



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICAS)**  
**INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM**

MODELO DE CONFINAMIENTO MOLECULAR  
CON EFECTOS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:  
FÍS. ANTONIO ALVAREZ DE LA PAZ

TUTOR PRINCIPAL:  
DR. RUBÉN SANTAMARÍA ORTIZ  
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:  
DRA. ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ  
DR. KARO MICHAELIAN PAUW

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>11</b>
1.1. Motivación . . . . .	11
1.2. Trabajos anteriores . . . . .	11
1.2.1. Re-escalamiento de velocidades . . . . .	12
1.2.2. Nosé-Hoover . . . . .	12
1.2.3. Barostato de Andersen . . . . .	13
1.3. Objetivo . . . . .	13
1.4. Modelo molecular . . . . .	14
1.5. Metodología . . . . .	15
1.6. Estructura de la tesis . . . . .	17
<b>2. Marco teórico</b>	<b>19</b>
2.1. Teoría de funcionales de la densidad . . . . .	19
2.1.1. Introducción . . . . .	19
2.1.2. Ecuación de Schrödinger . . . . .	20
2.1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	23
2.1.4. Teoría Hartree . . . . .	26
2.1.5. Teoría de funcionales de la densidad . . . . .	31
2.2. Movimiento Browniano . . . . .	39
2.2.1. Introducción . . . . .	39
2.2.2. Robert Brown: observación del movimiento Browniano . . . . .	40
2.2.3. Einstein: desarrollo teórico del movimiento Browniano . . . . .	42
2.2.4. Smoluchowski: visión probabilística del movimiento Browniano . . . . .	46
2.2.5. Langevin: ecuación de movimiento estocástica . . . . .	47
<b>3. Modelo de confinamiento molecular</b>	<b>51</b>
3.1. Introducción . . . . .	51
3.2. Función Lagrangiana . . . . .	51
3.3. Ecuaciones de movimiento . . . . .	53
3.3.1. Desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento . . . . .	54
3.3.2. Reducción de las ecuaciones de movimiento . . . . .	55

<b>4. Solución numérica</b>	<b>59</b>
4.1. Introducción . . . . .	59
4.2. Método de Velocity-Verlet . . . . .	59
4.3. Solución numérica para las partículas confinadas . . . . .	62
4.4. Solución numérica para las partículas del contenedor . . . . .	63
4.4.1. Integración de las velocidades . . . . .	63
4.4.2. Integración de las posiciones . . . . .	66
4.5. Términos estocásticos $X_i$ y $V_i$ . . . . .	69
4.5.1. Distribución de probabilidad bivariada . . . . .	70
4.5.2. Valores de $X_i$ y $V_i$ . . . . .	74
4.6. Algoritmo de dinámica molecular . . . . .	75
<b>5. Resultados</b>	<b>81</b>
5.1. Fullereno vacío . . . . .	82
5.1.1. Variación del paso de tiempo . . . . .	84
5.1.2. Variación de la cantidad de átomos del contenedor . . . . .	85
5.1.3. Variación de la constante del resorte del contenedor . . . . .	86
5.1.4. Variación de el coeficiente de fricción del baño térmico . . . . .	87
5.1.5. Variación de la temperatura del baño térmico . . . . .	87
5.1.6. Variación de la frecuencia de disminución del radio . . . . .	88
5.2. Partículas confinadas I: pared real . . . . .	89
5.3. Partículas confinadas II: pared virtual . . . . .	91
<b>6. Conclusiones</b>	<b>101</b>
<b>A. Aproximación de la función <i>sinc</i> a la delta de Dirac:</b>	<b>103</b>
<b>B. Varianzas y covarianza de la posición y velocidad</b>	<b>107</b>
B.1. Varianza de $X_i$ . . . . .	107
B.2. Varianza de $V_i$ . . . . .	112
B.3. Covarianza $C_{xv}$ . . . . .	114
<b>C. Publicaciones</b>	<b>117</b>

# Índice de figuras

1.1.	Se muestra al modelo molecular en analogía con una olla de presión. Se ha elegido un fullereno como la estructura atómica del contenedor y moléculas prebióticas como los átomos de estudio. El baño térmico se ejemplifica con moléculas de agua colisionando entre sí y con las partículas del contenedor para mantener la temperatura de equilibrio.	14
1.2.	El primer paso en la metodología es construir la función Lagrangiana y obtener las ecuaciones de movimiento, de las cuales las ecuaciones de las partículas del contenedor y baño térmico se unen para formar una sola ecuación de movimiento conocida como ecuación de Langevin, resultando únicamente en dos ecuaciones de movimiento para el sistema (marcadas con *).	16
1.3.	Las ecuaciones de movimiento resultantes (marcadas con *) se solucionan mediante integradores de Velocity-Verlet y se completan dando los valores de los términos estocásticos mediante una distribución de probabilidad.	17
2.1.	Se muestra anilina en donde al ir variando los valores de la densidad electrónica se adquiere mayor información sobre la molécula [19]. En la última etapa se procuró una mayor sensibilidad de la densidad electrónica (valores bajos) pudiéndose obtener posición, forma y tamaño de la molécula [20].	20
2.2.	Representación gráfica del potencial en el que se mueve un núcleo dentro de un sistema de átomos como el de la ecuación 2.1.20. El potencial $E_{tot}$ contempla la energía electrónica y la energía de interacción núcleo-núcleo (ec: 2.1.24).	26
2.3.	La imagen de la izquierda muestra el desplazamiento estocástico de tres partículas debido a las colisiones con las moléculas de agua; usando una cámara lúcida* Jean Perrin <sup>†</sup> marcó las posiciones sucesivas de cada partícula en intervalos regulares de tiempo, luego dibujó líneas rectas uniendo las marcas [49][50]. En la figura de arriba a la derecha se muestra una microfotografía de la distribución de partículas de resina suspendidas en agua, la fotografía fue tomada por Jean Perrin y exhibida en el museo que él fundó en 1937, <i>Palais de la Découverte</i> (©Palais de la Découverte, Paris) [51]. En la figura de la derecha abajo, se muestra un fullereno embebido en un baño térmico, el cual se ejemplifica con moléculas de agua para simular las colisiones que provocarían el movimiento Browniano [52].	40

4.1.	Se muestra con un esquema general el procedimiento para obtener las posiciones y velocidades de las partículas del contenedor, se denotan con diferentes colores las cantidades centrales de la dinámica (posiciones, velocidades y fuerzas), prácticamente el algoritmo consiste en evolucionar las posiciones $x_i(t_s - \Delta t)$ y velocidades $v_i(t_s - \Delta t)$ utilizando las ecuaciones 4.4.18 y 4.4.33 en donde los valores de las fuerzas se obtienen de los cálculos de DFT y las fuerzas de los resortes. Los términos $V_i$ y $X_i$ deben cumplir con una probabilidad de distribución bivariada mediante las ecuaciones 4.5.33 y 4.5.34. . .	75
4.2.	Esquema del cálculo de $X_i$ y $V_i$ . . . . .	77
4.3.	El algoritmo puede verse dividido en tres etapas. La primer etapa se identifica por el uso de flechas naranjas, en ella se asignan los valores de las variables y parámetros iniciales. La segunda etapa consiste en calcular las cantidades necesarias para la dinámica, las cuales pueden mantenerse constantes durante el curso o bien cambiar dependiendo de distintas condiciones, los pasos de esta etapa se distinguen por el uso de flechas verdes. La tercer etapa o etapa central se ubica por el uso de flechas azules, puede observarse que forma un ciclo que va desde <i>Evolucionar al paso siguiente paso</i> hasta <i>Guardar datos de la dinámica</i> , el ciclo termina cuando el tiempo total es superado y por ende la dinámica.	79
5.1.	Se muestran las temperaturas de un “fulereno” He 180 con su dinámica en diferentes pasos de tiempo: 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 $\Delta t$ donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ) y el tiempo está en femtosegundos ( $fs$ ). . . . .	84
5.2.	Se muestran las temperaturas de cinco diferentes “fulerenos” de He, con: 60, 180, 240, 520 y 720 átomos, donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ) y el tiempo está en femtosegundos ( $fs$ ). . . . .	85
5.3.	Se muestran las temperaturas de un “fulereno” He 180 con diferentes constantes de resorte: 1.00, 2.00, 5.00, 10.00 y 20.00 $N/cm$ , donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ), el tiempo está en femtosegundos ( $fs$ ) y las unidades del resorte están en Newtons sobre centímetros ( $N/cm$ ). . . . .	86
5.4.	Se muestran las temperaturas de un “fulereno” He 180 con diferentes coeficientes de fricción: 1.00, 3.00, 5.00, 10.00 y 20.00 $(ps)^{-1}$ , donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ), el tiempo está en femtosegundos ( $fs$ ) y las unidades de los coeficientes de fricción están en uno sobre picosegundos $((ps)^{-1})$ . . . . .	87
5.5.	Se muestran las temperaturas de un “fulereno” He 180 en diferentes temperaturas del baño térmico: 200, 300, 400, 500, 800 y 1000 $K$ , donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ) y el tiempo está en femtosegundos ( $fs$ ). . . . .	88

5.6. Se muestran las temperaturas de un “fulereno” He 180 con diferentes frecuencias de disminución del radio cada: 500, 625, 1250 y 2500  $fs$ , donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ) y el tiempo está en femtosegundos ( $fs$ ). . . . . 89

5.7. Se muestran las cantidades y tipos de moléculas prebióticas usadas para verificar el estado de equilibrio de las partículas confinadas. De izquierda a derecha, se tiene: Metano  $CH_4$ , Agua  $H_2O$  y Amoníaco  $NH_3$ . . . . . 90

5.8. La gráfica de la izquierda representa la temperatura del fullereno y la de la derecha la de las moléculas prebióticas. Se graficó un tiempo de 0 a 4000  $fs$ . Las barras coloridas abajo de cada gráfica muestran con color verde cuando el sistema se encuentra cerca o en la temperatura de equilibrio 350  $K$ . El tiempo se encuentra en femtosegundos ( $fs$ ) y la temperatura en Kelvins ( $K$ ). . . . . 91

5.9. Se muestran las cantidades y tipos de moléculas prebióticas usadas para verificar el estado de equilibrio de las partículas confinadas. De izquierda a derecha, se tiene: Metano  $CH_4$ , Agua  $H_2O$  y Amoníaco  $NH_3$ . . . . . 94

5.10. Se prescinde del fullereno para trabajar únicamente con las partículas confinadas y una pared virtual, la cual su función es mantener la presión de los átomos confinados, tal como se ilustra, al no estar separadas las partículas confinadas del baño térmico, ahora éstas se mueven según la ecuación de Langevin (ec: 3.3.18), claramente sin el término de la fuerza entre los resortes  $k_i (x_i(t) - x_i^0(t))$ . . . . . 95

5.11. Se muestran las gráficas de la temperatura de las primeras cuatro reducciones del radio de confinamiento, arriba a la izquierda se tiene un confinamiento a  $r_0 = 8.0\text{\AA}$ , arriba a la derecha se tiene uno de  $r_0 = 7.75\text{\AA}$ , abajo a la izquierda se tiene de  $r_0 = 7.5\text{\AA}$  y abajo a la derecha de  $r_0 = 7.25\text{\AA}$ . Las unidades del tiempo son femtosegundos ( $fs$ ), las de energía son Hartrees ( $E_h$ ) y las de distancia son Ångströms ( $\text{\AA}$ ). . . . . 97

5.12. Se muestra la gráfica de la temperatura, de la quinta y última reducción del radio de confinamiento, la cual es de  $r_0 = 7.0\text{\AA}$  . . . . . 98

- 5.13. La gráfica de la izquierda muestra la curva del potencial de la pared virtual con tres diferentes valores de  $\alpha$ , en donde se aprecia como  $\alpha = 2\text{\AA}^{-1}$  representa una curva suave en comparación de una muy pronunciada ( $\alpha = 5\text{\AA}^{-1}$  produciendo fuerzas muy grandes) o una demasiado inclinada (produciendo confinamiento a cortas distancias,  $\alpha = 1\text{\AA}^{-1}$ ). La gráfica de la derecha compara la magnitud de las fuerzas de las nubes electrónicas (azul fuerte) con las fuerzas de la pared virtual (azul claro) para una  $\alpha = 2\text{\AA}^{-1}$ , se observa como efectivamente las fuerzas de la pared virtual son menores en un orden de magnitud. Se tomó el promedio de las mayores fuerzas (electrónicas y pared virtual) de las tres primeras reducciones de la pared virtual. Las unidades de distancia son Ångströms (Å) y las de energía Hartrees ( $E_h$ ). . . . . 98
- 5.14. Se muestra la gráfica de como varia la energía respecto al volumen del modelo molecular. La energía está en Hartrees ( $E_h$ ) y el volumen en nanómetros cúbicos ( $(nm)^3$ ). . . . . 99
- A.1. Se muestra la función  $\sin(wt)/t$  con diferentes frecuencias  $w_1 < w_2 < w_3$ . . . . . 103

# Índice de cuadros

5.1.	Se muestran los valores fijos de los parámetros del Fullerenó vacío, en donde $fs$ son femtosegundos, $N/cm$ son Newtons por centímetro, $K$ son Kelvins, $(ps)^{-1}$ son uno sobre picosegundos y los valores sin unidades especificadas son cantidades adimensionales.	83
5.2.	Se muestran los valores en que variaron los parámetros del fullerenó vacío, en donde $fs$ son femtosegundos, $N/cm$ son Newtons por centímetro, $K$ son Kelvins, $(ps)^{-1}$ son uno sobre picosegundos y los valores sin unidades especificadas son cantidades adimensionales.	83
5.3.	Los valores anteriores son la configuración que se usó para verificar si las partículas confinadas podían alcanzar también un estado de equilibrio, en donde $fs$ son femtosegundos, $N/cm$ son Newtons por centímetro, $K$ son Kelvins, $(ps)^{-1}$ son uno sobre picosegundos y los valores sin unidades especificadas son cantidades adimensionales.	92
5.4.	Las unidades de energía son Hartrees ( $E_h$ ) y nanómetros cúbicos $((nm)^3)$ para el volumen. Las constantes en la expresión de la energía y presión son $a = 1000.7168 E_h$ , $b = 6353289.999 E_h$ , $c = -237913.000 E_h(nm)^{-3}$ y $\gamma = 21.0527 (nm)^{-3}$ . Los valores de la energía han sido modificados por una energía de referencia, esto con el fin de visualizar los cambios entre cada simulación, el valor real se obtiene sumando $1206 E_h$ a cada valor.	99

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

La presión y la temperatura son variables físicas de estado capaces de alterar el comportamiento de sistemas termodinámicos. Manipulando la temperatura y la presión es posible producir estructuras cristalinas, investigar diferentes canales de reacción en la transformación de compuestos, estudiar fases de transición y crear nuevos materiales. Claramente, un modelo que considere átomos bajo presión y temperatura es importante para simular experimentos con moléculas sujetas a las condiciones termodinámicas que se realizan en laboratorio.

### 1.2. Trabajos anteriores

Simular variables termodinámicas es de gran interés, debido en parte a las razones expuestas en la motivación, sin embargo no es una tarea sencilla, ya que el número de grados de libertad involucrados es muy grande. Por ejemplo para medir la temperatura de medio mol de agua se tendría que calcular la velocidad de aproximadamente  $9 \times 10^{23}$  átomos. Es necesario entonces hacer uso de técnicas que permitan reducir el número de grados de libertad y por ende el número de operaciones a realizar. Actualmente existen varios métodos que permiten calcular variables termodinámicas sin contemplar todos los grados de libertad. En general se calculan solamente los grados de libertad de las partículas de interés y algunos representativos del medio donde se encuentran. Entre los métodos que predominan se encuentran los métodos de: re-escalamiento de velocidades, Nosé-Hoover y Andersen. Con el fin de contrastar las diferencias y nuevas aportaciones en los métodos que simulan variables termodinámicas, se mostrará brevemente en que consisten los tres métodos mencionados anteriormente.

### 1.2.1. Re-escalamiento de velocidades

Re-escalamiento de velocidades es un método que multiplica la velocidad de las partículas por un factor  $\lambda$  forzando a la energía cinética del sistema a ser igual a la energía cinética de una temperatura de referencia  $T_{eq}$ . La temperatura va cambiando de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T_{eq} = \frac{1}{k_B N} \sum_i m_i (\lambda v_i(t))^2 = \lambda^2 T(t), \quad (1.2.1)$$

en donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $N$  es el número de grados de libertad,  $m_i$  es la masa de la partícula  $i$ ,  $T(t)$  es la temperatura instantánea y  $\lambda$  es el factor que modifica la velocidad de las partículas, la cual está dada por:

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_{eq}}{T(t)}}. \quad (1.2.2)$$

Este método tiene la ventaja de ser fácil de implementar y ser útil para sistemas que manejan una gran cantidad de transferencia de calor en cada paso de tiempo, sin embargo no puede ser usado para sistemas pequeños o cuando las variables termodinámicas dependen de las fluctuaciones más que de sus promedios [1][2].

### 1.2.2. Nosé-Hoover

El método de Nosé-Hoover modifica la Lagrangiana del sistema introduciendo nuevos grados de libertad que permiten regular la temperatura. A los nuevos grados de libertad se les denominan virtuales ya que no pertenecen a las variables físicas del sistema. Los nuevos grados de libertad son la coordenada  $s$  asociada con la masa  $Q$  y velocidad  $\dot{s}$ . La Lagrangiana que incluye los grados de libertad virtuales se le conoce como Lagrangiana extendida y se define como:

$$L = \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 - N k_B T_0 \ln(s), \quad (1.2.3)$$

en donde  $m_i$  y  $\dot{\mathbf{r}}_i$  son la masa y velocidad de la partícula  $i$  respectivamente.  $U$  es el potencial del sistema,  $s$  es la coordenada de una partícula virtual y  $Q$  representa su masa. El parámetro  $Q$  se interpreta también como la tasa de intercambio de la energía del sistema real con el imaginario, lo cual permite regular la temperatura del sistema.

El método de Nosé-Hoover resulta eficiente ya que la temperatura es controlada por las condiciones iniciales al definir el valor de  $Q$  y a diferencia de re-escalamiento de velocidades

des sí contempla las fluctuaciones del sistema. Sin embargo se debe tener cuidado ya que al no ser un sistema ergódico (debido a los grados de libertad virtuales) puede conducir a comportamientos inesperados. Por otro lado, no existe un procedimiento formal para definir el valor de  $Q$  lo que provoca que sea determinado por ensayo y error [3][4].

### 1.2.3. Barostato de Andersen

El barostato de Andersen forma parte de los métodos de sistemas extendidos al igual que el método de Nosé-Hoover ya que también introduce variables virtuales. Físicamente supone que el fluido está comprimido por un pistón que se expande y contrae isotrópicamente en todas las direcciones. Se realiza un cambio de variable de las coordenadas de la posición  $\mathbf{r}_i$  por coordenadas escaladas  $\mathbf{p}_i$  definidas como:

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{r}_i/V^{1/3}, \quad (1.2.4)$$

se propone entonces la siguiente Lagrangiana:

$$L = \frac{1}{2}mQ^{2/3} \sum_i \dot{p}_i^2 - \sum_{i<j} U(Q^{1/3}p_{ij}) + \frac{1}{2}M\dot{Q}^2 - \alpha Q. \quad (1.2.5)$$

Se interpreta a  $Q$  como el volumen, los dos primeros términos como la energía cinética y potencial respectivamente, el tercer término como la energía cinética del movimiento de  $Q$  y al cuarto término como un potencial de energía asociado a  $Q$  derivado de la presión externa  $\alpha$  actuando sobre el pistón cuya masa es  $M$ . Dado que el volumen es una variable dinámica, el método de Andersen se utiliza para simular sistemas a presiones constantes y como resultado también permite la simulación de fluctuaciones en el volumen, sin embargo al igual que el método de Nosé-Hoover el introducir variables virtuales trae como consecuencia que no se puedan definir cantidades del sistema en términos de las propiedades de un sistema real. En este caso la masa  $M$  del pistón se determina totalmente por el usuario a través de la experiencia del ensayo y error [5][6].

## 1.3. Objetivo

El objetivo de este trabajo es construir un modelo molecular desde primeros principios capaz de simular efectos de presión y temperatura, en el que las variables dependan únicamente de las propiedades del sistema, lo anterior con el fin de realizar una interpretación

directa de las cantidades involucradas con las que serían en un experimento realizado en laboratorio. Además, el modelo deberá ser capaz de realizar mediciones tanto a nivel microscópico (fluctuaciones) como a nivel macroscópico (variables termodinámicas).

## 1.4. Modelo molecular

El modelo molecular que se propone está compuesto principalmente de un contenedor, los átomos de estudio y un baño térmico. El contenedor funciona como confinamiento para los átomos de estudio y el baño térmico como regulador de la temperatura del sistema.

Se construye el modelo molecular emulando el comportamiento de una olla de presión. Se usa un contenedor con estructura atómica como la olla, un baño térmico como la flama y los átomos de estudio como la sopa. El contenedor con estructura atómica estará inmerso en un baño térmico con una temperatura determinada, de tal forma que la conducción de calor permitirá calentar las moléculas dentro de él, justo como en una olla de presión donde el calor se transfiere de la flama hasta los ingredientes del interior a través de las paredes de la olla.

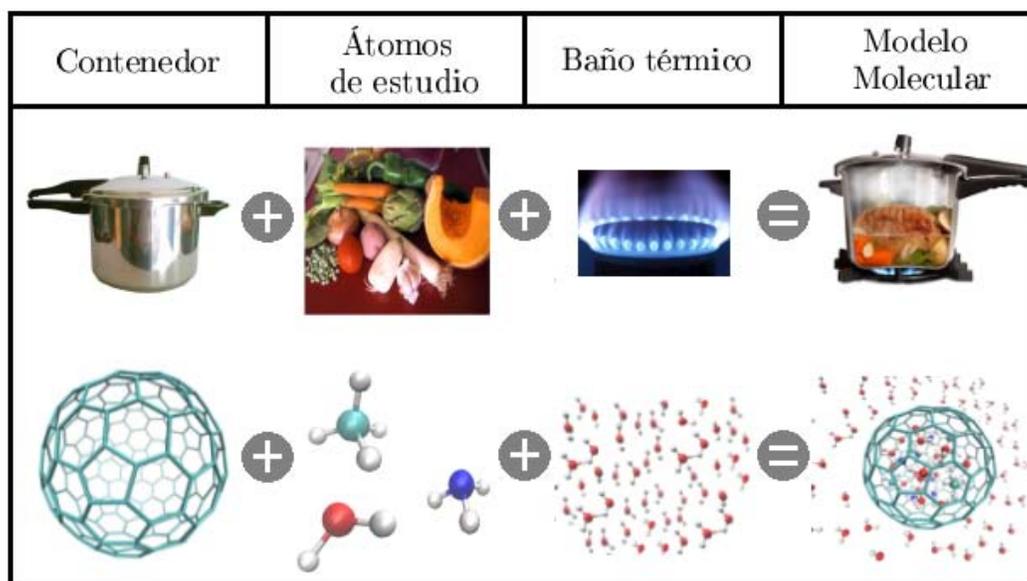


FIG. 1.1: Se muestra al modelo molecular en analogía con una olla de presión. Se ha elegido un fullereno como la estructura atómica del contenedor y moléculas prebióticas como los átomos de estudio. El baño térmico se ejemplifica con moléculas de agua colisionando entre si y con las partículas del contenedor para mantener la temperatura de equilibrio.

La descripción física del modelo molecular involucra:

1. Calcular las fuerzas de interacción entre las moléculas
2. Modelar la dinámica de una o varias partículas embebidas en un baño térmico
3. Simular efectos de presión para un conjunto de partículas

Las fuerzas de interacción entre las moléculas corresponden a los cálculos de estructura electrónica, los cuales se pueden resolver usando distintos métodos, por ejemplo: Hartree-Fock, teoría de funcionales de la densidad (DFT) o interacción de configuraciones (CI).<sup>1</sup> En este trabajo se utiliza DFT, que está basado en la densidad electrónica en lugar de la función de onda. La segunda pregunta corresponde al movimiento Browniano, el cual se ha venido resolviendo de distintas maneras desde su planteamiento en 1828, de igual forma se han desarrollado a través de los años varios teoremas con el fin de darle una mayor congruencia física. La tercer pregunta se ha intentado resolver con la creciente necesidad de simular dinámicas moleculares en ambientes reales o representando problemas físico-químicos y biológicos. Las aproximaciones que se tienen actualmente hacen uso de partículas ficticias llamadas barostatos los cuales realizan la función de reducir las distancias entre átomos simulando estar bajo los efectos de presión [7]. En lugar de hacer uso de partículas ficticias, se propone que las partículas estén confinadas en un contenedor con estructura atómica de tal forma que las partículas confinadas sientan la presión a través de la superficie de las paredes y en medida que se reduzca el volumen la presión irá aumentando.

## 1.5. Metodología

En esta subsección se explicará brevemente la forma en que se tratará el modelo molecular que se ha expuesto, así como los nombres de los métodos y teorías a utilizar. Estos métodos se explicarán con detalle en los capítulos posteriores, aquí se mencionan a manera de guía para la metodología de este trabajo.

---

<sup>1</sup>La teoría de funcionales de la densidad, se conoce comúnmente como DFT por sus siglas en inglés, que significa Density Functional Theory, al igual que CI el cual significa Configuration Interaction.

Es necesario antes del primer paso la clasificación de las diferentes partículas que conforman al sistema. Se distingue entonces que el sistema está formado por tres diferentes clases de partículas, las cuales son:

1. Partículas del baño térmico
2. Partículas que conforman al contenedor
3. Partículas confinadas

La identificación de las clases de partículas permite asociar energías cinéticas y de interacción con el fin de construir una función Lagrangiana que pueda describir al sistema por completo. Se aplican las ecuaciones de Euler-Lagrange para obtener tres conjuntos de ecuaciones de movimiento, uno para cada clase de partícula (paso 1, figura 1.2) [8]. Dado que el número de partículas de un baño térmico es mucho mayor que el de las partículas del contenedor y confinadas, solamente se contemplan los efectos estadísticos del baño térmico los cuales naturalmente tienen impacto directo sobre las partículas del contenedor. El procedimiento que se sigue para reducir las ecuaciones de movimiento de las partículas del baño térmico a efectos estadísticos está basado en la teoría de Zwanzig (paso 2, figura 1.2) [9].

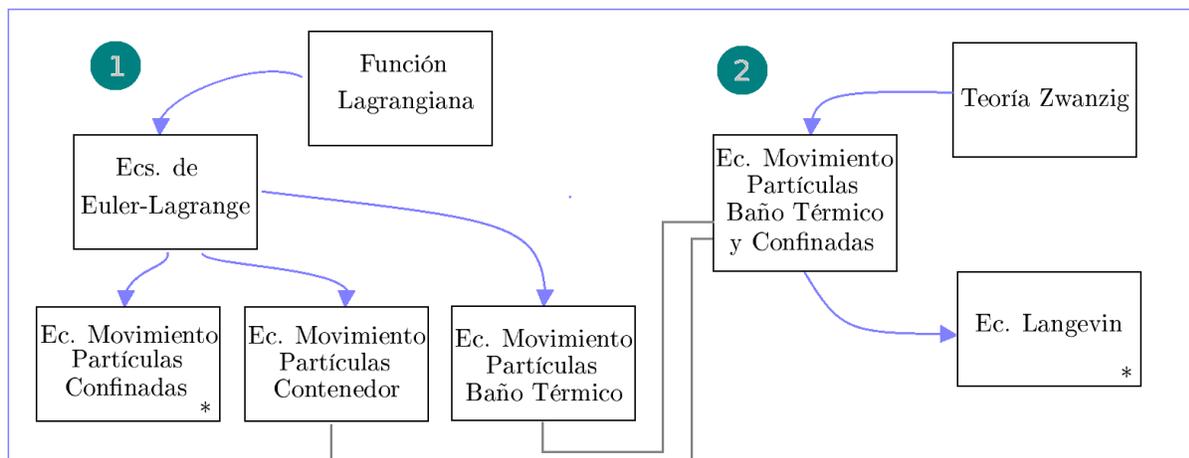


FIG. 1.2: El primer paso en la metodología es construir la función Lagrangiana y obtener las ecuaciones de movimiento, de las cuales las ecuaciones de las partículas del contenedor y baño térmico se unen para formar una sola ecuación de movimiento conocida como ecuación de Langevin, resultando únicamente en dos ecuaciones de movimiento para el sistema (marcadas con \*).

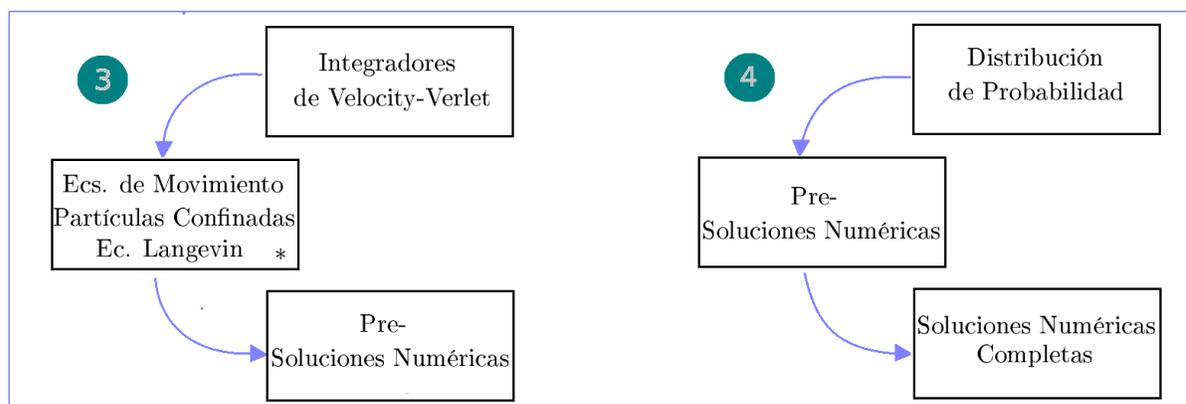


FIG. 1.3: Las ecuaciones de movimiento resultantes (marcadas con \*) se solucionan mediante integradores de Velocity-Verlet y se completan dando los valores de los términos estocásticos mediante una distribución de probabilidad.

Para resolver numéricamente las ecuaciones anteriores se utilizan integradores de Velocity-Verlet [10][11]. Las ecuaciones de las partículas confinadas se resuelven con un integrador de Velocity-Verlet y las del contenedor con un Velocity-Verlet ajustado a la teoría de una ecuación de Langevin, en particular se utiliza la teoría desarrollada por Berendsen, Paterni y Ferguson (paso 3, figura 1.3) [12][13]. Se construye una distribución de probabilidad con base en la teoría de Chandrasekhar con la cual se contemplan las contribuciones de las fuerzas estocásticas del baño térmico (paso 4, figura 1.3) [14]. Finalmente se presenta el algoritmo computacional de las ecuaciones resueltas numéricamente.

## 1.6. Estructura de la tesis

Por el contenido de sus capítulos la tesis puede dividirse en cuatro partes, que son: introductoria, marco teórico, desarrollo del modelo molecular y análisis y conclusiones. La primera parte (capítulo 1) se da por terminada con esta sección, en ella se vio: motivación, trabajos anteriores, objetivo y metodología. En la segunda parte se muestran las teorías de funcionales de la densidad y movimiento Browniano, las cuales constituyen la base en la que se apoya el modelo molecular. La tercera parte desarrolla el modelo molecular partiendo desde la elaboración de una función Lagrangiana (capítulo 3) y terminado con la solución numérica de las ecuaciones de movimiento (capítulo 4). En la cuarta parte se analizan los resultados de las dinámicas realizadas (capítulo 5) y se finaliza con la presentación de las conclusiones (capítulo 6).

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### 2.1. Teoría de funcionales de la densidad

#### 2.1.1. Introducción

La teoría de funcionales de la densidad ha sido pilar en los cálculos de estructura electrónica. Alrededor de los años 1990 se volvió muy popular en química cuántica debido a que los funcionales aproximados mostraron dar un balance adecuado entre la precisión y los costos computacionales, lo que permitió que se pudieran tratar sistemas mucho más grandes que con los métodos ab-initio tradicionales como Hartree-Fock y CI [15].<sup>1</sup> La teoría de funcionales de la densidad tiene sus raíces en los artículos de Thomas y Fermi en 1920, pero se convirtió en una teoría completa y exacta hasta principios de 1960 con las publicaciones de Kohn, Hohenberg y Sham [16][17][18].

DFT a diferencia de otros métodos de estructura electrónica, está basado en la densidad electrónica, que es una función de 4 variables y no en la función de onda electrónica que es una función de  $4N$  variables (teniendo 3 de las coordenadas espaciales y una de espín, siendo  $N$  el número de partículas), por lo que representa un menor costo de tiempo en sus cálculos. En la figura 2.1 se muestra el cálculo de DFT de la molécula de anilina, se observa como diferentes valores de la densidad electrónica revelan información de la molécula.

---

<sup>1</sup>Se les llaman métodos ab-initio a los métodos que parten de la ecuación de Schrödinger, en español se les denomina métodos de primeros principios.

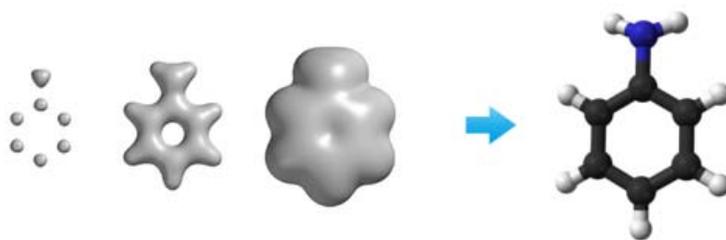


FIG. 2.1: Se muestra anilina en donde al ir variando los valores de la densidad electrónica se adquiere mayor información sobre la molécula [19]. En la última etapa se procuró una mayor sensibilidad de la densidad electrónica (valores bajos) pudiéndose obtener posición, forma y tamaño de la molécula [20].

