obtener una descripción completa de la dinámica nuclear bajo la aproximación de Born-Oppenheimer. Sin embargo, cuando el número de grados de libertad del sistema empieza a crecer, hasta este cálculo de la aproximación se vuelve computacionalmente prohibitivo, ya que el número de cálculos necesarios crece como una potencia del número de coordenadas que se tengan. Es debido a esto que muchas veces se utilizan métodos clásicos para describir la dinámica molecular.

2.2.1. Derivación del movimiento clásico

Para poder derivar el movimiento clásico de los núcleos, será necesario tomar la aproximación clásica $\hbar = 0$. Es por esto que, en esta parte, se volverá a escribir este parámetro.

Es posible ver a la ecuación 2.28 como una ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Podemos deducir la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que le correspondería,

$$(\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R}))\chi_m(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_m(\mathbf{R}, t). \quad (2.29)$$

Separamos a la función de onda electrónica en su módulo y argumento, ya que es una variable compleja, obteniendo

$$\chi_m(\mathbf{R}, t) = A_m(\mathbf{R}, t) e^{\frac{i}{\hbar} B_m(\mathbf{R}, t)}, \quad (2.30)$$

lo cual, al ser introducido a la ecuación dependiente del tiempo, nos da

$$\left(E_m - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}}\right) A_m e^{i\hbar B_m} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A_m e^{i\hbar B_m}. \quad (2.31)$$

Al desarrollar esta ecuación obtenemos una parte real y una imaginaria, las cuales son, respectivamente

$$\frac{\partial B_m}{\partial t} = \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2 A_m}{2M_{\alpha} A_m} - \sum_{\alpha} \frac{(\nabla_{\alpha}^2 B_m)^2}{2M_{\alpha}} - E_m, \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial A_m}{\partial t} = - \sum_{\alpha} \frac{(\nabla_{\alpha} A_m)(\nabla_{\alpha} B_m)}{M_{\alpha}} - \sum_{\alpha} \frac{A_m (\nabla_{\alpha}^2 B_m)}{2M_{\alpha}}. \quad (2.33)$$

Al multiplicar la ecuación 2.33 por $2A_m$ por ambos lados, llegamos a

$$\frac{\partial A_m^2}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}(A_m^2 \nabla_{\alpha} B_m)}{M_{\alpha}} = 0, \quad (2.34)$$

lo cual es una ecuación de continuidad donde $P = A_m^2$ y $\mathbf{J}_{\alpha} = A_m^2 (\nabla_{\alpha} B_m)/M_{\alpha}$ son respectivamente la densidad de probabilidad y la corriente de densidad del m -ésimo estado electrónico. En el límite clásico ($\hbar = 0$), esta ecuación no sufre de ningún cambio. Sin embargo, la ecuación para la parte real 2.32 se vuelve

$$\frac{\partial B_m}{\partial t} = - \sum_{\alpha} \frac{(\nabla_{\alpha}^2 B_m)}{2M_{\alpha}} - E_m. \quad (2.35)$$

Las velocidades nucleares están entonces dadas por la corriente de densidad entre la densidad,

$$\dot{\mathbf{R}}_{\alpha} = \frac{\mathbf{J}_{\alpha}}{P} = \frac{\nabla_{\alpha} B_m}{M_{\alpha}}. \quad (2.36)$$

De aquí se obtienen las ecuaciones de Hamilton-Jacobi de mecánica clásica

$$\frac{\partial B_m}{\partial t} = -(T_m + E_m), \quad (2.37)$$

dónde $T_m = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2$ es la energía cinética clásica del núcleo. Al sacar el gradiente de esta ecuación se obtiene finalmente

$$M_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} E_m, \quad (2.38)$$

lo cual corresponde a una ecuación de Newton de movimiento para el núcleo en el m -ésimo estado electrónico. De aquí también podemos ver por qué se considera a las energías electrónicas $E_m(\mathbf{R})$ como superficies de potencial, ya que en el movimiento nuclear toman el rol de energía potencial en la ecuación de Newton (la cual es, dada una energía potencial V , $m\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla V$).

2.2.2. Dinámicas electrónicas y adiabaticidad

De las formas más sencillas para implementar efectos no adiabáticos computacionalmente son los llamados métodos semi-clásicos, en los cuales se considera que los núcleos siguen una trayectoria clásica dada por $\mathbf{R}(t)$, mientras que el movimiento electrónico está dado por una función de onda electrónica $\Psi(\mathbf{r}, t)$, la cual satisface la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}|\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.39)$$

Podemos escribir a la función de onda como una combinación de las eigenfunciones adiabáticas $\psi_k(\mathbf{r}|\mathbf{R})$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_l a_l(t)\psi_l(\mathbf{r}|\mathbf{R}), \quad (2.40)$$

teniendo que estas eigenfunciones corresponden a las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Al insertar esta expansión de la función de onda en la ecuación de Schrödinger 2.39, se obtiene

$$\hat{H}_e \sum_l a_l \psi_l = i \frac{\partial}{\partial t} \sum_l a_l \psi_l. \quad (2.41)$$

Multiplicando esta ecuación en ambos lados por ψ_k^* e integrando respecto a las coordenadas electrónicas, llegamos a

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \psi_k^* \sum_l a_l E_l \psi_l &= i \int d\mathbf{r} \psi_k^* \sum_l \frac{\partial}{\partial t} a_l \psi_l \\ &= i \int d\mathbf{r} \psi_k^* \sum_l \frac{\partial a_l}{\partial t} \psi_l + i \int d\mathbf{r} \psi_k^* \sum_l a_l \frac{\partial \psi_l}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Recordando que estas eigenfunciones forman una base ortonormal y utilizando la linealidad de la integral, llegamos a que

$$a_k E_k = i \frac{\partial a_k}{\partial t} + i \sum_l a_l \int d\mathbf{r} \psi_k^* \frac{\partial}{\partial t} \psi_l. \quad (2.43)$$

Utilizando la notación de Dirac, llamaremos al segundo término del lado derecho de la igualdad los elementos de acoplamiento no adiabáticos C_{kl} , los cuales están entonces dados por

$$C_{kl} = \langle \psi_k | \frac{\partial}{\partial t} | \psi_l \rangle \quad (2.44)$$

Si utilizamos la regla de la cadena en la derivada temporal, tenemos que $\frac{\partial}{\partial t} = \dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\alpha}$. De aquí, definiremos al vector de acoplamiento no adiabático $\mathbf{d}_{kl} = \langle \psi_k | \nabla_{\alpha} | \psi_l \rangle$, teniendo que

$$C_{kl} = \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kl}. \quad (2.45)$$

Podemos reescribir a la ecuación 2.43 como

$$\frac{\partial a_k}{\partial t} = -i a_k E_k - \sum_l a_l C_{kl} = -i a_k E_k - \dot{\mathbf{R}} \cdot \sum_l a_l \mathbf{d}_{lk}. \quad (2.46)$$

Esta ecuación se resuelve numéricamente, obteniendo los coeficientes electrónicos y por ende también $|a_k(t)|^2$, lo cual puede ser interpretado como la probabilidad de encontrar el sistema en el estado adiabático k en el tiempo t .

La aproximación de Born-Oppenheimer es válida en el caso completamente adiabático. En esta situación, se tiene una dinámica nuclear que está dada por el potencial de un estado puro electrónico (es decir una única eigenfunción del Hamiltoniano electrónico). Sin embargo, cuando se tienen superposiciones de estados electrónicos, esta aproximación necesita algunos arreglos para poder seguir simulando exitosamente dinámicas no adiabáticas. De aquí se desprenden una multitud de métodos distintos. En las siguientes secciones se discuten dos de estos métodos. Cabe notar que ambos métodos son semi-clásicos: es decir que los núcleos tendrán una dinámica dictada por una ecuación de Newton.

2.2.3. Método del campo medio (de Ehrenfest)

El método del campo medio tiene una premisa muy sencilla: para encontrar el potencial bajo el cual se mueven los núcleos, se considera la energía promedio electrónica, la cual está dada por

$$E_{ef} = \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle = \sum_k |a_k|^2 E_k. \quad (2.47)$$

Vamos a deducir las ecuaciones de movimiento que se desprenden de dicha aproximación. Para poder hacer esto, hacemos uso del Teorema de Hellman-Feynman: sea ψ_R una eigenfunción de un Hamiltoniano \hat{H} , siendo R un parámetro. Entonces

$$\frac{dE}{dR} = \langle \psi_R | \frac{d\hat{H}}{dR} | \psi_R \rangle. \quad (2.48)$$

Cabe notar que, como R es un parámetro, se tendrá $\langle \psi_R | \psi_R \rangle = 1$, por lo cual $\frac{d}{dR} \langle \psi_R | \psi_R \rangle = 0$. La demostración de este teorema se sigue a continuación.

$$\frac{dE}{dR} = \frac{d}{dR} \langle \psi_R | \hat{H} | \psi_R \rangle. \quad (2.49)$$

Desarrollando la derivada, se llega a

$$\frac{dE}{dR} = \left\langle \psi_R \left| \hat{H} \right| \frac{d\psi_R}{dR} \right\rangle + \langle \psi_R | \frac{d\hat{H}}{dR} | \psi_R \rangle + \left\langle \frac{d\psi_R}{dR} \left| \hat{H} \right| \psi_R \right\rangle, \quad (2.50)$$

y recordando que ψ_R es una eigenfunción del Hamiltoniano, se tiene

$$\frac{dE}{dR} = E_R \left\langle \psi_R \left| \frac{d\psi_R}{dR} \right\rangle + \langle \psi_R | \frac{d\hat{H}}{dR} | \psi_R \rangle + E_R \left\langle \frac{d\psi_R}{dR} \left| \psi_R \right\rangle. \quad (2.51)$$

Finalmente, se agrupan las derivadas

$$\frac{dE}{dR} = E_R \frac{d}{dR} \langle \psi_R | \psi_R \rangle + \langle \psi_R | \frac{d\hat{H}}{dR} | \psi_R \rangle. \quad (2.52)$$

La primera derivada se cancela, demostrando entonces el teorema de Hellman-Feynman.

Utilizando este teorema, podemos escribir la fuerza Newtoniana sobre los núcleos

$$\mathbf{F} = -\nabla_\alpha E = -\langle \psi | \nabla_\alpha \hat{H}_e | \psi \rangle. \quad (2.53)$$

Recordando que la función de onda del sistema está dada por una combinación lineal de eigenestados (ecuación 2.40), evaluaremos el gradiente de cada uno de los términos siguientes

$$\begin{aligned} \nabla_\alpha \langle \psi_k | \hat{H}_e | \psi_l \rangle &= \nabla_\alpha E_k \delta_{kl} \\ &= \langle \nabla_\alpha \psi_k | \hat{H}_e | \psi_l \rangle + \langle \psi_k | \nabla_\alpha \hat{H}_e | \psi_l \rangle + \langle \psi_k | \hat{H}_e | \nabla_\alpha \psi_l \rangle \\ &= \langle \psi_k | \nabla_\alpha \hat{H}_e | \psi_l \rangle + E_l \langle \psi_l | \nabla_\alpha | \psi_k \rangle^* + E_k \langle \psi_k | \nabla_\alpha | \psi_l \rangle \\ &= \langle \psi_k | \nabla_\alpha \hat{H}_e | \psi_l \rangle + E_l \mathbf{d}_{lk}^* + E_k \mathbf{d}_{kl}. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Pero $\mathbf{d}_{lk}^* = -\mathbf{d}_{kl}$. Esto se debe a que

$$\begin{aligned} \nabla \langle \psi_k | \psi_l \rangle &= \nabla \delta_{lk} = 0 \\ &= \langle \nabla \psi_k | \psi_l \rangle + \langle \psi_k | \nabla \psi_l \rangle \\ &= \langle \psi_l | \nabla | \psi_k \rangle^* + \langle \psi_k | \nabla | \psi_l \rangle \\ &= \mathbf{d}_{lk}^* + \mathbf{d}_{kl}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Remplazando, factorizando y despejando en la ecuación 2.54, llegamos a que

$$\langle \psi_k | \nabla_\alpha \hat{H}_e | \psi_l \rangle = -\nabla_\alpha \langle \psi_k | \hat{H}_e | \psi_l \rangle + (E_l - E_k) \mathbf{d}_{kl}. \quad (2.56)$$

Tenemos entonces

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= -\langle \Psi | \nabla_\alpha \hat{H}_e | \Psi \rangle \\ &= -\sum_{k,l} \langle a_k^* \psi_k | \nabla_\alpha \hat{H}_e | a_l \psi_l \rangle \\ &= -\sum_{k,l} a_k^* a_l \left(-\nabla_\alpha \langle \psi_k | \hat{H}_e | \psi_l \rangle + (E_l - E_k) \mathbf{d}_{kl} \right) \\ &= -\sum_{k,l} a_k^* a_l \left(-\nabla_\alpha E_l \delta_{kl} + (E_l - E_k) \mathbf{d}_{kl} \right) \\ &= -\sum_k |a_k|^2 \nabla_\alpha E_k + \sum_{k,l} a_k^* a_l (E_k - E_l) \mathbf{d}_{kl}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

De aquí obtenemos la ecuación de movimiento gracias a la ecuación 2.38,

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = - \sum_k |a_k|^2 \nabla_\alpha E_k + \sum_{k,l} a_k^* a_l (E_k - E_l) \mathbf{d}_{kl}. \quad (2.58)$$

Esta ecuación, en conjunción con la ecuación 2.46, describe la dinámica de todo el sistema.