En esta sección se verán los puntos más importantes de la teoría de funcionales de la densidad, así como las bases en las que se ha construido. Se muestran primero los aspectos básicos de la ecuación de Schrödinger debido a que es la ecuación de la que parten los cálculos de estructura electrónica, de aquí que se llamen métodos *ab-initio* por considerarse de primeros principios. Después se expone la aproximación de Born-Oppenheimer que es el segundo paso para realizar cálculos *ab-initio*, pues en esta aproximación se logra separar la parte nuclear de la electrónica facilitando resolver la ecuación de Schrödinger. Luego se muestra la teoría Hartree ya que en ella se basaron Kohn y Sham para desarrollar sus ecuaciones, las cuales solucionan el Hamiltoniano electrónico. Se aprovecha también para introducir los conceptos de espín orbital y determinante de Slater. Finalmente se presenta el primero y segundo teorema de Hohenberg y Kohn y las ecuaciones de Kohn y Sham los cuales son los que dan el formalismo a la teoría de funcionales de la densidad [17][18].

### 2.1.2. Ecuación de Schrödinger

Históricamente fue la ecuación de Schrödinger la cual pudo dar una descripción adecuada al átomo de hidrogeno. Basandose en las ideas de Louis de Broglie, Schrödinger pudo llevar una ecuación de onda a una ecuación capaz de describir la dinámica de un sistema junto con sus efectos cuánticos. Además de describir correctamente el átomo de hidrogeno, la ecuación de Schrödinger se reduce a una ecuación de Hamilton-Jacobi en el límite de longitud de onda pequeña, haciendola una teoría aún más general [21].

La ecuación de Schrödinger forma parte de los postulados de la mecánica cuántica, por

lo que no puede ser derivada de otros teoremas, su validez sólo puede ser comprobada mediante experimentos [22]. La ecuación de Schrödinger es la siguiente [23]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1.1)$$

en donde  $V$  es el potencial en el que se encuentra la partícula,  $\hbar$  es la constante de Planck dividida entre  $2\pi$ ,  $i$  es el número imaginario  $\sqrt{-1}$  y  $\{\mathbf{r}, t\}$  son la posición y tiempo de la partícula. Se resuelve para  $\Psi$  la cual se nombra función de onda o función de estado.  $\Psi$  contiene toda la información que se pueda saber acerca del sistema que describe.

La mecánica cuántica puede ser vista desde diferentes puntos de vistas o bajo distintas interpretaciones. La más aceptada es la interpretación de Copenhagen que considera la función de onda como una amplitud de probabilidad de tal forma que  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dx$  representa una densidad de probabilidad [24]. En particular se postula lo siguiente [25]:

$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx = \left\{ \begin{array}{l} \text{Probabilidad de encontrar a la partícula} \\ \text{entre la posición } a \text{ y la posición } b \text{ al tiempo } t \end{array} \right\}. \quad (2.1.2)$$

La interpretación probabilística de la función de onda toma fuerza con el principio de incertidumbre desarrollado por Heisenberg, quien lo elabora sin utilizar la ecuación de Schrödinger como punto de partida. El principio establece que la incertidumbre de cualquier observable física multiplicada por la incertidumbre de su variable conjugada debe ser mayor a cierta cantidad y nunca puede ser cero. Se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|, \quad (2.1.3)$$

donde  $\Delta A$  y  $\Delta B$  son las incertidumbres de observables físicas y la cantidad del lado derecho de la desigualdad, es la norma del promedio del conmutador de las dos variables expresadas como operadores y multiplicada por el factor de  $1/2$ . Si las observables  $A$  y  $B$  fueran la posición  $\hat{X}$  y el momento  $\hat{P}$  (dado que su conmutador es  $[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar$ ) se tiene la relación de incertidumbre conocida para el momento y la posición la cual trata acerca de la imposibilidad de tener una medición exacta para  $\hat{X}$  y  $\hat{P}$  simultáneamente.

$$\Delta \hat{X} \Delta \hat{P} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.1.4)$$

Si  $V(x, t)$  es sólo potencial de la posición  $x$ , entonces se puede separar la ecuación de Schrödinger en dos partes: una dependiente de las posiciones y otra del tiempo. Para separar la ecuación de Schrödinger se propone como solución una multiplicación de dos funciones:

$$\Psi = f(t) \psi(x), \quad (2.1.5)$$

la cual al sustituirse y agrupar los términos dependientes del tiempo del lado izquierdo de la ecuación y los dependientes de las posiciones del lado derecho de la ecuación resulta:<sup>2</sup>

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x). \quad (2.1.6)$$

Ahora, dado que el lado izquierdo no depende de la posición  $x$  y el lado derecho no depende del tiempo  $t$ , el valor común no puede depender de  $x$  ni de  $t$ , es decir, el valor común debe ser una constante, a esta constante se le conoce como constante de separación [26]. Las unidades de la constante de separación corresponden a las de una energía a la que denotaremos como  $E$ . La ecuación 2.1.6 se separa entonces en las siguientes dos ecuaciones:

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E \quad (2.1.7)$$

$$\frac{1}{\psi(x)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) \right] = E, \quad (2.1.8)$$

de las dos ecuaciones únicamente la primera se puede resolverse sin información adicional, su solución es:

$$f(t) = Ae^{-iEt/\hbar}. \quad (2.1.9)$$

Lo anterior permite escribir toda solución general a la ecuación de Schrödinger 2.1.1 de la siguiente forma:

$$\Psi = f(t) \psi(x) = Ae^{-iEt/\hbar} \psi(x). \quad (2.1.10)$$

A las funciones de onda con soluciones de la forma anterior se les conoce como estados estacionarios y se llaman así debido a que la densidad de probabilidad no depende del tiempo como puede verse:

$$|\Psi(x, t)|^2 = A^* Ae^{-iEt/\hbar} e^{iEt/\hbar} \psi^*(x) \psi(x) = |\psi(x)|^2, \quad (2.1.11)$$

donde la constante  $A$  se ha considerado normalizada. La segunda ecuación (ec: 2.1.8) que resulta de separar la ecuación de Schrödinger (ec: 2.1.1) en dos, se le conoce como ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y se puede resolver una vez que se conoce el potencial  $V(x)$ .

Debido a que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es una ecuación lineal se puede expresar también como un operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  aplicado sobre la función

---

<sup>2</sup>Las derivadas parciales se han transformado en derivadas totales debido a que la derivada parcial sólo opera sobre una de las funciones, quedando como:  $\partial\Psi/\partial x = f(t) \partial\psi(x)/\partial x = f(t) d\psi(x)/dx$ .

de estado  $\psi$ , en donde sus eigenfunciones  $\psi_i$  son soluciones de  $\hat{H}$  y sus eigenvalores  $E_i$  son la energía del sistema asociado a la función de estado  $\psi_i$ .<sup>3</sup>

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1.12)$$

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i. \quad (2.1.13)$$

Otra propiedad de linealidad es que cualquier función se puede expresar como combinación lineal de cualquier conjunto de funciones que formen una base [28]. Por ejemplo se suele usar el conjunto de eigenfunciones  $\psi_i$  para expresar  $\Psi$ .

$$\Psi = \sum_i c_i e^{-iEt/\hbar} \psi_i. \quad (2.1.14)$$

En un conjunto base cualquiera  $\{g_i\}$  sería:

$$\Psi = \sum_i c_i g_i. \quad (2.1.15)$$

La propiedad anterior es clave para desarrollar algoritmos que resuelvan la ecuación independiente de Schrödinger, ya que permite proponer diferentes bases para aproximar una solución tanto como se requiera.

### 2.1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

En 1927 Born y Oppenheimer propusieron una aproximación para solucionar la ecuación independiente de Schrödinger, en la que se pudiera expresar su solución como el producto de dos funciones de onda, una correspondiente al movimiento de los núcleos y otra al movimiento de los electrones:

$$\psi = \psi_{nucl} \psi_{elec}, \quad (2.1.16)$$

donde  $\psi_{nucl}$  y  $\psi_{elec}$  son las funciones de onda para los núcleos y electrones respectivamente.

Born y Oppenheimer hacen posible la separación de la función de onda en su parte nuclear y electrónica realizando una serie de suposiciones físicas sobre el Hamiltoniano de un sistema de átomos.

A grandes rasgos se basan en la diferencia entre las magnitudes de los núcleos y los electrones, siendo por ejemplo la masa de un neutrón 1838 veces la masa de un electrón

---

<sup>3</sup>Formalmente las funciones de estado pertenecen al espacio de Hilbert que es un espacio vectorial, por lo que poseen las propiedades de linealidad [27].

estos últimos son mucho más rápidos por ser más ligeros. Debido a esta diferencia entre la rapidez de sus movimientos, se puede considerar al movimiento de los núcleos como fijo relativo a los electrones.

Otra manera de ver las diferencias entre las magnitudes es con el principio de incertidumbre [29]. De la relación  $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$  (ecuación: 2.1.4), si  $\Delta x$  es el espacio  $L$  que comparten el núcleo y el electron,  $m_{elec}$  es la masa del electrón y  $m_{nucl}$  es la masa del núcleo (a lo menos 1838 veces la de un electrón), entonces la relación entre las velocidades del núcleo y un electrón será de por lo menos:

$$\frac{v_{elec}}{v_{nucl}} \geq (\hbar/2m_{elec}L) / (\hbar/2m_{nucl}L) = \frac{1838m_{elec}}{m_{elec}}, \quad (2.1.17)$$

en donde la velocidad se despejó de:

$$\Delta x \Delta p = L(mv) \geq \hbar/2 \quad (2.1.18)$$

$$v \geq \frac{\hbar}{2mL}, \quad (2.1.19)$$

es decir, la proporción mínima entre las velocidades de un núcleo y un electrón es del orden de  $10^3$ , lo que hace natural pensar a los núcleos fijos respecto a los electrones.

Considerar a los núcleos fijos respecto al movimiento de los electrones a su vez trae implicaciones de como los núcleos ven a los electrones, los cuales debido a su rapidez mucho mayor los núcleos ven a los electrones como un campo, es decir sólo sienten un efecto promedio sobre ellos.

Para ver como modifican las consideraciones anteriores a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, primero se muestra como es el Hamiltoniano de un sistema de átomos. El Hamiltoniano de un sistema de átomos en unidades atómicas es el siguiente:<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_{nucl} + \hat{T}_{elec} + \hat{U}_{\alpha\beta} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\alpha i} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \end{aligned} \quad (2.1.20)$$

donde  $i$  y  $j$  se refieren a los electrones y  $\alpha$  y  $\beta$  se refieren a los núcleos. El primer término  $\hat{T}_{nucl}$  es el operador de la energía cinética de los núcleos. El segundo término  $\hat{T}_{elec}$  es el operador de energía cinética de los electrones. El tercer término  $\hat{U}_{\alpha\beta}$  es la energía

---

<sup>4</sup> $e = \hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ ;  $e$ : carga del electrón,  $\hbar$ : constante de Planck,  $m_e$ : masa del electrón y  $\epsilon_0$ : permitividad del medio en el vacío [30].

potencial de las repulsiones entre los núcleos, siendo  $r_{\alpha\beta}$  la distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$  con números atómicos  $Z_\alpha$  y  $Z_\beta$ . El cuarto término  $\hat{U}_{ee}$  es la energía potencial de las repulsiones entre electrones, siendo  $r_{ij}$  la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ . El último término  $\hat{V}_{\alpha i}$  es la energía potencial de las atracciones entre electrones y núcleos, siendo  $r_{i\alpha}$  la distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $\alpha$ .

Ahora, bajo el punto de vista del movimiento de los electrones podemos omitir el primer término que es el de la energía cinética de los núcleos, ya que al considerarse como fijos su energía cinética no contribuye al sistema. El Hamiltoniano queda entonces como:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{elec} &= \hat{T}_{elec} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\alpha i} + \hat{U}_{\alpha\beta} \\ \hat{H}_{elec} &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}.\end{aligned}\quad (2.1.21)$$

Al Hamiltoniano de la ecuación anterior se le llama el Hamiltoniano electrónico que aquí denotamos como  $\hat{H}_{elec}$ . En ausencia de otros potenciales, el penúltimo término  $\hat{V}_{\alpha i}$  suele ser visto como un potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ , es decir como el campo en el que los electrones se mueven. Por lo que la solución a la ecuación de Schrödinger involucrando el Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{elec}\psi_{elec} = E_{elec}\psi_{elec}, \quad (2.1.22)$$

es la función de onda electrónica:

$$\psi_{elec} = \psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2.1.23)$$

la cual depende explícitamente de las coordenadas de los electrones  $\{\mathbf{r}_i\}$  y paramétricamente de las coordenadas nucleares  $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ , lo que significa que para cada distinta posición  $\alpha'$  de los núcleos se tiene una diferente función de onda electrónica  $\psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_{\alpha'}\})$ .

En esta aproximación la energía total es igual a la energía electrónica.

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}, \quad (2.1.24)$$

en donde se ha tenido que agregar la constante de la energía de repulsión de los núcleos ya que sin ella los núcleos colapsarían entre sí. Ahora desde el punto de vista del movimiento de los núcleos se hace el promedio sobre los términos que corresponden al movimiento de los electrones, dado que como se ha mencionado, los núcleos se mueven en

el campo promedio de los electrones [31]. El promedio en la ecuación anterior (ec: 2.1.24) corresponde a la energía electrónica, por lo que se tiene:

$$\hat{H}_{nucl} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_{elec}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} . \quad (2.1.25)$$

Cabe mencionar que la energía electrónica  $E_{elec}$  también depende paramétricamente de las coordenadas de los núcleos. Se observa de nuevo que los últimos dos términos corresponden a la energía total (ec: 2.1.24) y se tiene finalmente:

$$\hat{H}_{nucl} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_{tot} , \quad (2.1.26)$$

de esta forma se ha separado la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en dos Hamiltonianos: uno electrónico (ec: 2.1.21) y uno nuclear (ec: 2.1.26) para tener la solución completa:

$$\psi = \psi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\}) \psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) . \quad (2.1.27)$$

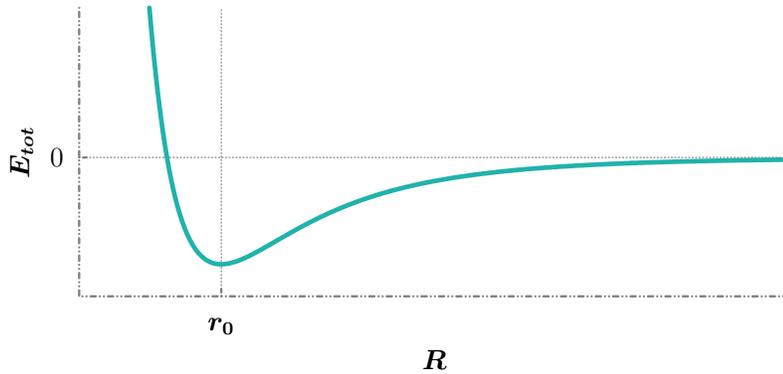


FIG. 2.2: Representación gráfica del potencial en el que se mueve un núcleo dentro de un sistema de átomos como el de la ecuación 2.1.20. El potencial  $E_{tot}$  contempla la energía electrónica y la energía de interacción núcleo-núcleo (ec: 2.1.24).

### 2.1.4. Teoría Hartree

Como se ha visto en la sección anterior, para tener la dinámica de un sistema de átomos bajo la aproximación de Born-Oppenheimer es indispensable darle solución al Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_{elec}$ , ya que de él se deriva el potencial efectivo  $E_{tot}$  en el que se mueven los núcleos.

En 1928, dos años después de la publicación de la ecuación de Schrödinger y uno de la aproximación de Born-Oppenheimer, Hartree<sup>5</sup> propone darle solución al problema del Hamiltoniano electrónico para un sólo átomo no considerando explícitamente las interacciones electrón-electrón sino solamente el efecto promedio de ellas.

Dicha simplificación lo lleva a un sistema de ecuaciones individuales (una para cada electrón) las cuales al resolver de manera autoconsistente obtiene una expresión para la función de onda electrónica  $\psi_{elec}$  y por consecuencia el valor de la energía electrónica  $E_{elec}$ .

Las ideas de Hartree sirvieron de base para las ecuaciones de Kohn-Sham las cuales son parte central en la teoría de DFT como se verá en la subsección 2.1.5.3.

#### 2.1.4.1. Espín orbital

Antes de presentar la aproximación de Hartree se incluye el concepto de espín orbital, ya que es usado ampliamente en los cálculos de estructura electrónica incluyendo la teoría Hartree y DFT.

La función de onda 2.1.23 da toda la información posible acerca del movimiento de los electrones, sin embargo debido a que una ecuación de Schrödinger no contempla los efectos de espín su solución tampoco puede dar conocimiento de este fenómeno. Los efectos de espín se pueden adicionar sin hacer cambios en una ecuación de Schrödinger. Se adicionan proponiendo las siguientes dos funciones con la variable independiente  $\omega$ :

$$\alpha = \alpha(\omega) \quad \beta = \beta(\omega) , \quad (2.1.28)$$

las cuales cumplen con las siguientes ecuaciones [34]:

$$\sum_{\omega=-1/2}^{1/2} |\alpha(\omega)|^2 = 1 \quad \sum_{\omega=-1/2}^{1/2} |\beta(\omega)|^2 = 1 \quad (2.1.29)$$

$$\sum_{\omega=-1/2}^{1/2} \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = 0 . \quad (2.1.30)$$

---

<sup>5</sup>Douglas Rayner Hartree (1897-1958) alumno de Ernest Rutherford en Cambridge. Fue pionero e impulsor de los cálculos de estructura electrónica en una época donde las computadoras estaban en sus primeros pasos [32]. También es el creador de las unidades atómicas, por lo que en su honor la energía en estas unidades lleva su nombre [33].

Las funciones  $\alpha(\omega)$  y  $\beta(\omega)$  corresponden al espín up y espín down y se adicionan a la función de onda en forma de un factor multiplicativo de la siguiente manera [31]:

$$\phi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.1.31)$$

En donde  $\mathbf{x}$  son nuevas coordenadas que incluyen tanto las coordenadas espaciales  $\mathbf{r}$  como las de espín  $\omega$ . A la función de onda definida en la forma anterior se le conoce como espín orbital y si solamente depende de las coordenadas espaciales se llama orbital espacial.

Ahora, las funciones de onda que han incluido los efectos de espín forman un conjunto de dos veces la dimensión de las eigenfunciones  $\psi_i$  (ec: 2.1.13) ya que tienen dos estados posibles más:  $\psi(\mathbf{r})\alpha(\omega)$  ó  $\psi(\mathbf{r})\beta(\omega)$ , en las que se puede encontrar un electrón.

Tanto los productos Hartree como los determinantes de Slater (otros tipos de funciones de onda que se utiliza como solución al Hamiltoniano electrónico, ver siguiente subsección ecuaciones 2.1.36 y 2.1.40 respectivamente) se construyen a partir de los espín orbital.

#### 2.1.4.2. Ecuaciones de Hartree

Como una primera aproximación al problema del Hamiltoniano electrónico, Hartree propone trabajar con un Hamiltoniano en el que las interacciones electrón-electrón (el término  $\hat{U}_{ee}$  en la ecuación 2.1.21) no estén presentes.

El Hamiltoniano sin las interacciones electrón-electrón puede verse como una suma de Hamiltonianos donde cada uno opera únicamente sobre un espín orbital, esto debido a que el Hamiltoniano electrónico ya no posee operadores que actúen sobre más de un orbital como el operador  $\hat{U}_{ee}$ .

La solución completa de este Hamiltoniano tendrá que ser entonces un producto de espín orbital como se muestra a continuación. El problema de eigenvalores es el siguiente:

$$\hat{H}\psi_{elec} = E_{elec}\psi_{elec}, \quad (2.1.32)$$

con el cual, proponiendo como solución un producto de espín orbital se tiene:

$$\hat{H}\psi_{elec} = \sum_i^N \hat{h}_i [\phi_1\phi_2\dots\phi_N], \quad (2.1.33)$$

en donde  $\hat{h}_i$  representa al Hamiltoniano Hartree para un sólo electrón, en este caso para el electrón  $i$ , por lo que al actuar sobre el producto de orbitales solamente se obtiene la energía  $\epsilon_i$ .

$$\hat{H}\psi_{elec} = \epsilon_1\phi_1\phi_2\dots\phi_N + \epsilon_2\phi_1\phi_2\dots\phi_N + \dots + \epsilon_N\phi_1\phi_2\dots\phi_N. \quad (2.1.34)$$

Factorizando el producto de orbitales se recupera la función de onda  $\psi_{elec}$ .

$$\hat{H}\psi_{elec} = \sum_i^N \epsilon_i [\phi_1\phi_2\dots\phi_N] = E_{elec}\psi_{elec}. \quad (2.1.35)$$

Y se identifica a la suma de la energía de cada electrón, como la energía del Hamiltoniano de Hartree. Se observa entonces que el producto de espín orbital:

$$\psi_{elec} = \phi_1\phi_2\dots\phi_N, \quad (2.1.36)$$

satisface una ecuación de electrones no interactuantes, cabe mencionar que a un producto de espín orbital como el de la ecuación 2.1.36 se le nombra producto Hartree. Sabiendo lo anterior, se aplica el método variacional al Hamiltoniano electrónico suponiendo que la función de onda electrónica es un producto de orbitales [35].<sup>6</sup> Con lo que se logra llegar a una forma explícita para el Hamiltoniano de cada electrón y así plantear las ecuaciones a resolver para obtener  $\psi_{elec}$  y el valor de  $E_{elec}$ . La ecuación para cada electrón a la que se llega es:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{V}_H \right\} \phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (2.1.37)$$

en donde  $\hat{V}_H$  es el potencial efectivo en el que se mueven los electrones, el cual está compuesto por dos términos [36]:

$$\hat{V}_H = -\frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3\mathbf{r}_j. \quad (2.1.38)$$

El primer término es el potencial de Coulomb con la interacción de un núcleo de carga  $Z$ . El segundo término es la consecuencia de no haber considerado explícitamente las interacciones electrón-electrón, en lugar de ello surge este término como un potencial repulsivo que siente el electrón  $i$  al moverse por la densidad electrónica del resto de los electrones.

---

<sup>6</sup>En la publicación de su trabajo, Hartree presenta su método mediante otro procedimiento, el cual contenía algunos errores (además de los inherentes al método de Hartree), Slater corrige esos errores y deduce las ecuaciones de la manera en que son planteadas en este trabajo.

La ecuación de Hartree (ec: 2.1.37) se resuelve de forma autoconsistente, debido a que el segundo término del potencial efectivo  $\hat{V}_H$  depende también de los orbitales.

La manera de resolver la ecuación de Hartree es la siguiente:

1. Se proponen un conjunto de orbitales  $\{\phi\}_i$
2. Se calcula la densidad electrónica  $\sum_{j \neq i}^N |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2$  a partir de los orbitales  $\{\phi\}_i$
3. Con la densidad electrónica se calcula  $\hat{V}_H$
4. Con  $\hat{V}_H$  se calculan nuevos orbitales  $\{\phi\}_i$  usando la ecuación Hartree (ec: 2.1.37)
5. Con los nuevos orbitales  $\{\phi\}_i$  se inicia el ciclo de nuevo desde el cálculo de la densidad electrónica  $\sum_{j \neq i} |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2$

El ciclo se detiene cuando hay consistencia en las ecuaciones, es decir no hay diferencia entre las densidades electrónicas de los orbitales usadas para calcular y las que se obtienen después del cálculo.

Las principales desventajas de la teoría Hartree son dos, la primera es que la contribución del promedio de las interacciones electrón-electrón no es la suficiente para tener resultados aproximados con los experimentales.

La segunda desventaja es que un producto Hartree (ec: 2.1.36) no incluye el principio de antisimetría y por ende los electrones no resultan indistinguibles ni se posee el principio de exclusión de Pauli.

El principio de antisimetría se introduce como un cambio de signo al permutar las coordenadas de dos electrones distintos  $i$  y  $j$ .

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_n) = -\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_n) . \quad (2.1.39)$$

Un producto Hartree no puede introducir un cambio de signo por ser un producto de funciones, sin embargo se construye una función de onda formada de productos Hartree que sí puede poseer un cambio de signo al permutar dos coordenadas de electrones y por lo tanto introduce la indistinguibilidad de ellos. De esta manera se pueden usar los orbitales obtenidos de la teoría Hartree para formar una función de onda antisimétrica. La función de onda que se construye a partir de productos Hartree se le conoce como un determinante de Slater y se define de la siguiente manera [37]:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{x}_1) & \phi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_1) \\ \phi_i(\mathbf{x}_2) & \phi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{x}_N) & \phi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.1.40)$$

donde  $(N!)^{-1/2}$  es un factor de normalización y  $|\sim|$  es un determinante.

Las columnas del determinante representan los espín orbital y los renglones los electrones, de tal forma que cada electron ocupa todos los orbitales, por ejemplo en el renglon 2, el electrón 2 ocupa los orbitales:  $i, j, \dots, k$ .

Se observa que el principio de exclusión de Pauli está incluido en un determinante de Slater, por ejemplo si se tuvieran renglones o columnas repetidas, el determinante sería cero, significando que dos electrones (o más) no pueden ocupar el mismo espín orbital.

Existen teorías que tratan directamente con el determinante de Slater, entre ellas esta CI (Configuration Interaction) y Hartree-Fock, la cual es una extensión de la teoría Hartree.

### 2.1.5. Teoría de funcionales de la densidad

La teoría de funcionales de la densidad a diferencia de los métodos de Hartree, Hartree-Fock y CI, utiliza como cantidad fundamental la densidad electrónica y no a la función de onda, es decir no depende de  $\psi_{elec}$  para obtener las propiedades de un sistema de electrones.

Utilizar la densidad electrónica como cantidad fundamental tiene la ventaja de trabajar únicamente con 4 variables en lugar de las  $4N$  de la función de onda electrónica reduciendo significativamente los cálculos a realizar.

Antes de la teoría DFT, Llewellyn Thomas y Enrico Fermi ya hacían uso de la densidad electrónica para calcular propiedades de un sistema de electrones, sin embargo fue hasta los artículos de Kohn, Hohenberg y Sham que se le pudo dar un formalismo y se pudo hacer de la teoría de funcionales de la densidad una teoría completa [16].

Primero demostraron que en el estado fundamental la energía es un funcional de la densidad (primer teorema de Hohenberg y Kohn), luego demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía (segundo

teorema de Hohenberg y Kohn) y finalmente lograron mejorar sus cálculos introduciendo el funcional de intercambio y correlación (ecuaciones de Kohn y Sham).

En esta subsección se darán a conocer los teoremas que hacen posible obtener propiedades electrónicas a partir de la densidad electrónica y que en su conjunto se les conoce como teoría de funcionales de la densidad o DFT (Density Functional Theory).

### 2.1.5.1. Primer teorema de Hohenberg y Kohn

El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que el potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  de un Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_{elec}$  es determinado por la densidad electrónica. Además, dado que el potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  determina por completo el Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_{elec}$  (ya que el potencial  $\hat{U}_{ee}$  y la energía cinética  $\hat{T}_{elec}$  son universales), el estado base se vuelve un funcional de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  al igual que todas las propiedades electrónicas del sistema [17].

Este importante teorema pilar de la teoría de funcionales de la densidad se demuestra para el caso de un estado base no degenerado (se puede demostrar mediante la formulación de la búsqueda restringida de Levy que el teorema es válido también para sistemas con un estado base degenerado [16]). La demostración se basa en el principio de mínima energía para el estado base y prosigue por reducción al absurdo de la siguiente manera:

Suponemos que hay dos potenciales externos:  $\hat{V}_{ext}$  y  $\hat{V}'_{ext}$ , los cuales difieren por más de una constante y dan la misma densidad electrónica:

$$\begin{aligned}\hat{V}_{ext} &\rightarrow \rho(\mathbf{r}) \\ \hat{V}'_{ext} &\rightarrow \rho(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{2.1.41}$$

Cada potencial externo a su vez fija Hamiltonianos diferentes los cuales dan estados base distintos, por lo que también se tiene:

$$\begin{aligned}\hat{V}_{ext} &\rightarrow \hat{H}_{elec} \rightarrow \psi_0 \rightarrow \rho(\mathbf{r}) \\ \hat{V}'_{ext} &\rightarrow \hat{H}'_{elec} \rightarrow \psi'_0 \rightarrow \rho(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{2.1.42}$$

Ahora, del principio de mínima energía se sabe que al calcular la energía de una función de onda diferente a la del estado base  $\psi_0$  se obtendrá una energía superior a la del estado base  $E_0$ . Por lo que para la energía del Hamiltoniano  $\hat{H}$  con la función de onda  $\psi'_0$  se

obtiene:<sup>7</sup>

$$E_0 < \langle \psi'_0 | \hat{H} | \psi'_0 \rangle, \quad (2.1.43)$$

agregando el siguiente cero,

$$0 = \langle \psi'_0 | \hat{H}' | \psi'_0 \rangle - \langle \psi'_0 | \hat{H}' | \psi'_0 \rangle, \quad (2.1.44)$$

obtenemos:

$$E_0 < \langle \psi'_0 | \hat{H}' | \psi'_0 \rangle + \langle \psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \psi'_0 \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.1.45)$$

Similarmente para la energía del estado base  $E'_0$  del Hamiltoniano  $\hat{H}'$ , se tiene:

$$E'_0 < \langle \psi_0 | \hat{H}' | \psi_0 \rangle, \quad (2.1.46)$$

agregando el siguiente cero,

$$0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle, \quad (2.1.47)$$

obtenemos:

$$E'_0 < \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{H}' - \hat{H} | \psi_0 \rangle = E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.1.48)$$

Finalmente sumando la ecuación 2.1.45 con la ecuación 2.1.48:

$$\begin{aligned} E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ + \frac{E'_0 < E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}{E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0} \end{aligned} \quad (2.1.49)$$

Se llega a un absurdo.

Por lo tanto no pueden existir dos diferentes potenciales externos  $\hat{V}_{ext}$  y  $\hat{V}'_{ext}$  que difieran por más de una constante y den la misma densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  para el estado base. Lo que significa que  $\hat{V}_{ext}$  salvo por una constante es un funcional único de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  y dado que el potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  fija al Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_{elec}$ , el estado base  $\psi_0$  también es un funcional único de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  junto con todas las propiedades electrónicas [17].

---

<sup>7</sup>Se ha omitido el subíndice *elec* en los Hamiltonianos bajo el entendido que se sigue tratando de Hamiltonianos electrónicos.

### 2.1.5.2. Segundo teorema de Hohenberg y Kohn

Ahora sabiendo que las propiedades electrónicas son funcionales de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  prosigue conocer una forma de como validar si cierta densidad electrónica es en realidad la del estado base.

Para poder verificar la validez de la densidad electrónica, Hohenberg y Kohn derivan un principio variacional para la energía del estado base, en el cual gracias al primer teorema pueden utilizar la densidad electrónica como variable dependiente en lugar de la función de onda.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que la energía obtenida a partir de una densidad electrónica de prueba  $\rho'(\mathbf{r})$  siempre será igual o mayor que la energía del estado base  $E_0$ .

La demostración del segundo teorema de Hohenberg y Kohn es corta y prosigue de la siguiente manera.

Del principio de mínima energía para el estado base, se tiene que la energía asociada a cualquier función de onda  $\psi'$  (pudiendo ser también  $\psi_0$ ) es [34]:

$$E_0 \leq \langle \psi' | \hat{H}_{elec} | \psi' \rangle, \quad (2.1.50)$$

o lo que es igual, haciendo el promedio sobre los términos de  $\hat{H}_{elec}$  se tiene:

$$E_0 \leq \langle \psi' | \hat{T}_{elec} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi' \rangle. \quad (2.1.51)$$

Finalmente, del primer teorema de Hohenberg y Kohn se ha demostrado que la función de onda  $\psi$ , es un funcional de la densidad electrónica [17], por lo que la cantidad del lado derecho de la desigualdad anterior se puede escribir como el siguiente funcional:

$$E_v[\rho'(\mathbf{r})] \equiv \int \rho'(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \psi' | \hat{T}_{elec} + \hat{U}_{ee} | \psi' \rangle. \quad (2.1.52)$$

Con lo que queda demostrado y construido el principio variacional de Hohenberg y Kohn, el cual se expresa como [16]:

$$E_0 \leq E_v[\rho'(\mathbf{r})]. \quad (2.1.53)$$

La importancia que le da Hohenberg y Kohn a su segundo teorema es la posibilidad de poseer un funcional que es independiente del potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ , al definir el segundo

término de la ecuación 2.1.52 como:

$$F[\rho'(\mathbf{r})] \equiv \langle \psi' | \hat{T}_{elec} + \hat{U}_{ee} | \psi' \rangle. \quad (2.1.54)$$

De esta manera, tratar de encontrar la energía del estado base  $E_0$  se centra en la construcción del funcional universal  $F[\rho'_{elec}(\mathbf{r})]$ , ya que es útil sin importar el sistema de átomos de estudio.

### 2.1.5.3. Teorema de Kohn y Sham

Trabajar con el segundo teorema de Hohenberg y Kohn para obtener la energía del estado base involucra construir una forma explícita para el funcional  $F[\rho'_{elec}(\mathbf{r})]$ , desafortunadamente las aproximaciones al funcional carecen de precisión [38].

Kohn se percató de lo anterior y centro su atención en la teoría Hartree, en sus palabras escribe [39]:

*“I set ourselves<sup>8</sup> the task of extracting the Hartree equations and improvements “in them”. In fact it promised a Hartree-like formulation, which-like the HK<sup>9</sup> minimal principle-would be formally exact”.*

Kohn y Sham parten del funcional  $E_v[\rho'(\mathbf{r})]$  y aplican el principio variacional de Hohenberg y Kohn primero a un sistema de electrones no interactuantes, luego a uno de electrones interactuantes.

Ventajosamente encuentran que al definir de una manera especial el funcional  $E_v[\rho'(\mathbf{r})]$ , el sistema de electrones interactuantes se puede ver como uno de electrones no interactuantes, en donde existe una ecuación para cada electrón, pues ahora el movimiento de los electrones se deberá a un potencial efectivo el cual incluirá los efectos de la interacción electrón-electrón.

La obtención de las ecuaciones de Kohn-Sham prosigue entonces de la siguiente forma. Un sistema de electrones no interactuantes para el funcional  $E_v[\rho'(\mathbf{r})]$  es [18]:

$$E_v[\rho'(\mathbf{r})] \equiv \int \rho'(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\rho'(\mathbf{r})], \quad (2.1.55)$$

en donde se denota con un subíndice  $s$  el término de la energía cinética para un sistema de electrones no interactuantes y se ha omitido el término de la interacción electron-electron

<sup>8</sup>Se refiere a él y Lu Sham, quien en aquel entonces (1964) era su estudiante de postdoctorado.

<sup>9</sup>Principio de Hohenberg y Kohn.

$U_{ee}[\rho'(\mathbf{r})]$  ya que mencionando de nuevo, la intención es tener una ecuación de electrones no interactuantes.