El método del campo medio funciona, entonces, de la siguiente forma:

1. Encontrar las eigenfunciones ψ_k a partir de la ecuación de Schrödinger para la posición nuclear correspondiente \mathbf{R} ;
2. Obtener $\ddot{\mathbf{R}}_\alpha$ a partir de la ecuación 2.58, y obtener \dot{a}_k a partir de la ecuación 2.46;
3. Integrar las ecuaciones utilizando algún integrador numérico, obteniendo la posición de los núcleos y los coeficientes electrónicos al siguiente tiempo;
4. Repetir desde el paso 1 durante el tiempo deseado.

El método de Ehrenfest es el más sencillo de todos los métodos que buscan simular dinámicas no adiabáticas. Como se verá más adelante en la parte de Resultados, este algoritmo incorpora efectivamente varios efectos no adiabáticos. Sin embargo, uno de los principales problemas es que, cuando los núcleos se alejan, empíricamente se espera que se dejen de observar efectos no adiabáticos, y el método de Ehrenfest evoluciona en un potencial no adiabático aún cuando nos alejamos de las secciones de interacción no adiabática fuerte, teniendo entonces un comportamiento asintótico erróneo, como se puede ver en la Figura 2.1.

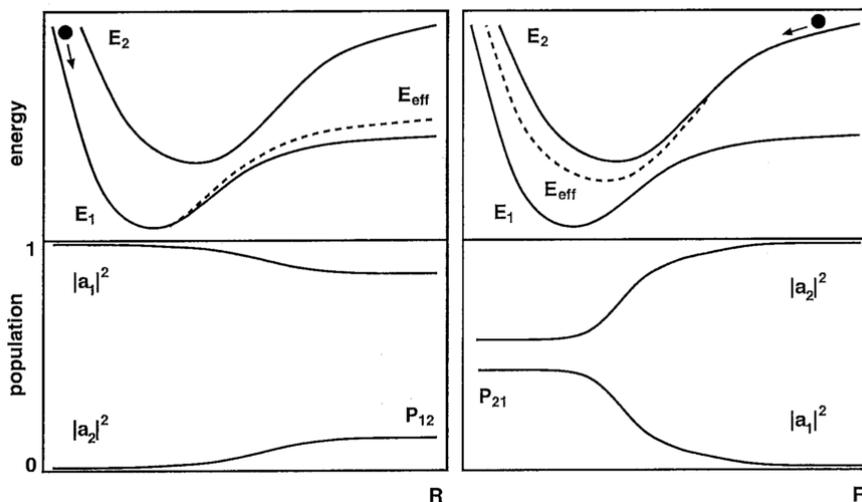


Figura 2.1: Esquemas de la evolución de la energía efectiva nuclear para el método de Ehrenfest. [3]

2.2.4. Surface Hopping y el algoritmo de Tully

Para arreglar el problema del algoritmo de Ehrenfest, Tully [2] creó el algoritmo de menos saltos (Fewest Switches Surface Hopping, FSSH). Se considera, en vez de una única trayectoria nuclear, una colección de éstas. Cada una de las trayectorias nucleares va a evolucionar sobre una única superficie adiabática, pudiendo saltar a otras superficies (el criterio de salto se construirá más adelante), teniendo comportamientos como se ve en la Figura 2.2.

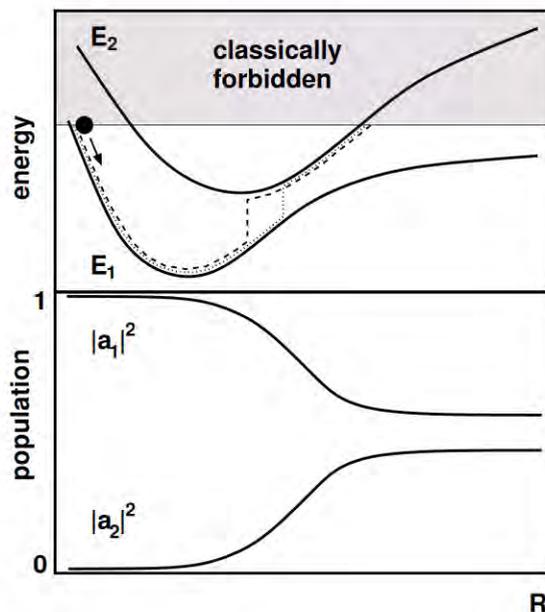


Figura 2.2: Esquema de la evolución de la energía efectiva nuclear para el método de Tully. [3]

Al final, la colección de todas las trayectorias se promedia, obteniendo una trayectoria efectiva. De esta forma, siempre se obtiene un comportamiento asintótico adiabático, y se consideran efectos no adiabáticos gracias a los saltos entre las superficies de potencial adiabáticas.

El criterio de salto se puede derivar de las dos suposiciones siguientes: primero, se busca tener un número de trayectorias en cada superficie de tal forma que el número de trayectorias en cada superficie coincida a todo tiempo con la probabilidad de estar en dicha superficie. Esto se puede traducir matemáticamente como

$$N_k(t) = |a_k(t)|^2 N, \quad (2.59)$$

siendo $N_k(t)$ el número de trayectorias en la superficie k al momento t , N el número total de trayectorias y $a_k(t)$ el coeficiente relacionado con la

función de onda, Para facilitar la notación, utilizaremos $\rho_{kl}(t) = a_k^*(t)a_l(t)$, obteniendo entonces

$$N_k(t) = \rho_{kk}(t)N. \quad (2.60)$$

La segunda suposición es que se busca tener un número mínimo de saltos entre superficies. Si se busca pasar de una configuración a otra, existen una infinidad de formas de combinar saltos, pero existe una única forma de pasar haciendo un número mínimo de saltos, como se ve en la Figura 2.3.

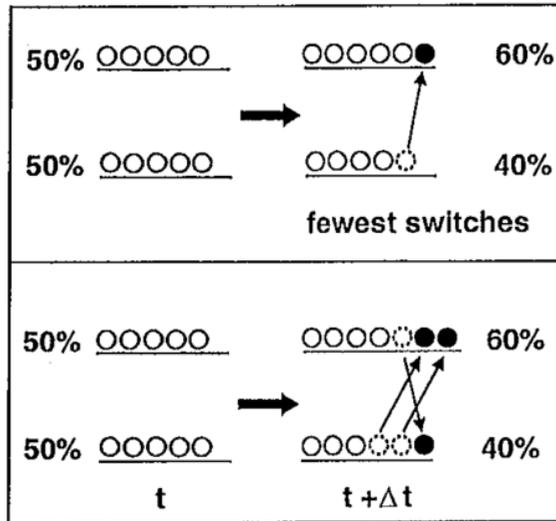


Figura 2.3: Formas distintas de pasar de una configuración a otra con cantidad distinta de saltos. [3]

Sea $N_k(t)$ el número de trayectorias en el estado k al tiempo t , y $N_k(t + \Delta t)$ al tiempo $t + \Delta t$. Consideremos, sin pérdida de generalidad, que $N_k(t + \Delta t) < N_k(t)$. El número mínimo de saltos está determinado entonces por $N_k(t) - N_k(t + \Delta t) = \Delta N_k(t, \Delta t)$. La probabilidad de salir del estado k entre el tiempo t y $t + \Delta t$ va a estar dada por

$$P_k(t, \Delta t) = \frac{\Delta N_k(t, \Delta t)}{N_k(t)}. \quad (2.61)$$

Remplazando, se llega a

$$P_k(t, \Delta t) = \frac{\rho_{kk}(t) - \rho_{kk}(t + \Delta t)}{\rho_{kk}(t)}. \quad (2.62)$$

Para Δt suficientemente chico, notamos que el numerador es como la definición de la derivada, por lo cual podemos aproximar este cociente como

$$P_k(t, \Delta t) \approx -\frac{\dot{\rho}_{kk}(t)\Delta t}{\rho_{kk}(t)}. \quad (2.63)$$

Desarrollando la derivada

$$\begin{aligned} P_k(t, \Delta t) &= -\frac{(\dot{a}_k^* a_k + a_k^* \dot{a}_k)\Delta t}{|a_k|^2} \\ &= -\frac{((a_k^* \dot{a}_k)^* + (a_k^* \dot{a}_k))\Delta t}{|a_k|^2} \\ &= -\frac{2\Re(a_k^* \dot{a}_k \Delta t)}{|a_k|^2} \end{aligned} \quad (2.64)$$

De aquí, utilizando la ecuación de la dinámica electrónica 2.46, se tiene

$$\begin{aligned} P_k(t, \Delta t) &= -\frac{2\Re(a_k^* (-ia_k E_k - \dot{\mathbf{R}} \cdot \sum_l a_l \mathbf{d}_{lk}))}{|a_k|^2} \\ &= -\frac{2\Re(-i |a_k|^2 E_k - a_k^* \dot{\mathbf{R}} \cdot \sum_l a_l \mathbf{d}_{lk})}{|a_k|^2} \\ &= \frac{2\Re(a_k^* \dot{\mathbf{R}} \cdot \sum_l a_l \mathbf{d}_{lk})}{|a_k|^2} \\ &= \frac{\sum_l 2\Re(a_k^* \dot{\mathbf{R}} \cdot a_l \mathbf{d}_{lk})}{|a_k|^2}. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Sin embargo, la probabilidad de salir del estado k corresponde a la suma sobre l de las probabilidades de pasar del estado k al estado l . Es por esto que, sea $P_{kl}(t, \Delta t)$ la probabilidad de saltar del estado k al estado l , se tendrá

$$\begin{aligned} P_k(t, \Delta t) &= \sum_l P_{kl}(t, \Delta t) \\ &= \frac{\sum_l 2\Re(a_k^* \dot{\mathbf{R}} \cdot a_l \mathbf{d}_{lk})}{|a_k|^2}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Llegamos entonces a la probabilidad para saltar del estado k al estado l

$$\begin{aligned} P_{kl}(t, \Delta t) &= \frac{2\Re(a_k^* \dot{\mathbf{R}} \cdot a_l \mathbf{d}_{lk})}{|a_k|^2} \\ &= \frac{2\Re(\rho_{kl} \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{lk})}{\rho_{kk}}. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Por construcción, sabemos que $P_k(t, \Delta t) \leq 1$.