Si suponemos ahora que la densidad electrónica es la correcta  $\rho'(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$  para el sistema anterior y aplicamos el principio variacional de Hohenberg y Kohn, obtenemos [40].

$$\delta E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} T_s[\rho(\mathbf{r})] - \epsilon \right\} d\mathbf{r} = 0. \quad (2.1.56)$$

Los términos dentro de los corchetes forman una ecuación de Euler-Lagrange que se debe resolver para obtener  $\rho(\mathbf{r})$ , sin embargo aquí Kohn y Sham le dan un giro (deciden introducir orbitales) a la teoría DFT.<sup>10</sup>

La principal razón de la falta de precisión en los cálculos utilizando  $F[\rho'(\mathbf{r})]$  está en las aproximaciones de la energía cinética  $T_{elec}[\rho'(\mathbf{r})]$ , por lo que Kohn y Sham recurren a las ecuaciones de Hartree, es decir deciden introducir orbitales ya que esta teoría trabaja con sistemas de electrones no interactuantes y la energía cinética tiene una expresión exacta.

Ahora, se ha mencionado que Kohn y Sham proponen una forma del funcional  $E_v[\rho(\mathbf{r})]$  de tal manera que logran llevar un sistema de electrones interactuantes a uno de electrones no interactuantes, a continuación se muestra esta propuesta:

$$\begin{aligned} E_v[\rho'(\mathbf{r})] \equiv & \int \rho'(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\rho'(\mathbf{r})] \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{\rho'(\mathbf{r}) \rho'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho'(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.1.57)$$

En esta definición se observa que se ha sustituido el término de la energía cinética  $T_{elec}[\rho'(\mathbf{r})]$  por uno de electrones no interactuantes  $T_s[\rho'(\mathbf{r})]$ . Además, el término de la interacción electrón-electrón  $U_{ee}[\rho'(\mathbf{r})]$  se ha separado en un potencial de interacción coulombiana y un nuevo funcional  $E_{xc}[\rho'(\mathbf{r})]$  donde se introducirán los efectos de intercambio y correlación entre electrones.

Al suponer la densidad electrónica correcta  $\rho'(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$  y aplicar el principio variacional de Hohenberg y Kohn se obtiene:

$$\delta E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right.$$

---

<sup>10</sup>La cantidad  $\epsilon$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ .

$$\left. + \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} T_s[\rho(\mathbf{r})] - \epsilon \right\} d\mathbf{r} = 0. \quad (2.1.58)$$

Se indentifica que los primeros tres términos dentro de los corchetes, corresponden a potenciales que actúan sobre un sólo elemento, por lo que se pueden escribir como uno solo. El término que junta los tres potenciales es el potencial efectivo en que se mueven los electrones y se define como:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) \equiv V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.1.59)$$

en donde el último término es el potencial de intercambio y correlación definido como:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.1.60)$$

Sustituyendo el potencial efectivo en la ecuación 2.1.58, se obtiene:

$$\delta E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} T_s[\rho(\mathbf{r})] - \epsilon \right\} d\mathbf{r} = 0. \quad (2.1.61)$$

Ahora las ecuaciones anteriores son semejantes a las de un sistema de electrones no interactuantes, por lo que se pueden usar las ecuaciones de Hartree para obtener la densidad electrónica, así como la energía del estado base con la diferencia que el potencial que se evaluará será el dado por la ecuación 2.1.59. Las ecuaciones de Hartree que se tendrán que resolver son:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{eff} \right\} \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.1.62)$$

La densidad electrónica se calcula como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.1.63)$$

Y la energía del estado base es:

$$E_0 = \sum_i \epsilon_i + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int V_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.1.64)$$

Se concluye entonces que las ecuaciones de Kohn y Sham pueden ser vistas como una extensión formal y más precisa que las ecuaciones de Hartree las cuales con el funcional  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  exacto, todos los efectos de la interacción electrón-electrón pueden ser contemplados [39].

Por lo tanto, la aproximación a los cálculos de DFT depende en gran medida de una buena aproximación a  $E_{xc}[\rho'(\mathbf{r})]$ . Afortunadamente los funcionales  $E_{xc}[\rho'(\mathbf{r})]$  que actualmente existen dan un buen balance entre costo computacional y precisión.

## Vínculo con capítulos

Este trabajo se apoyará en la teoría de funcionales de la densidad para calcular dos cantidades físicas:

1. Gradientes de potencial eléctrico
2. Energías electrónicas

Los gradientes de potencial eléctrico son los originados por las nubes electrónicas de los átomos y son requeridos en las ecuaciones de movimiento de la posición (ecs: 4.6.2 y 4.4.33) y la velocidad (ecs: 4.6.4 y 4.4.18) como se verá en los capítulos *Modelo de confinamiento molecular* (cap: 3) y *Solución numérica* (cap: 4).

Las energías electrónicas son necesarias para los cálculos de la presión. Al no tener una expresión analítica de la función de la energía respecto al volumen  $E(V)$  se construye una a partir de los datos numéricos (cap: 5, sec: 5.3), los cuales se obtienen de los cálculos de DFT y el programa creado en Fortran.

En la siguiente sección *Movimiento Browniano* (sec: 2.2) se verá que en el caso de las partículas en contacto con el baño térmico los gradientes de potencial eléctrico se pueden introducir como una contribución más de las fuerzas sistemáticas (fuerzas provenientes de un potencial externo). Y en el capítulo 4 se dará a conocer donde son utilizados los valores numéricos de DFT respecto al algoritmo computacional que se ha implementado.

## 2.2. Movimiento Browniano

### 2.2.1. Introducción

La teoría del movimiento Browniano es muy amplia pues se enriquece de distintos puntos de vista dependiendo sus aplicaciones. Por ejemplo en el área de economía es usada en los estudios del comportamiento de la bolsa de valores [41]; en biología en el análisis del movimiento de las poblaciones animales [42][43]; en física en la difusión de las partículas bajo diferentes temperaturas [44]; o en matemáticas donde se estudia como un proceso de Wiener [45][46].

Este trabajo abarca el área de la física correspondiente al movimiento de una partícula dentro de un baño térmico. Por tanto, esta sección se enfoca en los orígenes del movimiento Browniano y las primeras teorías que sentaron las bases para estudiar el fenómeno desde una perspectiva física. Al inicio de esta sección se muestran tres fotografías (fig: 2.3) de los primeros cálculos precisos de las trayectorias de varias partículas con movimiento Browniano, dichas mediciones fueron realizadas por Jean Perrin en 1909 y estuvieron motivadas por el artículo de Einstein en 1905 sobre el movimiento Browniano. En la primera subsección se muestra como se inicio el estudio formal del fenómeno gracias a la publicación de Robert Brown. Luego, se presenta el trabajo de Einstein y Smoluchowski quienes lograron sentar las bases físicas y matemáticas del movimiento Browniano. En la última subsección se da a conocer el trabajo de Langevin, ya que es su ecuación de movimiento en la que este trabajo está basado.

Después de Langevin se desarrollaron otras dos importantes contribuciones que se utilizarán en la construcción física del modelo molecular, ellas son: la distribución de probabilidad bivariada (dada por Chandrasekhar) y la obtención de la ecuación de Langevin a partir de un Hamiltoniano (obtenida por Zwanzig), sin embargo no se presentan en esta sección, sino que se trata directamente con ellas en el capítulo *Modelo de confinamiento molecular* (capítulo 3).

---

\*Aparato óptico en el que, por medio de prismas o espejos, se proyecta la imagen virtual de un objeto exterior en una superficie plana sobre la cual puede dibujarse el contorno y las líneas de dicha imagen [47].

† Jean Baptise Perrin físico frances quien en 1909 pudo calcular experimentalmente el número de Avogadro gracias a la teoría del movimiento Browniano desarrollada por Einstein [48].

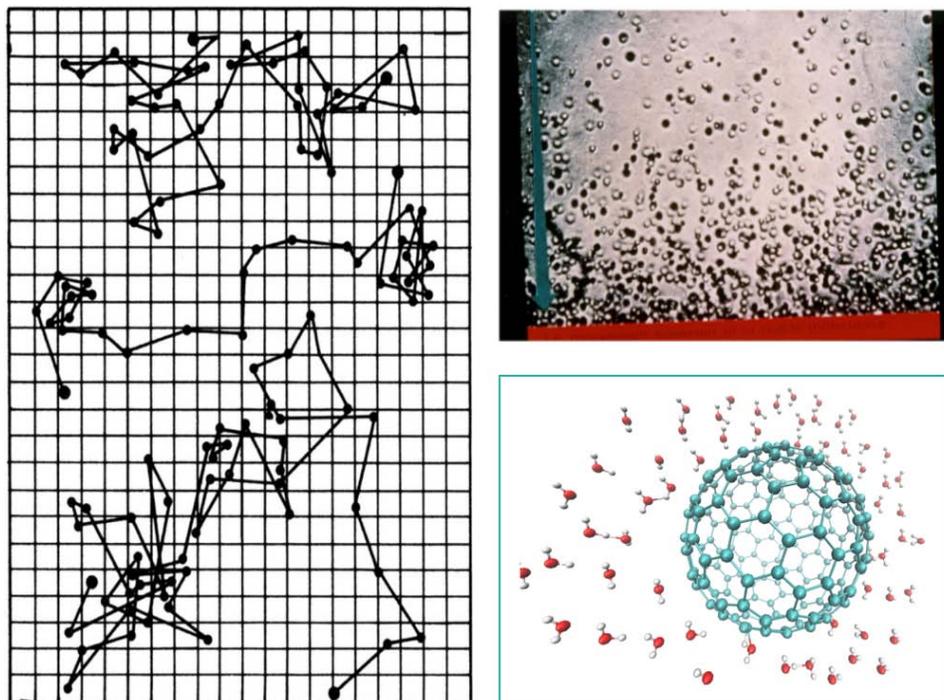


FIG. 2.3: La imagen de la izquierda muestra el desplazamiento estocástico de tres partículas debido a las colisiones con las moléculas de agua; usando una cámara lúcida\* Jean Perrin<sup>†</sup> marcó las posiciones sucesivas de cada partícula en intervalos regulares de tiempo, luego dibujó líneas rectas uniendo las marcas [49][50]. En la figura de arriba a la derecha se muestra una microfotografía de la distribución de partículas de resina suspendidas en agua, la fotografía fue tomada por Jean Perrin y exhibida en el museo que él fundó en 1937, *Palais de la Découverte* (©Palais de la Découverte, Paris) [51]. En la figura de la derecha abajo, se muestra un fullereno embebido en un baño térmico, el cual se ejemplifica con moléculas de agua para simular las colisiones que provocarían el movimiento Browniano [52].

### 2.2.2. Robert Brown: observación del movimiento Browniano

Brown estaba estudiando los procesos de fertilización de la flor *Clarkia Pulchella* cuando se percató de pequeñas partículas que se desprendían del polen antes de que éste estallara, las cuales exhibían un movimiento que llamó su atención, así lo expone en su artículo de 1828 [53]:

*“While examining the form of these particles immersed in water, I observed many of them very evidently in motion; their motion consisting not only of a change of place in the fluid, manifested by alterations in their relative positions, but also not unfrequently of a change of form in the particle itself.”*

El artículo que publicó en 1828 consistía principalmente en observaciones y datos referen-

tes a las muestras que examinó (sustancias orgánicas, restos de vegetales mineralizados y material inorgánico) tratando de comprender este fenómeno.

Aunque no dijo nada concluyente, varios investigadores adoptaron su trabajo como una confirmación de las teorías vitalistas. Lo que provocó que Brown publicara una carta en 1829 desmintiendo haber atribuido las causas de movimiento a una fuerza vital.

*“In the first place, I have to notice an erroneous assertion of more than one writer, namely, that I have stated the active Molecules to be animated. This mistake has probably arisen from my having communicated the facts in the same order in which they occurred, accompanied by the views which presented themselves in the different stages of the investigation.”*

En la misma carta Brown también escribe su opinión acerca de las posibles causas del movimiento, siendo esta su hipótesis [54]:

*“I have formerly stated my belief that these motions of the particles neither arose from currents in the fluid containing them, nor depended on that intestine motion which may be supposed to accompany its evaporation. These causes of motion, however, either singly or combined with others, -as, the attractions and repulsions among the particles themselves, their unstable equilibrium in the fluid in which they are suspended, their hygrometrical<sup>11</sup> or capillary action, and in some cases the disengagement of volatile matter, or of minute air bubbles -have been considered by several writers as sufficiently accounting for the appearances.”*

Su teoría, en la cual es muy cuidadoso de nunca establecer como conclusión, es que la materia está compuesta de pequeñas partículas a las que llama “moléculas activas” las cuales exhiben un rápido e irregular movimiento teniendo su causa en las mismas partículas y no en fuerzas externas al medio.

A pesar de que él no fuera el descubridor de este fenómeno, como él mismo lo indica en su artículo de 1828, su contribución de demostrar la existencia del movimiento tanto en materia orgánica e inorgánica y desmentir mediante experimentos que las causas fueran producto de una fuerza vital, hicieron que la sociedad científica describiera a este fenómeno como el movimiento Browniano [56].

---

<sup>11</sup>Dic. del cuerpo muy sensible a los cambios de humedad de la atmósfera [55].

### 2.2.3. Einstein: desarrollo teórico del movimiento Browniano

El periodo que siguió a 1831 el movimiento estuvo limitado a los estudios de los biólogos y botanistas. El interés de los físicos por el movimiento Browniano surge hasta mediados del siglo XIX con los avances de Clausius, Maxwell y Boltzmann en la teoría cinética de los gases [57].

Varios científicos, destacándose C. Wiener (1863), I. Carbonelle (1874) y J. Delsaux (1877) persiguieron la idea de explicar el movimiento Browniano con la teoría cinética de los gases, pero debido a la complejidad de las variables que involucraban (temperatura, capilaridad, corrientes de convección en el líquido, evaporación, etc) fallaban en dar una descripción adecuada [58].

Fue Einstein con su artículo *On the Motion of Small Particles Suspended in a Stationary Liquid, as Required by the Molecular Kinetic Theory of Heat* quien pudo dar una descripción adecuada al reto del movimiento Browniano.<sup>12</sup> No obstante, no estaba al tanto de la existencia de él, al poco tiempo después de publicar su artículo se entera del fenómeno y escribe:

*“My major aim in this was to find facts which would guarantee as much as possible the existence of atoms of definite finite size. In the midst of this I discovered that, according to atomistic theory, there would have to be a movement of suspended microscopic particles open to observation, without knowing that observations concerning the Brownian motion were already long familiar.”*

Einstein infirió desde la teoría cinética que pequeñas partículas en suspensión deben poseer una presión osmótica como en el caso de las moléculas en solución. Si esta presión es distribuida de forma inhomogénea da como resultado un proceso de difusión cuyas propiedades pueden ser calculadas.

De esta manera Einstein obtuvo una ecuación para el coeficiente de difusión, determinando el cambio temporal y espacial de la concentración  $f(x, t)$  de la sustancia en solución.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \quad (2.2.1)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión.

---

<sup>12</sup>Traducción del alemán al inglés; título original: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.

Esta ecuación fue primeramente establecida por Adolf Fick, siguiendo el trabajo de Fourier para la conducción de calor y de Ohm para la conducción de electricidad.

En una manera análoga a su interpretación de las transformaciones de Lorentz para los cuerpos en movimiento electrodinámico o su interpretación de la fórmula de cuerpo negro, dio una nueva interpretación a la tradicional ecuación de difusión “inventando” el movimiento Browniano como un concepto teórico.

En lugar de considerar la ecuación de difusión describiendo la distribución del soluto en una sustancia. Einstein ahora la interpreta como la distribución de los desplazamientos irregulares de partículas pequeñas. En su artículo escribe respecto a su interpretación [59]:

*“This is the familiar differential equation for diffusion, and  $D$  can be recognized as the diffusion coefficient. Another important consideration can be linked to this development. We assumed that all the individual particles are referred to the same coordinate system. However, this is not necessary since the motions of the individual particles are mutually independent. We will now refer the motion of each particle to a coordinate system whose origin coincides at time  $t = 0$  with the position of the center of gravity of the particles in question, with the difference that  $f(x, t)dx$  now denotes the number of particles whose  $X$ -coordinate has increased between the times  $t = 0$  and  $t = t$  by a quantity lying between  $x$  and  $x + dx$ . Thus, the function  $f$  varies according to the diffusion equation.”*

En esta manera, Einstein identifica los movimientos irregulares de las partículas suspendidas ahora describiendo el fenómeno no sólo como un movimiento ordinario a lo largo de una trayectoria continua, sino como un proceso estocástico gobernado por la función  $f(x, t)$ , es decir la solución a la ecuación de difusión (ec: 2.2.1).

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (2.2.2)$$

donde  $n$  es el número de partículas en suspensión. El desplazamiento de las partículas en suspensión puede entonces ser descrito por una probabilidad de distribución que determina el número de partículas desplazadas por una cierta distancia en cada intervalo de tiempo.

Einstein calcula directo de la ecuación 2.2.2 el desplazamiento cuadrático medio.

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = 2Dt. \quad (2.2.3)$$

La obtención del desplazamiento cuadrático medio a partir de la ecuación 2.2.1 consiste solamente en la primera parte en la solución de Einstein al problema del movimiento Browniano. La segunda parte consiste en tener una expresión explícita del coeficiente de difusión  $D$ .

Einstein considera que las partículas están sujetas a una fuerza  $K$  que depende de la posición pero no del tiempo e investiga el estado de equilibrio del sistema bajo la suposición anterior. Entonces, si el número de partículas por unidad de volumen es  $v$ , en el caso del equilibrio termodinámico  $v$  es función de  $x$ .

La condición de equilibrio tomada por Einstein es la de la energía libre  $F$  de Helmholtz, la cual su variación  $\delta F$  es cero para un desplazamiento virtual  $\delta x$  de las partículas suspendidas, teniendo por lo tanto:

$$\delta F = \delta E - T\delta S = 0, \quad (2.2.4)$$

donde  $E$  es la energía,  $T$  la temperatura y  $S$  la entropía. Cabe mencionar que Einstein propone trabajar con la presión osmótica descrita de la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{V} n = \frac{RT}{N_A} \frac{nN_A}{V} = \frac{RT}{N_A} v, \quad (2.2.5)$$

donde  $R$  es la constante de los gases,  $V$  es el volumen en el que se encuentran las partículas suspendidas,  $n$  el número de moles,  $N_A$  el número de Avogadro y  $v$  la cantidad definida anteriormente la cual es el número de partículas suspendidas por unidad de volumen. Luego, suponiendo que el líquido tiene una sección transversal igual a 1 al eje  $\hat{x}$ , y que está restringido a los planos  $x = 0$  y  $x = l$ , se tiene para la variación de la energía  $\delta E$ :

$$\delta E = - \int_0^l K v \delta x dx, \quad (2.2.6)$$

y para la variación de la entropía  $\delta S$ :

$$\delta S = - \frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial v}{\partial x} \delta x dx. \quad (2.2.7)$$

Lo que resulta en la siguiente condición de equilibrio:

$$-Kv + \frac{RT}{N} \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad (2.2.8)$$

que se interpreta como la condición que se tiene que cumplir para que la fuerza  $K$  este balanceada por las fuerzas de la presión osmótica  $p$ .

Einstein vincula la ecuación anterior con el movimiento browniano mediante otra condición de equilibrio, en la que considera que cuando la fuerza  $K$  actúa sobre las partículas estas experimentan una velocidad  $\dot{x}$  según la ley de Stocks igual a:

$$\dot{x} = \frac{K}{6\pi k a}, \quad (2.2.9)$$

donde  $k$  es el coeficiente de viscosidad y  $a$  el radio de una partícula. Entonces el número de partículas que cruzan la sección transversal por unidad de tiempo es  $\dot{x}v$  y si  $D$  denota el coeficiente de difusión de las partículas suspendidas y  $m$  la masa de una partícula, se tiene en el equilibrio que se tiene que cumplir la siguiente condición:

$$\frac{vK}{6\pi k a} - D \frac{\partial v}{\partial x} = 0. \quad (2.2.10)$$

La cual comparandola con la condición de la ecuación 2.2.10 se llega a la conclusión que el coeficiente de difusión  $D$  debe ser:

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi k a}. \quad (2.2.11)$$

Llegando finalmente a una expresión para el desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo  $t$  [60].

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{3\pi k a} t, \quad (2.2.12)$$

Dando la oportunidad de poder verificar la validez de su teoría, Einstein sugiere que esta expresión pudiera ser usada para determinar experimentalmente el número de Avogadro.

Mientras que el trabajo de Einstein en el movimiento Browniano tuvo repercusiones en una gran variedad de áreas, su impacto central fue la aceptación del atomismo a principios del siglo XX. Este impacto fue gracias a los experimentos de Jean Perrin, quien en 1908 calculara el número de Avogadro utilizando la fórmula para el desplazamiento cuadrático medio [61]. En 1909, Einstein agradeciendo a Perrin escribe:

*“I would have thought it impossible to investigate Brownian motion with such precision; it is fortunate for this material that you have taken it up”* [62][63].

### 2.2.4. Smoluchowski: visión probabilística del movimiento Browniano

A diferencia de Einstein, Marjan Smoluchowski estaba informado de los experimentos acerca del movimiento Browniano. Sin embargo extendió su tiempo de publicación debido a dos motivos, el primero: esperó a probar sus propias predicciones experimentalmente y segundo: al enterarse de que Einstein estaba trabajando en algo similar, esperó a verificar si tenían ideas similares. De no haber extendido su tiempo de publicación, el crédito de desarrollar por primera vez el concepto teórico del movimiento Browniano hubiera sido para él [64].

La atención a su artículo no radica en su desplazamiento cuadrático medio  $\langle (x - x_0)^2 \rangle$  obtenido, sino en el razonamiento que siguió para obtenerlo. Observó que cualquier velocidad no podría ser observable debido (en sus palabras) a que:

*“What we see is the average position of the particle pushed around with the above velocity  $10^{20}$  times per second, each time in a different direction. Its center of mass will describe a peculiarly zig-zag path consisting of straight segments incomparably smaller than the size of the particle and only when the geometric sum of these pieces will in time assume a certain value will we actually observe a displacement from the initial position”* [65][66].

Luego, se planteó las siguientes preguntas: ¿Cuál es la probabilidad de observar un cierto número de partículas en un tiempo dado? ¿Cómo este número cambia con el tiempo? Las observaciones y preguntas anteriores lo llevaron a relizar las siguientes dos importantes suposiciones sobre el movimiento de las partículas.

1. Los movimientos de las partículas son independientes
2. Todas las posiciones son igualmente probables

Su idea principal era tratar a cada colisión como el resultado de aventar una moneda, donde cada posible siguiente posición tenga igual probabilidad, como resultar cara:  $P(X) = 1/2$  ó cruz:  $P(Y) = 1/2$ . Además de que las posiciones futuras sean independientes tanto de las partículas vecinas como de ella misma, de nuevo como en el caso del lanzamiento de una moneda, el resultado es independiente de una moneda vecina o de los  $N$  lanzamientos anteriores con la misma moneda.

Tales suposiciones eran consistentes con el modelo del caminante aleatorio, el cual en una dimensión consiste básicamente en obtener la probabilidad de que cierta partícula después de  $n$  desplazamientos por unidad de tiempo se encuentre entre  $x$  y  $x + \Delta x$ .<sup>13,14</sup>

El desplazamiento cuadrático medio en el modelo del caminante aleatorio es proporcional al número  $n$  de desplazamientos, pero como cada desplazamiento se da por unidad de tiempo, entonces el desplazamiento cuadrático medio también es proporcional al tiempo, justo como en la ecuación (ec: 2.2.12) [68].

Después de una serie de aproximaciones físicas, Smoluchowski llega a un resultado muy similar al de Einstein, difiriendo sólo por un valor de  $64/27$ .

Smoluchowski eligió estudiar la mecánica de coloides por la misma razón que Einstein, reconociendo que estos fenómenos serían la clave para descubrir algunos de los aspectos más importantes de la naturaleza. En sus palabras menciona [66]:

*“The same phenomenon appears in three different ways: from macroscopic point of view it is called “difusión,” from microscopic one it is called either “Brownian molecular motion,” when one follows the life history of an individual particle, or a “fluctuation of concentration,” when one observes a fixed element of volume and the change of the number of particles contained in it at any time. Of course, there must exist an interconnection between these three different aspects of the phenomenon”*

Smoluchowski muere en Septiembre de 1917, a la edad de 45 años. Fue altamente apreciado por la comunidad científica, entre ellos: Einstein, Sommerfeld, Chandrasekhar y Mark Kac [66].

### 2.2.5. Langevin: ecuación de movimiento estocástica

En 1908, Paul Langevin da una descripción diferente a la de Einstein pero de igual impacto. Ambas descripciones han sido generalizadas matemáticamente en diferentes formas, pero físicamente son herramientas equivalentes para estudiar procesos estocásticos. La aproximación de Langevin al problema del movimiento Browniano es *“infinitamente más simple”* [69] (en sus palabras) que el de Einstein. En efecto su artículo publicado en 1908

---

<sup>13</sup>En 1900, Luis Bachelier propuso el modelo del caminante aleatorio en su tesis doctoral para estudiar la teoría de la especulación de la bolsa de valores en París.

<sup>14</sup>El término “caminante aleatorio” fue propuesto por Karl Pearson en 1905, tratando de solucionar la distribución de mosquitos en un bosque infestado por estos [67].

muestra una aparente forma simple de tratar el problema. Mientras que el tratamiento de Einstein consiste en derivar y resolver una ecuación diferencial parcial gobernando la evolución de la densidad de probabilidad de la partícula browniana, Langevin aplica la segunda ley de Newton a la partícula browniana. En esta forma Langevin inventa la ecuación para los procesos estocásticos ahora llamada “ecuación de Langevin”.

Langevin consideró una partícula grande en comparación con el promedio de las distancias entre las moléculas del líquido, moviéndose a una velocidad  $dx/dt$  y experimentando por lo tanto una fuerza de resistencia igual a  $-6\pi\mu a dx/dt$  ( $a$  es el radio de la partícula y  $\mu$  la viscosidad del medio) de acuerdo con la fórmula de Stokes. De esta manera construye su ecuación añadiendo un término al que denomina fuerza  $X$ .

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\mu a \frac{dx}{dt} + X. \quad (2.2.13)$$

Argumentando de la fuerza  $X$  escribe lo siguiente:

*“About the complementary force  $X$ , we know that it is indifferently positive and negative and that its magnitude is such that it maintains the agitation of the particle, which the viscous resistance would stop it without it.”* [69].

Podemos considerar entonces a la fuerza  $X$  como la responsable del carácter aleatorio del movimiento Browniano, pues en ella como podemos apreciar es en la que Langevin introduce la información de las colisiones irregulares que recibe la partícula browniana.

El hecho de sumar un término extra en una ecuación de una partícula en un medio viscoso es lo que hizo al procedimiento de Langevin más fácil de seguir que el de Einstein, además hacen a la ecuación 2.2.13 una ecuación más intuitiva al fenómeno del movimiento Browniano. Un término con tales características como las de la fuerza  $X$  es lo que convierte a la ecuación diferencial 2.2.13 en lo que ahora llamamos una ecuación diferencial estocástica.

Langevin no presenta una solución general para la ecuación 2.2.13, en lugar de ello multiplica la ecuación por  $x$  y con ayuda de la siguiente identidad:<sup>15</sup>

$$\frac{d^2}{dt^2} [x^2] = \frac{d}{dt} \left[ \frac{d}{dt} (x \cdot x) \right] = \frac{d}{dt} \left[ x \frac{dx}{dt} + \frac{dx}{dt} x \right] = \frac{d}{dt} \left[ 2x \frac{dx}{dt} \right] \quad (2.2.14)$$

---

<sup>15</sup>Clausius usa la identidad 2.2.14 en su artículo donde deriva el teorema de virial [70].

$$= 2x \frac{d^2x}{dt^2} + 2 \frac{dx}{dt} \cdot \frac{dx}{dt} = 2x \frac{d^2x}{dt^2} + 2 \left( \frac{dx}{dt} \right)^2. \quad (2.2.15)$$

La cual sustituye en la ecuación 2.2.13, obtiene: [71]:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2x^2}{dt^2} - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = -3\pi\mu a \frac{dx^2}{dt} + Xx. \quad (2.2.16)$$

Considera entonces que tiene un gran número de partículas, hace el promedio sobre cada uno de los términos y realiza el cambio de variable  $z = \langle dx^2/dt \rangle$ .<sup>16</sup>

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3\pi\mu a z = \frac{RT}{N}. \quad (2.2.17)$$

Es importante mencionar que el segundo término que involucra la velocidad al cuadrado es sustituido por su valor (al realizarse el promedio), que se obtiene al aplicar la teoría cinética de los gases que es igual a  $\langle v^2 \rangle = RT/m$ . El término  $\langle Xx \rangle$  lo hace cero debido a la irregularidad de la fuerza  $X$  o como menciona Feymann [72]:

*“Now what about  $x$  times the force? If the particle happens to have gone a certain distance  $x$ , then, since the irregular force is completely irregular and does not know where the particle started from, the next impulse can be in any direction relative to  $x$ . If  $x$  is positive, there is no reason why the average force should also be in that direction. It is just as likely to be one way as the other. The bombardment forces are not driving it in a definite direction. So the average value of  $x$  times  $F$  is zero”.*

En la actualidad se ha encontrado que el término  $\langle Xx \rangle$  no es estrictamente cero si no que depende de la función memoria como se mencionara mas adelante siendo una condición necesaria para derivar la ecuación de Langevin es que la autocorrelacion  $\langle X(t)X(t') \rangle$  sea igual a una delta de Dirac.

Langevin pudo llevar a la ecuación 2.2.13 de una ecuación de segundo orden para la posición a una de primer orden para el promedio de la velocidad al cuadrado, teniendo así la oportunidad de calcular  $\langle (x - x_0)^2 \rangle$ .

La solución de la ecuación 2.2.17 a la que llega es la siguiente:

$$z = \frac{\overline{dx^2}}{dt} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} + C \exp\left(-\frac{6\pi\mu a}{m}t\right). \quad (2.2.18)$$

---

<sup>16</sup>Se usará indistintamente  $\langle A \rangle$  y  $\bar{A}$  para denotar el promedio o valor medio de alguna cantidad  $A$ .

La cual para tiempos largos se convierte en:

$$\frac{\overline{dx^2}}{dt} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} . \quad (2.2.19)$$

Pudiendo deducir por lo tanto:

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} t , \quad (2.2.20)$$

que es el mismo resultado al que llego Einstein pero partiendo de una ecuación diferencial estocástica (ecuación 2.2.13) mejor conocida ahora como “ecuación de Langevin”.

## Vínculo con capítulos

Este trabajo se apoya en dos importantes desarrollos del movimiento Browniano despues de Langevin. El primero es la obtención de la ecuación de Langevin a partir de una función Lagrangiana y el segundo es la solución numérica de la ecuación de Langevin.

La obtención de la ecuación de Langevin para una partícula a partir de una función Lagrangiana fue desarrollado principalmente por Zwanzig y Caldeira-Legget. La solución numérica fue elaborada por Berendsen, Paterlini y Ferguson.

Ya que este trabajo pretende exponer el modelo molecular desde un fundamento físico de primeros principios se presentan ambos desarrollos.

En el capítulo siguiente *Modelo de confinamiento molecular* (cap: 3) se presenta la obtención de la ecuación de Langevin desde una función Lagrangiana, sin embargo se extiende aun más la teoría para contemplar un sistema de varios átomos junto con sus interacciones electrónicas. Y en el capítulo *Solución numérica* (cap: 4) se presenta a detalle el desarrollo de la solución numérica de las ecuaciones de movimiento del capítulo 3, donde naturalmente la ecuación de Langevin (ec: 2.2.13) es una de ellas.

# Capítulo 3

## Modelo de confinamiento molecular

### 3.1. Introducción

Como se ha mencionado en la introducción general, el objetivo de este trabajo es construir un modelo molecular capaz de simular los efectos de presión y temperatura. Para esto, se ha propuesto un modelo que emule el comportamiento de una olla de presión donde se use a un contenedor con estructura atómica como la olla (recipiente), un baño térmico como la flama (fuente de energía) y los átomos de estudio, como la sopa.

El interés de este capítulo será entonces poder llegar a las ecuaciones de movimiento que describan al sistema por completo, por lo que se parte de una función Lagrangiana, luego se aplican las ecuaciones de Euler-Lagrange y por último se hacen consideraciones físicas que permiten reducir el número de ecuaciones.

### 3.2. Función Lagrangiana

La función Lagrangiana  $L$  de un sistema físico se define como la diferencia entre su energía cinética  $T$  y su energía potencial  $V$ , en función de las coordenadas generalizadas  $\xi^i$ , las velocidades generalizadas  $\dot{\xi}^i$  y el tiempo  $t$  (si se tienen  $N$  grados de libertad, entonces  $i = 1, \dots, N$ ).

$$L = T - V. \quad (3.2.1)$$

Para describir el sistema físico mediante una función Lagrangiana, fue necesario identificar los diferentes tipos de partículas que lo componen y determinar una Lagrangiana para cada subsistema formado por estas partículas. La elaboración de la Lagrangiana está basado en el Hamiltoniano propuesto por Zwanzig quien extendió la teoría del movimiento Browniano logrando dar una deducción físicamente aceptable de la ecuación de Langevin clásica (ec: 2.2.13). También se toma prestada la idea de Caldeira-Legget, de utilizar

subsistemas para construir la Lagrangiana [73].