Cuando el sistema salte de un estado a otro, claramente tendrá una energía distinta (a menos que la energía de ambos estados esté degenerada). Es debido a esto que, para obligar al método a seguir la conservación de la energía, cuando se haga un salto se va a ajustar la velocidad nuclear de tal forma que la energía sea la misma antes y después del salto, ya que estos saltos están relacionados con la no-adiabaticidad del sistema, el ajuste de velocidad será en la misma dirección del vector de acoplamiento no adiabático \mathbf{d}_{lk} correspondiente al salto. Esto también implica que, si no se tiene suficiente energía para efectuar el salto, aunque se cumpla la condición probabilística del salto este no sucederá. Este punto se puede ilustrar en la Figura 2.2: no se podría hacer ningun salto hacia la parte marcada como “classically forbidden” (clásicamente prohibida), debido a la falta de energía del sistema.

También es muy importante notar que, en el algoritmo de Tully, los núcleos van a ir evolucionando sobre una sola de las superficies adiabáticas durante un tiempo dado, por lo cual su ecuación de movimiento está dada por

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\nabla_\alpha E_k, \quad (2.68)$$

siendo k el estado electrónico en el que se encuentra el sistema en un tiempo. De esta forma, el algoritmo de Tully está dado de la siguiente forma:

1. Se consideran las condiciones iniciales para una trayectoria;
2. Encontrar las eigenfunciones ψ_k a partir de de la ecuación de Schrödinger para la posición nuclear correspondiente \mathbf{R} ;
3. Obtener $\ddot{\mathbf{R}}_\alpha$ a partir de la ecuación 2.68, y obtener \dot{a}_k a partir de la ecuación 2.46;

4. Integrar las ecuaciones utilizando algún integrador numérico, obteniendo la posición de los núcleos y los coeficientes electrónicos al siguiente tiempo;
5. Utilizando estos coeficientes electrónicos y a partir del criterio de salto 2.67, se calculan las probabilidades de saltar del estado actual a todos los demás estados. Utilizando una variable aleatoria generada uniformemente entre 0 y 1, se decide entonces si se efectúa el salto a otro estado.
6. Si el salto es efectuado, verificar si se tiene la energía necesaria para hacerlo. De ser así, efectuar el salto y ajustar la velocidad nuclear en la dirección del vector de acoplamiento no adiabático d_{kl} de tal forma que la energía total del sistema se conserve.
7. Repetir desde el paso 1 durante el tiempo deseado, terminando finalmente la propagación de una trayectoria.
8. Repetir la propagación para cada una de las trayectorias. Al final, las propiedades del sistema estarán dadas por el promedio de todas las trayectorias.

Se podría decir que el método de Tully parte a la función de onda de forma que propaga de forma independiente a cada pedazo, para al final volver a unir todo obteniendo entonces un comportamiento globalmente cuántico (ya que, por ejemplo, se pueden observar efectos de superposición en este tipo de dinámicas).

2.3. Método “exacto”

El método “exacto” que vamos a utilizar en este trabajo es conocido como el Split-Operator Method (SPO), o Split-Slit Method. Este método es llamado exacto porque se propaga directamente la función de onda a partir de la ecuación de Schrödinger. Hay que recordar que la evolución de un sistema cuántico está dada por el operador $e^{-i\hat{H}t}$. Esto quiere decir que, si el sistema cuántico está descrito por una función de onda $\Psi(\mathbf{x}, t_0)$, entonces evoluciona de acuerdo a la ecuación

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)}\Psi(\mathbf{x}, t_0). \quad (2.69)$$

Hay que recordar que el operador Hamiltoniano está formado por un operador cinético T , y un operador de energía potencial V . Sea $\Delta t = t - t_0$; vamos a separar las dos partes del operador Hamiltoniano de la siguiente forma:

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i(T+V)\Delta t}. \quad (2.70)$$

Ya que los operadores no conmutan, para poder seguir avanzando vamos a utilizar el desarrollo de operadores dentro de una exponencial, el cual estará dado por

$$e^{t(A+B)} = e^{tA}e^{tB}e^{-[A,B]\frac{t^2}{2}}e^{\mathcal{O}(t^3)}. \quad (2.71)$$

De esta forma, para Δt pequeño, el operador de evolución se puede aproximar como

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} \approx e^{-iT\Delta t}e^{-iV\Delta t}. \quad (2.72)$$

El principio del método SPO es el siguiente: partiendo de la función de onda, hay que ir la evolucionando a partir del operador “partido”, dando saltos de tiempo suficientemente pequeños (i.e. saltos para los cuales se conservan la energía y la probabilidad del sistema). Cabe notar que estamos siendo algo ambiguos, ya que no es evidente cómo se va a aplicar este operador sobre la función de onda. Si estamos trabajando en la representación adiabática (sobre la cual hablaremos más en detalle en el siguiente capítulo), el operador de energía potencial va a estar en su representación de coordenadas, volviendo su aplicación relativamente sencilla, ya que $e^{-iV\Delta t}$ también será una matriz diagonal, por lo cual bastará con multiplicar $e^{-iV\Delta t}\Psi(\mathbf{x}, t_0)$ matricialmente. Sin embargo, para la evolución cinética, vamos a tener que pasar a una base en la cual el operador T esté en forma diagonal. Efectuamos entonces una transformada de Fourier sobre la función de onda, de tal forma que la función de onda se vuelve $\tilde{\Psi}(\mathbf{p}, t_0)$, y el operador cinético es, en este espacio, $e^{i\frac{p^2}{2M}\Delta t}$. Si el operador unitario que da la transformada de Fourier es Z^\dagger la evolución total de la función de onda está dada, para Δt suficientemente pequeña, por

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \Psi(\mathbf{v}, t_0 + \Delta t) \approx Ze^{-iT\Delta t}Z^\dagger e^{-iV\Delta t}\Psi(\mathbf{x}, t_0). \quad (2.73)$$

En este caso, esta operación ya es fácil de hacer ya que los operadores exponenciales están diagonalizados, de tal forma que sólo será una multiplicación de matrices.

Para efectuar la transformada de Fourier, tenemos que discretizar el espacio en el cual estamos trabajando (ya que computacionalmente se trabaja en mallas discretas). De esta forma, vamos a partir el espacio en una cuadrícula, de tal forma que vamos a estar considerando los valores de la función de onda para un conjunto de puntos $\{x_i\}_{i=1}^N$. La base de momentos va a estar entonces dada, de la misma forma, por un conjunto de puntos $\{p_i\}_{i=1}^N$. En estas bases, los elementos del operador Z^\dagger se verán como $Z_{ij}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{p_i x_j}$. El algoritmo del SPO es el siguiente:

1. Aplicar la evolución dada por la energía potencial, $\Psi'(\mathbf{x}, t_0) = e^{-i\Delta t V(x)} \Psi(\mathbf{x}, t_0)$;
2. Efectuar la transformada de Fourier, $\Psi'(\mathbf{p}, t_0) = Z^\dagger \Psi'(\mathbf{x}, t_0)$;
3. Aplicar la evolución cinética, $\Psi(\mathbf{p}, t) = e^{-i\Delta t \frac{p^2}{2M}} \Psi'(\mathbf{p}, t_0)$;
4. Regresar al espacio de posiciones, efectuando una transformada inversa de Fourier: $\Psi(\mathbf{x}, t) = Z \Psi(\mathbf{p}, t)$;
5. Repetir los pasos hasta llegar al tiempo deseado.

Cabe notar que este es el algoritmo más básico para efectuar el SPO. En el código que se efectuó para este trabajo, se hizo una mejor aproximación a la hora de partir el operador Hamiltoniano, teniendo un error de orden cúbico en vez de cuadrático

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i\Delta t \frac{V}{2}} e^{-i\Delta t T} e^{-i\Delta t \frac{V}{2}} e^{\mathcal{O}(\Delta t^3)}. \quad (2.74)$$

Capítulo 3

Superficies de potencial

3.1. Adiabaticidad y construcción de las superficies

Este capítulo utiliza varias de las definiciones introducidas en el artículo [16].

Si recordamos la ecuación 2.28, las energías $E_m(\mathbf{R})$ corresponden a un potencial efectivo bajo el cual se están moviendo los núcleos. De allí, estas energías reciben el nombre de superficies de potencial, teniendo que estas superficies corresponden a la gráfica de la energía en el espacio de posiciones nucleares \mathbf{R} . Si recordamos la derivación de estas energías, se tiene que representan la energía potencial del núcleo, sumada con la energía total de los electrones cuando éstos están en el estado m . Las superficies de potencial van a representar entonces el potencial en el cual estarán evolucionando los núcleos para estados electrónicos dados. Cuando los estados electrónicos vayan evolucionando, los núcleos van a tener comportamientos distintos, ya que estarán evolucionando en superficies distintas.

En un caso ideal (i.e. adiabático), los núcleos estarían evolucionando sobre una sola superficie de potencial, teniendo que el movimiento nuclear está completamente desacoplado del movimiento electrónico. Sin embargo, los núcleos tienen un comportamiento cuántico, y por ende éstos pueden estar evolucionando en una superposición de estados, la cual interactúa de

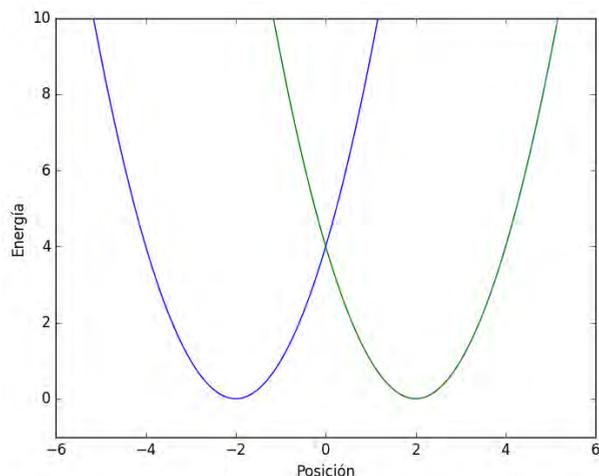


Figura 3.1: Superficie de potencial no adiabática (o diabática) para osciladores armónicos acoplados.

formas mucho más complicadas e interesantes con las superficies de potencial, teniendo que varias superficies pueden estar contribuyendo a la vez en la dinámica nuclear. Los vectores de acoplamiento no adiabáticos \mathbf{d}_{kl} tienen entonces información acerca de las interacciones entre los distintos estados electrónicos.

Para explicar la construcción de las superficies de potencial adiabáticas y no adiabáticas, vamos a utilizar un ejemplo. Vamos a imaginar que tenemos dos osciladores unidimensionales acoplados. El Hamiltoniano correspondiente a dicho problema estaría dado por:

$$H_e = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}m\omega(x+1)^2 & \alpha \\ \alpha & \frac{1}{2}m\omega(x-1)^2 \end{bmatrix}, \quad (3.1)$$

siendo α un factor de acoplamiento. Cabe notar que sólo estamos considerando la parte del potencial del Hamiltoniano, ya que la energía cinética no se toma en cuenta para las superficies de potencial. Si graficamos los niveles de energía correspondientes a este Hamiltoniano, obtenemos la Figura 3.1.

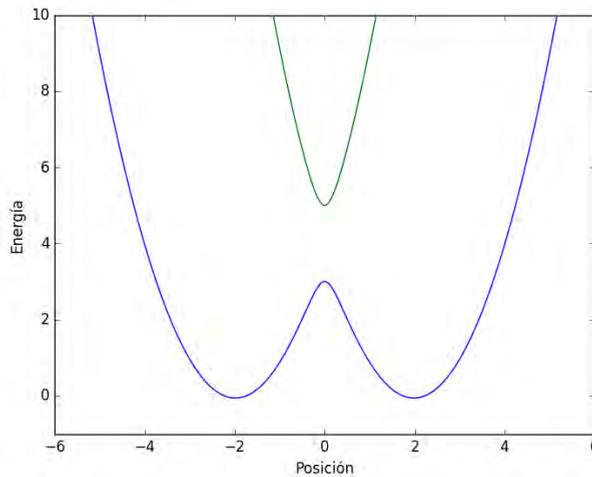


Figura 3.2: Superficie de potencial adiabática para osciladores armónicos acoplados.

Si ahora queremos considerar los niveles de energía adiabáticos para el mismo sistema, bastará con diagonalizar la matriz. Los eigenvalores van a corresponder a los niveles de energía adiabáticos, obteniendo entonces la superficie de potencial que se muestra en la Figura 3.2.

Como se puede ver en la Figura 3.3, a la hora de adiabatar las superficies de potencial, se evitan los cruces. A este fenómeno se le conoce como "Avoided Intersection" o "Avoided Crossings" (sea intersección evitada). Este fenómeno está presente sólomente cuando se tiene un único parámetro. Para espacios con más parámetros, se pueden obtener lo que se conoce como intersecciones cónicas [17].

3.2. Modelo periódico

Como se verá más adelante en este trabajo, las simulaciones fueron hechas principalmente en dos tipos de sistemas: los primeros fueron los sistemas de prueba, para verificar que se tiene un funcionamiento correcto de la implementación, mientras que las otras simulaciones se basaron en un

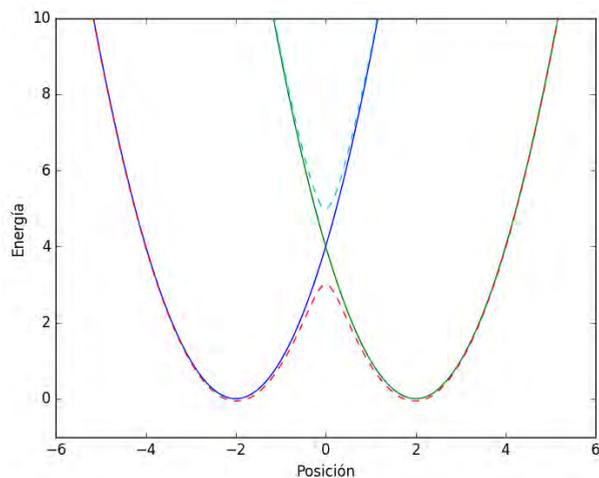


Figura 3.3: Superficie de potencial diabáticas (líneas continuas) y adiabáticas (líneas punteadas) para osciladores unidimensionales acoplados.

modelo periódico. A continuación se hará la construcción de dicho modelo.

3.2.1. Modelo armónico

Para construir la superficie de potencial asociada a una superficie periódica, haremos uso de la aproximación armónica, en la cual consideramos a cada átomo de la superficie como un oscilador armónico. De esta forma, si sólo consideramos una capa de átomos (y, por ejemplo, nueve átomos a lo largo), entonces la superficie de potencial se vería como se ilustra en la Figura 3.4.

Cabe notar que los osciladores pueden tener acoplamientos con sus vecinos inmediatos (i.e. de primer orden), así como acoplamientos con otros osciladores más lejanos (de orden superior). En este caso sólo estamos considerando los acoplamientos de primer orden.

Para tener un mejor modelo periódico se deben considerar no sólo los átomos de la superficie, sino también los átomos debajo de la superficie. Desde el punto de vista del potencial obtenido, estos átomos añaden capas a los niveles de energía, obteniendo entonces osciladores armónicos con

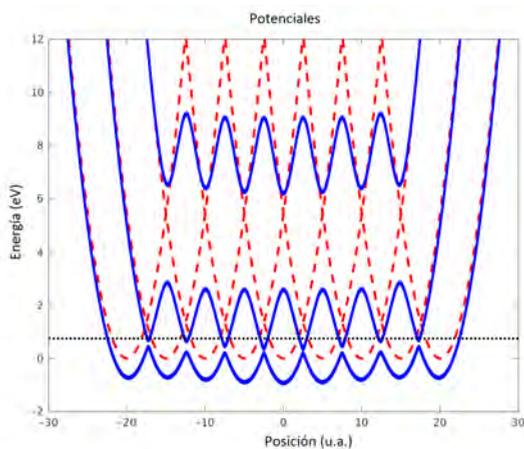


Figura 3.4: Superficies de potencial no adiabáticas (líneas punteadas) y adiabáticas (líneas continuas) para sistema de nueve osciladores acoplados unidimensionales. Sólo se ven los primeros tres estados adiabáticos ya que representan las energías de interés.

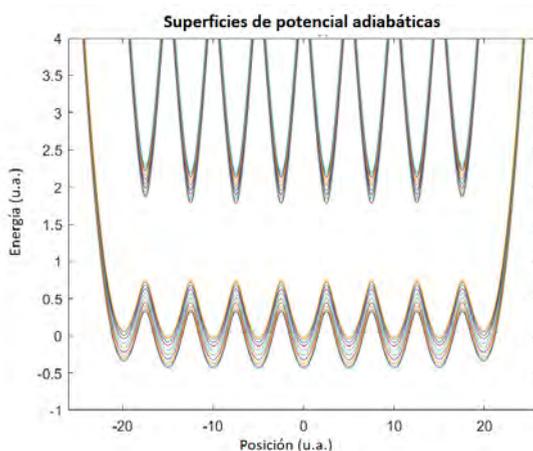


Figura 3.5: Superficies de potencial adiabáticas para sistema con diez capas por oscilador.

capas, acoplados. Se van a tener que considerar entonces los acoplamientos entre las capas, así como los acoplamientos entre los distintos osciladores, obteniendo entonces superficies de potencial como en la Figura 3.5.

3.2.2. Modelo sinusoidal

Debido a la energía inicial del sistema (marcada con una raya horizontal en la Figura 3.6, tenemos que la mayoría de los estados adiabáticos son inaccesibles energéticamente, teniendo que sólo los dos estados menos energéticos (con sus capas correspondientes) van a influenciar de forma notoria en la dinámica del sistema. Es debido a esto que, para optimizar la simulación, se construyó un modelo sinusoidal, el cual busca imitar las superficies de potencial de este sistema, pero sólo construye los dos estados menos energéticos, teniendo que se trabajará con matrices cuadradas de dimensión 2 (o 20 o 200, dependiendo del número de capas) en vez de trabajar con matrices de 9 (o 90 o 900). Además, si se desearan añadir más átomos en la superficie, el modelo sinusoidal tendría el mismo número de entradas, mientras que el modelo armónico seguiría incrementando la dimensión de sus matrices, incrementando muy rápidamente el tiempo de

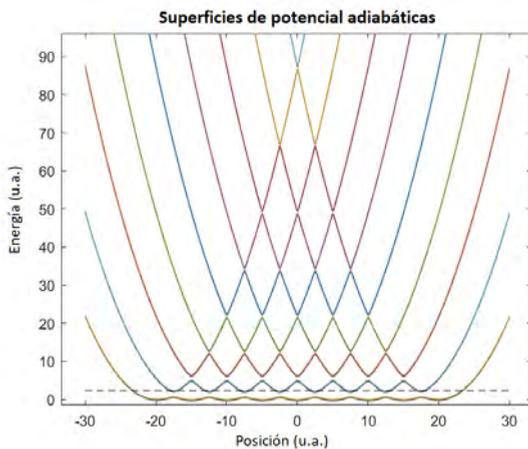


Figura 3.6: Superficies de potencial del modelo periódico con la energía inicial del sistema.

cálculo. Se pueden ver las superficies de potencial adiabáticas para este modelo en la Figura 3.7.

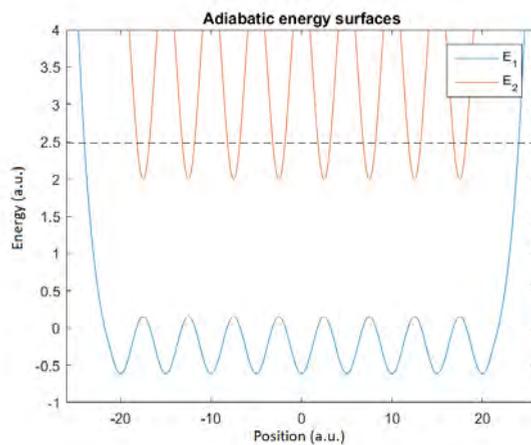


Figura 3.7: Superficies de potencial adiabáticas para modelo sinusoidal. La energía inicial está dada por la posición inicial del núcleo.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Modelos, resultados y sus discusiones

4.1.1. Sistemas de prueba

Lo primero que se hizo, después de programar los métodos mencionados en el capítulo 2, fue verificar que su funcionamiento sea correcto. Para hacer esto, se compararon los resultados para varios sistemas ya estudiados en el artículo de Tully [2], en el cual se implementó por primera vez el algoritmo FSSH (Fewest Switches Surface Hopping). A continuación se hablará del interés de estos modelos en particular, y se comentarán los resultados obtenidos.

Antes de avanzar, cabe notar que, para comparar los resultados con un método de propagación completamente cuántico (en este caso el SPO), la propagación cuántica se efectuó sobre un paquete de onda inicial gaussiano, cuyo grosor es inversamente proporcional al momento inicial del paquete. Se puede demostrar que si se considera una distribución de Wigner [18] con dichas propiedades iniciales, los momentos también tendrán una distribución normal. Es por esto que, para poder comparar los resultados de forma coherente, cuando se hicieron las propagaciones de las trayectorias por FSSH, sus condiciones iniciales fueron tomadas siguiendo este mismo tipo de distribución.

Para cada una de las dinámicas efectuadas con el algoritmo de Tully, se utilizaron 200 trayectorias.

El objetivo final de este trabajo fué, después de la implementación correcta de los algoritmos, el análisis del grado de no adiabaticidad del sistema de los osciladores armónicos acoplados. Además se buscó ver las limitantes que puedan tener los algoritmos aquí utilizados en la modelación de este sistema. Para entender qué tanto influyen los acoplamientos no adiabáticos en el comportamiento global del sistema, se puede estudiar qué tanto se desvían las trayectorias de lo que llamaremos la trayectoria de Born-Oppenheimer (o BO). Dicha trayectoria corresponde al movimiento completamente clásico (i.e. mediante las ecuaciones de Newton, ecuación 2.38) sobre la superficie de potencial adiabática menos energética. Para saber entonces qué efectos no adiabáticos está incorporando un método en su simulación, se graficaron las desviaciones de las trayectorias respecto a la trayectoria de Born-Oppenheimer.

Primer sistema de Tully

El primer sistema que se utiliza tiene una intersección evitada “simple”, de tal forma que en la vecindad de esta intersección se tiene un acoplamiento fuerte, como se puede ver en la Figura 4.1.