Por su función se reconocen tres diferentes tipos de partículas:

1. Las partículas del baño térmico:  $q$
2. Las partículas que conforman al contenedor:  $x$
3. Las partículas confinadas:  $s$

Teniendo las siguientes interacciones entre ellas:

1. Las partículas del baño térmico con las partículas del contenedor:  $q \leftrightarrow x$
2. Las partículas del contenedor con las partículas dentro de él:  $x \leftrightarrow s$

Una buena aproximación a un baño térmico consiste en considerar a cada partícula que lo compone como un oscilador armónico [74][75], de esta forma la Lagrangiana que describe a un baño térmico se escribe como [76]:

$$L_R = \sum_{ij} \frac{m_{ij}}{2} \dot{q}_{ij}^2 - \sum_{ij} \frac{m_{ij} w_{ij}^2}{2} q_{ij}^2. \quad (3.2.2)$$

En donde se ha agregado un subíndice extra a las partículas del baño térmico para distinguir la interacción de éste con cada una de las partículas  $j$  del contenedor. El primer término es la energía cinética de los osciladores y el segundo su energía potencial. Ahora, se ha establecido que existen únicamente dos interacciones entre los diferentes tipos de partículas, estas interacciones están dadas por los siguientes potenciales:

$$q \leftrightarrow x : \sum_{ij} c_{ij} q_{ij} x_j - \frac{c_{ij}^2}{2m_{ij} w_{ij}^2} x_i^2 \quad x \leftrightarrow s : -U(\{x_j, s_k\}) . \quad (3.2.3)$$

El potencial del lado izquierdo corresponde a la interacción entre las partículas del baño térmico y las partículas del contenedor en donde el primer término es un acoplamiento bilineal entre los subsistemas [77][78]. El segundo término es introducido para que no exista preferencia en la posición de las partículas.<sup>1</sup> El potencial derecho es la interacción entre las partículas del contenedor con las confinadas, consta de un sólo potencial el cual es producto de las fuerzas interatómicas. Juntando entonces, los subsistemas anteriores

---

<sup>1</sup>Se cumple la invariancia traslacional [79].

más las energías cinéticas de las partículas y el resto de los potenciales del sistema, se tiene la Lagrangiana que describe al modelo molecular:

$$L = \sum_{ij} \frac{m_{ij}}{2} \dot{q}_{ij}^2 + \sum_i \frac{m_j}{2} \dot{x}_i^2 + \sum_k \frac{m_k}{2} \dot{s}_k^2 + \sum_{ij} \left[ \frac{-m_{ij} w_{ij}^2}{2} q_{ij}^2 + c_{ij} q_{ij} x_j - \frac{c_{ij}^2}{2m_{ij} w_{ij}^2} x_j^2 \right] - \sum_j \frac{k_j}{2} (x_j - x_j^0)^2 - U(\{x_j, s_k\}) . \quad (3.2.4)$$

Los tres primeros términos corresponden a las energías cinéticas de las partículas del baño térmico, contenedor y confinadas. La primer sumatoria agrupa los potenciales que involucran al baño térmico. La segunda sumatoria es un acoplamiento tipo oscilador armónico para impedir que las partículas del contenedor se difundan por el baño térmico y puedan mantener la estructura del contenedor. Y el último término es la interacción de las fuerzas interatómicas entre las partículas del contenedor con las confinadas, este potencial lo podemos identificar del capítulo 2.1 como el proveniente de la energía total  $E_{tot}$  (ec: 2.1.24) de las interacciones atómicas.

### 3.3. Ecuaciones de movimiento

Con la función Lagrangiana anterior (ec: 3.2.4) obtenemos las ecuaciones de movimiento para cada uno de los tres tipos de partículas (baño térmico, contenedor y confinadas) y resolviendo estas ecuaciones de movimiento podemos obtener sus posiciones y velocidades, o lo que es igual la dinámica de todo el sistema.

Las ecuaciones de movimiento para cualquier coordenada y velocidad generalizada  $\xi$  y  $\dot{\xi}$  respectivamente, las obtenemos aplicando las ecuaciones de Euler-Lagrange [8]:

$$\frac{\partial L}{\partial \xi} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}} = 0 . \quad (3.3.1)$$

Resultando para las partículas del contenedor:

$$m_i \ddot{x}_i - \sum_j \left[ c_{ij} q_{ij} - \frac{c_{ij}^2}{m_j w_{ij}^2} x_j \right] + k_i (x_i - x_i^0) + \frac{\partial U(\{x_j, s_k\})}{\partial x_i} = 0 . \quad (3.3.2)$$

Las partículas del baño térmico:

$$m_{ij} \ddot{q}_{ij} + m_{ij} w_{ij}^2 q_{ij} - c_{ij} x_i = 0 . \quad (3.3.3)$$

Y las partículas confinadas:

$$m\ddot{s}_k + \frac{\partial U(\{x_j, s_l\})}{\partial s_k} = 0. \quad (3.3.4)$$

Se observa que existe un acoplamiento entre las ecuaciones de movimiento. La ecuación de movimiento del baño térmico está acoplada con la ecuación del contenedor. La ecuación del contenedor está acoplada con la de las partículas confinadas y las del baño térmico. Y la ecuación de las partículas confinadas está acoplada con la del contenedor.

### 3.3.1. Desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento

Para desacoplar las ecuaciones se resuelve primero la ecuación de las partículas del baño térmico (ec: 3.3.3) y ésta se sustituye en la ecuación de las partículas del contenedor (ec: 3.3.2). La solución de las partículas del baño térmico es [80][81]:<sup>2</sup>

$$q_{ij}(t) = q_{ij}(0) \cos(w_{ij}t) + \frac{\dot{q}_{ij}(0)}{w_{ij}} \sin(w_{ij}t) + \frac{c_{ij}}{m_{ij}} \int_0^t \frac{\sin(w_{ij}(t-t'))}{w_{ij}} x(t') dt'. \quad (3.3.5)$$

El último término de la ecuación anterior se puede simplificar integrandolo por partes, quedando como:

$$q_{ij}(0) \cos(w_{ij}t) + \frac{\dot{q}_{ij}(0)}{w_{ij}} \sin(w_{ij}t) - x_i(t') \frac{\cos(w_{ij}(t-t'))}{w_{ij}^2} \Big|_0^t + \int_0^t \dot{x}(t') \frac{\cos(w_{ij}(t-t'))}{w_{ij}^2} dt'. \quad (3.3.6)$$

Sustituyendo esta solución en la ecuación de movimiento de las partículas del contenedor (ec: 3.3.2) tenemos:

$$m_i \ddot{x}_i(t) - \sum_j \left[ \frac{c_{ij}^2}{m_{ij}} \left( q_{ij}(0) \cos(w_{ij}t) + \frac{\dot{q}_{ij}(0)}{w_{ij}} \sin(w_{ij}t) - x_i(t') \frac{\cos(w_{ij}(t-t'))}{w_{ij}^2} \Big|_0^t + \int_0^t \dot{x}_i(t') \frac{\cos(w_{ij}(t-t'))}{w_{ij}^2} dt' \right) - \frac{c_{ij}^2}{m_j w_{ij}^2} x_i(t) \right] + k_i (x_i(t) - x_i^0(t)) + \frac{\partial U(\{x_j, s_k\})}{\partial x_i} = 0. \quad (3.3.7)$$

Y finalmente reagrupando se tiene:

$$m_i \ddot{x}_i(t) - \sum_j \left[ \frac{c_{ij}^2}{m_{ij}} \int_0^t \dot{x}_i(t') \frac{\cos(w_{ij}(t-t'))}{w_{ij}^2} dt' \right] - \sum_j \left[ \frac{c_{ij}^2}{m_{ij}} q_{ij}(0) \cos(w_{ij}t) + \frac{\dot{q}_{ij}(0)}{w_{ij}} \sin(w_{ij}t) \right]$$

<sup>2</sup>La solución a esta ecuación se puede resolver utilizando variación de parámetros o mediante funciones de Green.

$$+ \sum_j \left[ \frac{c_{ij}^2}{m_{ij}} x_i(t') \frac{\cos(w_{ij}(t-t'))}{w_{ij}^2} \right]_0^t + k_i (x_i(t) - x_i^0(t)) + \frac{\partial U(\{x_j, s_k\})}{\partial x_i} = 0. \quad (3.3.8)$$

La ecuación anterior representa la ecuación de movimiento de las partículas del contenedor ya desacoplada de la ecuación de las partículas del baño térmico, es decir está solamente en función de las variables  $x_i$ , sus derivadas  $\dot{x}_i$  y las condiciones iniciales  $\{q_{ij}(0), \dot{q}_{ij}(0)\}$ .

Se puede identificar al primer término como la fuerza resultante que experimenta la partícula, al penúltimo término como la fuerza de interacción entre los resortes del contenedor y al último término como el de las fuerzas interatómicas que sufren entre ellas mismas y entre las partículas confinadas. Los demás términos aún no tienen una interpretación física clara como los términos descritos en el párrafo anterior. Es necesario entonces trabajar con los términos mencionados y definirlos como nuevas funciones. Así como también hacer algunas suposiciones físicas acerca del comportamiento de las partículas del baño térmico para ajustar la ecuación 3.3.8 a la descripción física del modelo molecular.

### 3.3.2. Reducción de las ecuaciones de movimiento

Se prosigue primero a definir algunas cantidades del segundo término y el tercer término como:

$$K_i(t-t') = \sum_j \frac{c_{ij}^2}{m_{ij}} \frac{\cos(w_{ij}(t-t'))}{w_{ij}^2} \quad (3.3.9)$$

$$G_i(t) = \sum_j \left[ \frac{c_{ij}^2}{m_{ij}} q_{ij}(0) \cos(w_{ij}t) + \frac{\dot{q}_{ij}(0)}{w_{ij}} \sin(w_{ij}t) \right]. \quad (3.3.10)$$

Sustituyendo las funciones en 3.3.8 se obtiene una forma más cómoda de trabajar con la ecuación de las partículas del contenedor, a esta forma de la ecuación 3.3.8 se le conoce comúnmente como la ecuación generalizada de Langevin:

$$m_i \ddot{x}_i(t) - \int_0^t \dot{x}_i(t') K_i(t-t') dt' - G_i(t) + k_i (x_i(t) - x_i^0(t)) + \frac{\partial U(\{x_j, s_k\})}{\partial x_i} = 0. \quad (3.3.11)$$

Aunque aún no se ha hecho ninguna suposición física sobre la ecuación 3.3.8 (ahora ecuación 3.3.11), al segundo término se le nombra integral de la función memoria donde la función  $K_i(t-t')$  (núcleo de la integral) es la función memoria y al tercer término se le nombra fuerza estocástica de las partículas en el medio. El cuarto término de la ecuación

3.3.8 se hace cero considerando que las partículas del baño térmico se encuentran en equilibrio con ellas mismas.<sup>3,4</sup>

Empezando entonces con las suposiciones físicas sabemos que el medio por ser un baño térmico está formado por un número grande de partículas, también sabemos que estas partículas están unidas por osciladores con cierta frecuencia  $w_{ij}$  y con una constante de acoplamiento dada por  $c_{ij}$ . Lo que no sabemos es precisamente como es la frecuencia  $w_{ij}$  y como son las constantes de acoplamiento  $c_{ij}$ . No podemos asignarle una frecuencia en específico a cada oscilador ya que al estar acoplados tendrán diferentes frecuencias de oscilación, lo más conveniente es considerar una distribución de frecuencias  $g(w)$  sobre los modos normales de vibración de esta “red” de osciladores y suponerla continua ya que se trata de un baño térmico [75].

Con las suposiciones anteriores la función memoria se convierte en la siguiente integral sobre las frecuencias:

$$K_i(t-t') = \frac{c^2}{m} \int_{w_1}^{w_2} g(w) \frac{\cos(w(t-t'))}{w} dw, \quad (3.3.12)$$

en donde se han hecho las constantes de acoplamiento  $c_{ij}$  y masas  $m_{ij}$  iguales para todos los osciladores. La distribución  $g(w)$  se puede elegir que sea una distribución de frecuencias del tipo Debye [9] ya que de antemano se ha planteado en la función Lagrangiana 3.2.4 que las partículas del baño térmico tengan oscilaciones acopladas:<sup>5,6</sup>

$$g(w) = \begin{cases} 3w^2/w_d^2 & w < w_d \\ 0 & w > w_d \end{cases} \quad (3.3.13)$$

La constante  $w_d$  representa una frecuencia de corte debido a que al estar unidas las partículas por una red de osciladores se tendrá una frecuencia máxima de oscilación  $w_d$  dada por los grados de libertad de esta red [83].

---

<sup>3</sup>La función  $G_i(t)$  también es nombrada de otras formas, como: fuerza estocástica, fuerza aleatoria, ruido, etc. Incluso como se menciona en la sección 2.2.5 cuando Langevin publicó su artículo le denominó fuerza X.

<sup>4</sup>De no considerarse lo anterior la contribución de este término pudiera haberse añadido a la fuerza estocástica  $G_i(t)$  evitando también que aparezca en la ecuación 3.3.11 [82].

<sup>5</sup>El modelo de Debye es un modelo para describir las propiedades termodinámicas de un sólido metálico, considerando que éste está constituido por una gran cantidad de osciladores armónicos acoplados entre sí de tal forma que se puede tratar como un medio continuo [83].

<sup>6</sup>Otros tratamientos de la función generalizada de Langevin eligen una distribución de frecuencias como el modelo de Drude, sin embargo no difieren en el resultado final que es llegar a la ecuación de Langevin clásica, únicamente difieren en la interpretación del baño térmico.

La solución de la integral 3.3.12 es entonces:

$$\frac{c^2}{m} \int_0^{w_d} g(w) \frac{\cos(w(t-t'))}{w} dw = \frac{3c^2}{w_d^2 m} \frac{\sin(w_d(t-t'))}{t}. \quad (3.3.14)$$

Sustituimos ahora el resultado anterior en la integral de la función memoria obteniendo:

$$\int_0^t \dot{x}_i(t') K_i(t-t') dt' = \int_0^t \dot{x}_i(t') \left[ \frac{3c^2}{w_d^2 m} \frac{\sin(w_d(t-t'))}{t} \right] dt'. \quad (3.3.15)$$

La integral anterior que es ahora una nueva forma de la integral de la función memoria (ec: 3.3.9) también se interpreta como una función de respuesta lineal, es decir el resultado de la integral es la respuesta de la función  $\dot{x}_i(t')$  ante el estímulo de la función memoria  $K_i(t-t')$ . Lo que significa físicamente que la partícula  $i$  recibe las colisiones del baño térmico (absorbidas en la función memoria) mientras viaja a una velocidad  $\dot{x}_i(t')$ . También se puede ver como recibir el efecto de una “colision resultante” del baño térmico. Hacemos aquí otra suposición física, suponemos ahora que las frecuencias son los suficientemente grandes como para que la “colision resultante” se asemeje a un impulso sobre la partícula  $i$ . Entonces bajo la suposición anterior se tiene una frecuencia de corte  $w_d$  grande y como resultado, la función memoria se asemeja a un impulso o lo que es igual a una delta de Dirac.<sup>7</sup>

$$K_i(t-t') = \lim_{w_d \rightarrow \infty} \frac{3c^2}{w_d^2 m} \frac{\sin(w_d(t-t'))}{t} = \frac{3c^2}{w_d^2 m} \frac{2\delta(t-t')}{\pi}. \quad (3.3.16)$$

Sustituyendo  $K_i(t-t')$  con la aproximación anterior en la integral de la función memoria 3.3.15 se tiene:

$$\int_0^t \dot{x}_i(t') \left\{ \frac{3c^2}{w_d^2 m \pi} [-\delta(t'-t)] \right\} dt' = -\gamma \dot{x}_i(t), \quad (3.3.17)$$

donde  $\gamma$  absorbe las constantes de la integral. Sustituimos este resultado en la ecuación generalizada de Langevin obteniendo finalmente:

$$m_i \ddot{x}_i(t) + \gamma \dot{x}_i(t) - G_i(t) + k_i(x_i(t) - x_i^0(t)) + \frac{\partial U(\{x_j, s_k\})}{\partial x_i} = 0. \quad (3.3.18)$$

El segundo y tercer término que anteriormente no tenían un significado físico claro como el del resto de los términos, ahora se hace evidente. El segundo término (el resultado de la integral de la función memoria) es una fuerza que es proporcional en magnitud a la velocidad instantánea de la partícula pero en sentido opuesto. Lo que provoca que

---

<sup>7</sup>Se presenta en el apéndice A una demostración de la aproximación de  $\sin(at)/t = \delta(t)$ , cuando  $a \rightarrow \infty$ .

exista una oposición por parte de esta fuerza hacia el movimiento de la partícula. En consecuencia a este término se le identifica como una fuerza de arrastre y se le llama término de la fuerza de fricción donde  $\gamma$  se conoce como la constante de fricción [84]. El tercer término se sigue llamando término de la fuerza estocástica sin embargo debido a que ahora (es decir, después de las suposiciones físicas sobre  $K_i(t-t')$ ) se relaciona con la fuerza de fricción (o función memoria) sus valores no son totalmente aleatorios, sino que tienen que cumplir con una distribución de probabilidad construida a partir de las características del sistema.

A la ecuación anterior (ec: 3.3.18) se le conoce comúnmente como la ecuación de Langevin y en el modelo representa la ecuación de movimiento de las partículas del contenedor que son las partículas que están directamente en interacción con el baño térmico. Por lo tanto, las ecuaciones de movimiento que describen al sistema molecular son la ecuación de Langevin (ec: 3.3.18):

$$m_i \ddot{x}_i(t) + \gamma \dot{x}_i(t) - G_i(t) + k_i(x_i(t) - x_i^0(t)) + \frac{\partial U(\{x_j, s_k\})}{\partial x_i} = 0. \quad (3.3.19)$$

Y la ecuación de las partículas confinadas:

$$m \ddot{s}_k + \frac{\partial U(\{x_j, s_l\})}{\partial s_k} = 0. \quad (3.3.20)$$

## Vínculo con capítulos

En el capítulo siguiente *Solución numérica* (cap: 4) se presenta la solución numérica de las ecuaciones anteriores (ecs: 3.3.19 y 3.3.20).

Se aprovecha para construir la probabilidad de distribución que deben de obedecer los términos estocásticos ya que dicha distribución es requerida para el algoritmo computacional.

El algoritmo computacional se presenta al final del capítulo 4, en el cual se podrá observar explícitamente la unión entre los cálculos de DFT, el movimiento Browniano y las posiciones y velocidades de la partícula.

# Capítulo 4

## Solución numérica

### 4.1. Introducción

En este capítulo se resolverán numéricamente las ecuaciones de movimiento (ecs: 3.3.19 y 3.3.20) para su implementación computacional.

Las ecuaciones confinadas se resuelven con un integrador de Velocity-Verlet sencillo y las del contenedor con un Velocity-Verlet ajustado a la teoría de una ecuación de Langevin.

Primero se presentará en que consiste el método de Velocity-Verlet, luego se aplicará este integrador a la ecuación de las partículas confinadas y posteriormente a las ecuaciones del contenedor ya que representan mayor grado de complejidad al tratarse de una ecuación estocástica.

Finalmente se presenta el algoritmo en el que se implementaron las soluciones numéricas de las ecuaciones de movimiento.

### 4.2. Método de Velocity-Verlet

El método de Velocity-Verlet es un integrador numérico, el cual es ampliamente usado en modelos de dinámica molecular para obtener las posiciones y velocidades a partir de ecuaciones diferenciales como la segunda ley de Newton [12]:

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}, \quad (4.2.1)$$

siendo  $\mathbf{F}$  una fuerza que sólo depende de las posiciones,  $m$  la masa,  $\mathbf{v}$  la velocidad y  $\mathbf{r}$  la posición. Las ecuaciones de Velocity-Verlet se obtienen básicamente integrando la ecuación anterior y haciendo una expansión de Taylor sobre  $\mathbf{F}$ .

Para el desarrollo del método se supondrá el caso de una partícula en un sistema carte-

siano restringida a una dimensión (se propone  $\hat{\mathbf{x}}$ ), por lo que la ecuación 4.2.1 deja de ser una ecuación vectorial no obstante no pierde su generalidad pues no hay preferencia en la dirección del movimiento, pudiéndose pasar al caso de tres dimensiones siguiendo el mismo tratamiento hecho para  $\hat{\mathbf{x}}$ . Se pudiera pensar que la magnitud de las fluctuaciones tiene una dependencia vectorial, sin embargo se ha demostrado [45] que el ruido o fluctuación entre las coordenadas del sistema no está correlacionado, por lo que se puede seguir un tratamiento independiente en cada dirección, aún considerando el término estocástico.

Siguiendo el orden de integración se procede a obtener primero las ecuaciones de Velocity-Verlet para las velocidades. Se integra entonces la ecuación de la segunda ley de Newton (ec: 4.2.1) en un intervalo de  $t \in [t_s, t_s + \Delta t]$  para la fuerza  $F(x(t))$  y de  $v \in [v(t_s), v(t_s + \Delta t)]$  para la velocidad  $v(t)$ , en donde  $0 < |\pm\Delta t| \ll 1$  y  $t_s$  es un tiempo cualquiera [85].

$$\int_{t_s}^{t_s+\Delta t} F(x(t)) dt = m \int_{v(t_s)}^{v(t_s+\Delta t)} dv. \quad (4.2.2)$$

La integral del lado izquierdo de la ecuación depende de conocer analíticamente la función  $x(t)$ , sin embargo lo más que podemos conocer es el valor numérico de  $x$  al tiempo  $t$ , por lo que se recurre a realizar una expansión de Taylor sobre la fuerza  $F(x(t)) \equiv F(t)$  alrededor del tiempo  $t = t_s$ , sin incluir términos mayores a segundo orden  $O([t - t_s]^2)$ .

$$F(t) = F(t_s) + \dot{F}(t_s)(t - t_s) + O([t - t_s]^2). \quad (4.2.3)$$

Sustituyendo la expansión anterior en 4.2.2 y realizando la integral del lado izquierdo, se tiene<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \left[ F(t_s) + \dot{F}(t_s)(t - t_s) + O([t - t_s]^2) \right] dt &= \left[ F(t_s) + \frac{1}{2} \dot{F}(t_s)(t - t_s)^2 \right]_{t_s}^{t_s+\Delta t} + O(\Delta t^3) \\ &= F(t_s) \Delta t + \frac{1}{2} \dot{F}(t_s) \Delta t^2 + O(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

La primer derivada de la fuerza se aproxima con el siguiente promedio [10][11]:

$$\dot{F}(t_s) = \frac{F(t_s + \Delta t) - F(t_s)}{\Delta t}. \quad (4.2.5)$$

---

<sup>1</sup>Al evaluar los límites de integración, la expresión pasa de estar en potencias de  $t - t_s$  a potencias de  $\Delta t$ , además debido a que se está integrando, todas las potencias suben en un grado, en este caso  $O([t - t_s]^2) \rightarrow O(\Delta t^3)$ .

Con lo cual finalmente sustituyendo 4.2.5 en 4.2.4 e integrando el lado derecho de la ecuación 4.2.2 se obtiene la ecuación de Velocity-Verlet para la velocidad:

$$v(t_s + \Delta t) = v(t_s) + \frac{1}{2m} [F(t_s + \Delta t) + F(t_s)] \Delta t + O(\Delta t^3). \quad (4.2.6)$$

Se observa como las velocidades en Velocity-Verlet no dependen de la posición en forma explícita, su dependencia se da a través de la fuerza  $F$  al tiempo  $t = t_s$  y  $t = t_s + \Delta t$ .

La ecuación de Velocity-Verlet para la posición, se obtiene integrando dos veces la ecuación de la segunda ley de Newton (ec: 4.2.1). Se hace entonces, la primer integral para los intervalos  $t \in [t_s, t]$  y  $\dot{x} \in [\dot{x}(t_s), \dot{x}(t)]$ .

$$\int_{t_s}^t F(x(t)) dt = m \int_{\dot{x}(t_s)}^{\dot{x}(t)} d\dot{x}. \quad (4.2.7)$$

Evalutando y ordenando se tiene:

$$\dot{x}(t) = \dot{x}(t_s) + \frac{1}{m} F(t_s) (t - t_s) + \frac{1}{2m} \dot{F}(t_s) (t - t_s)^2 + O(\Delta t^3), \quad (4.2.8)$$

en donde se ha sustituido de nuevo la expansión de Taylor para la fuerza (ec: 4.2.3). Luego, la segunda integral se hace para los intervalos  $t \in [t_s, t_s + \Delta t]$  y  $x \in [x(t_s), x(t_s + \Delta t)]$ :

$$\begin{aligned} \int_{x(t_s)}^{x(t_s + \Delta t)} dx &= \int_{t_s}^{t_s + \Delta t} \left[ \dot{x}(t_s) + \frac{1}{m} F(t_s) (t - t_s) + \frac{1}{2m} \dot{F}(t_s) (t - t_s)^2 + O(\Delta t^3) \right] dt \\ x \Big|_{x(t_s)}^{x(t_s + \Delta t)} &= \left[ \dot{x}(t_s) t + \frac{1}{2m} F(t_s) (t - t_s)^2 + \frac{1}{6m} \dot{F}(t_s) (t - t_s)^3 \right]_{t_s}^{t_s + \Delta t} + O(\Delta t^4). \end{aligned}$$

Evalutando los límites de integración, queda:

$$x(t_s + \Delta t) - x(t_s) = \dot{x}(t_s) \Delta t + \frac{1}{2m} F(t_s) \Delta t^2 + \frac{1}{6m} \dot{F}(t_s) \Delta t^3 + O(\Delta t^4). \quad (4.2.9)$$

Por lo tanto, la ecuación de Velocity-Verlet para la posición es:

$$x(t_s + \Delta t) = x(t_s) + \dot{x}(t_s) \Delta t + \frac{1}{2m} F(t_s) \Delta t^2 + O(\Delta t^3). \quad (4.2.10)$$

Resumiendo entonces, las ecuaciones de Velocity-Verlet, se tienen que son:

Para la velocidad:

$$v(t_s + \Delta t) = v(t_s) + \frac{1}{2m} [F(t_s + \Delta t) + F(t_s)] \Delta t. \quad (4.2.11)$$

Y para la posición:

$$x(t_s + \Delta t) = x(t_s) + v(t_s) \Delta t + \frac{1}{2m} F(t_s) \Delta t^2. \quad (4.2.12)$$

Se han truncado los términos superiores a segundo orden en la velocidad y de tercer orden en la posición y se ha sustituido  $\dot{x}$  por  $v$  en la ecuación de la posición.

Suponiendo que se conoce la fuerza  $F$ , la posición  $x(t_s)$  y la velocidad  $v(t_s)$ , el algoritmo que se utiliza en el método de Velocity-Verlet, es el siguiente:

1. Calcular la posición  $x(t_s + \Delta t)$
2. Evaluar  $F(x(t_s + \Delta t))$
3. Calcular la velocidad  $v(t_s + \Delta t)$
4. Actualizar el tiempo  $t_s = t_s + \Delta t$
5. Regresar al paso 1

### 4.3. Solución numérica para las partículas confinadas

Retomando del capítulo 3 la ecuación de movimiento para las partículas confinadas (ec: 3.3.20):

$$m_k \ddot{s}_k + \frac{\partial U(\{x_j, s_l\})}{\partial s_k} = 0. \quad (4.3.1)$$

Se tiene que la ecuación anterior está en la forma de la ecuación de la segunda ley de Newton (ec: 4.2.1), por lo que su solución numérica con el método de Velocity-Verlet se da siguiendo el procedimiento expuesto en la sección del método de Velocity-Verlet.

Identificando la fuerza  $F$ , la velocidad  $v$  y la posición  $x$  como  $F_k \equiv \partial U(\{x_j, s_l\}) / \partial s_k$ ,  $\dot{s}_k$  y  $s_k$  respectivamente, la solución numérica de las partículas confinadas es la siguiente:

$$\dot{s}_k(t_s + \Delta t) = \dot{s}_k(t_s) + \frac{1}{2m} [F_k(t_s + \Delta t) + F_k(t_s)] \Delta t \quad (4.3.2)$$

$$s_k(t_s + \Delta t) = s_k(t_s) + \dot{s}_k(t_s) \Delta t + \frac{1}{2m_k} F_k(t_s) \Delta t^2, \quad (4.3.3)$$

en donde la fuerza  $F_k$  resultará de los cálculos de DFT.

## 4.4. Solución numérica para las partículas del contenedor

La solución numérica para las partículas del contenedor naturalmente diferirá de la solución de las partículas confinadas, ya que se parte de una ecuación de Langevin, la cual se muestra de nuevo a manera de guía.

$$m_i \ddot{x}_i(t) + \gamma \dot{x}_i(t) - G_i(t) + k_i(x_i(t) - x_i^0(t)) + \frac{\partial U(\{x_j, s_k\})}{\partial x_i} = 0. \quad (4.4.1)$$

Se identifica de nuevo al primer término  $m_i \ddot{x}_i(t)$  como la fuerza resultante, el segundo término  $\gamma \dot{x}_i(t)$  como la fuerza de fricción, el tercer término  $G_i(t)$  como una fuerza estocástica, el cuarto término  $k_i(x_i(t) - x_i^0(t))$  como la fuerza que mantiene la estructura del contenedor y el último término  $\partial U(\{x_j, s_k\})/\partial x_i$  como la fuerza proveniente de los cálculos de DFT.

Obtener los valores de los términos estocásticos requiere del uso de una función de distribución, sin embargo por el momento la atención se centrará en la obtención de las ecuaciones de Velocity-Verlet y en la sección posterior se dará a conocer la forma de obtener los valores de los términos estocásticos.

Aunque la solución numérica de las partículas del contenedor difiera a la solución de las partículas confinadas, el procedimiento sigue estando basado en el expuesto en la sección del método de Velocity-Verlet. Las diferencias que habrán serán en cuanto al tratamiento de las integrales, mencionando de nuevo el tratamiento especial de los términos estocásticos, el cual se verá en la siguiente sección (sec: 4.5).

### 4.4.1. Integración de las velocidades

Siguiendo el procedimiento del método de Velocity-Verlet se obtienen primero las velocidades integrando la ecuación de movimiento 4.4.1 sobre el intervalo  $t \in [t_s, t_s + \Delta t]$ .

Para poder integrar la ecuación 4.4.1 es necesario multiplicarla por el factor de integración  $e^{\gamma t}$  [86],

$$e^{\gamma t} \dot{v}_i + e^{\gamma t} \gamma v_i = e^{\gamma t} m_i^{-1} (F_i(t) + G_i(t)), \quad (4.4.2)$$

en donde se han ordenado los términos dependientes de la velocidad del lado izquierdo y los restantes del lado derecho. También se han renombrado las siguientes cantidades  $F_i \equiv k_i (x_i - x_i^0) + \partial U (\{x_j, s_k\}) / \partial x_i$  y  $v_i \equiv \dot{x}_i$ .

Siguiendo con la integración, se tiene:

$$\frac{d}{dt} [e^{\gamma t} v_i] = m_i^{-1} e^{\gamma t} (F_i(t) + G_i(t)) \quad (4.4.3)$$

$$\int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \frac{d}{dt} [e^{\gamma t} v_i] dt = m_i^{-1} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma t} (F_i(t) + G_i(t)) dt \quad (4.4.4)$$

$$e^{\gamma t} v_i(t) \Big|_{t_s}^{t_s+\Delta t} = \frac{1}{m_i} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma t} F_i(t) dt + \frac{1}{m_i} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma t} G_i(t) dt. \quad (4.4.5)$$

Evaluando y dejando solo del lado izquierdo a  $v(t_s + \Delta t)$ , resulta:

$$e^{\gamma(t_s+\Delta t)} v(t_s + \Delta t) - v(t_s) e^{-\gamma t_s} = \frac{1}{m} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma t} F_i(t) dt + \frac{1}{m} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma t} G_i(t) dt \quad (4.4.6)$$

$$v(t_s + \Delta t) = e^{-\gamma(t_s+\Delta t)} \left[ v(t_s) e^{-\gamma t_s} + \frac{1}{m_i} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma t} F_i(t) dt + \frac{1}{m_i} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma t} G_i(t) dt \right] \quad (4.4.7)$$

$$= e^{-\gamma \Delta t} v(t_s) + \frac{1}{m_i} e^{-\gamma \Delta t} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma(t-t_s)} F_i(t) dt + \frac{1}{m_i} e^{-\gamma \Delta t} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma(t-t_s)} G_i(t) dt. \quad (4.4.8)$$

Se hace la sustitución de la expansión de Taylor para la fuerza  $F_i(t)$  (ec: 4.2.3) y se define la integral del término estocástico como [87]:

$$V_i = m_i^{-1} e^{-\gamma \Delta t} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma(t-t_s)} G_i(t) dt. \quad (4.4.9)$$

El tratamiento del término anterior se da en la siguiente sección (sec: 4.5). Realizando las integrales sobre el término que incluye la fuerza  $F(t)$ , resulta:

$$v(t_s + \Delta t) = e^{-\gamma \Delta t} v(t_s) + \frac{1}{m} e^{-\gamma \Delta t} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma(t-t_s)} \left( F_i(t_s) + \dot{F}_i(t_s) (t - t_s) \right) dt + V_i \quad (4.4.10)$$

$$\begin{aligned}
 &= e^{-\gamma\Delta t}v(t_s) + \frac{1}{m_i}e^{-\gamma\Delta t}F(t_s) \left[ \gamma^{-1}e^{\gamma(t-t_s)} \right] \Bigg|_{t_s}^{t_s+\Delta t} \\
 &\quad + \frac{1}{m_i}e^{-\gamma\Delta t}\dot{F}(t_s) \left[ \gamma^{-2}(\gamma(t-t_s)e^{\gamma(t-t_s)} - e^{\gamma(t-t_s)}) \right] \Bigg|_{t_s}^{t_s+\Delta t} + V_i.
 \end{aligned} \tag{4.4.11}$$

Evaluando las integrales, queda:

$$\begin{aligned}
 &= e^{-\gamma\Delta t}v(t_s) + \frac{1}{m_i}e^{-\gamma\Delta t}F(t_s)\gamma^{-1}[e^{\gamma\Delta t} - 1] \\
 &\quad + \frac{1}{m_i}e^{-\gamma\Delta t}\dot{F}(t_s)\gamma^{-2}[\gamma\Delta te^{\gamma\Delta t} - e^{\gamma\Delta t} + 1] + V_i
 \end{aligned} \tag{4.4.12}$$

$$= e^{-\gamma\Delta t}v(t_s) + (m_i\gamma)^{-1}F(t_s)[1 - e^{-\gamma\Delta t}] + (m_i\gamma^2)^{-1}\dot{F}(t_s)[\gamma\Delta t - (1 - e^{-\gamma\Delta t})] + V_i. \tag{4.4.13}$$

Haciendo las siguientes sustituciones, se tiene una expresión más clara [13]:

$$c_0 = e^{-\gamma\Delta t}, \quad c_1 = (\gamma\Delta t)^{-1}(1 - c_0), \quad c_2 = (\gamma\Delta t)^{-1}(1 - c_1). \tag{4.4.14}$$

Para introducir las constantes anteriores se multiplican los términos que involucran a la fuerza  $F(t_s)$  y su primer derivada  $\dot{F}(t_s)$  por los siguientes unos  $(\Delta t/\Delta t)$  y  $(\Delta t/\Delta t)^2$  respectivamente:

$$\begin{aligned}
 v(t_s + \Delta t) &= e^{-\gamma\Delta t}v(t_s) + (m_i\gamma)^{-1}F(t_s)[1 - e^{-\gamma\Delta t}] \left( \frac{\Delta t}{\Delta t} \right) + \\
 &\quad + (m_i\gamma^2)^{-1}\dot{F}(t_s)[\gamma\Delta t - (1 - e^{-\gamma\Delta t})] \left( \frac{\Delta t}{\Delta t} \right)^2 + V_i
 \end{aligned} \tag{4.4.15}$$

$$= c_0v(t_s) + \frac{1}{m_i}c_1F(t_s)\Delta t + c_2\frac{1}{m_i}\dot{F}(t_s)\Delta t^2 + V_i. \tag{4.4.16}$$

Haciendo el promedio (ec: 4.2.5) sobre la fuerza  $F(t)$  finalmente se obtienen la solución numérica de la velocidad de las partículas del contenedor:

$$v(t_s + \Delta t) = c_0 v(t_s) + \frac{1}{m_i} c_1 F(t_s) \Delta t + c_2 \frac{1}{m_i} \left( \frac{F(t_s + \Delta t) - F(t_s)}{\Delta t} \right) \Delta t^2 + V_i \quad (4.4.17)$$

$$= c_0 v(t_s) + (c_1 - c_2) \frac{1}{m_i} F(t) \Delta t + c_2 \frac{1}{m_i} F(t + \Delta t) \Delta t + V_i. \quad (4.4.18)$$

La ecuación anterior es equivalente a la ecuación de Velocity-Verlet para la velocidad y se reduce a ésta en el límite cuando la constante de fricción  $\gamma$  tiende a cero [87][13].

#### 4.4.2. Integración de las posiciones

Las ecuaciones de las posiciones de Velocity-Verlet se obtienen integrando dos veces la ecuación de movimiento 3.3.20, sin embargo la primer integración se realiza sobre el intervalo  $t \in [t_s, t]$ . Retomando la primera integración a partir de la ecuación 4.4.5, se tiene:

$$e^{\gamma t} v_i(t) \Big|_{t_s}^t = \frac{1}{m_i} \int_{t_s}^t e^{\gamma t} F_i(t) dt + \frac{1}{m_i} \int_{t_s}^t e^{\gamma t} G_i(t) dt. \quad (4.4.19)$$

Evaluando y dejando sólo del lado izquierdo a  $v_i(t)$  se obtiene:

$$v_i(t) = e^{-\gamma t} \left[ e^{\gamma t_s} v_i(t_s) + \frac{1}{m_i} \int_{t_s}^t F_i(t) dt + \frac{1}{m_i} \int_{t_s}^t e^{\gamma t} G_i(t) dt \right]. \quad (4.4.20)$$

La exponencial  $e^{-\gamma t}$  se introduce en las integrales como la multiplicación de dos exponenciales de la siguiente forma:

$$e^{-\gamma t} \int e^{\gamma t} (\dots) dt \rightarrow e^{-\gamma(t+t_s-t_s)} \int e^{\gamma t} (\dots) dt \rightarrow e^{-\gamma(t-t_s)} \int e^{\gamma(t'-t_s)} (\dots) dt'. \quad (4.4.21)$$

en donde  $(\dots)$  denota a los términos que acompañan a la exponencial  $e^{\gamma t}$  y se ha agregado el cero  $0 = t_s - t_s$  (por conveniencia) al argumento de la exponencial  $e^{-\gamma t}$ . Los tiempos dentro de las integrales se hacen primados para evitar confusión. La ecuación 4.4.20 queda entonces como:

$$v_i(t) = e^{-\gamma(t-t_s)} v_i(t_s) + \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} F_i(t') dt'$$

$$+ \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt'. \quad (4.4.22)$$

Se hace la sustitución de la expansión de Taylor para la fuerza  $F_i(t)$  (ec: 4.2.3) y se integra, resultando:

$$\begin{aligned} v(t) &= e^{-\gamma(t-t_s)} v(t_s) + \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} F(t_s) \gamma^{-1} e^{\gamma(t'-t_s)} \Big|_{t_s}^t \\ &+ \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \dot{F}(t_s) \gamma^{-2} \left[ \gamma(t'-t_s) e^{\gamma(t'-t_s)} - e^{\gamma(t'-t_s)} \right] \Big|_{t_s}^t \\ &+ \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt'. \end{aligned} \quad (4.4.23)$$

Evaluando las integrales, se tiene:

$$\begin{aligned} v_i(t) &= e^{-\gamma(t-t_s)} v(t_s) + \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} F(t_s) \gamma^{-1} (e^{\gamma(t-t_s)} - 1) \\ &+ \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \dot{F}(t_s) \gamma^{-2} (\gamma(t-t_s) e^{\gamma(t-t_s)} - e^{\gamma(t-t_s)} + 1) \\ &+ \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt'. \end{aligned} \quad (4.4.24)$$

Cancelando exponenciales del segundo y tercer término, queda:

$$\begin{aligned} v_i(t) &= e^{-\gamma(t-t_s)} v(t_s) + (m_i \gamma)^{-1} F(t_s) [1 - e^{-\gamma(t-t_s)}] \\ &+ (m_i \gamma^2)^{-1} \dot{F}(t_s) [\gamma(t-t_s) - 1 + e^{-\gamma(t-t_s)}] + \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt'. \end{aligned} \quad (4.4.25)$$

De aquí se hace la segunda integración, ahora sobre el intervalo  $t \in [t_s, t_s + \Delta t]$ . La integral del término que incluye la primer derivada de la fuerza se omite ya que contiene términos de tercer orden (sec: 4.2), por lo que resulta:

$$\begin{aligned} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} v_i(t) dt &= \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{-\gamma(t-t_s)} v(t_s) dt + \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} (m_i \gamma)^{-1} F(t_s) [1 - e^{-\gamma(t-t_s)}] dt \\ &+ \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt' dt. \end{aligned} \quad (4.4.26)$$

Se define la integral que contiene el término estocástico como [87]:

$$X_i = \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt' dt. \quad (4.4.27)$$

Al igual que el término estocástico  $V_i$ , el tratamiento y evaluación de  $X_i$  se da en la sección 4.5, por el momento se tratará como un término cuyo valor numérico es conocido. Realizando la integración de 4.4.26, queda:

$$x_i(t)|_{t_s}^{t_s+\Delta t} = \gamma^{-1}v(t_s) e^{-\gamma(t-t_s)}|_{t_s}^{t_s+\Delta t} + (m_i\gamma)^{-1} F(t_s) [t - \gamma^{-1}e^{-\gamma(t-t_s)}]|_{t_s}^{t_s+\Delta t} + X_i. \quad (4.4.28)$$

Evaluando los límites de integración y dejando sólo del lado izquierdo a  $x(t_s + \Delta t)$  se tiene:

$$x_i(t_s + \Delta t) = x_i(t_s) + \gamma^{-1}v(t_s) (1 - e^{-\gamma\Delta t}) + (m_i\gamma)^{-1} F(t_s) (\gamma\Delta t - (1 - e^{-\gamma\Delta t})) + X_i. \quad (4.4.29)$$

De nuevo se introducen las constantes  $\{c_0, c_1, c_2\}$  (ec: 4.6.5) multiplicando primero por  $(\Delta t/\Delta t)$  y  $(\Delta t/\Delta t)^2$  el segundo y tercer término respectivamente, con lo que se obtiene finalmente la ecuación de Velocity-Verlet para las posiciones:

$$x_i(t_s + \Delta t) = x_i(t_s) + c_1 v_i(t_s) \Delta t + c_2 \frac{1}{m_i} F(t) \Delta t^2 + X_i. \quad (4.4.30)$$

Para terminar esta sección, se muestran de nuevo las soluciones numéricas de las ecuaciones de movimiento de las partículas confinadas y las que están en contacto con el baño térmico.

### Partículas confinadas:

Solución de la posición:

$$\dot{s}_k(t_s + \Delta t) = \dot{s}_k(t_s) + \frac{1}{2m_k} [F_k(t_s + \Delta t) + F_k(t_s)] \Delta t. \quad (4.4.31)$$

Solución para la velocidad:

$$s_k(t_s + \Delta t) = s_k(t_s) + \dot{s}_k(t_s) \Delta t + \frac{1}{2m_k} F_k(t_s) \Delta t^2. \quad (4.4.32)$$

### Partículas del contenedor:<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup>Se reitera que también son aplicables para cualquier sistema de partículas en contacto con un baño térmico

Solución de la posición:

$$x_i(t_s + \Delta t) = x_i(t_s) + c_1 v_i(t_s) \Delta t + c_2 \frac{1}{m_i} F(t) \Delta t^2 + X_i. \quad (4.4.33)$$

Solución para la velocidad:

$$v(t_s + \Delta t) = c_0 v(t_s) + (c_1 - c_2) \frac{1}{m_i} F(t) \Delta t + c_2 \frac{1}{m_i} F(t + \Delta t) \Delta t + V_i. \quad (4.4.34)$$

## 4.5. Términos estocásticos $X_i$ y $V_i$

Los valores de  $X_i$  y  $V_i$  están definidos a partir de integrales que poseen el término estocástico  $G_i(t)$  (ecs: 4.4.27 y 4.4.27) el cual es desconocido, más aún es de carácter aleatorio como su nombre lo indica. A pesar de ser de carácter aleatorio, los valores de  $G_i(t)$  deben ser coherentes con las suposiciones físicas establecidas en la sección 3.3 cuando se derivó la ecuación de Langevin. En efecto, las suposiciones realizadas sobre la ecuación general de Langevin (ec: 3.3.11) afectan directamente al término estocástico, por ejemplo se encuentra que la correlación entre el término estocástico a tiempos distintos  $t$  y  $t'$  es [84]:

$$\langle G(t) G(t') \rangle = AK(t - t'). \quad (4.5.1)$$

En donde  $A$  es una constante de proporcionalidad y  $K(t - t')$  es la función memoria. Significando que al hacer las suposiciones físicas sobre el baño térmico y obtener la siguiente forma de la función memoria  $K(t - t') = \gamma w_d \delta(t - t')$ , la fuerza estocástica al tiempo  $t$  deja de estar correlacionada con la fuerza estocástica al tiempo  $t'$ , es decir las variaciones en el baño térmico en tiempo pasado no tienen efecto en las variaciones futuras [88][89].

Otra forma de extraer información física de los términos involucrados en un proceso estocástico es a través de una función de distribución (abajo derecha), por ejemplo la que obtiene Einstein a partir de una ecuación diferencial parcial (abajo izquierda).

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (4.5.2)$$

El objeto matemático que se usará para obtener los valores de los términos estocásticos definidos en la sección 4.4 será una distribución de probabilidad la cual tendrá que depender de la posición, velocidad y tiempo actual, para obtener la posición y velocidad en un

tiempo futuro. El desarrollo que se seguirá será el de utilizar la propiedad de correlacion del término estocástico y el hecho que las integrales en los términos estocásticos  $X$  y  $V$  son sumas infinitas de gaussianas pues ambas contienen la parte estocastica  $G(t)$  la cual se ha concluido que es Markoviana.

### 4.5.1. Distribución de probabilidad bivariada

Para la construccion de la función de distribución bivariada basta con calcular la covarianza y varianzas de  $X$  y  $V$  ya que debido a que una función de distribución bivariada queda completamente determinada por  $\sigma_x^2$ ,  $\sigma_v^2$  y  $C_{xv}$ .

#### 4.5.1.1. Varianza de $V_i$

Se tiene que el término  $V$  ha quedado definido como:

$$V_i = m_i^{-1} e^{-\gamma \Delta t} \int_{t_s}^{t_s + \Delta t} e^{\gamma(t-t_s)} G_i(t) dt. \quad (4.5.3)$$

Por lo que para calcular su varianza, se hace:

$$\langle V_i(t) V_i(t') \rangle = m_i^{-2} e^{-2\gamma \Delta t} \int_{t_s}^{t_s + \Delta t} e^{\gamma(t-t_s)} G_i(t) \int_{t_s}^{t_s + \Delta t} e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt' dt \quad (4.5.4)$$

$$= m_i^{-2} e^{-2\gamma \Delta t} \int_{t_s}^{t_s + \Delta t} e^{\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^{t_s + \Delta t} e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') G_i(t) dt' dt. \quad (4.5.5)$$

Usanda la propiedad de autocorrelacion del término  $G(t)$ , se tiene:

$$= \frac{e^{-2\gamma \Delta t}}{m_i^{-2}} \int_{t_s}^{t_s + \Delta t} e^{\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^{t_s + \Delta t} e^{\gamma(t'-t_s)} A \delta(t-t') dt' dt \quad (4.5.6)$$

$$= \frac{Ae^{-2\gamma \Delta t}}{m_i^{-2}} \int_{t_s}^{t_s + \Delta t} e^{\gamma(t-t_s)} e^{\gamma(t-t_s)} dt = \frac{Ae^{-2\gamma \Delta t}}{m_i^{-2}} \frac{1}{2\gamma} \{e^{2\gamma \Delta t} - 1\}. \quad (4.5.7)$$

De aqui se puede tener una medida exacta de la constante  $A$ , ya que para tiempos largos  $\Delta t \gg 1$ , la velocidad debe cumplir con el teorema de equiparticion, es decir:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{Ae^{-2\gamma\Delta t}}{m_i^{-2}} \frac{1}{2\gamma} \{e^{2\gamma\Delta t} - 1\} = \frac{k_B T}{m_i} \quad (4.5.8)$$

$$A = 2\gamma_i m_i k_B T. \quad (4.5.9)$$

Con lo que finalmente, se tiene:

$$\langle V_i(t) V_i(t') \rangle = \sigma_V^2 = \frac{k_B T}{m_i} \{1 - e^{-2\gamma\Delta t}\}. \quad (4.5.10)$$

#### 4.5.1.2. Covarianza de la velocidad y posición $C_{xv}$

Los términos  $X_i$  y  $V_i$  se han definido respectivamente como:

$$X_i = \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt' dt. \quad (4.5.11)$$

$$V_i = m_i^{-1} e^{-\gamma\Delta t} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma(t-t_s)} G_i(t) dt. \quad (4.5.12)$$

Por lo que su covarianza es:

$$\begin{aligned} \langle X_i(t) V_i(t'') \rangle &= \frac{e^{-\gamma\Delta t}}{m_i^2} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma(t''-t_s)} G_i(t'') dt'' dt' dt \\ &= \frac{e^{-\gamma\Delta t}}{m_i^2} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{\gamma(t''-t_s)} G_i(t') G_i(t'') dt'' dt' dt. \end{aligned} \quad (4.5.13)$$

Usando la propiedad de autocorrelación del término  $G_i(t)$ , se tiene:

$$= \frac{Ae^{-\gamma\Delta t}}{m_i^2} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} e^{\gamma(t'-t_s)} dt' dt \quad (4.5.14)$$

$$= \frac{Ae^{-\gamma\Delta t}}{m_i^2} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{2\gamma(t'-t_s)} dt' dt \quad (4.5.15)$$

$$= \frac{Ae^{-\gamma\Delta t}}{2\gamma m_i^2} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} e^{-\gamma(t-t_s)} \{e^{2\gamma(t-t_s)} - 1\} dt \quad (4.5.16)$$

$$= \frac{Ae^{-\gamma\Delta t}}{2\gamma^2 m_i^2} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \{e^{\gamma(t-t_s)} - e^{-\gamma(t-t_s)}\} dt \quad (4.5.17)$$

$$= \frac{Ae^{-\gamma\Delta t}}{2\gamma^2 m_i^2} \{(e^{\gamma\Delta t} - 1) + (e^{-\gamma\Delta t} - 1)\} \quad (4.5.18)$$

$$= \frac{Ae^{-\gamma\Delta t}}{2\gamma^2 m_i^2} \{(e^{\gamma\Delta t} - 1) + (e^{-\gamma\Delta t} - 1)\} = \frac{A}{2\gamma^2 m_i^2} \{1 - 2e^{-\gamma\Delta t} + e^{-2\gamma\Delta t}\} . \quad (4.5.19)$$

Obteniendo finalmente:

$$\langle X_i(t) V_i(t'') \rangle = C_{xv} = \frac{k_B T}{\gamma m_i} [1 - e^{-2\gamma\Delta t}]^2 . \quad (4.5.20)$$

#### 4.5.1.3. Varianza de la Posición $X_i$

De nuevo, se retoma a manera de guía la definición del término  $X$ , el cual es:

$$X_i = \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt' dt . \quad (4.5.21)$$

Realizar la varianza de  $X_i$  resulta en resolver cuatro integrales, sin embargo se puede reducir el número de estas a únicamente dos, si se efectúa una integración por partes al término  $X_i$ . Tomando el siguiente cambio de variables, se tiene:

$$\begin{aligned} u &= \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt' & du &= e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') \\ dv &= m_i^{-1} e^{-\gamma(t-t_s)} dt & v &= m_i^{-1} \gamma^{-1} e^{-\gamma(t-t_s)} \end{aligned} \quad (4.5.22)$$

$$\begin{aligned} X_i &= -m_i^{-1} \gamma^{-1} e^{-\gamma(t-t_s)} \int_{t_s}^t e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt' + m_i^{-1} \gamma^{-1} \int_{t_s}^t e^{-\gamma(t'-t_s)} e^{\gamma(t'-t_s)} G_i(t') dt' \\ &= -m_i^{-1} \gamma^{-1} \int_{t_s}^t e^{-\gamma(t-t')} G_i(t') dt' + m_i^{-1} \gamma^{-1} \int_{t_s}^t G_i(t') dt' \end{aligned} \quad (4.5.23)$$

$$= m_i^{-1} \gamma^{-1} \int_{t_s}^t \left(1 - e^{-\gamma(t-t')}\right) G_i(t') dt' \quad (4.5.24)$$

$$= m_i^{-1} \gamma^{-1} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \left(1 - e^{-\gamma(t_s+\Delta t-t')}\right) G_i(t') dt'. \quad (4.5.25)$$

En donde se ha realizado el cambio del intervalo de integración de  $t$  a  $t_s + \Delta t$  ya que es nuestro intervalo de interés. Ahora se puede trabajar con únicamente dos integrales, por lo que se tiene para la varianza de la posición, lo siguiente:

$$\langle X_i(t) X_i(t') \rangle = m_i^{-2} \gamma^{-2} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \left(1 - e^{-\gamma(t_s+\Delta t-t)}\right) \left(1 - e^{-\gamma(t_s+\Delta t-t')}\right) G_i(t) G_i(t') dt dt'$$

$$= \frac{A}{m_i^2 \gamma^2} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \left(1 - e^{-\gamma(t_s+\Delta t-t)}\right)^2 dt \quad (4.5.26)$$

$$= \frac{A}{m_i^2 \gamma^2} \int_{t_s}^{t_s+\Delta t} \left(1 - 2e^{-\gamma(t_s+\Delta t-t)} + 2e^{-2\gamma(t_s+\Delta t-t)}\right) dt \quad (4.5.27)$$

$$= \frac{A}{m_i^2 \gamma^2} \left( \Delta t - \frac{2}{\gamma} [1 - e^{-\gamma \Delta t}] + \frac{1}{2\gamma} [1 - e^{-2\gamma \Delta t}] \right) \quad (4.5.28)$$

$$= \frac{A}{m_i^2 \gamma^2} \left( \Delta t - \frac{3}{2\gamma} + \frac{2}{\gamma} e^{-\gamma \Delta t} + \frac{1}{2\gamma} - \frac{e^{-2\gamma \Delta t}}{2\gamma} \right) \quad (4.5.29)$$

$$= \frac{A}{m_i^2 \gamma^2} \frac{1}{2\gamma} (2\gamma \Delta t - 3 + 4e^{-\gamma \Delta t} - e^{-2\gamma \Delta t}). \quad (4.5.30)$$

Obteniendo finalmente:

$$\langle X_i(t) X_i(t') \rangle = \sigma_x^2 = \frac{k_B T}{m_i \gamma^2} (2\gamma \Delta t - 3 + 4e^{-\gamma \Delta t} - e^{-2\gamma \Delta t}). \quad (4.5.31)$$

### 4.5.2. Valores de $X_i$ y $V_i$

Se tiene entonces que la varianzas y covarianza son las constantes definidas en las ecuaciones anteriores [90]:

$$\begin{aligned}\sigma_v^2 &= m^{-1}k_B T (1 - e^{-2\gamma\Delta t}) & \sigma_x^2 &= m^{-1}k_B T \gamma^{-2} (2\gamma\Delta t - 3 + 4e^{-\gamma\Delta t} - e^{-2\gamma\Delta t}) \\ C_{xv} &= m^{-1}k_B T \gamma^{-1} (1 - e^{-\gamma\Delta t})^2.\end{aligned}\tag{4.5.32}$$

Por lo que, con la información completa del comportamiento de las fuerzas estocásticas, se pueden obtener finalmente las contribuciones de  $X_i$  y  $V_i$ , mediante las siguientes dos ecuaciones dadas por Paterlini y Ferguson [13]:

$$X_i = \sqrt{\sigma_x^2} \eta_1.\tag{4.5.33}$$

$$V_i = \sqrt{\sigma_v^2} \left( C_{xv} \eta_1 + \sqrt{(1 - C_{xv}^2)} \right) \eta_2.\tag{4.5.34}$$

en donde  $\eta_1$  y  $\eta_2$  son dos números aleatorios independientes con una distribución Gaussiana de promedio cero y varianza unitaria.

## 4.6. Algoritmo de dinámica molecular

En las secciones anteriores (sec: 4.3 y 4.4) se logro obtener las ecuaciones de movimiento en forma numérica así como las cantidades necesarias ( $c_0$ ,  $c_1$ ,  $X_i$ , etc) para el cálculo de las mismas. En esta sección se verá el orden en que se deben calcular las cantidades involucradas para poder tener la evolución temporal de la dinámica (posiciones y velocidades). En la figura de abajo (fig: 4.1) se muestra el procedimiento general para obtener las posiciones y velocidades de las partículas del contenedor en donde se ha supuesto tener algunas de las cantidades necesarias. El algoritmo de la dinámica molecular es más complejo y en esta sección se mostrará en conjunto con las soluciones de las partículas confinadas.

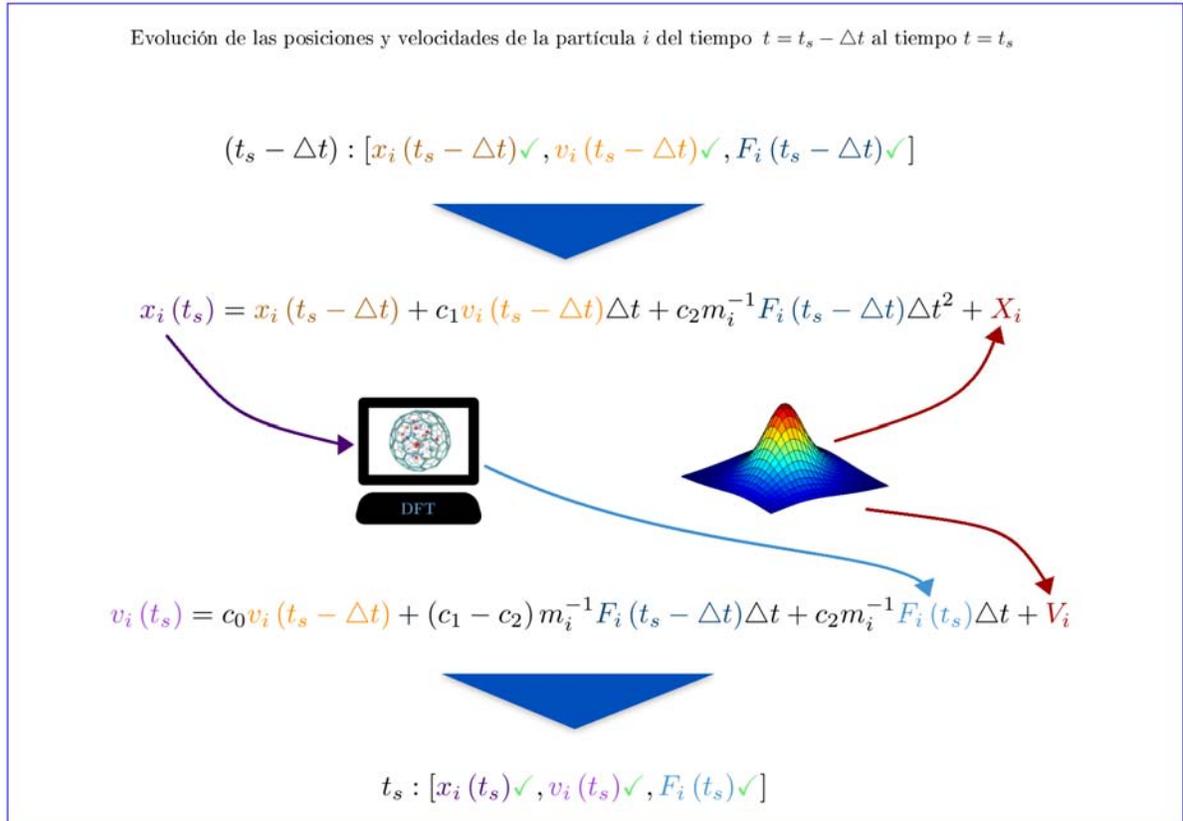


FIG. 4.1: Se muestra con un esquema general el procedimiento para obtener las posiciones y velocidades de las partículas del contenedor, se denotan con diferentes colores las cantidades centrales de la dinámica (posiciones, velocidades y fuerzas), practicamente el algoritmo consiste en evolucionar las posiciones  $x_i(t_s - \Delta t)$  y velocidades  $v_i(t_s - \Delta t)$  utilizando las ecuaciones 4.4.18 y 4.4.33 en donde los valores de las fuerzas se obtienen de los cálculos de DFT y las fuerzas de los resortes. Los términos  $V_i$  y  $X_i$  deben cumplir con una probabilidad de distribución bivariada mediante las ecuaciones 4.5.33 y 4.5.34.

Recordando las ecuaciones y variables involucradas se tienen primeramente las soluciones numéricas de las ecuaciones de movimiento:

Para las posiciones:

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + c_1 v_i(t) \Delta t + c_2 \frac{1}{m_i} F_i(t) \Delta t^2 + X_i \quad (4.6.1)$$

$$s_i(t + \Delta t) = s_i(t) + \dot{s}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2m_i} F'_i(t) \Delta t^2 \quad (4.6.2)$$

Para las velocidades:

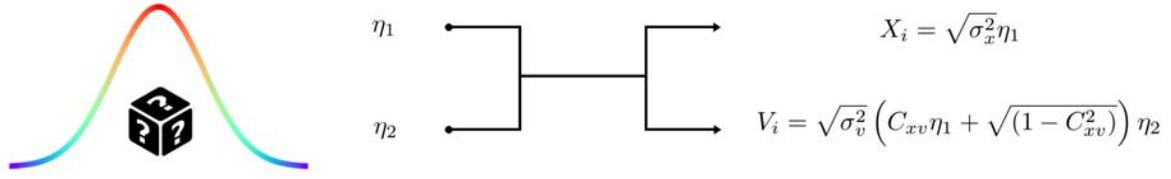
$$v_i(t + \Delta t) = c_0 v(t) + (c_1 - c_2) \frac{1}{m_i} F_i(t) \Delta t + c_2 \frac{1}{m_i} F_i(t + \Delta t) \Delta t + V_i \quad (4.6.3)$$

$$\dot{s}_i(t + \Delta t) = \dot{s}_i(t) + \frac{1}{2m_i} [F'_i(t + \Delta t) + F'_i(t)] \Delta t \quad (4.6.4)$$

Las ecuaciones 4.6.1 y 4.6.2 son las soluciones numéricas para las posiciones (del contenedor  $x_i$  y confinadas  $s_k$ ) y las ecuaciones 4.6.3 y 4.6.4 son las soluciones numéricas de las velocidades (del contenedor  $v_i$  y confinadas  $\dot{s}_k$ ). La masa esta dada por  $m$ , el paso de tiempo por  $\Delta t$ , el tiempo por  $t$  y las cantidades con subíndice  $i$  señalan las variables físicas asociadas a la partícula  $i$ . En el algoritmo y programa computacional las partículas están enumeradas de tal forma que el índice  $i$  señala primero las partículas del contenedor luego las confinadas (solamente es necesario dar como parámetro de entrada el número de partículas del contenedor), por lo que se puede tener el mismo índice para todas las partículas. Las variables  $F_i$  y  $F'_i$  representan las fuerzas sistemáticas sobre la partícula  $i$ . En el caso de las partículas del contenedor  $F_i$  es la suma de la fuerza de los gradientes de potencial electrónico (calculados con DFT) mas la fuerza de los resortes del contenedor. Y en el caso de las partículas confinadas  $F'_i$  es únicamente la fuerza de los gradientes de potencial electrónico (calculados con DFT). Las cantidades  $c_0$ ,  $c_1$  y  $c_2$  son constantes que se introdujeron en la sección 4.4 con el fin de simplificar las expresiones de las soluciones numéricas, se definen en base a cantidades que aparecen repetidamente y pueden obtenerse a partir de una constante con subíndice menor  $c_{j-1}$  de la siguiente forma:

$$c_0 = e^{-\gamma \Delta t}, \quad c_1 = (\gamma \Delta t)^{-1} (1 - c_0), \quad c_2 = (\gamma \Delta t)^{-1} (1 - c_1) \quad (4.6.5)$$

en donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de fricción del baño térmico. El cálculo de los términos estocásticos también se recuerda mediante el siguiente esquema:

FIG. 4.2: Esquema del cálculo de  $X_i$  y  $V_i$ .

Los valores de los términos estocásticos se obtienen de las ecuaciones 4.5.33 y 4.5.34, que son las ecuaciones del lado derecho del esquema. Los valores  $\eta_1$  y  $\eta_2$  son números aleatorios de una distribución gaussiana con media cero y varianza uno. El método que se usa para crear los números aleatorios es el de Marsaglia-Zaman [91], sin embargo otros métodos convencionales pueden usarse como lo es el método de Box-Muller [92].<sup>3</sup> Las cantidades  $\sigma_x^2$ ,  $\sigma_v^2$  y  $C_{xv}$  son la varianza de la posición, varianza de la velocidad y covarianza de la posición y velocidad, las cuales en la subsección 4.5.2 resultaron tener las siguientes expresiones:

$$\sigma_x^2 = \Delta t^2 \frac{k_B T_{ref}}{m_i} \frac{1}{\gamma_i \Delta t} \left[ 2 - \frac{1}{\gamma_i \Delta t} (3 - 4e^{-\gamma_i \Delta t} + e^{-2\gamma_i \Delta t}) \right] \quad \sigma_v^2 = \frac{k_B T_{ref}}{m_i} (1 - e^{-2\gamma_i \Delta t})$$

$$C_{xv} = \Delta t \frac{k_B T_{ref}}{m_i} \frac{1}{\sigma_x \sigma_v} \frac{1}{\gamma_i \Delta t} (1 - e^{-\gamma_i \Delta t})^2 . \quad (4.6.6)$$

Antes de mostrar el algoritmo del modelo molecular es necesario enunciar las variables y parámetros utilizados. Ya que por motivos de espacio, en algunos recuadros se usará el descriptor en lugar del nombre completo. Además de las variables y parámetros vistos se añadirán otros requeridos por el algoritmo, por ejemplo se incluye el índice entero  $j$  el cual es el contador del programa computacional en cada ciclo de la dinámica por lo que al igual que el tiempo  $t$  marca la evolución de la dinámica, sin embargo no necesariamente son iguales.<sup>4</sup>

$x_i(j)$  Posición de las partículas del contenedor al paso  $j$

$s_i(j)$  Posición de las partículas confinadas al paso  $j$

<sup>3</sup>En el programa computacional se utiliza la subrutina en fortran del método de Marsaglia-Zaman creada por Richard Chandler y Paul Northrop [93, 94, 95, 96, 97].

<sup>4</sup>Únicamente en el caso en que  $\Delta t = 1 fs$  ( $fs$ : femtosegundo) se tiene la equivalencia entre el contador  $j$  y el tiempo  $t$ .