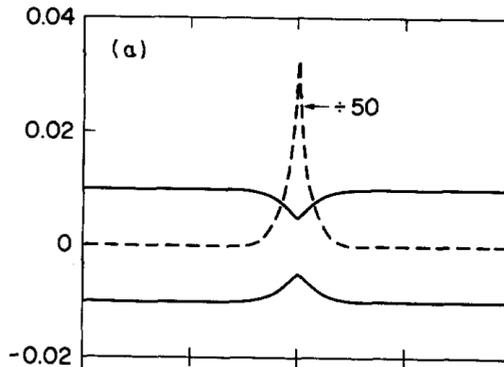


Figura 4.1: Superficies de potencial adiabáticas (líneas continuas) con sus acoplamientos (líneas punteadas) para el sistema de una intersección evitada simple. [2]

Este sistema es interesante como primer acercamiento ya que es uno de los casos más sencillos que se pueden plantear que incluyan un acoplamiento no adiabático. Matemáticamente, la matriz de potencial diabática se ve de la siguiente forma

$$H_1(x) = \begin{bmatrix} \alpha(x)A(1 - e^{-B|x|}) & Ce^{-Dx^2} \\ Ce^{-Dx^2} & \alpha(x)A(1 - e^{-B|x|}) \end{bmatrix}, \quad (4.1)$$

donde $\alpha(x)$ corresponde al signo de x , y A, B, C y D son constantes (en unidades atómicas) con los siguientes valores:

$$A = 0.01$$

$$B = 1.6$$

$$C = 0.005$$

$$D = 1.0.$$

Cómo se hizo en las simulaciones originalmente efectuadas por Tully, las dinámicas se iniciaron en un lugar alejado a la zona de interacción no adiabática, y se terminaron cuando se estaba lejos de nuevo (ya sea por una reflexión del núcleo, o por una transmisión). Las gráficas obtenidas corresponden a la figura 4.2:

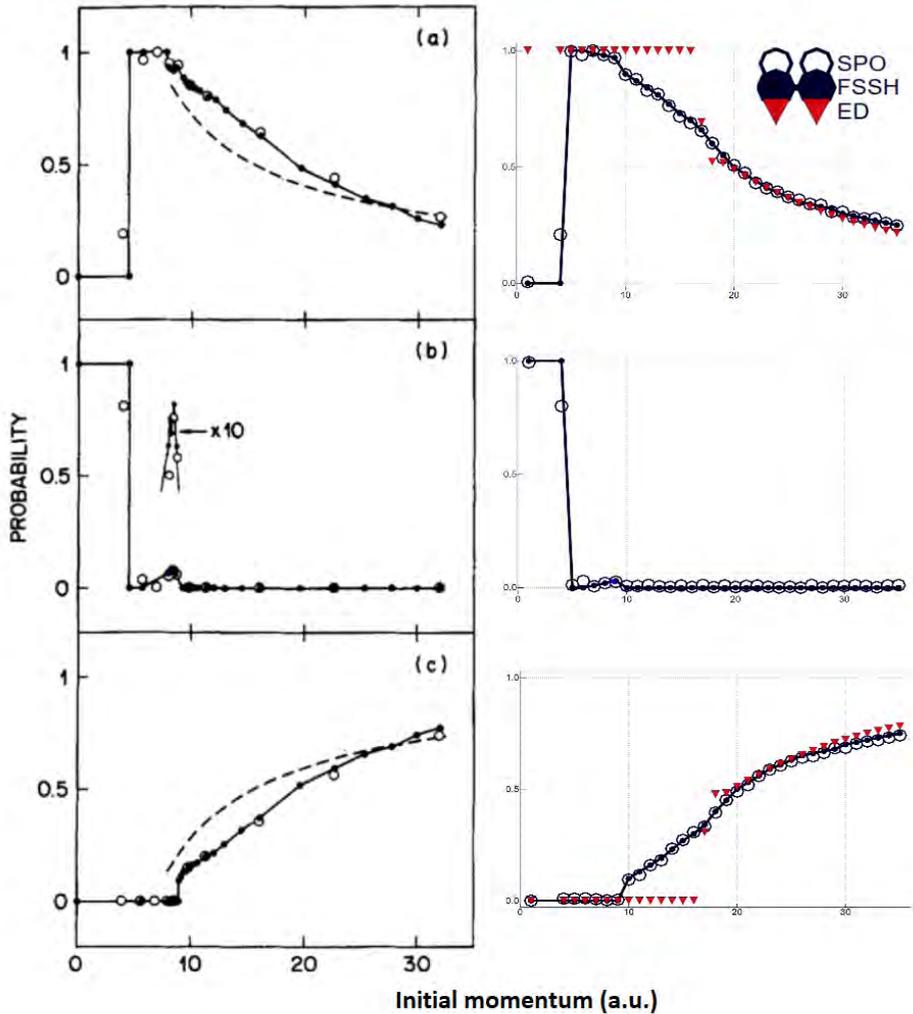


Figura 4.2: Comparación de gráficas obtenidas (a la derecha) con las gráficas obtenidas por Tully (a la izquierda) [2]. (a) Probabilidad de transmisión en el estado electrónico bajo. (b) Probabilidad de reflexión en el estado bajo. (c) Probabilidad de transmisión en el estado superior. Para las gráficas de Tully, los círculos rellenos conectados por segmentos son los resultados del FSSH (calculado con 2000 trayectorias), mientras

que los círculos blancos representan los resultados cuánticos exactos. Para las gráficas de la derecha, los círculos grises representan los resultados obtenidos por el SPO, mientras que los triángulos son los resultados obtenidos a partir del método de Ehrenfest y los puntos negros unidos son los resultados del FSSH (calculado para 2000 trayectorias).

Como se puede ver en la Figura 4.2, los resultados que se obtuvieron concuerdan con los de Tully, por lo cual en este primer acercamiento se puede decir que la implementación del método de Tully y del método del Split Operator parecen ser correctas. También se puede ver cómo los resultados obtenidos por el método de Tully están mucho más cerca de los resultados “exactos” (i.e. el Split Operator) que lo que se obtuvo del método de Ehrenfest, en particular para energías bajas. Esto era de esperarse ya que el método de Ehrenfest no podrá reproducir varios efectos no adiabáticos que el método de Tully sí logra reproducir, además que el método de Ehrenfest no puede diferenciar entre la probabilidad de transmisión y la de reflexión.

Segundo sistema de Tully

El segundo sistema de Tully estudia una intersección evitada doble: se pasó por dos zonas con interacciones no adiabáticas fuertes, como se puede ver en la Figura 4.3.

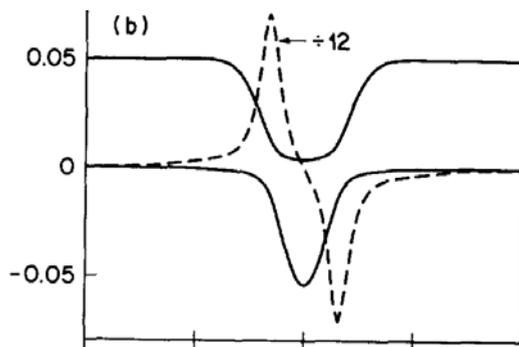


Figura 4.3: Superficies de potencial adiabáticas (líneas continuas) con sus acoplamientos (líneas punteadas) para el sistema con una intersección evitada doble. [2]

Este sistema es muy interesante de estudiar ya que las dos zonas de interacción van a presentar efectos de interferencia cuántica (oscilaciones de Stueckelberg [19]), lo cual en principio es difícil de modelar con cualquier teoría basada en mecánica clásica. El potencial diabático será, en este caso:

$$H_2(x) = \begin{bmatrix} 0 & Ce^{-Dx^2} \\ Ce^{-Dx^2} & -Ae^{-Bx^2} + E_0 \end{bmatrix}; \quad (4.2)$$

donde A, B, C, D y E_0 representan constantes en unidades atómicas, cuyos valores son:

$$\begin{aligned} A &= 0.10 \\ B &= 0.28 \\ C &= 0.015 \\ D &= 0.06 \\ E_0 &= 0.05. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Las dinámicas se iniciaron y acabaron de nuevo lejos de la zona de interacción, obteniendo entonces los resultados de la Figura 4.4.

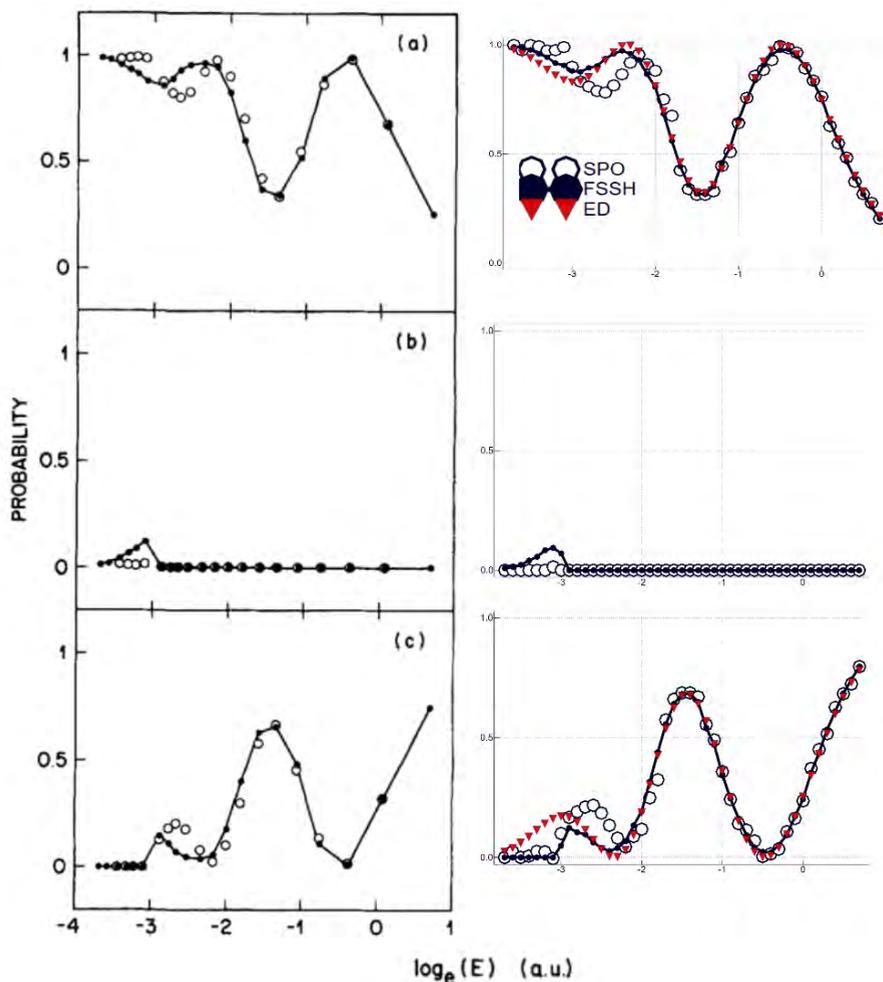


Figura 4.4: Comparación de gráficas obtenidas (a la derecha) con las gráficas obtenidas por Tully (a la izquierda) [2]. (a) Probabilidad de transmisión en el estado electrónico bajo. (b) Probabilidad de reflexión en el estado bajo. (c) Probabilidad de transmisión en el estado superior.

Los símbolos son análogos a la Figura 4.2.

De nuevo, las gráficas obtenidas muestran que se volvieron a reproducir los resultados obtenidos por Tully, así como la mayor exactitud del método

de Tully comparado con el método de Ehrenfest. Se puede observar una discrepancia entre los resultados cuánticos y los del FSSH también en este caso para las energías bajas, lo cual se debe a que el paquete de onda puede ser en parte rebotado, teniendo comportamientos de interferencia que son completamente debidos a efectos no adiabáticos. Sin embargo, este tipo de discrepancias dadas por la interferencia se desvanecen cuando se trate con sistemas de muchos átomos, lo cual justifica que el FSSH siga siendo de los métodos más utilizados en la química cuántica.

Tercer sistema de Tully

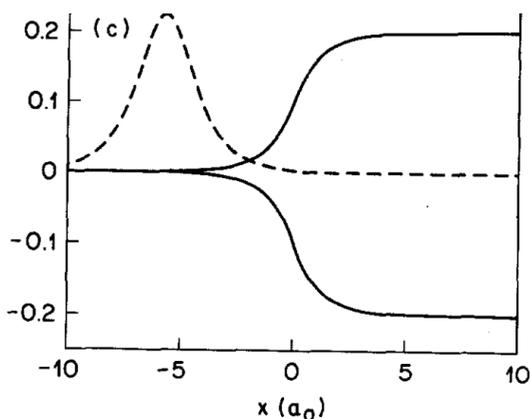


Figura 4.5: Superficies de potencial adiabáticas (líneas continuas) con sus acoplamientos (líneas punteadas) para el sistema de acoplamiento extendido con reflexión. [2]

El tercer sistema estudiado por Tully es muy interesante ya que es muy difícil de estudiar para una teoría basada en mecánica clásica. Además de tener una región extendida de acoplamiento no adiabático, la curva de potencial excitado es repulsiva para valores de $x > 0$, por lo cual las trayectorias en el estado excitado va a ser reflejada mientras que las trayectorias en el estado base serán transmitidas. Esto hace que el comportamiento real (i.e. cuántico) del sistema sea difícil de reproducir, ya que una parte del paquete de onda va a ser transmitida en el estado base mientras que la otra parte va a ser reflejada en el estado excitado. Este "rompimiento" del

paquete de onda resulta entonces difícil de estudiar clásicamente, ya que es un comportamiento completamente cuántico sin análogo clásico. Este sistema es muy representativo ya que, además de no poder ser descrito por una sola trayectoria (por lo menos para energías bajas), las trayectorias en potenciales distintos pueden acabar, en general, en regiones muy diferentes del espacio. El potencial diabático para este tercer sistema estará dado por

$$H_3(x) = \begin{bmatrix} A & Be^{Cx} \\ Be^{Cx} & -A \end{bmatrix} \text{ para } x < 0 \quad (4.4)$$

$$H_3(x) = \begin{bmatrix} A & B(2 - e^{-Cx}) \\ B(2 - e^{-Cx}) & -A \end{bmatrix} \text{ para } x > 0, \quad (4.5)$$

donde A, B y C son constantes en unidades atómicas, cuyos valores son:

$$A = 6 \times 10^{-4}$$

$$B = 0.10$$

$$C = 0.90.$$

Se siguió el mismo procedimiento que para los otros dos casos a la hora de hacer las dinámicas. Los resultados se muestran en la Figura 4.6.

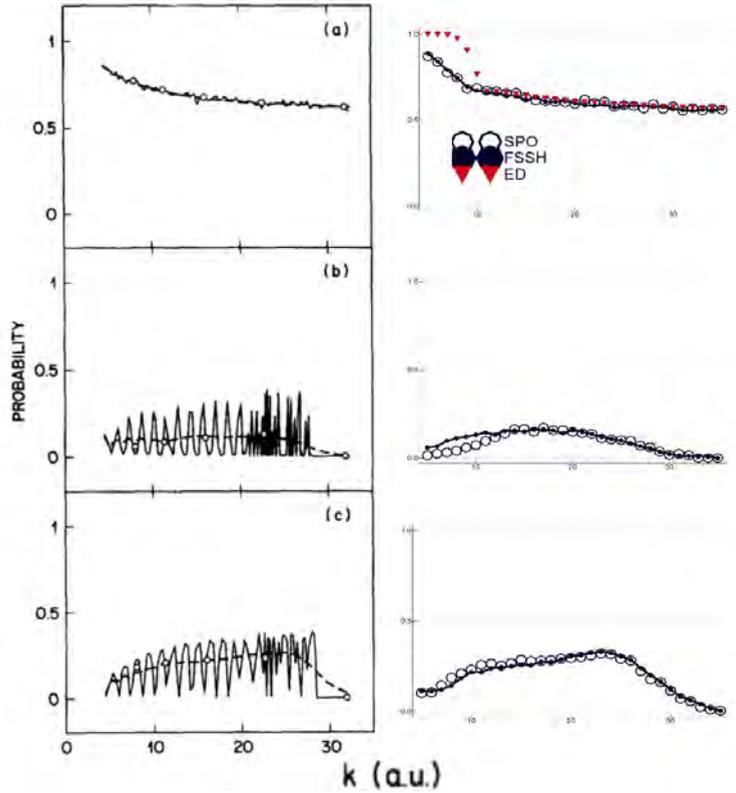


Figura 4.6: Comparación de gráficas obtenidas (a la derecha) con las gráficas obtenidas por Tully (a la izquierda) [2]. (a) Probabilidad de transmisión en el estado electrónico bajo. (b) Probabilidad de reflexión en el estado bajo. (c) Probabilidad de transmisión en el estado superior. Los símbolos son análogos a la Figura 4.2.

Se puede ver como se volvieron a reproducir los resultados obtenidos por Tully. Cabe resaltar que se reprodujeron los resultados cuando la condición inicial se toma bajo una distribución de Wigner [18]. Sin embargo, si se consideran los resultados que obtuvo Tully para condiciones iniciales puntuales, se observa un efecto de tipo interferencia que no aparece en un resultado verdaderamente cuántico. Estos efectos se deben a la ecuación 2.46, en la cual hay una coherencia de fases entre el primer y segundo

pasaje a través de la zona de acoplamiento fuerte (i.e. oscilaciones de Stueckelberg [19]). Sin embargo, debido a la alta frecuencia de estas oscilaciones, para aplicaciones multidimensionales este tipo de efectos desaparecen, lo cual vuelve al método de Tully extremadamente útil. De nuevo, se volvió a observar una buena concordancia con el método de Ehrenfest para altas energías, mientras que para bajas energías el método de Tully sigue siendo mucho más exacto.

FSSH para más estados

El último sistema que se utilizó para verificar el funcionamiento correcto del algoritmo de Tully fue un sistema de tres estados estudiado en el artículo de S. A. Fischer, C. T. Chapman y X. Li [20]. Se utilizó este modelo ya que era un sistema con resultados estudiados para el algoritmo de FSSH con más de dos estados. Era necesario un sistema de este estilo para verificar el funcionamiento correcto del algoritmo cuando se tienen más estados, ya que la programación de este caso es más compleja. Este modelo consiste en tres estados, los cuales tienen múltiples intersecciones evitadas como se puede ver en la Figura 4.7.

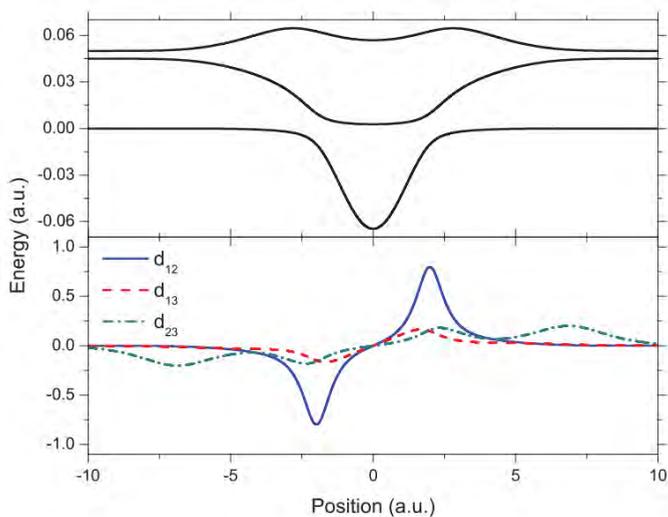


Figura 4.7: Superficies de potencial adiabáticas (gráfica superior) con sus

acoplamientos (gráfica inferior) para el sistema de múltiples intersecciones evitadas. [20]

El potencial diabático para este sistema está dado por:

$$H_4(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & Ae^{-Bx^2} \\ 0 & C & De^{-Bx^2} \\ Ae^{-Bx^2} & De^{-Bx^2} & -Ee^{-Fx^2} + E_0 \end{bmatrix}, \quad (4.6)$$

siendo A, B, C, D, E, F y E_0 constantes en unidades atómicas con los siguientes valores:

$$\begin{aligned} A &= 0.015 \\ B &= 0.06 \\ C &= 0.045 \\ D &= 0.035 \\ E &= 0.10 \\ F &= 0.28 \\ E_0 &= 0.05. \end{aligned}$$

En este sistema sólo se tomó en cuenta el algoritmo de Tully ya que, en base a los sistemas anteriores, se puede decir que el algoritmo de Ehrenfest, así como el algoritmo SPO tienen un funcionamiento correcto; el objetivo de este modelo sólomente es el de verificar el funcionamiento correcto del FSSH para sistemas con más de dos potenciales. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.8.

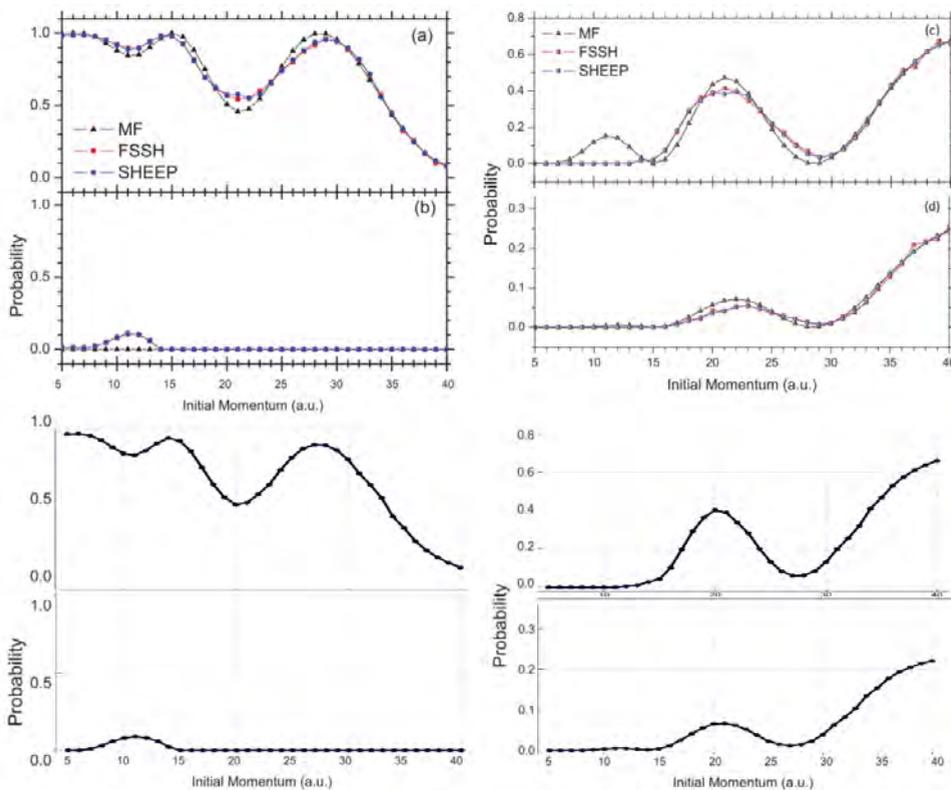


Figura 4.8: Comparación de gráficas obtenidas (abajo) con las gráficas obtenidas por Fischer et. al [20] (arriba). (a) Probabilidad de transmisión en el estado electrónico bajo. (b) Probabilidad de reflexión en el estado bajo. (c) Probabilidad de transmisión al primer estado excitado. (d) Probabilidad de transmisión al segundo estado excitado. La gráfica de abajo corresponde a la probabilidad de terminar en los estados base, primer y segundo excitado.

Se pueden observar exactamente los mismos valores y comportamientos para las probabilidades, verificando el funcionamiento correcto del FSSH programado para varios estados excitados.

4.1.2. Sistemas metálicos

Modelo armónico

Para el modelo armónico, en la Figura 4.9 se muestran las superficies de potencial, con la energía inicial del sistema.

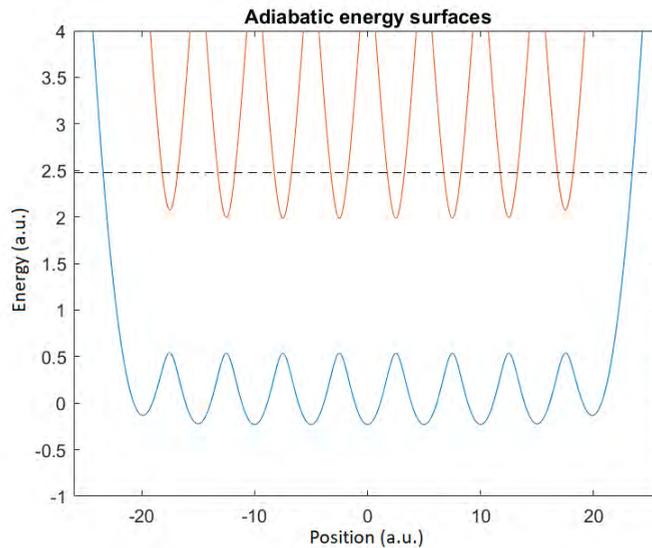


Figura 4.9: Superficies de potencial adiabáticas para el sistema de nueve osciladores armónicos. La energía inicial corresponde a la línea punteada.