$v_i(j)$	Velocidad de las partículas del contenedor al paso $j$
$\dot{s}_i(j)$	Velocidad de las partículas confinadas al paso $j$
$j$	Contador de cada ciclo de la dinámica (no necesariamente igual al tiempo $t$ )
$t$	Tiempo en que se encuentra el sistema físico de la dinámica
$m_i$	Masa del átomo $i$
$T_{ref}$	Temperatura de equilibrio
$t_T$	Tiempo total
$\lfloor j_T \rfloor$	Número total de pasos redondeado al entero inmediato superior
$\Delta t$	Paso de tiempo
$N$	Número de átomos
$N_{cntr}$	Número de átomos del contenedor
$Z_i$	Tipo de átomo $i$
$\gamma_i$	Coefficiente de fricción del baño térmico
$k_B$	Constante de Boltzmann
$f_{r_0}$	Frecuencia de reducción del contenedor
$F_{r_0}$	Factor de reducción del contenedor
$l$	Contador de la reducción del contenedor
$\eta$	Número aleatorio
$c_0, c_1, c_2$	Constantes auxiliares
$\mathbf{r}_i^0$	Posición de equilibrio de la partícula $i$ del contenedor en coordenadas polares
$ \nabla U_i $	Magnitud del gradiente de potencial eléctrico de la partícula $i$
$\epsilon$	Valor al que $ \nabla U_i $ se considera grande

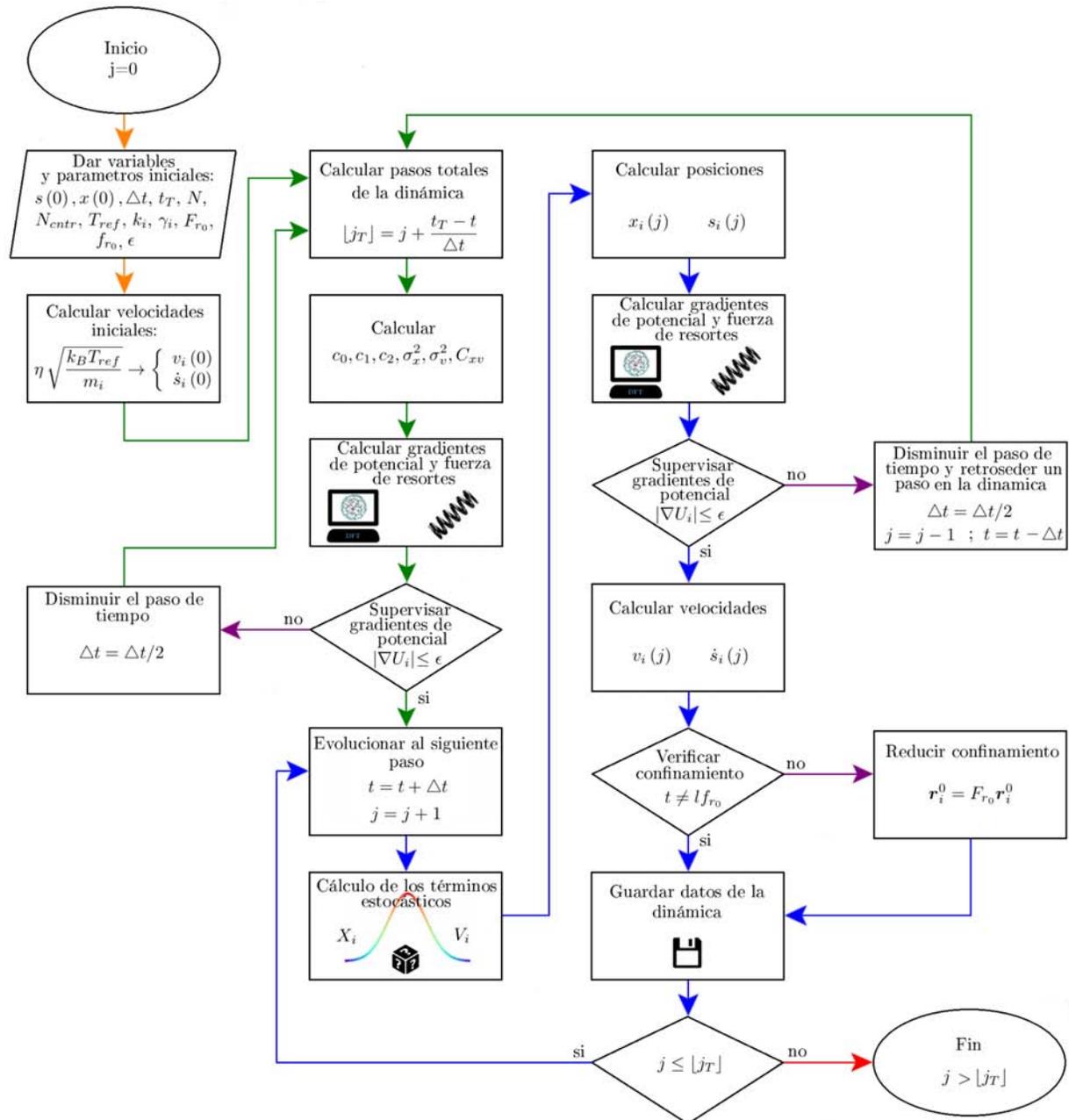


FIG. 4.3: El algoritmo puede verse dividido en tres etapas. La primera etapa se identifica por el uso de flechas naranjas, en ella se asignan los valores de las variables y parámetros iniciales. La segunda etapa consiste en calcular las cantidades necesarias para la dinámica, las cuales pueden mantenerse constantes durante el curso o bien cambiar dependiendo de distintas condiciones, los pasos de esta etapa se distinguen por el uso de flechas verdes. La tercer etapa o etapa central se ubica por el uso de flechas azules, puede observarse que forma un ciclo que va desde *Evolucionar al paso siguiente paso* hasta *Guardar datos de la dinámica*, el ciclo termina cuando el tiempo total es superado y por ende la dinámica.

En la figura 4.3 se muestra el algoritmo de la dinámica, se observa que se usa la notación de diagrama de flujo. Las elipses marcan el inicio o final del algoritmo, los romboides (rectángulos inclinados) indican los datos de entrada, los rombos evalúan condicionales y los rectángulos describen procesos u operaciones. En la etapa inicial del algoritmo, a parte de recolectar valores asignados por el usuario se realiza la operación de evaluar las velocidades iniciales. Aunque las velocidades iniciales pudieran ser inicializadas a cero se les asignan valores aleatorios de acuerdo a la velocidad más probable en una distribución de Maxwell-Boltzmann. Una vez teniendo los parámetros y variables necesarios se calculan los pasos totales de la dinámica, las constantes auxiliares (ec: 4.6.5) y las varianzas y covarianzas (ec: 4.6.6), estas dependen explícitamente del paso del tiempo. Si los gradientes de potenciales eléctrico (calculados con DFT) son muy grandes respecto a un valor  $\epsilon$  el paso de tiempo  $\Delta t$  debe ser disminuido pues rompería con una de las condiciones de la solución numérica al hacer la expansión de Taylor la cual es  $\Delta t$  pequeñas además de poder ocasionar errores en el caso de tener desplazamientos largos. Suponiendo que los condicionales generan siempre pasos verdaderos (opción si) se entra en un ciclo de: 1) *Evolucionar el siguiente paso*  $\rightarrow$  2) *Cálculo de los términos estocásticos*  $\rightarrow$  3) *Calcular posiciones*  $\rightarrow$  4) *Calcular gradientes de potencial y fuerza de resortes*  $\rightarrow$  5) *Calcular velocidades*  $\rightarrow$  6) *Guardar datos de la dinámica*. Cabe señalar la importancia del orden entre 3)  $\rightarrow$  5), las velocidades no podrán ser calculadas si no se tienen las fuerzas anteriores  $F(j-1)$  y las actuales  $F(j)$  por eso que las posiciones deben ser calculadas primero y después las velocidades. El ciclo termina cuando el tiempo total de la dinámica es superado  $j > j_T$ .

# Capítulo 5

## Resultados

Retomando el objetivo de este trabajo, el cual es: “*construir un modelo molecular capaz de simular efectos de presión y temperatura*” se realizaron dinámicas moleculares con el siguiente orden:

1. Fulereo Vacío
2. Partículas Confinadas I
3. Partículas Confinadas II

El orden que se ha seguido es un procedimiento para verificar que el modelo expuesto reproduzca a un sistema físico. Aunque el principal interés es el estudio de las partículas confinadas fue necesario estudiar primero un fulereo vacío ya que su función es transferir el calor del baño térmico hacia las partículas confinadas, un comportamiento errático puede ser resultado de una incongruencia física, la cual repercutirá directamente sobre la física de las partículas confinadas.

Cada uno de los experimentos computacionales enumerados arriba, corresponde a una sección de este capítulo. En la primer sección (Fulereo Vacío) se estudia el comportamiento del fulereo vacío respecto a la variación de los parámetros físicos que lo determinan. La segunda sección (Partículas Confinadas I) corresponde al estudio de las partículas confinadas dentro del fulereo. Y en la tercer sección (Partículas Confinadas II) se propone una variante del modelo en la que se implementa una pared virtual, con la cual se estudian los efectos de la presión sobre las partículas confinadas a la vez mostrando la flexibilidad del modelo.

## 5.1. Fullereno vacío

Como se ha mencionado, el contenedor con estructura atómica consiste en un arreglo de átomos en forma de fullereno, el cual se encuentra dentro de un baño térmico y que debido a la necesidad de mantener su estructura sus átomos están ligados a sus posiciones de equilibrio por medio de resortes.

Por lo que, para analizar su comportamiento es preciso contemplar tanto sus propios parámetros físicos como los que corresponden al baño térmico.

Del programa de dinámica molecular, se tienen a las siguientes variables como parámetros propios del contenedor.

- Número de átomos  $N$
- Constante del resorte  $k_i$
- Factor de reducción de su radio  $F_{r_0}$
- Frecuencia de la disminución de su radio  $f_{r_0}$

Además, se tiene también control de dos parámetros físicos del baño térmico.

- La temperatura de equilibrio  $T_{ref}$
- Coeficiente de fricción  $\gamma_i$

El análisis de las simulaciones se hizo variando uno de los parámetros a la vez y manteniendo el resto fijo, de tal manera que mientras se estudie al contenedor respecto a uno de los parámetros anteriores el valor del resto de ellos será el siguiente:

La tabla de los valores en que se variaron los parámetros anteriores se encuentra al final de esta subsección (tabla: 5.2). Se tiene que las dos principales variables que se toman en cuenta en este trabajo son la presión y la temperatura, sin embargo el estudio del fullereno vacío corresponderá únicamente al análisis de la temperatura ya que la presión se centra en el análisis de las partículas confinadas.

Por último, la temperatura la obtenemos del promedio de la energía cinética de las partículas del contenedor [87]:

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i \langle v_i^2 \rangle, \quad (5.1.1)$$

TABLA 5.1: Se muestran los valores fijos de los parámetros del Fullerenos vacío, en donde  $fs$  son femtosegundos,  $N/cm$  son Newtons por centímetro,  $K$  son Kelvins,  $(ps)^{-1}$  son uno sobre picosegundos y los valores sin unidades especificadas son cantidades adimensionales.

Parámetro	Valor
El paso de tiempo $\Delta t$	$1.0 fs$
Número de átomos $N$	180
Constante del resorte $k_i$	$2.00 N/cm$
Factor de reducción del radio $F_{r_0}$	0.98
Frecuencia de disminución del radio $f_{r_0}$	50000
Temperatura de equilibrio $T_{ref}$	$300K$
Coefficiente de fricción $k_i$	$3.00 (ps)^{-1}$

En donde se contemplan sus 3 grados de libertad:  $x$ ,  $y$  y  $z$ .  $N$  es el número de partículas (átomos) y  $k_B$  la constante de Boltzmann.

TABLA 5.2: Se muestran los valores en que variaron los parámetros del fullerenos vacío, en donde  $fs$  son femtosegundos,  $N/cm$  son Newtons por centímetro,  $K$  son Kelvins,  $(ps)^{-1}$  son uno sobre picosegundos y los valores sin unidades especificadas son cantidades adimensionales.

Parámetro	Valor
El paso de tiempo $\Delta t$	$[0.5, 1.0, 1.5, 2.0] fs$
Número de átomos $N$	$[60, 180, 240, 540, 720]$
Constante del resorte $k_i$	$[1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 20.00] N/cm$
Factor de reducción del radio $F_{r_0}$	$0.98^1$
Frecuencia de disminución del radio $f_{r_0}$	$[500, 625, 1250, 2500]$
Temperatura de equilibrio $T_{ref}$	$[200, 300, 400, 500, 800, 1000] K$
Coefficiente de fricción $\gamma_i$	$[1.00, 3.00, 5.00, 10.00, 20.00] (ps)^{-1}$

El valor por defecto del paso de tiempo se ha elegido que sea la unidad  $\Delta t = 1$  para hacer la equivalencia con el paso de la dinámica en el programa computacional, el resto de los valores se han supuesto como los más probables que el usuario pudiera escoger. El número de átomos es consistente con la cantidad de átomos que tiene cada fullerenos

<sup>1</sup>Se ha considerado variar solamente la frecuencia de disminución del radio, dado que el proposito es el mismo: la reducción del volumen del contenedor

conocido desde el  $C60$  hasta el  $C720$ . El valor de  $2 N/cm$  en la constante de resorte se eligió de acuerdo a los valores conocidos de constantes de resorte de moléculas diatómicas los cuales rondan entre  $1-5 N/cm$ , el resto de los valores se han elegido únicamente con el proposito de observar el comportamiento del contenedor en valores límites. El factor de reducción del radio se ha elegido de  $0.98$  para no realizar cambios bruscos sobre el sistema. La temperatura de equilibrio se eligió que fuera la temperatura ambiente  $300 K$  o aproximadamente  $27^{\circ} C$ , el resto de las temperaturas son totalmente arbitrarias, posteriormente en las dinámicas con partículas confinadas se escoge una temperatura de equilibrio  $T_{ref} = 350$  la cual es consistente con el experimento de Miller.

### 5.1.1. Variación del paso de tiempo

Se tomaron los siguientes valores para el paso de tiempo:

$$\Delta t = \{0.5, 1.0, 2.0\} fs \quad (5.1.2)$$

Las gráficas obtenidas fueron las siguientes:

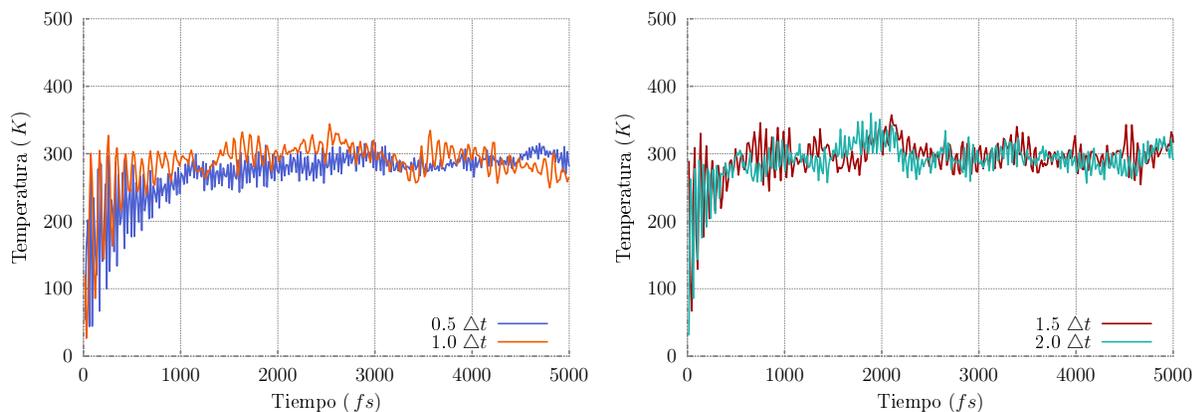


FIG. 5.1: Se muestran las temperaturas de un “fulereno” He 180 con su dinámica en diferentes pasos de tiempo:  $0.5, 1.0, 1.5$  y  $2.0 \Delta t$  donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ) y el tiempo está en femtosegundos ( $fs$ ).

Las gráficas de la dinámica (fig: 5.1) a diferentes pasos de tiempo no muestran diferencias apreciables en las fluctuaciones de las temperaturas.

Sin embargo, es necesario utilizar pasos de tiempo  $\Delta t$  pequeños ya que las ecuaciones de movimiento han sido elaboradas expandiendo series de Taylor. Un paso de tiempo grande pudiera arrojar resultados incongruentes.

### 5.1.2. Variación de la cantidad de átomos del contenedor

Se varió el número de átomos del contenedor, en las siguientes cantidades:

$$\text{Núm. Átomos} = \{60, 180, 240, 540, 720\} \quad (5.1.3)$$

Obteniendo como resultado las siguientes gráficas de la temperatura del contenedor en cada paso de tiempo:

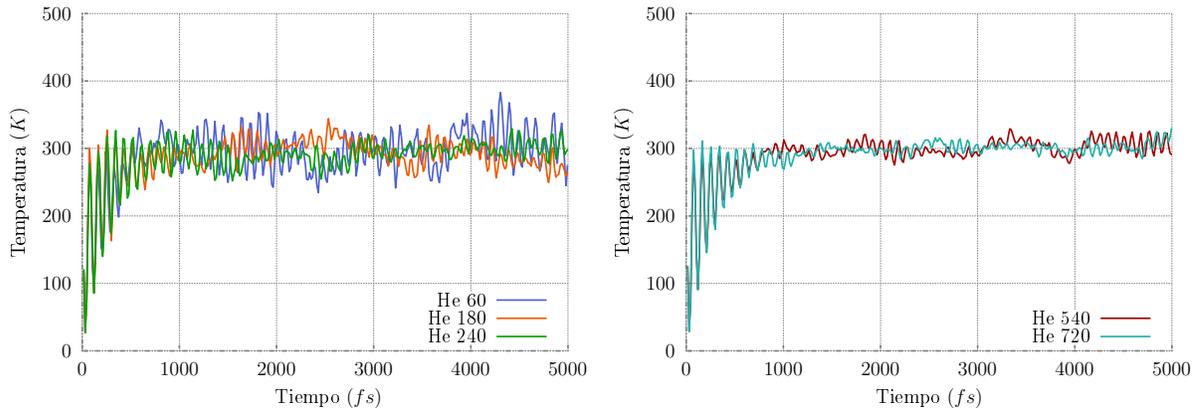


FIG. 5.2: Se muestran las temperaturas de cinco diferentes “fulerenos” de *He*, con: 60, 180, 240, 520 y 720 átomos, donde la temperatura está dada en Kelvins (*K*) y el tiempo está en femtosegundos (*fs*).

Se puede observar (fig: 5.2) como antes de los 1000 femtosegundos el contenedor con sus cinco diferentes cantidades de átomos no ha alcanzado una temperatura cercana a la temperatura del baño térmico (300 *K*) siendo consistente con un sistema que se va calentando poco a poco y no con un sistema que salta inmediatamente a la temperatura del sistema externo, permitiendo emular el comportamiento de una olla de presión.

Se puede observar también, como entre mayor es el número de átomos del contenedor menor es la magnitud de las fluctuaciones, de tal manera que el sistema obedece los teoremas de fluctuación y disipación [88] al tener que las fluctuaciones son inversamente proporcional al número de partículas.

### 5.1.3. Variación de la constante del resorte del contenedor

Los valores en que se varió la constante del resorte  $k$  fueron:

$$k = \{1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 20.00\} \text{ N/cm} \quad (5.1.4)$$

Obteniendo las siguientes gráficas:

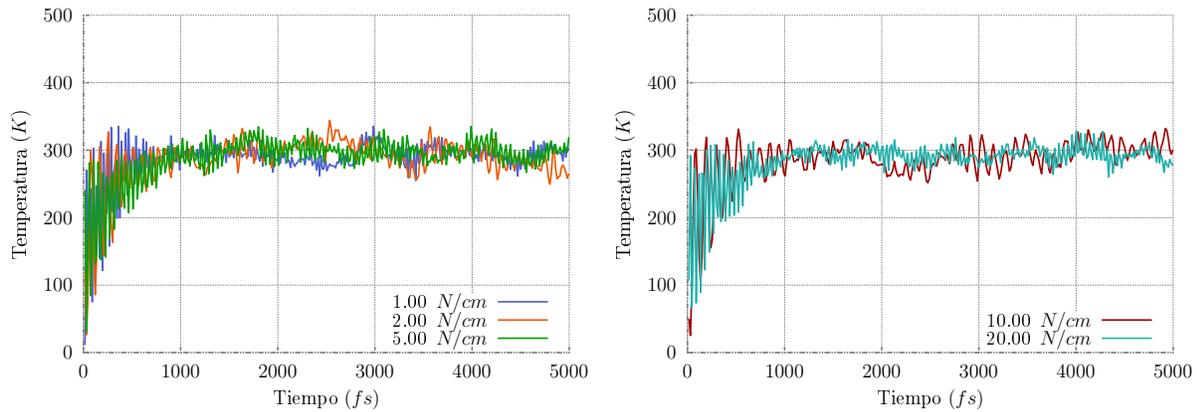


FIG. 5.3: Se muestran las temperaturas de un “fulereno” He 180 con diferentes constantes de resorte: 1.00, 2.00, 5.00, 10.00 y 20.00  $N/cm$ , donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ), el tiempo está en femtossegundos ( $fs$ ) y las unidades del resorte están en Newtons sobre centímetros ( $N/cm$ ).

Se observa como las temperaturas obtenidas de la dinámica (fig: ??) del contenedor He 180 variando la constante del resorte, no muestran una diferencia significativa en las fluctuaciones.

La observacion anterior era de esperarse, ya que las fuerzas externas sobre una partícula browniana no afecta en sus fluctuaciones [98]. La magnitud de las fluctuaciones se mantiene dentro de los 100  $K$  después de los 1000 femtosegundos significando que el sistema alcanza el equilibrio aproximadamente al mismo tiempo, independiente de su constante de resorte.

### 5.1.4. Variación de el coeficiente de fricción del baño térmico

Los diferentes valores que se tomaron del coeficiente de fricción del baño térmico fueron:

$$\gamma = \{1.00, 3.00, 5.00, 10.00, 20.00\} \text{ ps}^{-1} \quad (5.1.5)$$

Obteniendo las gráficas siguientes:

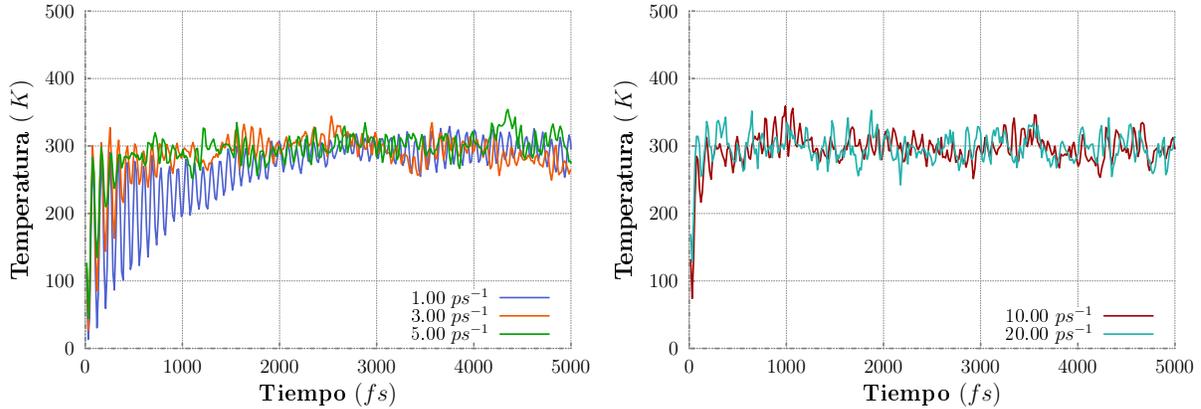


FIG. 5.4: Se muestran las temperaturas de un “fulereno” He 180 con diferentes coeficientes de fricción: 1.00, 3.00, 5.00, 10.00 y 20.00  $(ps)^{-1}$ , donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ), el tiempo está en femtosegundos ( $fs$ ) y las unidades de los coeficientes de fricción están en uno sobre picosegundos  $((ps)^{-1})$ .

Se observa (fig: 5.4) que con un coeficiente de fricción del baño térmico de  $1.00 \text{ ps}^{-1}$  el contenedor tarda hasta  $2000 \text{ fs}$  aproximadamente en alcanzar la temperatura de equilibrio ( $300 \text{ K}$ ) y conforme el coeficiente de fricción va aumentando los tiempos que se necesitan para alcanzar el equilibrio disminuyen. Por ejemplo con el coeficiente de fricción mas alto  $20.00 \text{ ps}^{-1}$  se requieren menos de  $1000 \text{ fs}$ .

Lo anterior es consistente con el comportamiento de partículas en un medio viscoso ya que entre mayor es la viscosidad del sistema mayores son las colisiones que se tienen al intentar mover la partícula a través del medio y por tanto el transporte de momento se da con mayor rapidez [68], alcanzando el equilibrio más rápidamente.

### 5.1.5. Variación de la temperatura del baño térmico

Los diferentes valores de la temperatura del baño térmico que se tomaron, fueron:

$$T = \{200, 300, 400, 500, 800, 1000\} K \quad (5.1.6)$$

Obteniendo las siguientes gráficas:

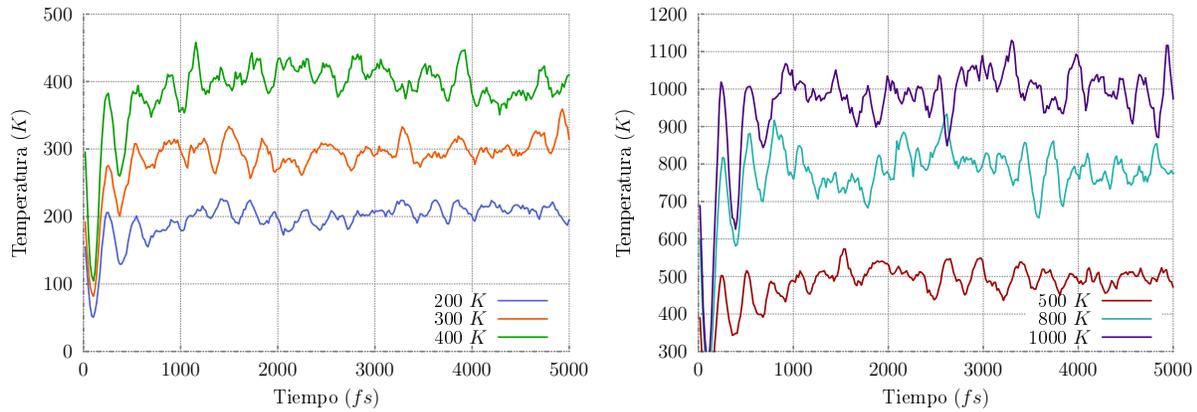


FIG. 5.5: Se muestran las temperaturas de un “fulereno” He 180 en diferentes temperaturas del baño térmico: 200, 300, 400, 500, 800 y 1000  $K$ , donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ) y el tiempo está en femtosegundos ( $fs$ ).

Se observa (fig: 5.5) la gran diferencia entre las fluctuaciones del contenedor cuando está en un baño térmico de 200  $K$  y cuando está en uno de 1000  $K$ , así como el crecimiento gradual entre estas dos temperaturas.

Lo anterior es debido a que existe una relación directa entre las fluctuaciones de un sistema en contacto con un baño térmico y su temperatura. Entre mayor sea la temperatura del baño térmico mayores serán las fluctuaciones del sistema. Las fluctuaciones son directamente proporcionales a la temperatura del baño térmico [88].

### 5.1.6. Variación de la frecuencia de disminución del radio

Las diferentes frecuencias en las que se disminuyó el radio del contenedor fueron:

$$\text{Reducción Radio} = \{500, 650, 1250, 2500\} fs \quad (5.1.7)$$

Se observa (fig: 5.6) en cada reducción del radio del contenedor respecto a cada frecuencia como el sistema intenta de adquirir de nuevo su temperatura de equilibrio, sin embargo no hay cambio en la magnitud de las fluctuaciones o el tiempo en que requiere obtener de nuevo el equilibrio con el baño térmico. Siendo así, las variables de la disminución del radio del contenedor no tienen efecto en su comportamiento. Sin embargo al tener

moléculas dentro de él, el efecto que se tendrá será naturalmente un aumento en la presión hidrostática del los átomos confinados.

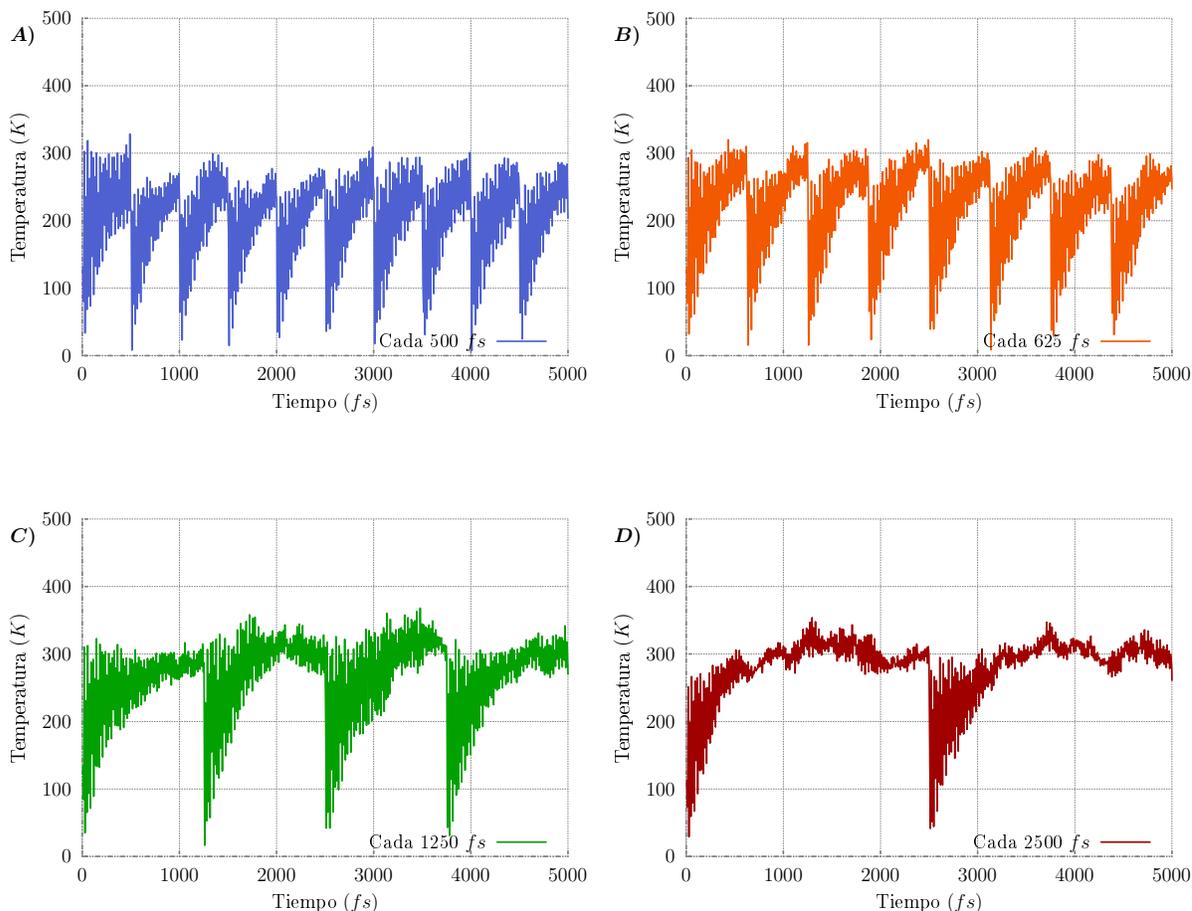


FIG. 5.6: Se muestran las temperaturas de un “fulereno” He 180 con diferentes frecuencias de disminución del radio cada: 500, 625, 1250 y 2500  $fs$ , donde la temperatura está dada en Kelvins ( $K$ ) y el tiempo está en femtosegundos ( $fs$ ).

Se hace notar que el sistema siempre se equilibra de nuevo, independiente de la cantidad de reducciones de volumen de la dinámica, observando que en cada reducción las fluctuaciones no son iguales, poniendo en claro las propiedades estocásticas del sistema.

## 5.2. Partículas confinadas I: pared real

Luego de realizar un análisis del comportamiento del fullereno modificando sus parámetros físicos, se pudo comprobar que después de alrededor 1000-2000  $fs$ , este alcanzaba el equilibrio para cada una de sus configuraciones.

Con la seguridad de que el fullereno emula correctamente el comportamiento de una olla de presión, se puede proseguir a comprobar si las partículas confinadas también pueden reproducir un estado de equilibrio.

Para lo anterior, se tomaron las siguientes moléculas prebióticas:

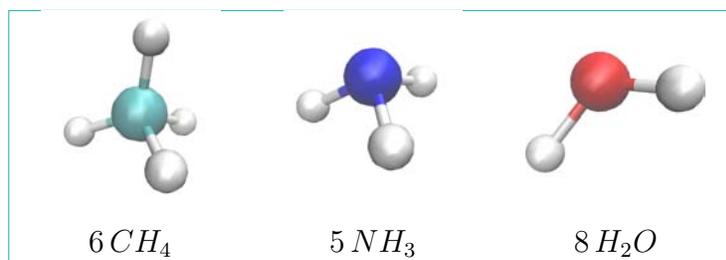


FIG. 5.7: Se muestran las cantidades y tipos de moléculas prebióticas usadas para verificar el estado de equilibrio de las partículas confinadas. De izquierda a derecha, se tiene: Metano  $CH_4$ , Agua  $H_2O$  y Amoníaco  $NH_3$ .

Las partículas prebióticas son moléculas que se cree contribuyeron a la formación de compuestos orgánicos, precursores al origen de la vida [99][100]. Por tales motivos se ha elegido una mezcla de este tipo como partículas confinadas de estudio.

Se tendrán entonces un número total de 74 átomos confinados en un fullereno de 180 átomos de Helio con la configuración de parámetros de la tabla 5.3.

La temperatura de referencia se ha modificado de  $300\text{ K}$  a una de  $350\text{ K}$  para ser mas consistentes con las condiciones en que se encontraban los prebióticos en la tierra primitiva<sup>2</sup> [101][102]. A excepción de la temperatura el resto de los parámetros siguen siendo los mismos que en el análisis del fullereno vacío (tabla 5.1).

Los resultados obtenidos para verificar si fue posible alcanzar el equilibrio tanto para las partículas confinadas como para un fullereno ahora con partículas dentro, son los siguientes:

La barra debajo de cada gráfica es un nuevo descriptor al que denominamos **espectro de temperaturas** y nos ayuda a visualizar cuando el sistema se encuentra a temperaturas altas (alta  $> 400\text{ K}$  color rojo), a temperaturas bajas (baja  $< 290\text{ K}$  color azul) o muy

<sup>2</sup>Se denomina tierra primitiva a la etapa de la tierra justo después de su acreción e incluye la formación de la atmosfera terrestre y el orgien de la vida.

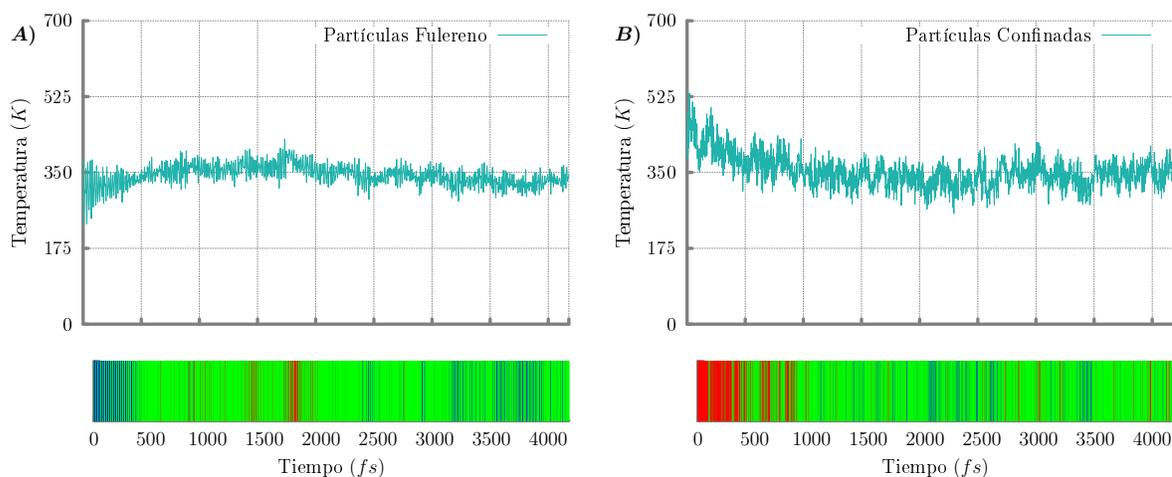


FIG. 5.8: La gráfica de la izquierda representa la temperatura del fullereno y la de la derecha la de las moléculas prebióticas. Se graficó un tiempo de 0 a 4000  $fs$ . Las barras coloridas abajo de cada gráfica muestran con color verde cuando el sistema se encuentra cerca o en la temperatura de equilibrio 350  $K$ . El tiempo se encuentra en femtosegundos ( $fs$ ) y la temperatura en Kelvins ( $K$ ).

cerca de la temperatura de equilibrio (equilibrio =  $350 \pm 20 K$  color verde). Mezcla de los colores anteriores también fueron usados para las temperaturas intermedias.