Los acoplamientos, así como las fuerzas Newtonianas correspondientes a este sistema se muestran respectivamente en las Figuras 4.10 y 4.11:

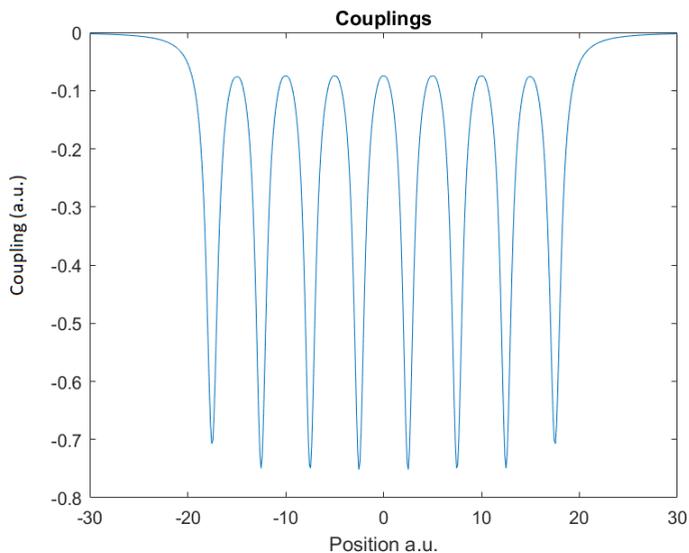


Figura 4.10: Acoplamiento adiabático entre los dos primeros estados para el sistema de nueve osciladores armónicos.

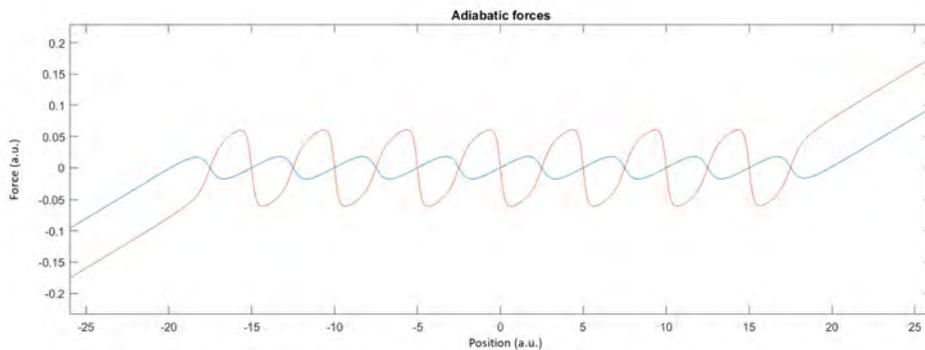


Figura 4.11: Fuerzas adiabáticas entre los dos primeros estados para el sistema de nueve osciladores armónicos.

Después de hacer las simulaciones, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Figura 4.12.

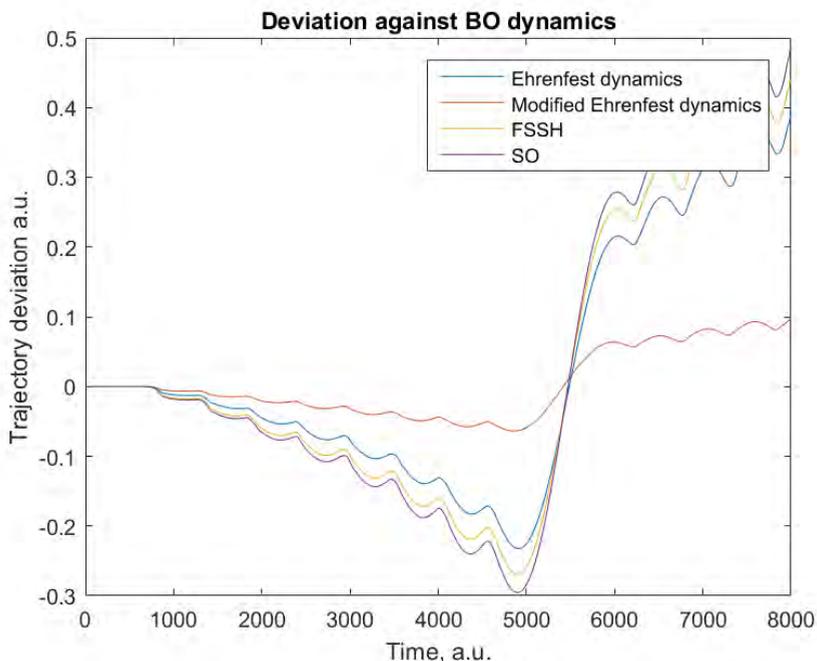


Figura 4.12: Desviación del método respecto a la trayectoria de Born-Oppenheimer.

Aunque estos resultados no hablan mucho en sí, establecen cómo esperamos que se comporte el sistema para los modelos sinusoidales que se hicieron más adelante. De nuevo, se observa una desviación más grande para los métodos más exactos, ya que estos consideran más los efectos no adiabáticos. A pesar de la mayor exactitud del FSSH, parece no mostrar exactamente los mismos resultados que el SPO.

Modelo sinusoidal: una capa

El modelo sinusoidal busca reproducir los mismos resultados que se obtienen en el modelo armónico, simplificando enormemente la complejidad del sistema. En la Figura 4.14 se muestran las superficies de potencial de este sistema.

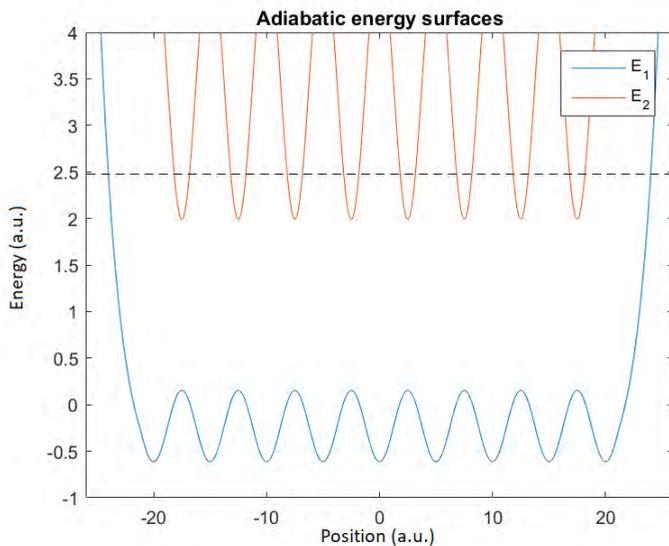


Figura 4.13: Superficies de potencial adiabáticas para sistema sinusoidal.
La energía inicial corresponde a la línea punteada.

Los acoplamientos, así como las fuerzas Newtonianas correspondientes a este sistema se ilustran respectivamente en las Figuras 4.14 y 4.15.

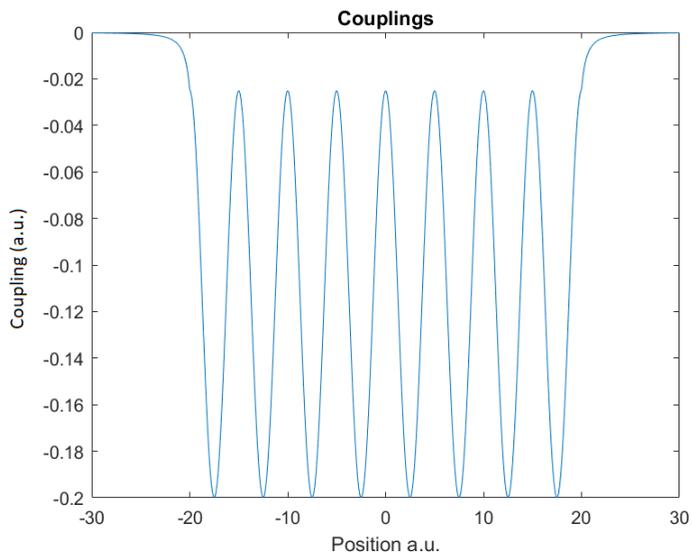


Figura 4.14: Acoplamiento adiabático entre los dos primeros estados para sistema sinusoidal.

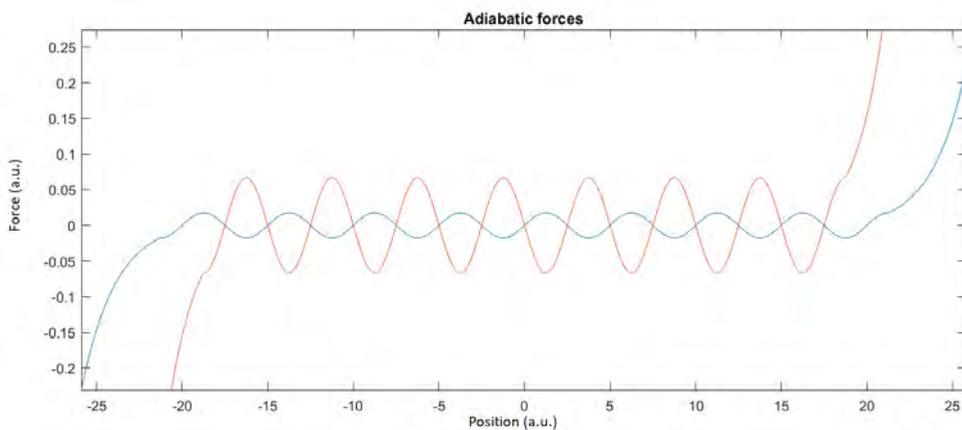


Figura 4.15: Fuerzas adiabáticas entre los dos primeros estados para sistema sinusoidal.

Los resultados de las simulaciones de la dinámica se presentan en la Figura 4.16.

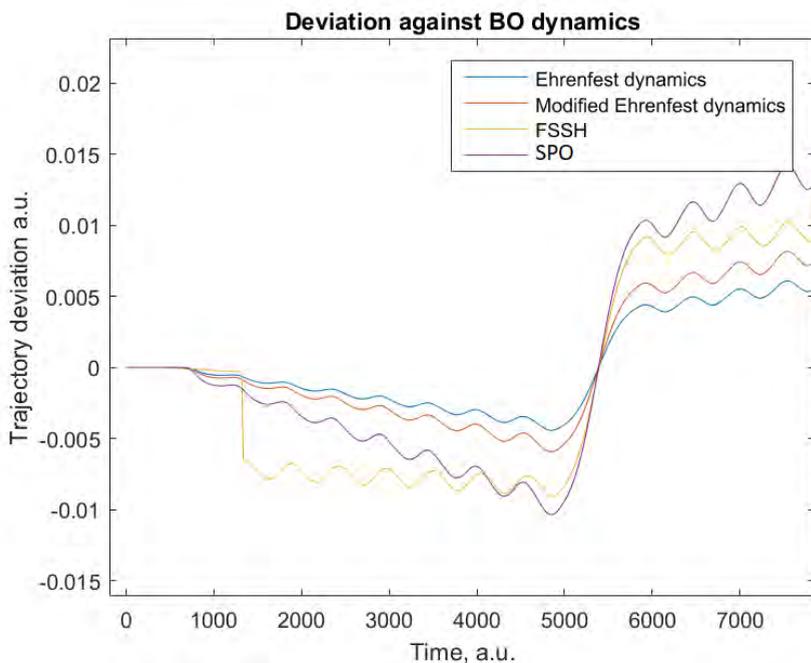


Figura 4.16: Desviación del método respecto a la trayectoria de Born-Oppenheimer.