Se puede observar como satisfactoriamente las partículas del fullereno y las confinadas alcanzan la temperatura de equilibrio 350  $K$  en un tiempo aproximado de 1500  $fs$ . Con ayuda del espectro de temperaturas también se observa como la temperatura de las partículas confinadas es más fluctuante teniendo intervalos de zonas de equilibrio más pequeñas a las del fullereno, el cual muestra una temperatura de equilibrio en intervalos más grandes de tiempo.

Una mayor fluctuación en las partículas confinadas sigue describiendo correctamente a un sistema físico, ya que como se menciona los partículas confinadas son una cantidad menor de átomos lo cual provoca mayores fluctuaciones.

### 5.3. Partículas confinadas II: pared virtual

Teniendo la seguridad de que tanto las partículas del fullereno como las confinadas alcanzan el equilibrio, se puede proceder ahora a realizar cálculos sobre la presión de las partículas confinadas.

TABLA 5.3: Los valores anteriores son la configuración que se usó para verificar si las partículas confinadas podían alcanzar también un estado de equilibrio, en donde  $fs$  son femtosegundos,  $N/cm$  son Newtons por centímetro,  $K$  son Kelvins,  $(ps)^{-1}$  son uno sobre picosegundos y los valores sin unidades especificadas son cantidades adimensionales.

Parámetro	Valor
Número de átomos $N$	256
Tipo de átomos $Z_i$	$He, O, H, C$ y $N$
Paso de tiempo $\Delta t$	$1.0 fs$
Constante del resorte $k_i$	$2.00 N/cm$
Temperatura de equilibrio $T_{ref}$	$350K$
Coefficiente de fricción $\gamma_i$	$3.00 ps^{-1}$

La definición formal de la presión es fuerza por unidad de área, por lo que consideramos en nuestro cálculo las dos tipos de fuerzas por unidad de área que existen en nuestro sistema: presión estática y presión dinámica.

La presión estática es producida por las fuerzas de las nubes electrónicas, es decir vienen de las interacciones interatómicas de las partículas y se consideran fuerzas estáticas debido a que en cada instante de tiempo o en cada paso de tiempo  $\Delta t$ , la nube electrónica no cambia de forma, ya como se menciona (sec: 2.1.3) los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos.

La presión dinámica viene dada por los cambio de momento en las colisiones entre partículas, naturalmente entre mayor temperatura y número de partículas, mayor serán el número de colisiones y por ende se tendrá una mayor presión dinámica.

La presión total  $P$  estará dada entonces por la suma de la presión dinámica  $P_k$  y la presión estática  $P_{st}$ :

$$P = P_k + P_{st}, \quad (5.3.1)$$

en donde,

$$P_k = \frac{Nk_B T}{\bar{V}} \quad P_{st} = - \left( \frac{\partial E_{conf}}{\partial V} \right)_T. \quad (5.3.2)$$

La energía de confinamiento se calcula restando a la energía total  $E_{tot}$  la energía del contenedor  $E_{ctr}$ .

$$E_{conf} = E_{tot} - E_{cntr} . \quad (5.3.3)$$

Es necesario mencionar que tanto el volumen como las energías deben ser valores obtenidos por promedios en el tiempo preferentemente en los intervalos de equilibrio del sistema. Por ejemplo si el tiempo en que se considera en equilibrio el sistema sucede en  $i = t_{eq}$  y el tiempo final del intervalo es  $i = t_f$ , el volumen y energía de confinamiento serán:

$$\bar{V} = \frac{1}{(t_f - t_{eq} + 1)} \sum_{i=t_{eq}}^{t_f} V_i \quad E_{conf} = \frac{1}{(t_f - t_{eq} + 1)} \sum_{i=t_{eq}}^{t_f} (E_{tot} - E_{cntr})_i . \quad (5.3.4)$$

El volumen  $V_i$ , es decir el volumen del contenedor en cada paso de tiempo fue calculado con las siguientes ecuaciones:

$$r_i = r_{max} + \delta r, \quad V_i = \frac{4\pi}{3} r_i^3, \quad \delta r \equiv \frac{r_{cntr} - r_{max}}{2} . \quad (5.3.5)$$

$r_i$  es el radio que se tomó para evaluar el volumen en cada paso de tiempo (segunda ecuación), se ha agregado un diferencial del radio  $\delta r$  para considerar también el volumen de la nube electrónica el cual tiene una contribución adicional a la posición del núcleo en el contenedor, definimos esta  $\delta r$  como la diferencia entre el radio del contenedor  $r_{cntr}$  y la posición máxima del núcleo en el contenedor  $r_{max}$  (distancia máxima al centro geométrico) dividida entre 2. Se observa que la presión estática está dada por la derivada parcial de la energía de las partículas confinadas respecto a la derivada parcial del volumen. La función de la energía respecto al volumen puede ser obtenida a través de un ajuste a una curva, definida por distintos puntos  $(E_{conf}, \bar{V})$  los cuales resultan de las dinámicas moleculares. Cada punto  $(E_{conf}, \bar{V})$  consiste en una dinámica completa de la cual la energía  $E_{conf}$  y el volumen  $\bar{V}$  se obtienen mediante las ecuaciones 5.3.5 y 5.3.4 respectivamente. Suponiendo que ya se han calculado los suficientes puntos (puntos  $>4$ ) el ajuste de la curva se hace mediante la siguiente ecuación [103]:

$$E_{conf}(V) = a + b \exp(\gamma V^{1/3}) + c V^{1/3} \exp(\gamma V^{1/3}) , \quad (5.3.6)$$

de tal forma que la presión estática resulta:

$$P_{st} = - \left( \frac{\partial E_{conf}}{\partial V} \right)_T = -e^{\gamma V^{1/3}} \left( \frac{\gamma b}{3V^{2/3}} + \frac{\gamma c}{3V^{1/3}} + \frac{c}{3V^{2/3}} \right) . \quad (5.3.7)$$

Las constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , y  $\gamma$  quedan determinadas por los puntos  $(E_{conf}, \bar{V})$  de las simulaciones. Entre más puntos existan, el ajuste será más detallado. El ajuste a la curva

dado por la ecuación anterior fue propuesto por Loubeyre y es usado para determinar la relación de la presión con la energía en experimentos realizados en laboratorio [104]. Para el cálculo de la presión de las partículas confinadas, se incluyeron más átomos a la misma mezcla (tabla 5.2) quedando como:

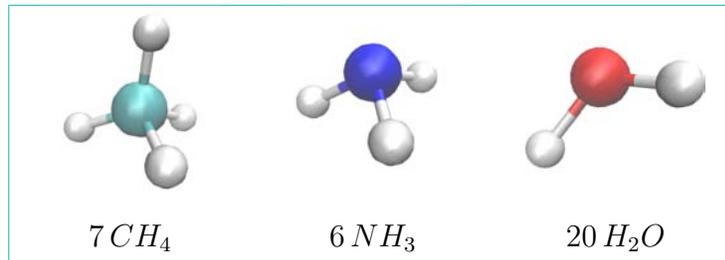


FIG. 5.9: Se muestran las cantidades y tipos de moléculas prebióticas usadas para verificar el estado de equilibrio de las partículas confinadas. De izquierda a derecha, se tiene: Metano  $CH_4$ , Agua  $H_2O$  y Amoníaco  $NH_3$ .

Lo que hacen un total de 123 átomos. En esta dinámica siendo que nuestro interes son las partículas confinadas, prescindimos de los átomos del fullereno. Sin embargo el confinamiento lo seguimos manteniendo, ahora proponiendo un potencial del tipo exponencial para cada partícula confinada de la siguiente forma:

$$U = \frac{1}{e^{\alpha r_0}} \sum_i e^{\alpha r_i}. \quad (5.3.8)$$

en donde  $\alpha$  es el factor de crecimiento del potencial y  $r_0$  es un límite de confinamiento, de tal forma que conforme las partículas se acerquen a  $r_0$  sentirán una repulsión hacia el centro geométrico del sistema.

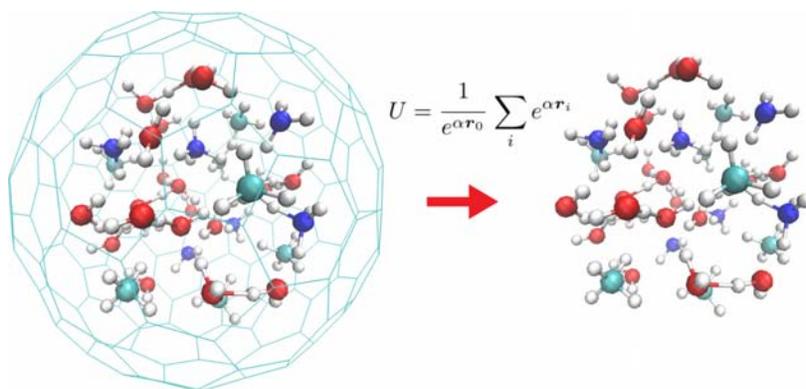


FIG. 5.10: Se prescinde del fullereno para trabajar únicamente con las partículas confinadas y una pared virtual, la cual su función es mantener la presión de los átomos confinados, tal como se ilustra, al no estar separadas las partículas confinadas del baño térmico, ahora éstas se mueven según la ecuación de Langevin (ec: 3.3.18), claramente sin el término de la fuerza entre los resortes  $k_i (x_i(t) - x_i^0(t))$ .

Se determina que un factor  $\alpha = 2\text{\AA}^{-1}$  da una curva “suave” en que la fuerza producida por el potencial 5.3.8 al acercarse las partículas a  $\mathbf{r}_0$  es menor en un orden de magnitud que las fuerzas producidas por las nubes electrónicas. La elección de una pared virtual como nuevo confinamiento también prevee que las partículas se escapen del contenedor, pudiendo ser éste el caso de un contenedor con estructura de fullereno bajo altas presiones.

Se realizaron 5 simulaciones, una para cada distinta  $\mathbf{r}_0$  con las que se obtuvieron las siguientes gráficas de la temperatura:

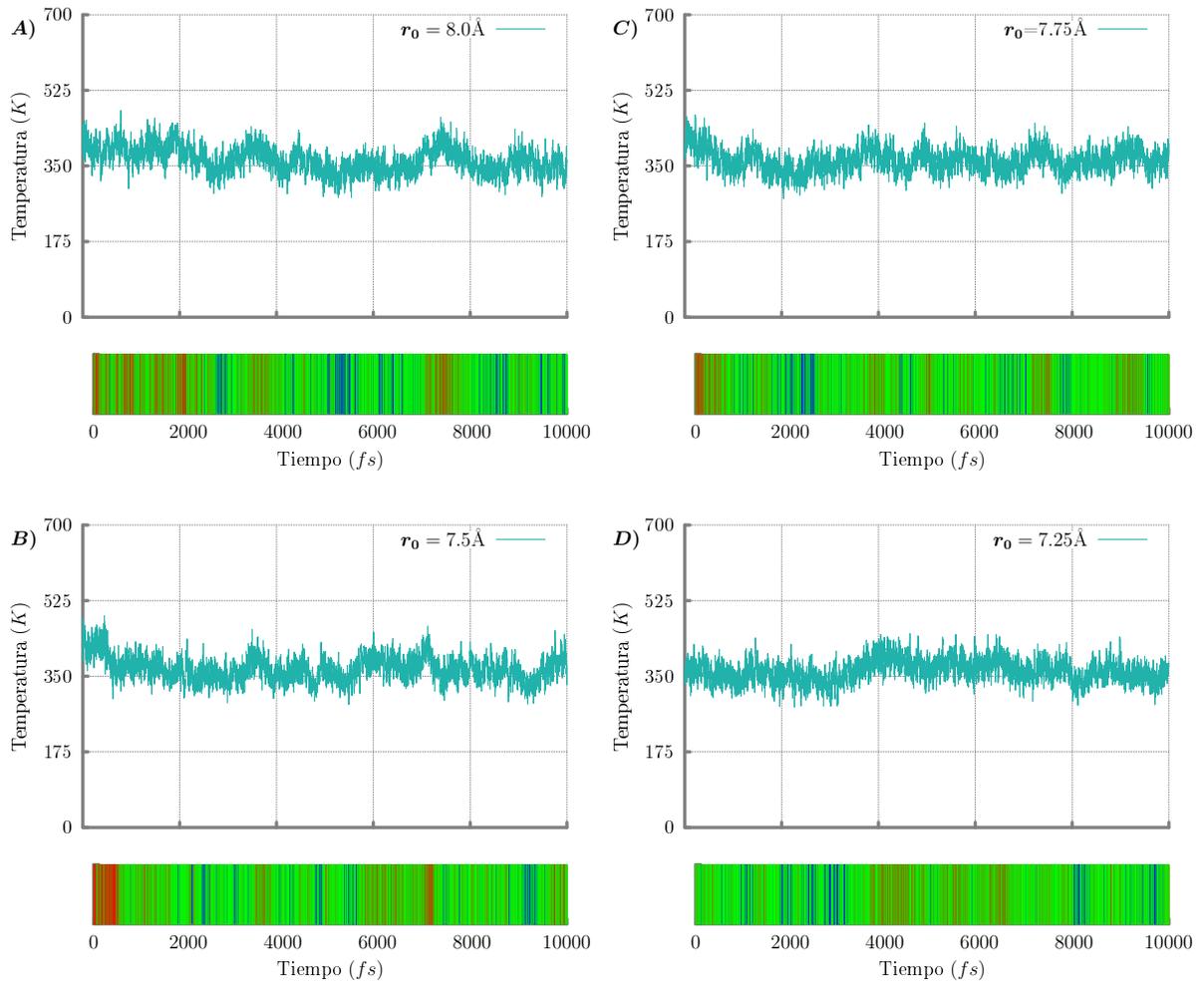


FIG. 5.11: Se muestran las gráficas de la temperatura de las primeras cuatro reducciones del radio de confinamiento, arriba a la izquierda se tiene un confinamiento a  $r_0 = 8.0 \text{ \AA}$ , arriba a la derecha se tiene uno de  $r_0 = 7.75 \text{ \AA}$ , abajo a la izquierda se tiene de  $r_0 = 7.5 \text{ \AA}$  y abajo a la derecha de  $r_0 = 7.25 \text{ \AA}$ . Las unidades del tiempo son femtosegundos ( $fs$ ), las de energía son Hartrees ( $E_h$ ) y las de distancia son Ångströms ( $\text{Å}$ ).

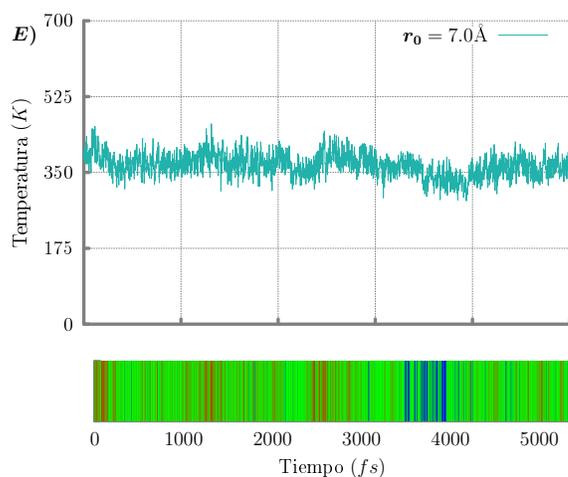


FIG. 5.12: Se muestra la gráfica de la temperatura, de la quinta y última reducción del radio de confinamiento, la cual es de  $r_0 = 7.0 \text{ \AA}$

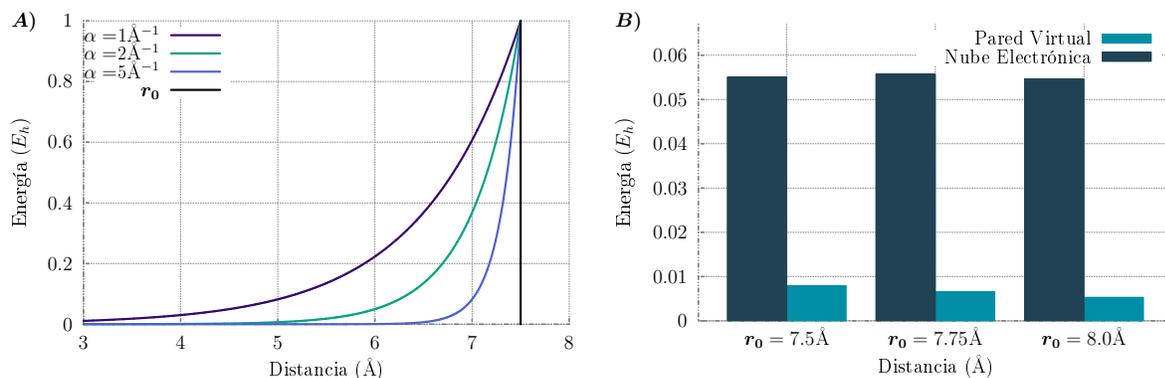


FIG. 5.13: La gráfica de la izquierda muestra la curva del potencial de la pared virtual con tres diferentes valores de  $\alpha$ , en donde se aprecia como  $\alpha = 2 \text{ \AA}^{-1}$  representa una curva suave en comparación de una muy pronunciada ( $\alpha = 5 \text{ \AA}^{-1}$  produciendo fuerzas muy grandes) o una demasiado inclinada (produciendo confinamiento a cortas distancias,  $\alpha = 1 \text{ \AA}^{-1}$ ). La gráfica de la derecha compara la magnitud de las fuerzas de las nubes electrónicas (azul fuerte) con las fuerzas de la pared virtual (azul claro) para una  $\alpha = 2 \text{ \AA}^{-1}$ , se observa como efectivamente las fuerzas de la pared virtual son menores en un orden de magnitud. Se tomó el promedio de las mayores fuerzas (electrónicas y pared virtual) de las tres primeras reducciones de la pared virtual. Las unidades de distancia son Angstroms ( $\text{\AA}$ ) y las de energía Hartrees ( $E_h$ ).

Se observa en todas las simulaciones que la temperatura logra mantenerse dentro de un rango de equilibrio ( $350 \pm 35K$ , espectro de temperatura color verde) garantizando que se puede proseguir a calcular los promedios sobre el tiempo y pasar así de variables fluctuantes a variables termodinámicas que puedan definir la física del modelo molecular.

Calculando el volumen, la energía, la presión estática y la presión dinámica con las ecuaciones expuestas al inicio de esta subsección (ecuaciones: 5.3.5, 5.3.3, 5.3.2 y 5.3.7 respectivamente) se obtiene la siguiente tabla de resultados.

TABLA 5.4: Las unidades de energía son Hartrees ( $E_h$ ) y nanómetros cúbicos ( $(nm)^3$ ) para el volumen. Las constantes en la expresión de la energía y presión son  $a = 1000.7168 E_h$ ,  $b = 6353289.999 E_h$ ,  $c = -237913.000 E_h(nm)^{-3}$  y  $\gamma = 21.0527 (nm)^{-3}$ . Los valores de la energía han sido modificados por una energía de referencia, esto con el fin de visualizar los cambios entre cada simulación, el valor real se obtiene sumando  $1206 E_h$  a cada valor.

Volumen ( $nm^3$ )	Energía (Hartree)	Presión estática (MBar)	Presión dinámica (KBar)
0.760676	-1.000697	0.049	7.881
0.688474	-1.000664	0.158	8.755
0.623021	-1.000615	0.470	9.691
0.567817	-1.000546	1.218	10.622
0.519450	-1.000447	2.882	11.681

Se observa como al reducirse el volumen aumentan la energía y las presiones (estática y dinámica), lo cual es consistente con un sistema termodinámico, en particular con el comportamiento de una olla de presión.

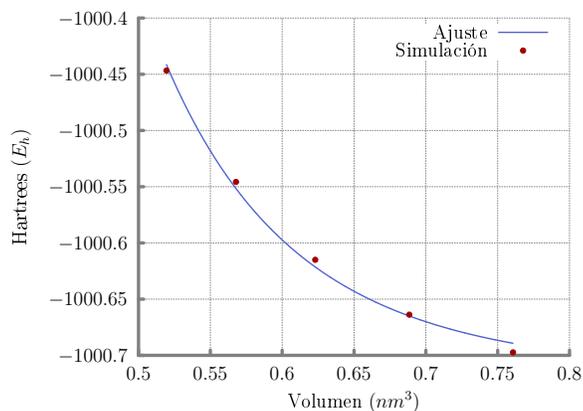


FIG. 5.14: Se muestra la gráfica de como varia la energía respecto al volumen del modelo molecular. La energía está en Hartrees ( $Eh$ ) y el volumen en nanómetros cúbicos ( $(nm)^3$ ).

La presión estática a diferencia de la presión dinámica requirió del cálculo de una derivada parcial de la energía respecto al volumen, por lo que fue necesario elaborar la gráfica anterior 5.14 de la energía respecto al volumen, utilizando la ecuación 5.3.6.

Lograr obtener la gráfica anterior significa que ahora, además de analizar el comportamiento del modelo molecular microscópico se puede obtener información del comportamiento macroscópico. En la teoría termodinámica a la curva anterior se le conoce como isoterma.

De repetirse el procedimiento para diferentes valores de la temperatura se tuviera en lugar de una, varias isotermas, con lo que se obtendría la misma información que en una ecuación de estado para ciertos rangos de interés. Con lo anterior se termina el análisis de los resultados. Las conclusiones vendrán en el siguiente capítulo.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se concluye que el modelo molecular de confinamiento introduce satisfactoriamente los efectos de presión y temperatura, lo cual se verifica por los siguientes tres hechos: 1) Se puede transmitir calor del baño térmico hacia las partículas del contenedor (caso fullereno) y éstas adquieren la misma temperatura del baño térmico, no inmediatamente sino después de cierto tiempo diferente para cada sistema. 2) Se transfiere calor desde el baño térmico hasta las partículas confinadas a través de las paredes del contenedor (caso fullereno) y éstas adquieren la temperatura del baño después de cierto intervalo de tiempo. 3) Al reducirse el volumen del contenedor (caso pared virtual) aumenta la presión estática y dinámica del sistema, en donde dicho incremento se da de manera exponencial pudiéndose modelar con ajustes de curvas utilizadas experimentalmente.

El modelo también permite observar características de un sistema termodinámico, por ejemplo en *Fullereno Vacío* se verifican propiedades de transporte. En el caso de aumentar el coeficiente de fricción del baño térmico el sistema alcanza el equilibrio más rápidamente, es decir al haber mayores colisiones con el medio el transporte de momento se da con mayor rapidez alcanzando el equilibrio en un menor tiempo. El comportamiento estadístico también se ve reflejado de manera correcta. Al aumentarse el número de partículas del fullereno o de las partículas confinadas, la magnitud de las fluctuaciones se ve disminuida. En un sistema lo suficientemente grande, las fluctuaciones tendrían una contribución demasiado pequeña como para considerarse y pudieran así ser despreciadas. Por lo anterior, se considera al modelo como uno de carácter flexible, el cual puede hacer contacto tanto a nivel molecular como a nivel macroscópico, logrando llevar registro de los datos intermedios de esta transición de lo microscópico a lo macroscópico. La ventaja del modelo radica en que logra unir, en general cuatro áreas de la física: mecánica clásica, la cual se encarga de las trayectorias de las partículas; mecánica cuántica que lleva la forma en que interaccionan las partículas; mecánica estadística que introduce los efectos de temperatura sobre el sistema y termodinámica la cual resulta de manera natural al realizar los promedios sobre las variables de interés en el sistema.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

# Apéndice A

## Aproximación de la función *sinc* a la delta de Dirac:

La función *sinc* ( $\sin(wt)/t$ ) pertenece a un grupo de funciones<sup>1</sup>, las cuales pueden aproximarse a la delta de Dirac bajo ciertos límites.

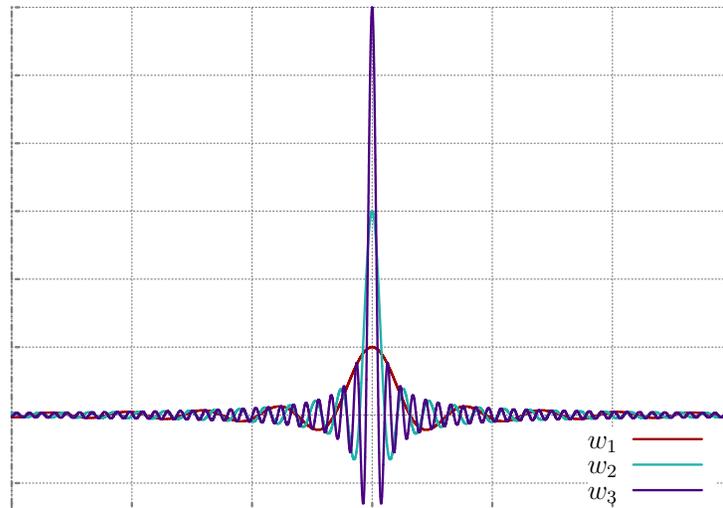


FIG. A.1: Se muestra la función  $\sin(wt)/t$  con diferentes frecuencias  $w_1 < w_2 < w_3$ .

Por ejemplo, en este caso la función  $\sin(wt)/t$  se puede aproximar a la delta de Dirac conforme la frecuencia  $w$  crece. En la figura de arriba se muestra la función sinc con diferentes frecuencias, se observa como para la frecuencia mayor  $w_3$  la gráfica ya se asemeja a un impulso donde su valor se “concentra” en el origen y en el resto del espacio tiende a cero.

---

<sup>1</sup>Conocidas como *nascent delta functions*

Las observaciones anteriores van de acuerdo con dos de las cuatro propiedades que definen a la delta de Dirac [105]:

$$\delta(t) = \begin{cases} 0 & t \neq 0 \\ \infty & t = 0 \end{cases} \quad (\text{A.0.1})$$

La tercera y cuarta propiedad no son tan fáciles de visualizar como las dos anteriores ya que involucran una integral sobre todo el espacio:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) dt = 1 \quad (\text{A.0.2})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t) \delta(t - t') dt = f(t') \quad (\text{A.0.3})$$

La tercer propiedad A.0.2 garantiza la convergencia de la delta de Dirac a un valor constante e igual a 1, es decir al impulso se le ha asociado un área normalizada<sup>2</sup>. La cuarta propiedad A.0.3 trata de obtener de vuelta la función que multiplica a la delta de Dirac, pero evaluada donde se encuentra el impulso, en este caso en  $t'$ . Esta propiedad es la más importante, es consecuencia de las tres anteriores y es en la que nos basaremos para hacer la igualdad de la función *sinc* a la delta de Dirac en el límite cuando  $w \rightarrow \infty$ .

Para mostrar la igualdad usaremos los recursos matemáticos de las transformadas de Fourier, ya que conforman una teoría completa la cual ya contempla las dificultades de integrar funciones discontinuas haciendo que la igualdad resulte de manera rápida y sencilla.

Se tiene entonces que la transformada de Fourier de una función<sup>3</sup>  $f(t)$  es la siguiente:

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{A.0.4})$$

Y su transformada inversa es:

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{A.0.5})$$

Si sustituimos la transformada  $g(\omega)$  (ec. A.0.4) en la integral de la transformada inversa  $f(t)$  (ec. A.0.5) se obtiene un resultado interesante:

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t') e^{i\omega t'} dt' \right] e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{A.0.6})$$

---

<sup>2</sup>Por esa razón se le suele dar una definición probabilística, de ser una distribución y no una función, ya que cumple con los dos requisitos de una distribución: 1) su integral sobre todo el espacio es 1 y 2) está definida como positiva para todo el espacio [106]

<sup>3</sup>La función debe cumplir con las siguientes condiciones: 1)  $\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)| dx$  existe, 2) Hay un número finito de discontinuidades y 3) Tiene variaciones limitadas (cumple con la condición de Lipschitz) [107]

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} f(t') e^{i\omega t'} dt' \quad (\text{A.0.7})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} f(t') \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega(t'-t)} d\omega \right\} dt \quad (\text{A.0.8})$$

Se observa la interesante relación que se ha obtenido en la última expresión de la ecuación A.0.7, donde podemos comparar con la propiedad A.0.3 que la integral en corchetes es otra forma de la delta de Dirac [108], es decir:

$$\delta(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega(t'-t)} d\omega \quad (\text{A.0.9})$$

Sin embargo se tiene que la integral en corchetes, cuando se evalúa en límites finitos, tiene la siguiente expresión [109]:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-a}^a e^{i\omega(t'-t)} d\omega = \frac{1}{2\pi} \frac{2 \sin(a(t-t'))}{at} \quad (\text{A.0.10})$$

Por lo que al llevarse el límite a infinito, finalmente se obtiene:

$$\int_{-a \rightarrow \infty}^{a \rightarrow \infty} e^{i\omega(t'-t)} d\omega = \frac{\sin(a(t-t'))}{\pi t} \Big|_{a \rightarrow -\infty}^{a \rightarrow \infty} = \delta(t-t') \quad (\text{A.0.11})$$

Del resultado anterior, dado que la función *sinc* es una función par se obtiene la constante  $\pi/2$  que es el factor de normalización

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin(a(t-t'))}{t} dt = \frac{\pi}{2} \quad (\text{A.0.12})$$

El cual se agrega en el resultado de la ecuación 3.3.16 que es la aproximación de la función memoria a una delta de Dirac:

$$K(t-t') = \lim_{w_d \rightarrow \infty} \frac{3c^2}{w_d^2} \left( \frac{\sin(w_d(t-t'))}{t} \right) = \frac{3c^2}{w_d^2} \frac{2\delta(t-t')}{\pi} \quad (\text{A.0.13})$$



# Apéndice B

## Varianzas y covarianza de la posición y velocidad

Para los cálculos de las varianzas y covarianza supondremos que se conocen las siguientes integrales [110]:

*Integral de una gaussiana con media  $\beta$ :*

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp [-\alpha (x - \beta)^2] dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\text{B.0.1})$$

*Integral de una gaussiana con media  $\beta$  multiplicada por  $x$ :*

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \exp [-\alpha (x - \beta)^2] dx = \beta \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\text{B.0.2})$$

*Integral de una gaussiana multiplicada por  $x^2$ :*

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp [-\alpha x^2] dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \quad (\text{B.0.3})$$

### B.1. Varianza de $X_i$

De la ecuación ?? se tiene que la varianza de la posición se puede obtener del cálculo del momento  $m_{20}$ :

$$m_{20} = \sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} X_i^2 V_i^0 W (X_i, V_i) dX_i dV_i \quad (\text{B.1.1})$$

Sustituyendo la distribución de probabilidad  $W(X_i, V_i)$  se tiene la forma explícita de la integral a resolver:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi (ac - b^2)^{1/2}} X_i^2 \exp \left\{ - (aX_i^2 - 2bX_iV_i + cV_i^2) / 2 (ac - b^2) \right\} dX_i dV_i \quad (\text{B.1.2})$$

Para resolver la integral anterior se factoriza primero la cantidad  $(ac - b^2)$  ya que facilitará el manejo del resto de los términos.

$$ac - b^2 = ac \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] \quad (\text{B.1.3})$$

Con lo que la integral B.2.1 se expresa ahora como:

$$\frac{1}{2\pi a^{1/2}c^{1/2} \left[ 1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2 \right]^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} X_i^2 \exp \left\{ \frac{-(aX_i^2 - 2bX_iV_i + cV_i^2)}{2ac \left[ 1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2 \right]} \right\} dX_i dV_i \quad (\text{B.1.4})$$

Por el momento podemos definir las constantes que multiplican la integral y las que multiplican el argumento de la exponencial (a excepción de  $ac$  en el caso de  $k_2$ ), como:

$$k_1 = \frac{1}{2\pi a^{1/2}c^{1/2} \left[ 1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2 \right]^{1/2}} \quad k_2 = \frac{1}{2 \left[ 1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2 \right]} \quad (\text{B.1.5})$$

Lo que facilitará también el manejo de los cálculos. Se reducen entonces los términos dentro de la exponencial quedando como sigue:

$$k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} X_i^2 \exp \left\{ -k_2 \left[ \frac{X_i^2}{c} - 2 \frac{bX_iV_i}{ac} + \frac{V_i^2}{a} \right] \right\} dX_i dV_i \quad (\text{B.1.6})$$

Lo que prosigue es separar la exponencial en dos factores, los cuales puedan ser fáciles de integrar tanto para  $X_i$  como  $V_i$ . Para esto, se completa el cuadrado del argumento de la exponencial (ec: B.1.6).

$$\frac{X_i^2}{c} - 2 \frac{bX_iV_i}{ac} + \frac{V_i^2}{a} = \frac{X_i^2}{c} - 2 \frac{bX_iV_i}{ac} + \frac{V_i^2}{a} + \frac{b^2V_i^2}{a^2c} - \frac{b^2V_i^2}{a^2c} \quad (\text{B.1.7})$$

$$= \frac{X_i^2}{c} - 2 \frac{bX_iV_i}{ac} + \frac{b^2V_i^2}{a^2c} + \frac{V_i^2}{a} - \frac{b^2V_i^2}{a^2c} = \left[ \frac{X_i}{c^{1/2}} - \frac{bV_i}{ac^{1/2}} \right]^2 + \frac{V_i^2}{a} - \frac{b^2V_i^2}{a^2c} \quad (\text{B.1.8})$$

$$= \frac{1}{c} \left[ X_i - \frac{bV_i}{a} \right]^2 + \frac{V_i^2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] \quad (\text{B.1.9})$$

Se sustituye la expresión anterior en el argumento de la exponencial, quedando como:

$$k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} X_i^2 \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} \left[ X_i - \frac{bV_i}{a} \right]^2 - k_2 \frac{V_i^2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] \right\} dX_i dV_i \quad (\text{B.1.10})$$

Con el argumento de la exponencial expresado como la ecuación B.1.9 se puede separar ya la exponencial en dos factores que faciliten su solución.

$$k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -k_2 \frac{V_i^2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] \right\} \int_{-\infty}^{\infty} X_i^2 \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} \left[ X_i - \frac{bV_i}{a} \right]^2 \right\} dX_i dV_i \quad (\text{B.1.11})$$

Se soluciona primero la integral de  $X_i$ .

$$\int_{-\infty}^{\infty} X_i^2 \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} \left[ X_i - \frac{bV_i}{a} \right]^2 \right\} dX_i \quad (\text{B.1.12})$$

Mediante el siguiente cambio de variable

$$u = X_i - \frac{bV_i}{a} \quad (\text{B.1.13})$$

Con lo que la integral queda como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[ u + \frac{bV_i}{a} \right]^2 \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} u^2 \right\} du = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ u^2 + 2u \frac{bV_i}{a} + \frac{b^2 V_i^2}{a^2} \right]^2 \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} u^2 \right\} du \quad (\text{B.1.14})$$

Se separa en tres integrales  $\{I1, I2, I3\}$ , resultando:

$$I1 = \int_{-\infty}^{\infty} u^2 \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} u^2 \right\} du \quad (\text{B.1.15})$$

$$I2 = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ 2u \frac{bV_i}{a} \right] \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} u^2 \right\} du \quad (\text{B.1.16})$$

$$I3 = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{b^2 V_i^2}{a^2} \right] \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} u^2 \right\} du \quad (\text{B.1.17})$$

La integral  $I1$  se resuelve utilizando la fórmula para integral B.0.3, la cual se muestra al inicio de este apéndice, con lo que se obtiene:

$$I1 = \int_{-\infty}^{\infty} u^2 \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} u^2 \right\} du = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{k_2}{c}\right)^3}} = \frac{1}{2} \left[ \frac{c^3 \pi}{k_2^3} \right]^{1/2} \quad (\text{B.1.18})$$

Dado que la integral  $I2$  integra un producto de una función par con una función impar sobre  $u \in [-\infty, +\infty]$ , el resultado de la integral es cero:

$$I2 = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ 2u \frac{bV_i}{a} \right] \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} u^2 \right\} du = 0 \quad (\text{B.1.19})$$

La integral  $I3$  se resuelve usando la fórmula para integral B.0.1, resultando:

$$I3 = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{b^2 V_i^2}{a^2} \right] \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} u^2 \right\} du = \left[ \frac{b^2 V_i^2}{a^2} \right] \left[ \frac{\pi}{\left( \frac{k_2}{c} \right)} \right]^{1/2} = \left[ \frac{b^2 V_i^2}{a^2} \right] \left[ \frac{\pi c}{k_2} \right]^{1/2} \quad (\text{B.1.20})$$

Sustituyendo los resultados de  $\{I1, I2, I3\}$  en la integral B.1.11, se tiene:

$$k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{-k_2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right] V_i^2 \right\} \left[ \frac{1}{2} \left[ \frac{c^3 \pi}{k_2^3} \right]^{1/2} + \left[ \frac{b^2 V_i^2}{a^2} \right] \left[ \frac{\pi c}{k_2} \right]^{1/2} \right] dV_i \quad (\text{B.1.21})$$

De nuevo se puede separar la integral anterior en dos integrales  $\{I4, I5\}$ :

$$I4 = k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \left[ \frac{c^3 \pi}{k_2^3} \right]^{1/2} \exp \left\{ -\frac{k_2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right] V_i^2 \right\} dV_i \quad (\text{B.1.22})$$

$$I5 = k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{b^2 V_i^2}{a^2} \right] \left[ \frac{\pi c}{k_2} \right]^{1/2} \exp \left\{ -\frac{k_2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right] V_i^2 \right\} dV_i \quad (\text{B.1.23})$$

La integral  $I4$  se resuelve mediante la fórmula integral B.0.1, resultando:

$$I4 = k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \left[ \frac{c^3 \pi}{k_2^3} \right]^{1/2} \exp \left\{ -\frac{k_2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right] V_i^2 \right\} dV_i \quad (\text{B.1.24})$$

$$= k_1 \frac{1}{2} \left[ \frac{c^3 \pi}{k_2^3} \right]^{1/2} \left[ \frac{\pi}{\frac{k_2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right]} \right]^{1/2} = \left[ \frac{k_1^2 c^3 a \pi^2}{2^2 k_2^4 \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]} \right]^{1/2} \quad (\text{B.1.25})$$

Sustituyendo el valor de  $k_1$  y  $k_2$  y simplificando queda:

$$I4 = \left[ \frac{\left[ \frac{1}{2\pi a^{1/2} c^{1/2} \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]^{1/2}} \right]^2 c^3 a \pi^2}{2^2 \left[ \frac{1}{2 \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]} \right]^4 \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]} \right]^{1/2} = \left[ \frac{\frac{c^3 a \pi^2}{2^2 \pi^2 a c \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]}}{\frac{2^2 \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]^2}{2^4 \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]^4}} \right]^{1/2}$$

$$= \left[ \frac{\frac{c^2}{2^2 [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]}}{1} \right]^{1/2} = \left[ \frac{2^2 c^2 [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]^3}{2^2 [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]} \right]^{1/2} \quad (\text{B.1.26})$$

$$= c [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2] \quad (\text{B.1.27})$$

La integral  $I5$  se resuelve con la fórmula integral B.0.3, quedando como:

$$I5 = k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{b^2}{a^2} \right] \left[ \frac{\pi c}{k_2} \right]^{1/2} V_i^2 \exp \left\{ -\frac{k_2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] V_i^2 \right\} dV_i \quad (\text{B.1.28})$$

$$= k_1 \left[ \frac{b^2}{a^2} \right] \left[ \frac{\pi c}{k_2} \right]^{1/2} \frac{1}{2} \left[ \frac{\pi}{\frac{k_2^3}{a^3} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right]^3} \right]^{1/2} = \left[ \frac{k_1^2 b^4 \pi^2 c}{2^2 a k_2^4 \left[ 1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2 \right]^3} \right]^{1/2} \quad (\text{B.1.29})$$

Sustituyendo el valor de  $k_1$  y  $k_2$  y simplificando queda:

$$I5 = \left[ \frac{\left[ \frac{1}{2\pi a^{1/2}c^{1/2} [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]^{1/2}} \right]^2 b^4 \pi^2 c}{2^2 a \left[ \frac{1}{2 [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]} \right]^4 \left[ 1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2 \right]^3} \right]^{1/2} = \left[ \frac{\frac{b^4 \pi^2 c}{2^2 \pi^2 a c [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]}}{\frac{2^2 a [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]^3}{2^4 [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]^4}} \right]^{1/2} \quad (\text{B.1.30})$$

$$= \left[ \frac{\frac{b^4}{2^2 a [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]}}{\frac{a}{2^2 [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]}} \right]^{1/2} = \left[ \frac{2^2 b^4 [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]}{2^2 a^2 [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]} \right]^{1/2} = b^2/a \quad (\text{B.1.31})$$

Con los valores de  $I4$  y  $I5$  obtenemos finalmente el resultado de la integral B.1.2 y por lo tanto el valor de la varianza  $\sigma_x^2$ , el cual es:

$$\sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi (ac - b^2)^{1/2}} X^2 \exp \left[ \frac{-(aX_i^2 - 2bX_iV_i + cV_i^2)}{2ac [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2]} \right] dX_i dV_i = I4 + I5 \quad (\text{B.1.32})$$

$$= c [1 - (b/a^{1/2}c^{1/2})^2] + b^2/a = c - cb^2/ac + b^2/a \quad (\text{B.1.33})$$

$$= c \quad (\text{B.1.34})$$

## B.2. Varianza de $V_i$

De la ecuación ?? se tiene que la varianza de la velocidad se puede obtener del cálculo del momento  $m_{02}$ :

$$m_{02} = \sigma_v^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} X_i^0 V_i^2 W(X_i, V_i) dX_i dV_i \quad (\text{B.2.1})$$

Sustituyendo la distribución de probabilidad  $W(X_i, V_i)$  se tiene la forma explícita de la integral a resolver:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi (ac - b^2)^{1/2}} V_i^2 \exp \left\{ - (aX_i^2 - 2bX_iV_i + cV_i^2) / 2 (ac - b^2) \right\} dX_i dV_i \quad (\text{B.2.2})$$

Se puede observar que la integral anterior tiene la misma forma que la integral a resolver de  $\sigma_x^2$  (ec: B.1.2) sin embargo en lugar de que la exponencial este multiplicada por la variable  $X_i^2$  está siendo multiplicada por  $V_i^2$ .

Se partirá entonces de la ecuación B.1.7 en donde ahora al completar el cuadrado de la exponencial (ec: B.1.2) se hará uno el coeficiente de la variable  $V_i$ , de la siguiente forma:

$$\frac{X_i^2}{c} - 2\frac{bX_iV_i}{ac} + \frac{V_i^2}{a} = \frac{V_i^2}{a} - 2\frac{bX_iV_i}{ac} + \frac{X_i^2}{c} + \frac{b^2X_i^2}{ac^2} - \frac{b^2X_i^2}{ac^2} \quad (\text{B.2.3})$$

$$= \left[ \frac{V_i}{a^{1/2}} - \frac{bX_i}{a^{1/2}c} \right]^2 + \frac{X_i^2}{c} - \frac{b^2X_i^2}{ac^2} = \frac{1}{a} \left[ V_i - \frac{bX_i}{c} \right]^2 + \frac{X_i^2}{c} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] \quad (\text{B.2.4})$$

Se sustituye la expresión anterior en el argumento de la exponencial B.1.7, quedando como:

$$k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} V_i^2 \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{a} \left[ V_i - \frac{bX_i}{c} \right]^2 - k_2 \frac{X_i^2}{c} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] \right\} dX_i dV_i \quad (\text{B.2.5})$$

En donde se han vuelto a definir las constantes  $\{k_1, k_2\}$  como en B.1.5. Se separa en dos factores de nuevo para facilitar la integración, resultando:

$$k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -k_2 \frac{X_i^2}{c} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] \right\} \int_{-\infty}^{\infty} V_i^2 \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{a} \left[ V_i - \frac{bX_i}{c} \right]^2 \right\} dV_i dX_i \quad (\text{B.2.6})$$

Se soluciona primero la integral de  $V_i$

$$\int_{-\infty}^{\infty} V_i^2 \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{a} \left[ V_i - \frac{bX_i}{c} \right]^2 \right\} dV_i \quad (\text{B.2.7})$$

El resultado de la integral anterior es el mismo en estructura que el de la integral B.1.12, por lo que su solución es:

$$\frac{1}{2} \left[ \frac{a^3 \pi}{k_2^3} \right]^{1/2} + \left[ \frac{b^2 X_i^2}{c^2} \right] \left[ \frac{\pi a}{k_2} \right]^{1/2} \quad (\text{B.2.8})$$

La diferencia radica en que ahora la variable  $X_i$  adopta el papel de  $V_i$  y la constante  $c$  el de  $a$ . Se sustituye el resultado anterior en la integral B.2.6 quedando como:

$$\sigma_x^2 = k_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -k_2 \frac{X_i^2}{c} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right] \right\} \left[ \frac{1}{2} \left[ \frac{a^3 \pi}{k_2^3} \right]^{1/2} + \left[ \frac{b^2 X_i^2}{c^2} \right] \left[ \frac{\pi a}{k_2} \right]^{1/2} \right] dX_i \quad (\text{B.2.9})$$

De nuevo separamos la integral anterior en dos integrales  $\{L1, L2\}$

$$L1 = k_1 \frac{1}{2} \left[ \frac{a^3 \pi}{k_2^3} \right]^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -k_2 \frac{X_i^2}{c} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right] \right\} dX_i \quad (\text{B.2.10})$$

$$L2 = k_1 \left[ \frac{\pi a}{k_2} \right]^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{b^2 X_i^2}{c^2} \right] \exp \left\{ -k_2 \frac{X_i^2}{c} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right] \right\} dX_i \quad (\text{B.2.11})$$

La integral  $L1$  es igual en estructura a la integral  $I4$ , por lo que su solución es:

$$L1 = a \left[ 1 - \left( b/a^{1/2} c^{1/2} \right)^2 \right] \quad (\text{B.2.12})$$

La integral  $L2$  comparte la estructura con la integral  $I5$ , por lo que su solución es:

$$L2 = b^2/c \quad (\text{B.2.13})$$

Con los valores de  $L1$  y  $L2$  obtenemos finalmente el resultado de la integral B.1.2 y por lo tanto el valor de la varianza  $\sigma_v^2$ , el cual es:

$$\begin{aligned} \sigma_v^2 &= a \left[ 1 - \left( b/a^{1/2} c^{1/2} \right)^2 \right] + b^2/c = a - ab^2/ac + b^2/c \\ &= a \end{aligned} \quad (\text{B.2.14})$$

### B.3. Covarianza $C_{xv}$

La covarianza  $C_{xv}$  también puede expresarse en términos de los momentos  $m_{kr}$  (ec: ??).

El momento de la covarianza de  $X_i$  y  $V_i$  se define como:

$$m_{11} = C_{xv} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} X_i V_i W(X_i, V_i) dX_i dV_i \quad (\text{B.3.1})$$

sustituyendo la expresión de  $W(X_i, V_i)$  obtenemos la integral a resolver, la cual es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi (ac - b^2)^{1/2}} X_i V_i \exp \left\{ - (aX_i^2 - 2bX_i V_i + cV_i^2) / 2 (ac - b^2) \right\} dX_i dV_i \quad (\text{B.3.2})$$

de nuevo, la estrategia para resolver la integral anterior y obtener el valor de  $C_{xv}$  será completar el cuadrado en el argumento de la exponencial y dividir en dos factores que faciliten la integral.

Usamos el procedimiento descrito en el cálculo de  $\sigma_x^2$ , con lo que el argumento dentro de la exponencial queda como:

$$\frac{1}{c} \left[ X_i - \frac{bV_i}{a} \right]^2 + \frac{V_i^2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] \quad (\text{B.3.3})$$

Sustituyendo el resultado anterior en la integral, se tiene:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} k_1 X_i V_i \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} \left[ X_i - \frac{bV_i}{a} \right]^2 - k_2 \frac{V_i^2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] \right\} dX_i dV_i \quad (\text{B.3.4})$$

Se separa en dos factores que faciliten la integral, obteniendo:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} k_1 V_i \exp \left[ -k_2 \frac{V_i^2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2}c^{1/2}} \right)^2 \right] \right] \int_{-\infty}^{\infty} X_i \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} \left[ X_i - \frac{bV_i}{a} \right]^2 \right\} dX_i dV_i \quad (\text{B.3.5})$$

La integral que se resuelve primero es la de  $X_i$ . Cuyo resultado se obtiene mediante la fórmula B.0.2 mostrada al inicio de este apéndice.

$$\int_{-\infty}^{\infty} X_i \exp \left\{ -k_2 \frac{1}{c} \left[ X_i - \frac{bV_i}{a} \right]^2 \right\} dX_i = \left[ \frac{bV_i}{a} \right] \sqrt{\frac{\pi}{\left( \frac{k_2}{c} \right)}} \quad (\text{B.3.6})$$

Se sustituye el resultado en la integral B.3.5 para resolver ahora la integral sobre la variable  $V_i$ .

$$\int_{-\infty}^{\infty} k_1 V_i \exp \left[ -k_2 \frac{V_i^2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right] \right] \left[ \frac{b V_i}{a} \right] \left[ \frac{\pi c}{k_2} \right]^{1/2} dV_i \quad (\text{B.3.7})$$

$$= \left[ \frac{k_1^2 b^2 \pi c}{a^2 k_2} \right]^{1/2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\left( \frac{k_2}{a} \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right] \right)^3}} \quad (\text{B.3.8})$$

La integral se ha resuelto usando la fórmula para integral B.0.3 mostrada al inicio de este apéndice. Se simplifica sustituyendo los valores de  $k_1$  y  $k_2$  obteniendo finalmente la covarianza de  $X_i$  y  $V_i$ .

$$= \left[ \frac{\left[ \frac{1}{2\pi a^{1/2} c^{1/2} \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]^{1/2}} \right]^2 b^2 \pi c}{a^2 \left[ \frac{1}{2 \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]} \right]} \right]^{1/2} \frac{1}{2} \left[ \frac{\pi}{\left( \frac{1}{a} \left[ \frac{1}{2 \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]} \right] \left[ 1 - \left( \frac{b}{a^{1/2} c^{1/2}} \right)^2 \right] \right)^3} \right]^{1/2}$$

$$= \left[ \frac{\left[ \frac{b^2 \pi c}{2^2 \pi^2 a c \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]} \right]}{\left[ \frac{a^2}{2 \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]} \right]} \right]^{1/2} \left[ \frac{\pi}{2^2 \left( \left[ \frac{\left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]}{2a \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]} \right] \right)^3} \right]^{1/2} \quad (\text{B.3.9})$$

$$= \left[ \frac{b^2 \pi c 2 \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]}{2^2 \pi^2 a c a^2 \left[ 1 - (b/a^{1/2} c^{1/2})^2 \right]} \right]^{1/2} \left[ \frac{\pi 2^3 a^3}{2^2} \right]^{1/2} = \left[ \frac{b^2}{2\pi a^3} \right]^{1/2} \left[ \pi 2 a^3 \right]^{1/2} \quad (\text{B.3.10})$$

$$= \left[ \frac{b^2 \pi 2 a^3}{2\pi a^3} \right]^{1/2} = b \quad (\text{B.3.11})$$



# Apéndice C

## Publicaciones

- Ruben Santamaria, Antonio Alvarez, Luke Roskop, and Ludwik Adamowicz. Statistical contact model for confined molecules (aceptado-por publicarse). *The Journal of Chemical Physics*, XXX:XXX, 2016

# Statistical Contact Model for Confined Molecules

Ruben Santamaria,<sup>†1</sup> Antonio Álvarez de la Paz,<sup>†</sup> Luke Roskop,<sup>‡</sup> Ludwik Adamowicz<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Department of Theoretical Physics  
Institute of Physics, UNAM, A.P. 20-364, D.F. México

<sup>‡</sup>Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Arizona, Tucson, AZ 85721-0041

## Abstract

A theory that describes in a realistic form a system of atoms under the effects of temperature and pressure is presented. The theory departs from a Lagrangian of the Zwanzig type and contains the main ingredients for describing a system of atoms immersed in a heat bath that is also formed by atoms. The equations of motion are derived according to Lagrangian mechanics. The application of statistical mechanics to describe the bulk effects greatly reduces the complexity of the equations. The resultant equations of motion are of the Langevin type with the viscosity and the temperature of the heat reservoir able to influence the trajectories of the particles. The pressure effects are introduced mechanically by using a container with an atomic structure immersed in the heat bath. The relevant variables that determine the equation of state are included in the theory. The theory is illustrated by the derivation of the equation of state for a system with 76 atoms confined inside of a 180-atom fullerene-like cage that is immersed in fluid forming the heat bath at a temperature of 350  $K$  and with the friction coefficient of  $3.0 \text{ ps}^{-1}$ . The atoms are of the type believed to form the cores of the Uranus and Neptune planets. The dynamic and the static pressures of the confined system are varied in the  $3 - 5 \text{ KBar}$  and  $2 - 30 \text{ MBar}$  ranges, respectively. The theory is consistent with the principles of thermodynamics and it is intrinsically ergodic, of general use, and the first of its kind.

---

<sup>1</sup>rso@fisica.unam.mx, ant.adlp1986@gmail.com, lukebroskop@gmail.com, ludwik@email.arizona.edu

# Bibliografía

- [1] Yanxiang Zhao. Brief introduction to the thermostats. <http://home.gwu.edu/~yxzhao/ResearchNotes/ResearchNote007Thermostat.pdf>.
- [2] M. Scott Shell. Advanced molecular dynamics. [http://www.engr.ucsb.edu/~shell/che210d/Advanced\\_molecular\\_dynamics.pdf](http://www.engr.ucsb.edu/~shell/che210d/Advanced_molecular_dynamics.pdf).
- [3] Shuichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [4] Birgit Strodel. Simulation of biomolecules. [http://www.strodel.info/index\\_files/lecture/MDthermostats\\_handout.pdf](http://www.strodel.info/index_files/lecture/MDthermostats_handout.pdf).
- [5] Victor Rühle. Pressure coupling barostats. [http://www2.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal\\_club/barostats.pdf](http://www2.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/barostats.pdf), February 2008.
- [6] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [7] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471–2474, Nov 1985.
- [8] J.B. Marion and S.T. Thornton. *Classical dynamics of particles & systems*. Harcourt Brace Jovanovich, 1988.
- [9] Robert Zwanzig. Nonlinear generalized langevin equations. *Journal of Statistical Physics*, 9(3):215–220, 1973.
- [10] Niels Grønbech-Jensen and Oded Farago. A simple and effective verlet-type algorithm for simulating langevin dynamics. *Molecular Physics*, 111(8):983–991, 2013.
- [11] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publ. Oxford University Press, 1989.
- [12] H.J.C. Berendsen. *Simulating the Physical World: Hierarchical Modeling from Quantum Mechanics to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 2007.

- [13] M. Germana Paterlini and David M Ferguson. Constant temperature simulations using the langevin equation with velocity verlet integration. *Chemical Physics*, 236(1-3):243 – 252, 1998.
- [14] S. Chandrasekhar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Rev. Mod. Phys.*, 15:1–89, Jan 1943.
- [15] Burke Kieron et al. The abc of dft. <http://chem.ps.uci.edu/kieron/dft/book/>, April 2007.
- [16] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, USA, 1989.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [19] La figura de la nube electrónica de Anilina fue obtenida de la siguiente página. [https://en.wikipedia.org/wiki/Electron\\_density](https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_density).
- [20] El modelo de la molécula de Anilina fue obtenida de la siguiente página. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Aniline-3D-balls.png>.
- [21] J.V. José and E.J. Saletan. *Classical Dynamics: A Contemporary Approach*. Cambridge University Press, 1998.
- [22] N. Zettili. *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*. Wiley, 2009.
- [23] E. Schrödinger. *Collected Papers on Wave Mechanics*. Collected papers of scientists. Chelsea Publishing Company, 1928.
- [24] H. Wimmel. *Quantum Physics & Observed Reality: A Critical Interpretation of Quantum Mechanics*. World Scientific, 1992.
- [25] D.J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson international edition. Pearson Prentice Hall, 2005.

- [26] R.M. Eisberg and R. Resnick. *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles. Wiley, 1985.
- [27] A. Messiah. *Mecánica cuántica*. Number v. 1 in Mecanica cuántica. Tecnos, 1965.
- [28] J.M. Lee. *Introduction to Smooth Manifolds*. Graduate Texts in Mathematics. Springer, 2003.
- [29] A Requena and F Romero. La aproximación de born oppenheimer. *Anales de la Universidad de Murcia (Ciencias)*, XLIII:1–4, 1985.
- [30] R. Mcweeny. Natural units in atomic and molecular physics. *Nature*, 243, 1973.
- [31] Neil S. Ostlund Attila Szabo. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [32] Charles G. Darwin. Douglas rayner hartree. 1897-1958. *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, 4, 11 1958.
- [33] C.F. Fischer. *Douglas Rayner Hartree: His Life in Science and Computing*. World Scientific, 2003.
- [34] Ira N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 5 edition, 1999. CIta Parr Chap 1;
- [35] J. C. Slater. The self consistent field and the structure of atoms. *Phys. Rev.*, 32:339–348, Sep 1928.
- [36] S. Gasiorowicz. *Quantum Physics*. Wiley international edition. Wiley, 1974.
- [37] J. Slater. Molecular energy levels and valence bonds. *Physical Review*, 38, 9 1931.
- [38] D. Sholl and J.A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2011.
- [39] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253–1266, Oct 1999.
- [40] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689–746, Jul 1989.

- [41] Robert C Merton. Optimum consumption and portfolio rules in a continuous-time model. *Journal of Economic Theory*, 3(4):373 – 413, 1971.
- [42] Denis Boyer and Citlali Solis-Salas. Random walks with preferential relocations to places visited in the past and their application to biology. *Phys. Rev. Lett.*, 112:240601, Jun 2014.
- [43] Peter E. Smouse, Stefano Focardi, Paul R. Moorcroft, John G. Kie, James D. Forester, and Juan M. Morales. Stochastic modelling of animal movement. *Philosophical Transactions: Biological Sciences*, 365(1550):2201–2211, 2010.
- [44] H.A. Kramers. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. *Physica*, 7(4):284 – 304, 1940.
- [45] D. Revuz and M. Yor. *Continuous Martingales and Brownian Motion*. Grundlehren der mathematischen Wissenschaften A series of comprehensive studies in mathematics. Springer, 1999.
- [46] J. L. Doob. Wiener’s work in probability theory. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 72:69–72, 1966.
- [47] La definicion de camara lúcida fue obtenida de: <http://dle.rae.es/>.
- [48] Marc D Haw. Colloidal suspensions, brownian motion, molecular reality: a short history. *Journal of physics: condensed matter*, 14(33):7769, 2002.
- [49] Charlotte Bigg. A visual history of jean perrin’s brownian motion curves. In Lorraine Daston and Elizabeth Lunbeck, editors, *Histories of Scientific Observation*. The University of Chicago Press, 2011.
- [50] J. Perrin. *Brownian Movement and Molecular Reality*. Annales de chimie et de physique. Taylor & Francis, 1910.
- [51] Charlotte Bigg. Evident atoms: visibility in jean perrin’s brownian motion research. *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, 39(3):312 – 322, 2008. Science and the Changing Senses of Reality {CIRCA} 1900.
- [52] La figura del fulereno embebido en un baño térmico se obtuvo de las simulaciones realizadas en este trabajo las cuales se visualizan con VMD.

- [53] Robert Brown. A brief account of microscopical observations made in the months of june, july, and august, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical Magazine*, 1828.
- [54] Robert Brown. Additional remarks on active molecules. *Philosophical Magazine*, 1829.
- [55] La definicion de higrometría fue obtenida de: <http://dle.rae.es/>.
- [56] Peter W. van der Pas. The discovery of the brownian motion. *Scien. Historiae*, 1971.
- [57] Edward Nelson. Dynamical Theories of Brownian Motion. <https://web.math.princeton.edu/~nelson/books/bmotion.pdf>, 2001.
- [58] Stephen G. Brush. *The Kind of Motion We Call Heat: A History of the Kinetic Theory of Gases in the Nineteenth Century, Book 1: Physics and the Atomists*. North Holland, 1986.
- [59] A. Einstein and R. Fürth. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 1956.
- [60] Ronald Newburgh, Joseph Peidle, and Wolfgang Rueckner. Einstein, perrin, and the reality of atoms: 1905 revisited. *American journal of physics*, 74(6):478–481, 2006.
- [61] Jeremy Bernstein. Einstein and the existence of atoms. *American Journal of Physics*, 74(10):863–872, 2006.
- [62] A. Einstein, M.J. Klein, J.J. Stachel, and R. Schulmann. *The Collected Papers of Albert Einstein: The Swiss Years - Correspondence, 1902-1914*. The collected papers of Albert Einstein. Princeton University Press, 1993.
- [63] Jürgen Renn. Einstein’s invention of brownian motion. *Ann. Phys.(Leipzig)*, 14:23–37, 2005.
- [64] Debashish Chowdhury. 100 years of einstein’s theory of brownian motion: From pollen grains to protein trains —2. *Resonance*, 10(11):42–54, 2005.

- [65] M. von Smoluchowski. Zur kinetischen theorie der brownschen molekularbewegung und der suspensionen. *Annalen der Physik*, 326, 1906.
- [66] Milton Keker. Classics and classicists of colloid and interface science: 7. marian smoluchowski. *Journal of Colloid and Interface Science*, 124, 1988.
- [67] B.D. Hughes. *Random Walks and Random Environments: Random walks*. Number v. 1 in Oxford science publications. Clarendon Press, 1995.
- [68] S. Blundell and K.M. Blundell. *Concepts in Thermal Physics*. Oxford University Press, 2006.
- [69] Don S. Lemons and Anthony Gythiel. Paul langevin’s 1908 paper “on the theory of brownian motion” [“sur la th[e-acute]orie du mouvement brownien,” c. r. acad. sci. (paris) [bold 146], 530–533 (1908)]. *American Journal of Physics*, 65(11):1079–1081, 1997.
- [70] R. Clausius. On a mechanical theorem applicable to heat. *Phil. Mag.*, pages 122–127, 1870.
- [71] K. Razi Naqvi. The origin of the langevin equation and the calculation of the mean squared displacement: Let’s set the record straight. *ArXiv Physics e-prints*, February 2005.
- [72] Richard Feynman, Robert Leighton, and Matthew Sands. *The Feynman Lectures on Physics: Volume 1*, volume 1 of *The Feynman Lectures on Physics*. Addison-Wesley, Boston, 2nd edition edition, 1963.
- [73] A. Ordacgi Caldeira. Caldeira-Leggett model. *Scholarpedia*, 5(2):9187, 2010. revision 137033.
- [74] G. W. Ford, M. Kac, and P. Mazur. Statistical mechanics of assemblies of coupled oscillators. *Journal of Mathematical Physics*, 6(4):504–515, 1965.
- [75] P. Ullersma. An exactly solvable model for brownian motion: I. derivation of the langevin equation. *Physica*, 32(1):27 – 55, 1966.
- [76] A.O. Caldeira. *An Introduction to Macroscopic Quantum Phenomena and Quantum Dissipation*. Cambridge University Press, 2014.

- [77] R. Zwanzig. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, USA, 2001.
- [78] A.O Caldeira and A.J Leggett. Quantum tunnelling in a dissipative system. *Annals of Physics*, 149(2):374 – 456, 1983.
- [79] J. Sánchez Cañizares and F. Sols. Translational symmetry and microscopic preparation in oscillator models of quantum dissipation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 212(1–2):181 – 193, 1994.
- [80] M. Kac G. W. Ford. On the quantum langevin equation. *Journal of Statistical Physics*, 46:803–810, 1987.
- [81] Gert-Ludwig Ingold. Dissipative quantum systems. [http://www.physik.uni-augsburg.de/theo1/hanggi/Chapter\\_4.pdf](http://www.physik.uni-augsburg.de/theo1/hanggi/Chapter_4.pdf).
- [82] Peter Hänggi. *Stochastic Dynamics*, volume 484 of *Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin Heidelberg, 1997.
- [83] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 1971.
- [84] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein. On the theory of the brownian motion. *Phys. Rev.*, 36:823–841, Sep 1930.
- [85] Loup Verlet. Computer .experiments.°n classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, Jul 1967.
- [86] W.E. Boyce and R.C. DiPrima. *Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems*. Wiley, 2008.
- [87] W.F. van Gunsteren and H.J.C. Berendsen. Algorithms for brownian dynamics. *Molecular Physics*, 45(3):637–647, 1982.
- [88] R Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29(1):255, 1966.
- [89] L.E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. Physics Textbook. Wiley, 2009.
- [90] D.S. Lemons and P. Langevin. *An Introduction to Stochastic Processes in Physics*. An Introduction to Stochastic Processes in Physics. Johns Hopkins University Press, 2002.

- [91] George Marsaglia and Arif Zaman. A new class of random number generators. *Ann. Appl. Probab.*, 1(3):462–480, 08 1991.
- [92] G. E. P. Box and Mervin E. Muller. A note on the generation of random normal deviates. *Ann. Math. Statist.*, 29(2):610–611, 06 1958.
- [93] M.D Johnk. Erzeugung von betarerteilten und gammaverteilten zufallszahlen. metrika. *Metrika*, 8:5–15, 1964.
- [94] G.S. Fishman. *Principles of discrete event simulation*. Wiley series on systems engineering and analysis. Wiley, 1978.
- [95] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling. *Numerical Recipes in FORTRAN 77: Volume 1, Volume 1 of Fortran Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. Number v. 2 in Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, 1992.
- [96] B.D. Ripley. *Stochastic simulation*. Wiley Series in Probability and Statistics. J. Wiley, 1987.
- [97] J. C. Wakefield, A. E. Gelfand, and A. F. M. Smith. Efficient generation of random variates via the ratio-of-uniforms method. *Statistics and Computing*, 1(2):129–133, 1991.
- [98] F. Reif. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill series in fundamentals of physics. McGraw-Hill, 1965.
- [99] Stéphane Tirard. Haldane’s conception of origins of life. In Muriel Gargaud, Ricardo Amils, JoséCernicharo Quintanilla, II Cleaves, HendersonJames (Jim), WilliamM. Irvine, DanieleL. Pinti, and Michel Viso, editors, *Encyclopedia of Astrobiology*, pages 724–724. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [100] A.I. Oparin and S. Morgulis. *The Origin of Life*. Dover phoenix editions. Dover Publications, 2003.
- [101] S. S. ORO, J.; KAMAT. Amino-acid synthesis from hydrogen cyanide under possible primitive earth conditions. *Nature*, 190, 4 1961.
- [102] Jeffrey L. Bada. New insights into prebiotic chemistry from stanley miller spark discharge experiments. *Chem. Soc. Rev.*, 42:2186–2196, 2013.

- [103] Jacques Soullard, Ruben Santamaria, and Denis Boyer. Thermodynamic states of nanoclusters at low pressure and low temperature: The case of 13 h<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(35):9790–9800, 2011.
- [104] P Loubeyre, R LeToullec, D Hausermann, M Hanfland, RJ Hemley, HK Mao, and LW Finger. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures. *Nature*, 383(6602):702–704, 1996.
- [105] D.J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall, 1999.
- [106] M.R. Spiegel. *Schaum's outline of theory and problems of probability and statistics*. Schaum's outline series. McGraw-Hill, 1975.
- [107] R.W. Ramirez. *The FFT: Fundamentals and Concepts*. Tektronix, 1975.
- [108] M.R. Spiegel. *Schaum's outline of theory and problems of Fourier analysis: with applications to boundary value problems*. Schaum's outline series. McGraw-Hill, 1974.
- [109] K.F. Riley, P. Hobson, and S.J. Bence. *Mathematical Methods for Physics and Engineering: A Comprehensive Guide*. Cambridge University Press, 2006.
- [110] Murray Geller and Edward W Ng. A table of integrals of the exponential integral. *Journal of research of the National Bureau of Standards B*, 73:191–210, 1969.
- [111] Ruben Santamaria, Antonio Alvarez, Luke Roskop, and Ludwik Adamowicz. Statistical contact model for confined molecules (aceptado-por publicarse). *The Journal of Chemical Physics*, XXX:XXX, 2016.