Se observa un comportamiento muy parecido al del modelo armónico, lo cual implica que el potencial construido va a tener, en principio, un comportamiento prácticamente idéntico al sistema que queremos estudiar. Esto es justamente lo que se buscaba cuando se construyó este modelo. El FSSH parece tener un salto, esto se debe probablemente a que los acoplamientos no adiabáticos decaen demasiado rápido, teniendo que antes de esa zona no hubo ningún salto por parte del FSSH, y llegando a cierto punto empieza a haber muchos saltos. Este es un punto que claramente habrá que corregir si se espera reproducir de mejor forma al modelo armónico.

Modelo sinusoidal: varias capas

Después de verificar que este sistema sinusoidal modela correctamente al sistema 'real' (i.e. el sistema de nueve osciladores armónicos), se estudió el movimiento cuando se tienen más capas de átomos. La figura 4.17 ilustra los potenciales adiabáticos del sistema con 10 capas.

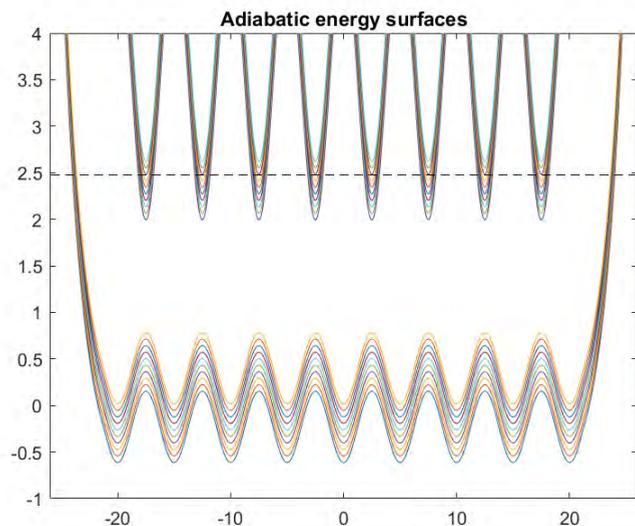


Figura 4.17: Superficies de potencial adiabáticas para sistema sinusoidal con 10 capas.

Los resultados de las simulaciones numéricas para este sistema se presentan en la Figura 4.18.

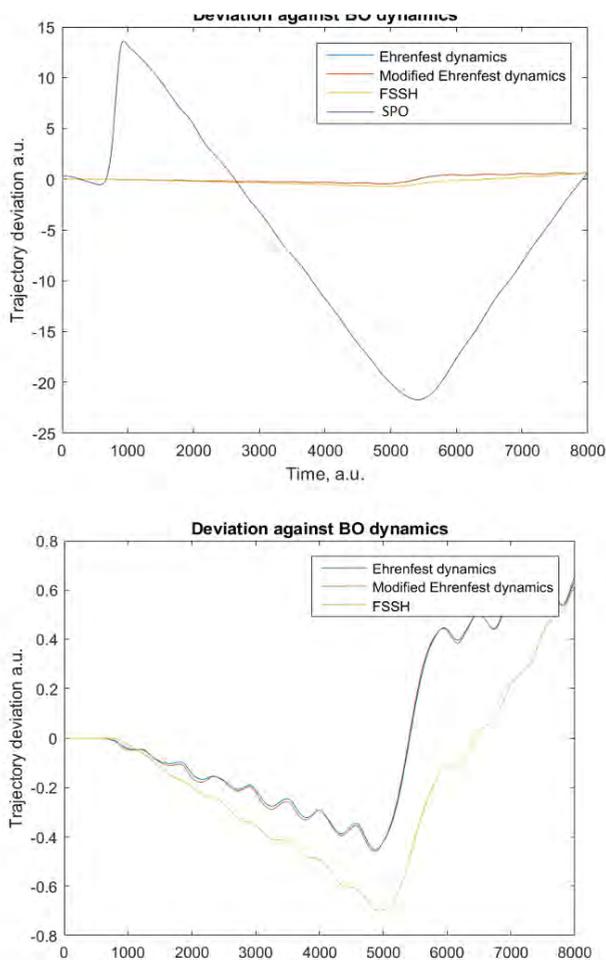


Figura 4.18: Desviaciones de los distintos métodos respecto a las trayectorias de Born-Oppenheimer. En la figura de abajo no se considera el método del SPO.

Como se puede ver en la Figura 4.18 (arriba), los resultados del SPO son muy distintos a todos los demás, y muy distintos a los esperados. Esto se debe probablemente a un error en el cálculo, el cual es causado por la rápidamente creciente complejidad de este algoritmo: no se pudo simular

correctamente para 20 estados adiabáticos. En la Figura 4.18 (abajo) se observa la comparación entre los otros métodos. De nuevo, el método del FSSH parece incorporar más efectos no adiabáticos que el método de Ehrenfest. Además, se puede ver que el salto del FSSH que se observó para una sola capa ha desvanecido, ya que se tienen acoplamientos adiabáticos con las capas vecinas desde el principio.

4.2. Discusión general

A partir de todas las pruebas, no sólo verificamos el funcionamiento correcto de los algoritmos programados, sino que también pudimos estudiar el tipo de sistemas que son capaces de modelar. El método de Tully logra reproducir los efectos cuánticos para regiones de acoplamiento localizadas, dobles y extendidas. Esto es básico ya que estas tres son los tipos de zonas de acoplamiento que pueden existir, y en todos los casos el método de Tully funciona. Es debido a esto que este algoritmo es uno de los más utilizados para simulaciones de dinámicas moleculares no adiabáticas.

El método de Ehrenfest probó ser un buen primer acercamiento para estudiar un sistema, sin embargo no logra reproducir fenómenos cuánticos con la misma fidelidad que el FSSH. A pesar de esto, el método de Ehrenfest sigue siendo un método muy utilizado ya que con tan sólo una trayectoria logra darnos una idea del comportamiento del sistema.

El método del SPO reprodujo los resultados cuánticos, demostrando ser un buen método a pesar de las aproximaciones que se consideran en su construcción. Sin embargo, para sistemas grandes se vuelve muy pesado y lento, por lo cual no es un algoritmo eficiente para la simulación de sistemas más complicados. También cabe notar que hay que ser muy cuidadosos con cómo se particiona el espacio, y que esto está íntimamente relacionado con el espacio de momentos que se crea, y por ende la exactitud del método depende enormemente de esto. Si se fija la resolución de la malla de posiciones, al aumentar el tamaño de ésta vamos a tener que la distancia entre los puntos aumenta, lo cual hace que el momento máximo en la malla de momentos disminuya. Es por esto que se requiere tener un balance entre la resolución de la malla, y el largo. Al aumentar el largo se disminuye la dis-

tancia entre los momentos, por lo cual un buen tamaño está asociado con una buena resolución. Una malla de posiciones tiene entonces una malla de momentos asociada, por lo cual los momentos máximos de las partículas simuladas también van a influenciar en la partición del espacio. Sin embargo, no se puede aumentar sin sentido el tamaño y la resolución, ya que el número de puntos está directamente relacionado con el número de cálculos que se hacen, y por ende con el tiempo que tomará hacer la simulación.

Finalmete, se lograron reproducir resultados muy parecidos entre el potencial armónico y el sinusoidal. La construcción de este modelo fue un éxito, logrando obtener un modelo simplificado pero que sigue teniendo las mismas propiedades y comportamientos.

Capítulo 5

Conclusiones

Se lograron programar los algoritmos de Ehrenfest, el FSSH de Tully y el SPO. Esto se verificó en un total de 5 sistemas, por lo cual no hay duda del funcionamiento correcto de éstos. También se vieron los beneficios entre los distintos métodos, así como varias de sus limitantes.

El algoritmo de Ehrenfest es el método más rápido de los aquí utilizados. Logra, con una sola trayectoria semi-clásica, obtener dinámicas parecidas a las que se obtienen con métodos más exactos. Es una gran herramienta para un primer acercamiento, aunque tiene problemas cuando se trata de reproducir efectos no adiabáticos.

El algoritmo de Tully demostró una gran similaridad con los resultados obtenidos en dinámicas completamente cuánticas. Este algoritmo logra reproducir efectos no adiabáticos a pesar de su naturaleza semi-clásica, y no tuvo problemas para todos los tipos de regiones no adiabáticas que se pueden encontrar. Es obvio que sea uno de los métodos más utilizados en la química cuántica. Sin embargo, al ser un método estocástico, se deben de propagar muchas trayectorias, teniendo una velocidad mucho menor a la del método de Ehrenfest.

El SPO mostró ser, por mucho, el más lento de todos los métodos, como era de esperarse ya que está propagando directamente la función de onda. Es uno de los métodos más utilizados para simulaciones completamente

cuánticas ya que es mucho más rápido que otros métodos gracias a su utilización de la transformada rápida de Fourier (FFT). Sin embargo, cabe notar que es un método delicado de usar y siempre se debe de tomar en cuenta cómo se particiona el espacio, ya que su utilización de la FFT hace que pequeños cambios en estas particiones puedan ser responsables de un mal funcionamiento del algoritmo.

También se logró crear un modelo con el mismo comportamiento a la superficie periódica que se buscaba simular. Este modelo permitirá simplificar enormemente las simulaciones necesarias para el estudio de este sistema, con lo cual estamos un paso más cerca de entender la interacción de una partícula que queda atrapada en una superficie periódica.

Gracias a todo lo anterior, logramos no sólo implementar y comparar todos estos códigos, sino empezar a adentrarnos más en el fascinante mundo de la química cuántica.

Por razones prácticas, todo el código utilizado en este trabajo está disponible en la página web [https://github.com/spinacho/...](https://github.com/spinacho/)

Bibliografía

- [1] J. Gunn Lee, *Computational material science-An introduction*. 2012.
- [2] J. C. Tully, “Molecular dynamics with electronic transitions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, no. 2, p. 1061, 1990.
- [3] N. L. Doltsinis and D. Marx, “First principles molecular dynamics involving excited states and nonadiabatic transitions,” 2002.
- [4] I. G. Ryabinkin and A. F. Izmaylov, “Mixed Quantum-Classical Dynamics Using Collective Electronic Variables: A Better Alternative to Electronic Friction Theories,” pp. 6–10, 2017.
- [5] D. J. Griffiths, “Introduction to quantum mechanics,” 1995.
- [6] J. J. Sakurai, “Modern Quantum Mechanics,” 1994.
- [7] C. Cohen-Tannoudji and B. Diu, “Quantum Mechanics,” 1977.
- [8] N. Balakrishnan, C. Kalyanaraman, and N. Sathyamurthy, “Time-dependent quantum mechanical approach to reactive scattering and related processes,” *Physics Reports*, vol. 280, no. 2, pp. 79–144, 1997.
- [9] D. Kosloff and R. Kosloff, “A fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics,” *Journal of Computational Physics*, vol. 52, no. 1, pp. 35–53, 1983.
- [10] L. S. Cederbaum, “Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy - Born-Oppenheimer Approximation and Beyond.”

- [11] D. Marx and J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation*, vol. 1. 2000.
- [12] H. Shima and T. Nakayama, “Higher Mathematics for Physics and Engineering,” 2010.
- [13] F. Bechstedt, *Born-Oppenheimer Approximation*. 2015.
- [14] S. Gosavi and R. A. Marcus, “Nonadiabatic electron transfer at metal surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 9, pp. 2067–2072, 2000.
- [15] S. Stafstrom, “Electron localization and the transition from adiabatic to nonadiabatic charge transport in organic conductors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 2484–2499, 2010.
- [16] D. G. Truhlar, “Potential Energy Surfaces,” vol. 13, pp. 9–17, 2001.
- [17] D. R. Yarkony, “Diabolical conical intersections,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 68, pp. 985–1013, Oct 1996.
- [18] D. J. Tannor, “Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective,” 2007.
- [19] S. Yoakum, L. Sirko, and P. M. Koch, “Stueckelberg oscillations in the multiphoton excitation of helium rydberg atoms: Observation with a pulse of coherent field and suppression by additive noise,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, pp. 1919–1922, Sep 1992.
- [20] S. A. Fischer, C. T. Chapman, and X. Li, “Surface hopping with Ehrenfest excited potential,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 14, 2011.